



SCHWEIZERISCHE EIDGENOSSENSCHAFT
BUNDESAMT FÜR GEISTIGES EIGENTUM

Erfindungspatent für die Schweiz und Liechtenstein
Schweizerisch-liechtensteinischer Patentschutzvertrag vom 22. Dezember 1978

⑪ CH 668 074 A5

⑤① Int. Cl. 4: C 07 D 493/10
B 41 M 5/12

// (C 07 D 493/10, 307:00, 311:00)

⑫ PATENTSCHRIFT A5

⑳ Gesuchsnummer: 2258/86

㉔ Anmeldungsdatum: 04.06.1986

㉓ Priorität(en): 05.06.1985 JP 60-120633

㉒ Patent erteilt: 30.11.1988

㉑ Patentschrift
veröffentlicht: 30.11.1988

㉑ Inhaber:
Shin Nisso Kako Co., Ltd., Kita-ku/Tokyo (JP)

㉒ Erfinder:
Yahagi, Masakichi, Itabashi-ku/Tokyo (JP)
Obitsu, Takeo, Omiya-shi/Saitama-ken (JP)
Igaki, Tetsuo, Kawagoe-shi/Saitama-ken (JP)
Horisawa, Kazuyuki, Shinjuku-ku/Tokyo (JP)
Nanbu, Morio, Fujimi-shi/Saitama-ken (JP)
Kinoshita, Kimiaki, Kitamoto-shi/Saitama-ken (JP)
Manaka, Sumio, Kita-ku/Tokyo (JP)

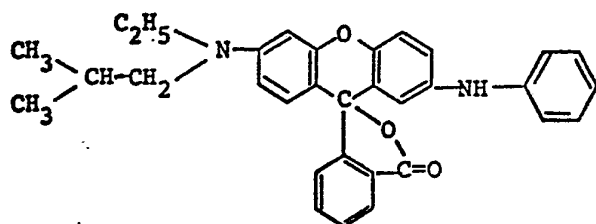
㉓ Vertreter:
A. Braun, Braun, Héritier, Eschmann AG,
Patentanwälte, Basel

⑤④ Fluoranverbindung und sie enthaltende farbbildende Aufzeichnungsmaterialien.

⑤⑦ 3-N-Isobutyl-ethylamino-7-phenylaminofluoran, ein neuer grüner Farbbildner, wird zusammen mit einer sauren Substanz in farbbildenden Aufzeichnungsmaterialien für die Verwendung in druckempfindlichem Kopierpapier, wärmeempfindlichem Aufzeichnungspapier und dgl. verwendet.

PATENTANSPRÜCHE

1. 3-N-Isobutyl-ethylamino-7-phenylamino-7-fluoran, gekennzeichnet durch die Formel



2. Verfahren zur gewerblichen Aufzeichnung durch Farbentwicklung, dadurch gekennzeichnet, dass 3-N-Isobutyl-ethylamino-7-phenylamino-7-fluoran mit einer sauren Substanz in Kontakt gebracht wird.

3. Farbbildendes Aufzeichnungsmaterial, gekennzeichnet durch ein Substrat, eine saure Substanz und 3-N-Isobutyl-ethylamino-7-phenylamino-7-fluoran als Farbbildner.

4. Aufzeichnungsmaterial nach Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet, dass es sich um ein wärmeempfindliches Aufzeichnungspapier handelt.

5. Aufzeichnungsmaterial nach Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet, dass es sich um ein druckempfindliches Kopierpapier handelt.

6. Aufzeichnungsmaterial nach einem der Ansprüche 3 bis 5, dadurch gekennzeichnet, dass es zusätzlich einen schwarzen Farbbildner enthält.

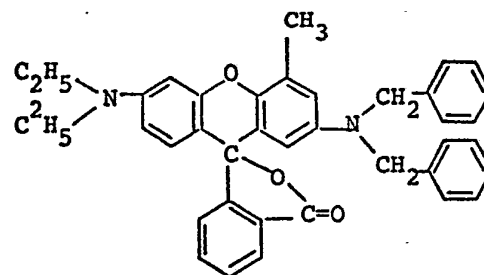
7. Aufzeichnungsmaterial nach einem der Ansprüche 3 bis 5, dadurch gekennzeichnet, dass es zusätzlich mindestens einen roten Farbbildner und/oder einen blauen Farbbildner enthält.

BESCHREIBUNG

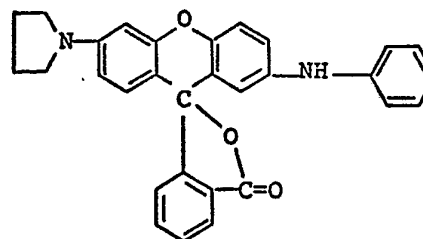
Die Erfindung betrifft 3-N-Isobutyl-ethylamino-7-phenylamino-7-fluoran, das beim Kontakt mit einer sauren Substanz eine grüne Farbe bildet, sowie farbbildende Aufzeichnungsmaterialien, in denen die Fluoranverbindung als Farbbildner verwendet wird.

Aufzeichnungsmaterialien, die Farbstoffe (Farbbildner) enthalten, die selbst farblos oder praktisch farblos sind, jedoch beim Kontakt mit einer sauren Substanz (Farbentwickler) Farben bilden, werden in grossem Umfange für druckempfindliche Kopierpapiere, wärmeempfindliche Aufzeichnungspapiere und dgl. verwendet. Für die Aufzeichnungsmaterialien werden hauptsächlich schwarze Farbbildner (Verbindungen, die eine schwarze Farbe bilden) verwendet, manchmal werden aber auch in Kombination damit grüne Farbbildner (Verbindungen, die eine grüne Farbe bilden) verwendet, um die Farbtonung der schwarzen Farbe einzustellen. Unter diesem Gesichtspunkt ist es sehr erwünscht, dass grüne Farbbildner auch vor und nach der Farbbildung eine ausgezeichnete Echtheit (Beständigkeit) aufweisen. Ausserdem macht die Erhöhung der Geschwindigkeit der Dienstleistungen von Kommunikationsaufzeichnungsvorrichtungen, wie z.B. Faksimile, die Erhöhung der Farbbildungsgeschwindigkeit der dafür verwendeten wärmeempfindlichen Aufzeichnungspapiere, erforderlich. In dieser Beziehung besteht ein dringender Bedarf nach einer Verbesserung der Farbbildungseigenschaften der im Gemisch mit den schwarzen Farbbildnern verwendeten grünen Farbbildner.

Als grüne Farbbildner (Verbindungen, die eine grüne Farbe bilden) sind bereits 3-Diethylamino-5-methyl-7-dibenzylamino-7-fluoran der Formel (nachstehend als «Verbindung A» bezeichnet)



und 3-Pyrrolidino-7-phenylamino-7-fluoran der Formel (nachstehend als «Verbindung B» bezeichnet)

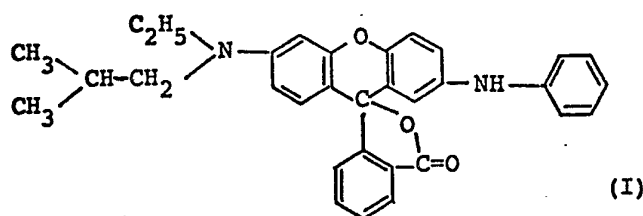


in der japanischen Patentpublikation 34044/1974 bzw. in der japanischen LOP-Patentpublikation 9430/1975 oder 82127/1975 beschrieben, und sie werden in der Praxis verwendet. Diese Fluoranverbindungen sind jedoch in bezug auf die Echtheit (Beständigkeit) nicht zufriedenstellend.

Hauptziel der vorliegenden Erfindung ist es daher, grüne Farbbildner (Verbindungen, die eine grüne Farbe bilden) mit einer ausgezeichneten Echtheit bzw. Beständigkeit zu finden. Ziel der Erfindung ist es ferner, ein farbbildendes Aufzeichnungsmaterial zu schaffen, in dem diese Farbstoffe verwendet werden.

Weitere Ziele, Merkmale und Vorteile der Erfindung gehen aus der nachfolgenden Beschreibung hervor.

Die obengenannten Ziele werden erfindungsgemäss erreicht mit dem grünen Farbbildner 3-N-Isobutyl-ethylamino-7-phenylamino-7-fluoran der Formel



Gemäss einem Aspekt betrifft die vorliegende Erfindung ein farbbildendes Aufzeichnungsmaterial, das gekennzeichnet ist durch ein Substrat, eine saure Substanz und 3-N-Isobutyl-ethylamino-7-phenylamino-7-fluoran als Farbbildner.

Gemäss einem weiteren Aspekt betrifft die vorliegende Erfindung ein Verfahren zur Aufzeichnung durch Farbentwicklung, das dadurch gekennzeichnet ist, dass 3-N-Isobutyl-ethylamino-7-phenylamino-7-fluoran mit einer sauren Substanz in innigen Kontakt gebracht wird.

Die erfindungsgemässe Fluoranverbindung weist eine ausgezeichnete Lichtechtheit in farbbildenden Aufzeichnungsmaterialien auf. Die bemerkenswerten Effekte der erfindungsgemässen Fluoranverbindung zeigen sich in druckempfindlichen Kopierpapieren, insbesondere dann, wenn ein Deckblatt, das diese Verbindung darauf trägt, vor seiner Verwendung Licht ausgesetzt wird. Um diese Effekte zu verifizieren, wird ein Lichtechtheitstest durchgeführt, bei dem das Deckblatt des druckempfindlichen Kopierpapiers 60 Minuten lang Licht ausgesetzt wird, um die erfindungsgemässe

Verbindung (dunkelgrüner Farbbildner) mit der bekannten Verbindung A (grüner Farbbildner) und der bekannten Verbindung B (dunkelgrüner Farbbildner) zu vergleichen. Die in diesem Test verwendeten Deckblätter werden jeweils hergestellt durch Verwendung der erfindungsgemässen Verbindung sowie der bekannten Verbindungen A und B unter Anwendung der weiter unten in Beispiel 2 und in Vergleichsbeispiel 1 beschriebenen Verfahren. Anschliessend wird jedes der Deckblätter mit oder ohne Belichtung auf ein Unterlagenblatt gelegt, und auf die übereinandergelegten Blätter wird ein Druck angewendet, um auf der Oberfläche des Unterlagenblattes eine Farbe zu entwickeln. Die Dichte und Farbtönung der entwickelten Farbe werden mittels eines Farbdifferenzmeters gemessen. Die Ergebnisse sind in der folgenden Tabelle I angegeben.

Tabelle I

	Vor dem Test	Nach dem Test	ΔL , Δa , Δb	ΔE
Erfindungsgemässe Verbindung	L 46.64 a -10.74* b 7.39	52.47 -9.62* 8.07	5.38 1.12 0.68	5.98
Verbindung A	L 48.23 a -14.96* b 9.93	56.15 5.39 3.40	7.92 20.35 -6.52**	20.26
Verbindung B	L 42.13 a -9.08* b 5.32	67.28 -3.77* 2.53	25.14 5.30 -2.79**	25.84

In der Tabelle repräsentiert der Wert «L» die Helligkeit. Je kleiner der Wert «L» ist, um so tiefer ist die Farbe. Der Wert «a» repräsentiert die Farbtönung, wobei ein positiver Wert den Grad einer rötlichen Farbtönung und ein negativer Wert * den Grad einer grünlichen Farbtönung angeben. Je grösser die Absolutwerte von «a» und «b» sind, um so tiefer ist die Farbtönung. Der Wert «b» repräsentiert die Farbtönung, wobei ein positiver Wert den Grad einer gelblichen Farbtönung und ein negativer Wert ** den Grad einer bläulichen Farbtönung angeben. ΔL , Δa und Δb repräsentieren jeweils die Differenzen zwischen den Werten von L, a und b, die gemessen wurden vor und nach dem Lichtechtheitstest, und ΔE repräsentiert den Gesamtwert der Änderungen in bezug auf Helligkeit und Farbtönung.

In der Tabelle zeigt die Änderung des Wertes «a» der Verbindung A von -14,96 auf 5,39 die Tatsache an, dass die entwickelte Farbe auf dem druckempfindlichen Kopierpapier vor dem Lichtechtheitstest grün war, während die entwickelte Farbe nach dem Test sich von einer grünen in eine rötliche Farbe umgewandelt hat, wie der Wert « Δa » zeigt, der hoch ist und 20,35 beträgt.

Im Falle der Verbindung B, bei der eine solche ausgeprägte Änderung der Farbtönung der entwickelten Farbe vor und nach der Belichtung wie im Falle der Verbindung A nicht beobachtet wurde, zeigt die Zunahme des Wertes «L» von 42,13 auf 67,28, die nach der Bestrahlung gemessen wurde, die Tatsache an, dass die Dichte der durch die Verbindung B auf dem Papier entwickelten grünen Farbe als Folge der Belichtung deutlich blass geworden war.

Zusammenfassend ergibt sich, dass die Ergebnisse der visuellen Beobachtung der entwickelten Farbe auf dem druckempfindlichen Kopierpapier vor und nach dem Lichtechtheitstest alle in Übereinstimmung stehen mit den gemessenen Ergebnissen, wie sie in der obigen Tabelle I angegeben sind. D.h., die durch die Verbindung A auf dem Papier nach dem Lichtechtheitstest entwickelte Farbtönung wird rötlich (eine blasser rötlich-braune Farbe) und obgleich keine ausgeprägte Änderung der durch die Verbindung B auf dem Papier

vor und nach dem Lichtechtheitstest entwickelten Farbtönung festgestellt wird, wird die grüne Farbdichte nach dem Test so niedrig, dass das eine solche Farbe tragende Papier von geringem praktischem Nutzen für ein druckempfindliches Kopierpapier ist.

Im Gegensatz dazu sind die Änderungen als Folge des Lichtechtheitstestes bei den Werten «L», «a» und «b» der erfindungsgemässen Verbindung gering, und selbst nach dem Test ist die entwickelte Farbe noch grün, und selbstverständlich wird auch die Dichte der durch die erfindungsgemässe Verbindung auf dem Papier entwickelten grünen Farbe in ausreichendem Masse auf einem Wert gehalten, der den Zweck der Verwendung dieses Papiers als druckempfindliches Kopierpapier erfüllt.

Eine entsprechende Beziehung zwischen den Änderungen der Farbtönung und der Farbdichte als Folge der Belichtung ist auch festzustellen, wenn das mit Ton beschichtete Unterlagenblatt verwendet wird anstelle des mit einem Phenol-Formalin-Harz beschichteten Unterlagenblattes, wie es in dem weiter unten beschriebenen Beispiel 2 sowie in dem weiter unten beschriebenen Vergleichsbeispiel 1 verwendet wird.

Die erfindungsgemässe Fluoranverbindung weist auch ausgezeichnete Eigenschaften auf, wenn sie in wärmeempfindlichen Aufzeichnungspapieren verwendet wird. Die mit den wärmeempfindlichen Aufzeichnungspapieren erzielten Testergebnisse, die in dem weiter unten folgenden Beispiel 5 und in dem weiter unten folgenden Vergleichsbeispiel 2 hergestellt wurden, sind in der folgenden Tabelle II angegeben, in der die gemessenen Werte umfassen diejenigen des Weissgrades der beschichteten Oberfläche des Papiers, wie hergestellt, diejenigen der Dichten der auf der beschichteten Oberfläche entwickelten Farbe nach dem Erhitzen auf 150 °C und diejenigen der Farbdichten der beschichteten Oberflächen vor und nach Durchführung eines Feuchtigkeits- und Wärmebeständigkeitstests und eines Lichtechtheitstests. Die Ergebnisse in der Tabelle II zeigen, dass dann, wenn die erfindungsgemässe Fluoranverbindung sowie die bekannten Verbindungen A und B in wärmeempfindlichen Aufzeichnungspapieren verwendet werden, die erfindungsgemässe Verbindung beiden Verbindungen A und B überlegen ist in bezug auf den Weissgrad der beschichteten Oberfläche, wie hergestellt, die Dichten der durch Erhitzen auf der beschichteten Oberfläche entwickelten Farben und die Beständigkeit gegen Feuchtigkeit und Wärme sowie die Lichtechtheit.

Tabelle II
Vor der Farbentwicklung

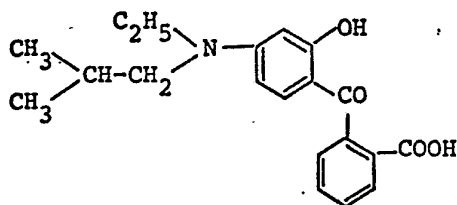
	Beschichtete Oberfläche	Nach dem Feuchtigkeits- und Wärmebeständigkeits-test	Nach dem Lichtechtheits-test
Erfindungsgemässe Verbindung	0.07	0.08	0.18
Verbindung A	0.14	0.18	0.45
Verbindung B	0.12	0.13	0.22

Nach der Farbentwicklung

	Entwickelte Farbdichte	Nach dem Feuchtigkeits- und Wärmebeständigkeits-test	Nach dem Lichtechtheits-test
Erfindungsgemässe Verbindung	1.27	1.21	1.16
Verbindung A	1.22	1.20	0.98
Verbindung B	1.22	1.18	1.10

In den vorstehend durchgeführten Tests wurde zur Messung der Farbdichte nach dem Lichtechtheitstest ein Wratten-Filter Nr. 47 verwendet, und für die anderen Messungen wurde ein Wratten-Filter Nr. 25 verwendet.

Die erfindungsgemässe Fluoranverbindung wird auf übliche Weise hergestellt durch Umsetzung von 1 Mol o-(4-N-Isobutyl-ethylamino-2-hydroxybenzoyl)benzoesäure der Formel



mit etwa 1 Mol 4-Niedrigalkoxy-diphenylaminen in Schwefelsäure. Die Konzentration der verwendeten Schwefelsäure beträgt vorzugsweise 80% oder höher, und die Reaktionstemperatur beträgt zweckmässig 35 °C oder weniger. Die Reaktionszeit beträgt etwa 48 Stunden, wenn die Reaktionstemperatur 20 bis 25 °C beträgt.

Die erfindungsgemässe Fluoranverbindung kann allein zur Herstellung von Aufzeichnungsmaterialien verwendet werden, die eine grüne Farbe bilden. Sie kann aber auch im Gemisch mit beliebigen anderen Farbbildnern, beispielsweise schwarzen Farbbildnern, die leicht rot getönt sind, oder schwarzen Farbbildnern, die als Folge einer Lichtausbleichung rot getönt sind, verwendet werden, wodurch eine Farbe entwickelt wird, die Schwarz möglichst nahe kommt. Ausserdem kann die erfindungsgemässe Verbindung im Gemisch mit blauen Farbbildnern und roten Farbbildnern zur Herstellung eines Aufzeichnungsmaterials, das eine schwarze Farbe bildet, verwendet werden.

Beispiele für schwarze Farbbildner (Verbindungen, die eine schwarze Farbe bilden), die im Gemisch mit der erfindungsgemässen Fluoranverbindung verwendet werden können, auf welche die Erfindung jedoch nicht beschränkt ist, sind folgende:

3-Dimethylamino-6-methyl-7-phenylaminofluoran
3-Diethylamino-6-methyl-7-phenylaminofluoran
3-Diethylamino-6-methyl-7-xyldinofluoran
3-Diethylamino-6-methyl-7-p-butylphenylaminofluoran
3-Diethylamino-6-methyl-7-anisidinofluoran
3-Dipropylamino-6-methyl-7-phenylaminofluoran
3-Di-n-butylamino-6-methyl-7-phenylaminofluoran
3-N-Isopropyl-mthylamino-6-methyl-7-phenylaminofluoran
3-N-Isobutyl-ethylamino-6-methyl-7-phenylaminofluoran
3-N-Isopentyl-ethylamino-6-methyl-7-phenylaminofluoran
3-N-Hexyl-ethylamino-6-methyl-7-phenylaminofluoran
3-Dibenzylamino-6-methyl-7-phenylaminofluoran
3-N-Methyl-cyclohexylamino-6-methyl-7-phenylaminofluoran

3-N-Methyl-cyclohexylamino-5-chloro-6-methyl-7-phenylaminofluoran
3-N-n-Pentyl-cyclohexylamino-6-methyl-7-phenylaminofluoran
3-N-Methyl-p-tert-butylcyclohexylamino-6-methyl-7-phenylaminofluoran
3-N-Ethyl-3',3',5'-trimethylcyclohexylamino-6-methyl-7-phenylaminofluoran
3-N-Ethyl-furfurylamino-6-methyl-7-phenylaminofluoran
3-Pyrrolidino-6-methyl-7-phenylaminofluoran
3-Piperidino-6-methyl-7-toluidinofluoran
3-Morpholino-6-methyl-7-p-butylphenylaminofluoran
3-N-Methyl-phenylamino-6-methyl-7-phenylaminofluoran
3-N-Ethyl-phenylamino-6-methyl-7-p-toluidinofluoran
3-N-Ethyl-p-toluidino-6-methyl-7-phenylaminofluoran
3-α-Naphthylamino-6-methyl-7-phenylaminofluoran
3-Dimethylamino-7-N-benzyl-m-trifluoromethylphenylaminofluoran
3-Diethylamino-7-m-trifluoromethylphenylaminofluoran
3-Diethylamino-5-ethyl-7-m-trifluoromethylphenylaminofluoran
3-Diethylamino-5-ethyl-7-m-trifluoromethylphenylaminofluoran
3-Diethylamino-5-chloro-7-m-trifluoromethylphenylaminofluoran
3-Dipropylamino-7-m-trifluoromethylphenylaminofluoran
3-Di-n-butylamino-7-m-trifluoromethylphenylaminofluoran
3-N-Ethyl-p-toluidino-7-m-trifluoromethylphenylaminofluoran
3-Piperidino-7-m-trifluoromethylphenylaminofluoran
3-Pyrrolidino-7-m-trifluoromethylphenylaminofluoran
3-Morpholino-7-m-trifluoromethylphenylaminofluoran
3-N-Methyl-cyclohexylamino-7-m-trifluoromethylphenylaminofluoran
3-N-Benzyl-cyclohexylamino-7-m-trifluoromethylphenylaminofluoran
3-N-Ethyl-furfurylamino-7-m-trifluoromethylphenylaminofluoran
3-N-Ethyl-furfurylamino-6-methyl-7-m-trifluoromethylphenylaminofluoran
3-Diethylamino-7-chlorophenylaminofluoran
3-Diethylamino-7-bromophenylaminofluoran
3-Diethylamino-6-chloro-7-phenylaminofluoran
3-Di-n-butylamino-7-chlorophenylaminofluoran
3-Diethylamino-6-methyl-7-benzylamino-4',5'-benzofluoran
3-N-Methyl-phenylamino-5,6-benzo-7-phenoxyphenylaminofluoran
3-N-Benzyl-phenylamino-5,6-benzo-7-phenoxyphenylaminofluoran
3',4',5',6'-tetrachlorofluoran
3-Diethylamino-7-piperidinofluoran
2-Methyl-3-ethylamino-5,6-benzo-7-phenylaminofluoran
3-Diethylamino-6-methyl-7-(α-phenylethylamino)fluoran
3-Dimethylamino-7-(α-phenylethylamino)fluoran
3-N-Butyl-xyldino-6-methyl-7-benzylaminofluoran
3-Pyrrolidino-7-di(p-chlorophenyl)methylaminofluoran
3-Methylpiperidino-7-di(p-chlorophenyl)methylaminofluoran
3-Morpholino-5,6-benzo-7-phenylaminofluoran
3-N-Methyl-cyclohexylamino-5,6-benzo-7-α-naphthylamino-4'-bromofluoran.
Beispiele für blaue Farbbildner (Verbindungen, die eine blaue Farbe bilden), die im Gemisch mit der erfindungsgemässen Fluoranverbindung verwendet werden können, auf welche die Erfindung jedoch nicht beschränkt ist, sind folgende:
Krystallviolett-lacton [3,3-Bis(4-dimethylaminophenyl)-6-dimethylaminophthalid]
Benzoyl-leucomethylenblau
5(oder 7)-(1-Octyl-2-methylindol-3-yl)-5(oder 7)-(4-diethyl-

amino-2-ethoxyphenyl)-5,7-dihydrofuro-(3,4-b)-pyridin-7(oder 5)-on

Beispiele für rote Farbbildner (Verbindungen, die eine rote Farbe bilden, einschliesslich der Verbindungen, die eine zinnoberrote, orange und rosa Farbe bilden), die im Gemisch mit der erfindungsgemässen Fluoranverbindung verwendet werden können, auf welche die Erfindung jedoch nicht beschränkt ist, sind folgende:

3-Diethylamino-6-methyl-7-chlorofluoran
3-Diethylamino-7-chlorofluoran
3-Diethylamino-7-phenylfluoran
3-Diethylamino-7,8-benzofluoran
3-Di-n-butylamino-6-methyl-7-chlorofluoran
3-N-Isobutyl-ethylamino-6-methyl-7-chlorofluoran
3-N-Isobutyl-ethylamino-7-chlorofluoran
3-N-Isobutyl-ethylamino-7,8-benzofluoran
3-Cyclohexylamino-6-chlorofluoran
3-Cyclohexylamino-7-methylfluoran.

Das für die erfindungsgemässen farbbildenden Aufzeichnungsmaterialien verwendete Substrat umfasst Papier, Kunstfasergewebe, nicht-gewebte Gewebe, Kunstpapiere oder Kunstharzfolien (z.B. eine transparente Polyethylenfolie).

Ausser für wärmeempfindliche Aufzeichnungspapiere und druckempfindliche Kopierpapiere, wie oben angegeben, können die erfindungsgemässen farbbildenden Aufzeichnungsmaterialien, welche die erfindungsgemässe Fluoranverbindung und eine Mischung derselben mit anderen Farbbildnern enthalten, beispielsweise für Aufzeichnungspapiere auf der Basis der wärmeempfindlichen Übertragung, elektrothermoempfindliche Aufzeichnungspapiere, Papiere für die Elektrophotographie, in der saure Substanzen enthaltende Toner als Entwickler verwendet werden, Ultraschallwellenaufzeichnungspapier, lichtempfindliche Vervielfältigungs- bzw. Kopiermaterialien, Elektronenaufzeichnungspapier, Stempelmaterialien, Stempelfarbe, Schreibmaschinenbänder oder dergleichen verwendet werden, die Erfindung ist darauf jedoch nicht beschränkt.

Auf praktisch die gleiche Weise wie im Falle der konventionellen Fluoranverbindungen kann die erfindungsgemässe Fluoranverbindung verwendet werden zur Herstellung eines druckempfindlichen Kopierpapiers unter Anwendung von Verfahren, wie sie in den US-PS 2 548 365, 2 548 366, 2 800 457 und 2 800 458 und in den japanischen LOP-Patentpublikationen 112 041/1983 und 139 738/1983 beschrieben sind.

Das druckempfindliche Kopierpapier kann eine Einheit sein, die umfasst ein Deckblatt, bei dem Mikrokapseln, die eine Lösung des Farbbildners in einem organischen Lösungsmittel einkapseln, in Form einer Schicht auf die untere Oberfläche aufgebracht sind, und ein Unterlagenblatt, bei dem eine saure Substanz (ein Farmentwickler) in Form einer Schicht auf die obere Oberfläche aufgebracht ist (ggf. kann die Einheit auch ein dazwischenliegendes Blatt aufweisen, das die saure Substanz auf der oberen Oberfläche und die Mikrokapseln auf der unteren Oberfläche trägt) oder ein selbst-enthaltendes Papier, bei dem die Mikrokapseln und die saure Substanz in Form einer Schicht auf die gleiche Oberfläche des Papiers aufgebracht sind.

Als organisches Lösungsmittel können nicht-flüchtige Materialien verwendet werden, welche die Farbbildner lösen und ihnen gegenüber inert sind, wie z.B. Diphenylmethane, Alkylnaphthaline oder Alkyltriphenyle.

Saure Substanzen (Farmentwickler), die erfindungsgemäss für druckempfindliches Kopierpapier verwendet werden, können solche sein, wie sie bereits bekannt sind, wie z.B. anorganische saure Substanzen, wie saurer Ton, aktivierter Ton, Attapulgit, Bentonit, kolloidales Siliciumdioxid, Aluminiumsilicat, Magnesiumsilicat, Zinksilicat, Zinnsilicat, calci-

nierter Kaolin und Talk; aromatische Carbonsäuren, wie Benzoesäure, p-tert-Butylbenzoesäure, Phthalsäure, Gallussäure, Salicylsäure, 3-Isopropylsalicylsäure, 3-Phenylsalicylsäure, 3-Cyclohexylsalicylsäure, 3,5-Di-tert-butylsalicylsäure, 3-Methyl-5-benzylsalicylsäure, 3-Phenyl-5-(2,2-dimethylbenzyl)salicylsäure, 3,5-Di(2-methylbenzyl)salicylsäure und 2-Hydroxy-1-benzyl-3-naphtoesäure; Salze dieser aromatischen Carbonsäuren mit Metallen, wie Zink, Magnesium, Aluminium, Titan und dgl.; Entwickler vom Phenolharz-Typ, wie p-Phenylphenol-Formalin-Harze und p-Butylphenol-Acetylen-Harze; und Mischungen dieser Entwickler vom Phenolharz-Typ und den obengenannten Metallsalzen von aromatischen Carbonsäuren.

Auf die gleiche Weise wie im Falle der bekannten Farbbildner können wärmeempfindliche Aufzeichnungspapiere, in denen die erfindungsgemässe Fluoranverbindung verwendet wird, nach Verfahren hergestellt werden, wie sie beispielsweise in den japanischen Patentpublikationen 27 579/1964, 4 160/1968 und 14 039/1970 oder in der japanischen LOP-Patentpublikation 7 087/1984 beschrieben sind. Insbesondere können wärmeempfindliche Aufzeichnungspapiere mit ausgezeichneten farbbildenden Eigenschaften hergestellt werden, indem man auf die Oberfläche von Papieren in Form einer Schicht aufbringt eine Suspension, die feine Teilchen der erfindungsgemässen Fluoranverbindung oder Mischungen derselben mit anderen Farbbildnern und saure Substanzen in einer wässrigen Lösung von wasserlöslichen Bindemitteln enthält, und anschliessend trocknet. Ausserdem können wärmeempfindliche Aufzeichnungspapiere mit einer sehr hohen Empfindlichkeit hergestellt werden, wenn Sensibilisatoren der vorstehend beschriebenen Suspension zugesetzt werden. Diese Suspension kann ausserdem enthalten Füllstoffe, Dispergiemittel, Farbbildstabilisatoren, Antioxidationsmittel, Desensibilisatoren, Antiklebemittel, Entschäumungsmittel, Lichtstabilisatoren, optische Aufheller oder dgl.

Zu Beispielen für saure Substanzen (Farmentwickler), die für wärmeempfindliche Aufzeichnungspapiere verwendet werden können, gehören Bisphenolverbindungen, wie Bisphenol A, 4,4'-sec-Butyliden-bisphenol, 4,4'-Cyclohexyldien-bisphenol, 2,2'-Dihydroxy-diphenyl und Pentamethylenbis(4-hydroxybenzoat); Schwefel enthaltende Bisphenolverbindungen, wie z.B. 1,7-Di-(4-hydroxy-phenylthio)-3,5-dioxahexan; 4-Hydroxybenzoesäureester, wie z.B. Benzyl-4-hydroxybenzoat, Ethyl-4-hydroxybenzoat, Propyl-4-hydroxybenzoat, Isopropyl-4-hydroxybenzoat, Butyl-4-hydroxybenzoat, Isobutyl-4-hydroxybenzoat, Chlorobenzyl-4-hydroxybenzoat, Methylbenzyl-4-hydroxybenzoat und Diphenylmethyl-4-hydroxybenzoat; Hydroxysulfone, wie z.B. 4-Hydroxy-4'-methyldiphenylsulfon, 4-Hydroxy-4'-isopropoxydiphenylsulfon und 4-Hydroxy-4'-butoxydiphenylsulfon; 4-Hydroxyphthalsäurediester, wie z.B. Dimethyl-4-hydroxyphthalat, Dicyclohexyl-4-hydroxyphthalat und Diphenyl-4-hydroxyphthalat; Ester von Hydroxynaphtoesäure, wie z.B. 2-Hydroxy-6-carboxynaphtalin; sowie ferner Hydroxyacetophenon, p-Phenylphenol, Benzyl-4-hydroxyphenylacetat, p-Benzylphenol, Hydrochinon-monobenzyläther oder dgl.

Zu Beispielen für geeignete wasserlösliche Bindemittel gehören, ohne dass die Erfindung jedoch darauf beschränkt ist, Polyvinylalkohol, Hydroxyethylcellulose, Carboxymethylcellulose, Salze von Styrol/Maleinsäureanhydrid-Copolymeren, Styrol/Butadien-Emulsionen, Vinylacetat/Maleinsäureanhydrid-Emulsionen, Polyacrylate, Polyacrylamid, Stärken, Casein und Gummiarabicum.

Zu geeigneten Füllstoffen gehören beispielsweise Ton, Talk, Kaolin, Satinweiss, Titanoxid, Calciumcarboant, Magnesiumcarbonat, Bariumsulfat, Magnesiumsilicat und Aluminiumsilicat und dgl.

Zu Beispielen für geeignete Sensibilisatoren gehören höhere Fettsäureamide; Benzamid, Stearinsäure-anilid, Acetoessigsäureanilid, Thioacetoanilid; Ester, wie Dimethylphthalat, Dibenzylterephthalat, Dibenzylisophthalat; Diäther von Bisphenol S, z.B. 4,4'-Dimethoxydiphenylsulfon, 4-Isopropoxy-4'-n-butoxydiphenylsulfon, 4,4'-Dibutoxydiphenylsulfon, 4,4'-Di-n-(oder iso)-pentyloxydiphenylsulfon und dgl.; Diphenylamin, Carbazol, 2,3-Di-m-tolylbutan, 4-Benzylbiphenyl, 4,4'-Dimethylbiphenyl und Di- β -naphthylphenyldiamin.

Zu Beispielen für geeignete Dispergiermittel gehören Sulfobornsteinsäureester, wie z.B. Dioctylnatriumsulfosuccinat; Natriumdodecylbenzolsulfonat; Natriumlaurylsulfonat und Fettsäuresalze. Zu Beispielen für Bildstabilisatoren gehören Salicylsäurederivate, Metallsalze (insbesondere das Zinksalz) von Oxynaphthonsäurederivaten und andere in Wasser unlösliche Zinkverbindungen. Zu Beispielen für geeignete Antioxidationsmittel gehören 2,2'-Methylenbis(4-methyl-6-tert-butylphenol), 2,2'-Methylenbis(4-ethyl-6-tert-butylphenol), 4,4'-Propylmethylen-bis(3-methyl-6-tert-butylphenol) und 4,4'-thiobis(2-tert-Butyl-5-methylphenol).

Zu Beispielen für geeignete Desensibilisatoren gehören höhere aliphatische Alkohole, Polyethylenglycol und Guaninderivate. Zu Beispielen für geeignete Antiklebmittel gehören Stearinsäure, Zinkstearat, Calciumstearat, Carnaubawax, Paraffinwax und Esterwax und dgl.

Die erfindungsgemäße Fluoranverbindung kann für die wärmeempfindliche Übertragung verwendet werden nach Verfahren, wie sie in den japanischen LOP-Patentpublikationen 212 985/1983, 33 185/1984, 42 995/1985 und 225 986/1984 beschrieben sind, für die elektrothermoempfindliche Aufzeichnung nach Verfahren, wie sie beispielsweise in den japanischen LOP-Patentpublikationen 96 137/1973, 101 935/1973 und 11 344/1974 beschrieben sind, und für die Elektrophotographie nach Verfahren, wie sie beispielsweise in den japanischen LOP-Patentpublikationen 24 530/1977 und 56 932/1977 beschrieben sind.

Die erfindungsgemäße Fluoranverbindung kann ferner für die lichtempfindliche Aufzeichnung nach Verfahren verwendet werden, wie sie beispielsweise in den japanischen Patentpublikationen 24 188/1963, 10 550/1970 und 45 978/1975, in den japanischen LOP-Patentpublikationen 80 120/1975, 126 228/1975, 141 633/1975 und 147 829/1979 beschrieben sind; für die Ultraschallwellen-Aufzeichnung nach einem Verfahren, wie es in der FR-PS 2 120 922 beschrieben ist; für die elektrostatische Aufzeichnung nach einem Verfahren, wie es in der japanischen Patentpublikation 3 932/1974 beschrieben ist; und in lichtempfindlichen Vervielfältigungs- bzw. Kopiermaterialien nach einem Verfahren, wie es in der japanischen LOP-Patentpublikation 12 104/1973 beschrieben ist.

Zusätzlich zu den obengenannten Anwendungszwecken kann die erfindungsgemäße Fluoranverbindung auch als farbbildende Komponente in einer Zusammensetzung verwendet werden, in der unter dem Einfluss der Temperatur eine reversible Farbänderung auftritt (farbig $\rightleftharpoons$ farblos), wie beispielsweise in den japanischen LOP-Patentpublikationen 75 991/1975 und 219 289/1985 beschrieben, wobei im Gemisch damit verwendet werden eine oder mehrere Verbindungen, die ausgewählt werden aus einer Verbindung mit einer phenolischen Hydroxylgruppe und Metallsalzen davon, einer aromatischen Carbonsäure und Metallsalzen davon, einer aliphatischen Carbonsäure mit 2 bis 5 Kohlenstoffatomen und Metallsalzen davon, und einem sauren Phosphorsäureester und Metallsalzen davon, und eine oder mehrere Verbindungen, die ausgewählt werden aus Alkoholen, Estern, Ketonen, Äthern und Säureamiden. Die Verbindung mit einer phenolischen Hydroxylgruppe umfasst die phenolischen Ver-

bindungen, die als Farhentwickler in wärmeempfindlichen Aufzeichnungspapieren verwendet werden, oder die Phenolharze, die als Farhentwickler in druckempfindlichen Aufzeichnungspapieren verwendet werden, die Erfindung ist jedoch darauf nicht beschränkt. Die Metallsalze dieser Verbindung umfassen auch die Salze von Calcium, Magnesium, Zink, Aluminium, Zinn, Titan und dgl., die Erfindung ist jedoch nicht darauf beschränkt. Die aromatischen und aliphatischen Carbonsäuren umfassen Benzoesäure, Toluylsäure, p-tert-Butylbenzoesäure, Chlorbenzoesäure, Gallussäure, Phthalsäure, Naphthoesäure, Maleinsäure, Fumarsäure und dgl., und die Metallsalze davon umfassen die Salze von Calcium, Magnesium, Zink, Aluminium, Zinn, Titan und dgl., die Erfindung ist darauf jedoch nicht beschränkt. Die sauren Phosphorsäureester umfassen diejenigen, in denen eine Phosphatgruppe gebunden ist an eine Alkylgruppe, die verzweigt sein kann, an eine Alkenylgruppe, eine Alkynylgruppe, eine Cycloalkylgruppe und eine Arylgruppe und Derivate davon. Die Alkohole umfassen einen Monohydroxyalkohol, wie Octylalkohol, Nonylalkohol, Decylalkohol, Laurylalkohol, Myristylalkohol, Cetylalkohol, Palmitylalkohol, Stearylalkohol, Docosylalkohol, Oleylalkohol und Benzylalkohol, und einen Polyhydroxyalkohol, wie Ethylenglycol, Diethylenglycol, Polyethylenglycol, Polypropylenglycol, Pentaerythrit und Sorbit. Die Ester umfassen Methylstearat, Butylstearat, das Triglycerid der 12-Hydroxystearinsäure, Laurylmyristat, Octylcaroat, Insektenwachs und dgl. Die Ketone umfassen Diisobutylketon, Acetophenon, Diphenylketon und dgl. Die Säureamide umfassen Caprylamid, Laurylamid, Myristylamid, Palmitylamid, Stearylamid, Oleylamid, Stearylanyl und dgl., die Erfindung ist darauf jedoch nicht beschränkt.

Die Erfindung wird durch die folgenden Beispiele (Herstellungs- und Verwendungsbeispiele) und Vergleichsbeispiele näher erläutert, ohne jedoch darauf beschränkt zu sein.

Beispiel 1 (Herstellungsbeispiel)

Ein 300-ml-Kolben wurde beschickt mit 161 g konzentrierter Schwefelsäure und 34,1 g o-(4-N-Isobutyl-ethylamino-2-hydroxybenzoyl)benzoesäure und 21,3 g 4-Ethoxydiphenylamin wurden zugegeben, und die Reaktion wurde 48 Stunden lang bei 20 bis 25 °C fortgesetzt. Die Reaktionslösung wurde in 450 g Eiswasser gegossen, die ausgefallenen Kristalle wurden durch Filtrieren entfernt, mit Wasser gewaschen, erhitzt unter Rühren zusammen mit 385 ml Toluol, 115 ml Wasser und 38,5 g Natriumhydroxid und 2 Stunden lang unter Rückfluss erhitzt. Die Lösung wurde abkühlengelassen, die wässrige Phase wurde entfernt, die Toluolphase wurde mit heissem Wasser gewaschen, eine geringe Menge unlösliches Material wurde abfiltriert, und es wurden etwa 250 ml Toluol abdestilliert. Die zurückbleibende Lösung wurde gekühlt, die ausgefallenen Kristalle wurden durch Filtrieren entfernt und mit Toluol gewaschen und getrocknet, wobei man 36,8 g 3-N-Isobutyl-ethylamino-7-phenylaminofluoran als praktisch farblose Kristalle erhielt, F. 171–171,8 °C.

Beispiel 2 (druckempfindliches Kopierpapier)

4,0 g 3-N-Isobutyl-ethylamino-7-phenylaminofluoran wurden mit 50,0 g Alkyldiphenylmethan (Hizole SAS 296, hergestellt von der Firma Nisseki Kagaku K.K.) und 36,0 g Diisopropyl-naphthalin (KMC-113, hergestellt von der Firma Kureha Kagaku K.K.), gemischt, zum Auflösen erhitzt, bei 90 °C 10 Minuten lang gerührt und gekühlt (Lösung A).

Getrennt davon wurden 30,0 g einer 10%igen wässrigen Lösung eines mit Sulfonsäure modifizierten Polyvinylalkohols (Gosenol CKS-50, hergestellt und vertrieben von der Firma Nippon Synthetic Chemical Industry Co., Ltd., durchschnittlicher Polymerisationsgrad etwa 300, Verseifungsgrad 97% und Modifizierungsgrad 10 Mol-%), 15,0 g einer 10%igen

wässrigen Lösung eines Ethylen/Maleinsäureanhydrid-Copolymeren (EMA-31, hergestellt und vertrieben von der Firma Monsanto Co.) und 67,5 ml Wasser miteinander gemischt und mit 5,0 g Harnstoff und 0,5 g Resorcin versetzt zur Herstellung einer Lösung. Die Lösung wurde mit einer 20%igen wässrigen Natriumhydroxidlösung auf pH 3,4 eingestellt (Lösung B).

Die Lösung A wurde zu der Lösung B zugegeben und mit einem Homomischer 2 Minuten lang bei 9000 UpM gerührt zur Herstellung einer Emulsion. Die Emulsion wurde dann mit 14,0 g einer 35%igen wässrigen Formalinlösung versetzt und 3 Minuten lang bei 9000 UpM gerührt. Danach wurde die Emulsion 60 Minuten lang bei 8000 UpM und einer erhöhten Temperatur von 60 bis 65 °C gerührt. Das Rühren mit dem Homomischer wurde beendet, die Emulsion wurde auf 40 °C abgekühlt und unter Zugabe von 28%igem Ammoniakwasser auf pH 7,5 eingestellt zur Herstellung einer Suspension von Mikrokapseln.

27,0 g dieser Suspension (die bei einer Temperatur unter 30 °C gehalten wurde), 3,5 g Weizenstärke, 8,5 g einer 8%igen Weizen-Stärkelösung und 34,0 ml Wasser wurden miteinander gemischt und 30 Minuten lang bei Raumtemperatur mit einem Rührer gerührt zur Herstellung einer Beschichtungslösung.

Die Beschichtungslösung wurde mit einem Drahtstab Nr. 12 in Form einer Schicht auf ein weisses Papier aufgebracht und 3 Minuten lang getrocknet mit Luft, die bei 60 °C gehalten wurde, zur Herstellung eines Deckblattes eines druckempfindlichen Kopierpapiers.

Eine beschichtete Oberfläche des wie oben hergestellten Deckblattes wurde auf eine beschichtete Oberfläche eines Unterlagenblattes gelegt, das hergestellt worden war durch Aufbringen von Phenol-Formalin-Harzen in Form einer Schicht auf Papier und Trocknen derselben. Die aufeinandergelegten Blätter wurden bei einem Druck von 20 kg/cm² zwischen zwei Walzen gepresst, wodurch sich eine leicht schwärzlich-grüne Farbe auf der beschichteten Oberfläche des Unterlagenblattes entwickelte.

Ausserdem wurde die beschichtete Oberfläche des Deckblattes in einem Kohlelichtbogen-Fadeometer 60 Minuten belichtet. Dann wurde auf dem Unterlagenblatt auf die gleiche Weise wie oben eine Farbe entwickelt. Die entwickelte Farbe war schwach blassgrün, verglichen mit dem Fall, in dem die beschichtete Oberfläche des Deckblattes nicht belichtet worden war, es wurde jedoch keine Änderung der Farbtönung beobachtet.

Die Daten bezüglich der entwickelten Farben, wie sie mittels eines Farbdifferenzmeters gemessen wurden, waren so wie in der obigen Tabelle I angegeben.

Vergleichsbeispiel 1

Das Deckblatt für ein druckempfindliches Kopierpapier wurde unter Anwendung des gleichen Verfahrens wie in Beispiel 2 beschrieben hergestellt, wobei diesmal jedoch das im Beispiel 2 verwendete 3-N-Isobutyl-ethylamino-7-phenylaminofluoran durch 3-Diethylamino-5-methyl-7-dibenzylaminofluoran (Verbindung A) und 3-Pyrrolidino-7-phenylaminofluoran (Verbindung B) ersetzt wurde.

Nach dem gleichen Verfahren wie in Beispiel 2 beschrieben wurde eine Farbe auf der beschichteten Oberfläche des Unterlagenblattes für das druckempfindliche Kopierpapier entwickelt. Die durch die Verbindung A entwickelte Farbe war hellgrün, und die durch die Verbindung B entwickelte Farbe hatte die gleiche Farbtönung wie in Beispiel 2 angegeben, jedoch eine etwas höhere Dichte.

Alternativ wurden die beschichteten Oberflächen dieser beiden Arten von Deckblättern mit einem Kohlelichtbogen belichtet, und diese Oberflächen wurden auf die beschichtete

Oberfläche des Unterlagenblattes gelegt zur Entwicklung von Farben auf die gleiche Weise wie in Beispiel 2 beschrieben.

Die durch die Verbindung A entwickelte Farbe war eine blasse rötlich-braune Farbe. Die durch die Verbindung B entwickelte Farbe war ein sehr blasses Grün.

Die mit einem Farbdifferenzmeter auf der entwickelten Oberfläche gemessenen Werte waren wie in der obigen Tabelle I angegeben.

Beispiel 3 (druckempfindliches Kopierpapier)

6,0 g 3-N-Isobutyl-ethylamino-7-phenylaminofluoran, 2,0 g 3-N-Isobutyl-ethylamino-6-methyl-7-chlorofluoran (zinnoberröter Farbbildner), 0,5 g Kristallviolettflacon (blauer Farbbildner) und 0,5 g Benzoylleucomethylenblau (blauer Farbbildner) wurden miteinander gemischt. 1,0 g dieser Mischung wurde in 20 g Alkyl-naphthalin in 90 °C gelöst zur Herstellung einer Lösung (Lösung A).

Getrennt davon wurden 2,0 g Gelatine (isoelektrischer Punkt 8,0) und 0,5 g Carboxymethylcellulose in 120 ml Wasser vollständig gelöst zur Herstellung einer Lösung (Lösung B).

Anschliessend wurden die Lösungen A und B bei 50 bis 60 °C miteinander gemischt und mit hoher Geschwindigkeit gerührt, um sie zu emulgieren, und das emulgierte Produkt wurde auf pH 8,5 bis 9,0 eingestellt. Danach wurde das emulgierte Produkt 20 Minuten lang mit hoher Geschwindigkeit gerührt, der pH-Wert wurde mit verdünnter Essigsäure stufenförmig auf pH 3,8 gesenkt und unter Rühren wurde auf 5 bis 10 °C abgekühlt. Zu dem gekühlten emulgierten Produkt wurden 6 g einer 37%igen wässrigen Formalinlösung zugegeben und die Mischung wurde eine weitere Stunde lang bei 10 bis 20 °C gerührt.

Anschliessend wurde die Emulsion mit einer wässrigen Natriumhydroxidlösung (5%) auf pH 9,0 eingestellt. Diese Emulsion wurde mehrere Stunden lang schwach gerührt, wobei man eine Emulsion erhielt, die sehr feine Mikrokapseln enthielt, die mit Gelfilmen aus Carboxymethylcellulose und Gelatine überzogen waren, wobei jede Kapsel im Innern eine Alkyl-naphthalinlösung der Mischung der vier Farbbildner enthielt. Diese Emulsion wurde in Form einer Schicht auf ein Papier aufgebracht und getrocknet zur Herstellung eines Deckblattes eines druckempfindlichen Papiers. Getrennt davon wurde ein Phenol-Formalin-Harz in Form einer Schicht auf ein Papier aufgebracht und getrocknet zur Herstellung eines Unterlagenblattes. Die beschichtete Oberfläche des Deckblattes wurde auf die beschichtete Oberfläche des Unterlagenblattes gelegt, und auf die unbeschichtete Oberfläche des Deckblattes wurden Buchstaben geschrieben, wodurch sehr schnell auf der beschichteten Oberfläche des Unterlagenblattes tiefschwarz gefärbte Buchstaben erschienen.

Wenn das Unterlagenblatt für das druckempfindliche Kopierpapier mit Ton anstelle mit dem Phenol-Formalin-Harz beschichtet wurde, erschienen ebenfalls tiefschwarz gefärbte Buchstaben.

Beispiel 4 (druckempfindliches Kopierpapier)

Eine Mischung von vier Farbbildnern wurde hergestellt durch Ersatz der 2,0 g 3-N-Isobutyl-ethylamino-6-methyl-7-chlorofluoran, wie sie in Beispiel 3 verwendet worden waren, durch 4,0 g 3-Cyclohexylamino-6-chlorofluoran (orange Farbbildner). 1,0 g der Mischung wurde zur Herstellung eines druckempfindlichen Kopierpapiers auf die gleiche Weise wie in Beispiel 3 beschrieben verwendet. Das druckempfindliche Kopierpapier wurde dem gleichen Verfahren wie in Beispiel 3 unterworfen, wobei schwarz gefärbte Buchstaben erschienen.

Beispiel 5 (wärmeempfindliches Aufzeichnungspapier)

3,5 g 3-N-Isobutyl-ethylamino-7-phenylaminofluoran, 41,5 g einer 15%igen wässrigen Lösung von Polyvinylalkohol (Kuraray-105, hergestellt von der Firma Kuraray Co., Ltd.), 15,0 g Ton (UW-90, hergestellt von der Firma Engelhard) und 40,0 g Wasser wurden zusammen mit 150 g Glasperlen (Durchmesser 1 bis 1,5 mm) in eine 250-ml-Polyethylenflasche eingeführt, die Flasche wurde versiegelt und auf eine Farb-Konditioniervorrichtung, hergestellt und vertrieben von der Firma Red Devil Co., aufgebracht. Die Flasche wurde mit einer Geschwindigkeit von 630 × pro Minute 5 Stunden lang geschüttelt, und danach wurden die Perlen entnommen, wobei man eine wässrige Suspension der obengenannten Fluoranverbindung erhielt (Suspension A).

Getrennt davon wurden 10,5 g Bisphenol A als Farbewickler, 41,5 g einer 15%igen wässrigen Lösung von Polyvinylalkohol (die gleiche wie oben), 8,0 g Ton (der gleiche wie oben) und 40,0 g Wasser zusammen mit 150 g Glasperlen (die gleichen wie oben) in eine 250-ml-Polyethylenflasche eingeführt, und die Flasche wurde versiegelt. Die Flasche wurde mit der Farb-Konditioniervorrichtung mit einer Geschwindigkeit von 630 × pro Minute 8 Stunden lang geschüttelt, und die Glasperlen wurden daraus entnommen, wobei man eine wässrige Suspension von Bisphenol A (Suspension B) erhielt.

Jeweils 10 g der Suspensionen A und B wurden miteinander gemischt, und die Mischung wurde 20 Minuten lang gerührt zur Herstellung einer Beschichtungsflüssigkeit.

Diese Beschichtungsflüssigkeit wurde mit einem Drahtstab Nr. 12 in Form einer Schicht auf ein weisses Trägerpapier aufgebracht und 2 Minuten lang mit Luft, die bei 60 °C gehalten wurde, getrocknet zur Herstellung eines wärmeempfindlichen Aufzeichnungspapiers. Die beschichtete Oberfläche des wärmeempfindlichen Aufzeichnungspapiers hatte, wie gefunden wurde, eine leicht grünlichweisse Farbe.

Die beschichtete Oberfläche des wärmeempfindlichen Aufzeichnungspapiers wurde mit einer Wärmegradiententestvorrichtung (hergestellt von der Firma Toyo Seiki Seisakusho K.K.) bei einer Temperatur von 150 °C 5 Sekunden lang erhitzt (1 kg/cm²), wobei sich eine Farbe entwickelte. Die Farbtönung war leicht schwärzlich-dunkelgrün.

Die wärmeempfindlichen Aufzeichnungspapiere vor und nach der Farbentwicklung durch Erhitzen wurden 24 Stunden lang in einem bei 50 °C und 80% relativer Feuchtigkeit (RH) gehaltenen Behälter aufbewahrt (Feuchtigkeits- und Wärmebeständigkeitstest), und dann wurden sie für die visuelle Betrachtung aus dem Behälter entnommen, wobei praktisch keine Änderung der Tönung der Farben der beschichteten Oberfläche beider Papiere festgestellt wurde.

Ausserdem wurden die beschichteten Oberflächen vor und nach der Farbentwicklung 10 Stunden lang Sonnenlicht ausgesetzt, wobei die Änderung des Weissgrades der beschichteten Oberfläche vor der Farbentwicklung gering war und die farbentwickelte Oberfläche sich nicht so sehr änderte in bezug auf die Farbtönung ebenso wie in bezug auf die Farbdichte.

Mittels eines Mac Beth-Densitometers RD-515 wurden der Weissgrad und die entwickelte Farbdichte der obengenannten beschichteten Oberflächen gemessen, und die gemessenen Werte sind zusammen mit den gemessenen Werten, die auf entsprechende Weise in dem folgenden Vergleichsbeispiel 2 erhalten wurden, in der Tabelle II angegeben.

Vergleichsbeispiel 2

Es wurden wärmeempfindliche Aufzeichnungspapiere auf praktisch die gleiche Weise wie in Beispiel 5 hergestellt,

wobei diesmal jedoch anstelle des in Beispiel 5 verwendeten 3-N-Isobutyl-ethylamino-7-phenylfluoran in jedem Falle die Verbindung A und die Verbindung B verwendet wurden.

Im Vergleich zu der beschichteten Oberfläche des wärmeempfindlichen Aufzeichnungspapiers des Beispiels 5 wurde gefunden, dass jede wie oben hergestellte beschichtete Oberfläche der wärmeempfindlichen Aufzeichnungspapiere mehr grünlich war, obgleich in einem geringen Umfang.

Die beschichteten Oberflächen der wie oben hergestellten wärmeempfindlichen Aufzeichnungspapiere wurden durch Erhitzen auf die gleiche Weise wie in Beispiel 5 farentwickelt, wobei die durch die Verbindung A entwickelte Farbe grün, jedoch blasser war als die durch die erfindungsgemässe Verbindung entwickelte Farbe, und die durch die Verbindung B entwickelte Farbe leicht schwärzlich-dunkelgrün war, das heisst etwas blasser war als die durch die erfindungsgemässe Verbindung entwickelte Farbe.

Diese wärmeempfindlichen Aufzeichnungspapiere wurden dem Feuchtigkeits- und Wärmebeständigkeitstest und dem Lichtechtheitstest auf die gleiche Weise wie in Beispiel 5 unterzogen.

Bei dem Feuchtigkeits- und Wärmebeständigkeitstest wurde gefunden, dass die beschichteten Oberflächen vor der Farbentwicklung, bei der die Verbindungen A und B jeweils verwendet wurden, in bezug auf die Färbung in einem leicht feststellbaren Umfang abliefen im Vergleich zum Falle der erfindungsgemässen Verbindung. Bei dem Lichtechtheitstest wurde gefunden, dass die beschichtete Oberfläche, in der die Verbindung A verwendet wurde, eine blassbraune Farbe hatte und dass die beschichtete Oberfläche, in der die Verbindung B verwendet wurde, eine leicht bräunlich-gelbe Farbe hatte.

In dem Feuchtigkeits- und Wärmebeständigkeitstest änderten sich die durch Erhitzen auf den die Verbindungen A und B jeweils enthaltenden beschichteten Oberflächen entwickelten Farben nicht so sehr in bezug auf die Farbtönung, während in dem Lichtechtheitstest die auf der beschichteten Oberfläche durch die Verbindung A entwickelte Farbe sich von Grün nach Dunkelbraun änderte und die schwach schwärzlich-grüne Farbe, die auf der beschichteten Oberfläche durch die Verbindung B entwickelt worden war, im Vergleich zu der durch die erfindungsgemässe Verbindung entwickelten grünen Farbe deutlich ausgebleicht wurde.

Die bei diesen wärmeempfindlichen Aufzeichnungspapieren gemessenen Daten sind in der Tabelle II angegeben.

Beispiel 6 (wärmeempfindliches Aufzeichnungspapier)

Es wurde ein wärmeempfindliches Aufzeichnungspapier hergestellt und farentwickelt nach dem gleichen Verfahren, wie es in Beispiel 5 beschrieben worden ist, wobei diesmal jedoch die 3,5 g 3-N-Isobutyl-ethylamino-7-phenylaminofluoran, die in Beispiel 5 verwendet worden waren, ersetzt wurden durch 3,5 g einer Mischung aus 1,0 g 3-N-Isobutyl-ethylamino-7-phenylaminofluoran und 9,0 g 3-N-Methyl-cyclohexylamino-6-methyl-7-phenylaminofluoran (schwarzer Farbbildner). Die Farbtönung war ein schönes Schwarz. Die auf der Oberfläche entwickelte Farbe wurde 5 Stunden lang Sonnenlicht ausgesetzt. Es wurde keine ausgeprägte Änderung in bezug auf die Farbtönung festgestellt.

Ausserdem wurde ein wärmeempfindliches Aufzeichnungspapier auf die gleiche Weise wie oben angegeben hergestellt unter Verwendung von 2,5 g 3-N-Methyl-cyclohexylamino-6-methyl-7-phenylaminofluoran allein. Das Aufzeichnungspapier wurde auf die gleiche Weise wie oben angegeben farentwickelt, wobei die erzielte Farbtönung schwach rötlich-schwarz war.