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

(10) **DE 602 01 934 T2** 2005.11.10

(12) # Übersetzung der europäischen Patentschrift

(97) **EP 1 243 437 B1**
(21) Deutsches Aktenzeichen: **602 01 934.6**
(96) Europäisches Aktenzeichen: **02 006 493.7**
(96) Europäischer Anmeldetag: **22.03.2002**
(97) Erstveröffentlichung durch das EPA: **25.09.2002**
(97) Veröffentlichungstag
der Patenterteilung beim EPA: **17.11.2004**
(47) Veröffentlichungstag im Patentblatt: **10.11.2005**

(51) Int Cl.[7]: **B41M 5/30**

(30) Unionspriorität:

2001086333	**23.03.2001**	**JP**
2002077566	**20.03.2002**	**JP**

(84) Benannte Vertragsstaaten:
DE, FR, GB

(73) Patentinhaber:
Ricoh Co., Ltd., Tokio/Tokyo, JP

(74) Vertreter:
Barz, P., Dipl.-Chem. Dr.rer.nat., Pat.-Anw., 80803 München

(72) Erfinder:
Kaneko, Yoshikazu, Tokyo 143-8555, JP; Mori, Yasutomo, Tokyo 143-8555, JP; Hayakawa, Kunio, Tokyo 143-8555, JP; Morita, Mitsunobu, Tokyo 143-8555, JP; Kajikawa, Takeshi, Tokyo 143-8555, JP; Miyamoto, Shuuji, Tokyo 143-8555, JP; Kawaguchi, Yuuichi, Tokyo 143-8555, JP

(54) Bezeichnung: **Leukofarbstoffdispersion und wärmeempfindliches Aufzeichnungsmaterial, das diese Dispersion verwendet**

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

Gebiet der Erfindung

[0001] Die vorliegende Erfindung betrifft ein wärmeempfindliches Aufzeichnungsmaterial, insbesondere ein wärmeempfindliches Aufzeichnungsmaterial, das eine hohe optische Dichte des gefärbten Bildes und hervorragende Helligkeit des Hintergrundgebietes zeigt, während es eine verbesserte Lagerstabilität in dem gefärbten Bild und auch dem Hintergrundgebiet hat.

Beschreibung des verwandten Standes der Technik

[0002] Begleitet von zunehmendem Bedarf nach Information und unterschiedlich gewordenen Arten von Information in den letzten Jahren, ist auf dem Gebiet der Informationsaufzeichnung eine breite Vielfalt von Aufzeichnungsmaterialien untersucht, entwickelt und in der Praxis verwendet worden. Unter diesen werden thermische Aufzeichnungsmaterialien verwendet, die (1) Bilder mit einem einfachen Verfahren darauf aufzeichnen können, und (2) Kosten sparen können und sehr leicht gehandhabt werden können, wenn sie dem Druckvorgang mit einer Druckmaschine, die einen einfachen Mechanismus hat, unterworfen werden und auf diese Weise in verschiedenen Anwendungen, einschließlich der Datenverarbeitung (zur Datenausgabe eines Tischrechners oder Computers), der medizinischen Messdatenaufzeichnung, dem bei hohen und niedrigen Geschwindigkeiten arbeitenden Telefax, der automatischen Zugangskartenausgabe (Fahrkarten und Eintrittskarten), dem thermischen Kopiergerät und der Etikettierung im POS-System (POS = Point of Sale, Verkaufsstelle) verwendet werden.

[0003] Von derartigen wärmeempfindlichen Aufzeichnungsmaterialen wird im Wesentlichen gewünscht, eine hohe optische Dichte des Farbbildes mit schneller Verarbeitung zu entwickeln und die Lebensdauer des Bildes und die Lebensdauer des Hintergrundgebietes zu verlängern.

[0004] Unter den Mitteln, um diesen Zwecken Genüge zu tun, insbesondere um eine hohe Dichte des Farbbildes sogar bei schneller Entwicklung zu entwickeln (= eine hohe Empfindlichkeit aufzuweisen), sind Additive für das wärmeempfindliche Aufzeichnungsmaterial untersucht worden, die in Kombination mit Leukofarbstoff als farbgebendem Mittel oder Elektronenakzeptorverbindung als in dem wärmeempfindlichen Material verwendeter Farbentwickler eine eutektische Mischung bilden können, um den Schmelzpunkt der Mischung zu erniedrigen. Es kann gesagt werden, dass Erniedrigen des Schmelzpunktes des farbgebenden Mittels und/oder des Entwicklers in wesentlicher Weise für erhöhte Empfindlichkeit wirksam ist, jedoch unvermeidlich einen Abfall der Farbgebungstemperatur verursacht, daher ist eine solche Art der Verbesserung der Empfindlichkeit von einer Anfärbung (Verschleierung) des Hintergrundgebietes bei niedriger Temperatur begleitet. Außerdem sind unter dem Gesichtspunkt der Verbesserung der Chemikalienbeständigkeit neuerdings Farbentwickler mit erhöhtem Molekulargewicht vorgeschlagen worden (WO 99/51444, WO 00/14058 und offengelegte japanische Patentanmeldung Tokkai Hei 8-333329). Diese Farbentwickler mit erhöhtem Molekulargewicht sind jedoch noch unzureichend in der Empfindlichkeit und der optischen Dichte des gefärbten Bildes, daher bestand der Wunsch nach höherer Empfindlichkeit.

[0005] Andererseits sind als andere Mittel zum Erhöhen der Empfindlichkeit von wärmeempfindlichen Aufzeichnungsmaterialien verschiedene Anläufe unternommen worden, kleinere Teilchen von Leukofarbstoff zuzusetzen, um mit den Aufzeichnungsmaterialien höhere Empfindlichkeit zu erreichen. Zum Beispiel die Verwendung eines Leukofarbstoffs mit einem Volumenmittel des Teilchendurchmessers nicht höher als 2 μm (bekanntgemachte japanische Patentanmeldung Tokkai Shou 57-47693), die Verwendung einer Mischung, die aus zwei oder mehr Arten von Leukofarbstoffen besteht, die zusammen pulverisiert wurden und mittlere Teilchendurchmesser von nicht höher als 2 μm haben, (offengelegte japanische Patentanmeldung Tokkai Hei 7-223375), und ein wärmeempfindliches Aufzeichnungselement, das einen Leukofarbstoff mit einem mittleren Teilchendurchmesser von 0,1 bis 0,8 μm, einen Entwickler und ein kolloidales Siliciumdioxid verwendet (offengelegte japanische Patentanmeldung Tokkai Hei 7-186527).

[0006] Diese Verfahren der Pulverisierung (mit anderen Worten des Vermahlens), um eine gewünschte Größe der Leukofarbstoffteilchen herzustellen, können durchgeführt werden, indem ein in Wasser lösliches, polymeres Cellulosematerial wie Polyvinylalkohol und die Dispergierwirkung einer Dispergiermaschine, wie einer Kugelmühle, einer Sandmühle, einer Hochgeschwindigkeits-Düsenstrahlmühle oder einer Verreibungsapparatur, verwendet wird. Jedoch weisen die Pulverisierungsverfahren die Probleme auf, dass mehr Arbeit, Zeit und Apparatur erforderlich sind, um die Größe der Leukofarbstoffteilchen zu verringern, was daher zu einer Erhöhung der Kosten führt, und leicht sekundäre Aggregation in der Flüssigkeit stattfindet, wodurch die Stabilität

der Flüssigkeit abnimmt, insbesondere in dem Fall, dass zu einer Größe von weniger als oder gleich 0,3 µm unter Verwendung wasserlöslichen Polymermaterials pulverisiert wird, weil eine große Anzahl von aktivierten Oberflächen an den Farbstoffteilchen wegen deren Spaltung und deren Abrieb vorhanden sind, und derartige aktivierte Oberflächen von Farbstoffteilchen und eine verlängert Zeitdauer des Pulverisiervorgangs eine Anfärbung oder Verschleierung der Farbstoff-Dispersionsflüssigkeit erzeugen können, wodurch die Helligkeit des Hintergrundgebietes des unter Verwendung der Farbstoffdispersion hergestellten wärmeempfindlichen Elementes erniedrigt wird.

[0007] Um den mit dem mechanischen Dispergierverfahren verbundenen vorstehenden Problemen zu entgehen, werden Verfahren zum Herstellen kleinerer Teilchen von Leukofarbstoff unter Verwendung des Emulgierverfahrens bereitgestellt.

[0008] Zum Beispiel betrifft die Offenbarung der bekanntgemachten japanischen Patentanmeldung Tokkai Shou 61-2187283 ein Verfahren des Emulgierens einer Flüssigkeit vom Öl-in-Wasser-Typ, bei welchem eine Lösung eines organischen Lösungsmittels, das darin gelöst einen Leukofarbstoff enthält, emulgiert wird. Das Verfahren erfordert jedoch einen Schritt des Entfernens des organischen Lösungsmittels nach der endgültigen Emulgierung, und verbliebenes organisches Lösungsmittel kann eine Beeinträchtigung der Hintergrunddichte (Verschleierung oder Anfärbung) entwickeln. In der bekanntgemachten japanischen Patentanmeldung Tokkai Shou 56-164890 wird ein anderes Verfahren offenbart, einen Leukofarbstoff und ein wärmeschmelzbares Material zusammen zu emulgieren, jedoch erniedrigt dies den Schmelzpunkt des wärmeempfindlichen Materials und bewirkt so eine Verschlechterung der Wärmestabilität während eines Lagerungszeitraums. In der offengelegten japanischen Patentanmeldung Tokkai Hei 7-186531 wird ein wärmeempfindliches Aufzeichnungsmaterial offenbart, das einen Leukofarbstoff mit einem mittleren volumetrischen Teilchendurchmesser nicht höher als 0,3 µm und einen UV-Absorber enthält, bei dem die Herstellung der kleinen Teilchen durchgeführt wird, indem ein Leukofarbstoff wärmegeschmolzen und dann das Ergebnis mit einem Hochdruckhomogenisator unter Verwendung eines Silicon-Emulgiermittels emulgiert wird.

[0009] Die Offenbarung in der offengelegten japanischen Patentanmeldung Tokkai Hei 7-223379 betrifft einen Leukofarbstoff mit einem mittleren Teilchendurchmesser nicht höher als 1,0 µm, der emulgiert und dispergiert wird, wobei der Leukofarbstoff erhalten wird, indem der Leukofarbstoff wärmegeschmolzen und dann das Ergebnis emulgiert wird. Im Allgemeinen ist jedoch der Schmelzpunkt des Leukofarbstoffs höher als 150°C, deshalb kann, wie in den vorstehenden offengelegten japanischen Patentanmeldungen Tokkai Hei 7-186531 und Tokkai Hei 7-223379 offenbart gezeigt wird, dessen Wärmeschmelzen und dessen Emulgierung in Wasser durch die Verwendung eines besonderen Systems, wie eines Hochdruckbehälters und dergleichen durchgeführt werden, so dass eine Massenproduktion dadurch mit viel Schwierigkeit verbunden sein wird.

[0010] Im Hinblick auf das Trägersubstrat für das wärmeempfindliche Aufzeichnungsmaterial ist neben der Verwendung gewöhnlichen holzfreien Papiers die Verwendung von Papier aus Kunstfaser, einer Kunststofffolie und dergleichen bekannt, in den letzten Jahren ist es jedoch erforderlich geworden, dass die verwendeten Papiere unter dem Gesichtspunkt der Ressourcenschonung zurückgewonnen und wiederverwendet werden. In den bekanntgemachten japanischen Patentanmeldungen Tokkai Shou 58-25986 und Tokkai 2000-272248 werden wärmeempfindliche Aufzeichnungspapiere offenbart, die ein Kartonsubstrat verwenden, das einen aus Altpapier zurückgewonnenen Zellstoff enthält, und darauf wird eine wärmeempfindliche Schicht aufgebracht. Die Verwendung eines Trägersubstrates, das einen aus Altpapier zurückgewonnenen Zellstoff enthält, verursacht jedoch das Problem, dass die Stabilität während der Lagerung verringert wird.

[0011] EP-A-1080940 offenbart eine wasserfeste Beschichtungszusammensetzung, umfassend einen modifizierten Polyvinylalkohol und eine Organotitanverbindung mit einem chelatisierenden Liganden. Die Zusammensetzung kann als eine Tinte absorbierende Schicht verwendet werden, welche Farbstoffe, wie zum Beispiel einen Leukofarbstoff, umfasst. Es wird auch ein Verfahren zum Herstellen einer solchen Zusammensetzung beschrieben, bei dem ein Farbstoff in einem Sandzerkleinerer mit Glasperlen mit einem mittleren Durchmesser von 0,3 bis 0,8 mm vermahlen wird.

[0012] Es ist daher ein Ziel der vorliegenden Erfindung, die vorstehend erwähnten Nachteile des Standes der Technik zu überwinden, und ein wärmeempfindliches Aufzeichnungsmaterial bereitzustellen, das im Fall einer Dispergierverarbeitung unter Verwendung von Dispergiermedien eine hervorragende Produktivität, keine Anfärbung (Verschleierung) und keine Aggregation aufweist, und das es ermöglicht, kleinere Teilchen von Leukofarbstoffen, um höhere Empfindlichkeit zu erreichen, zu ergeben, und das im dem Fall, dass es verwendet wird, um ein wärmeempfindliches Element zu erzeugen, eine hohe Empfindlichkeit für Farbentwicklung, eine hohe Helligkeit des Hintergrundgebietes und hervorragende Stabilität des entwickelten Bildes und auch des

Hintergrundgebietes bei verlängertem Lagerungszeitraum zeigt.

[0013] Die Erfinder haben die mechanische Dispergierung untersucht, und haben als ein Ergebnis durch Verwendung eines anionischen Tensides, eines nicht-ionischen Tensides oder damit übereinstimmend durch Verwendung eines nicht-ionischen Tensides mit einem anionischen Tensid als Dispergiermittel, letzten Endes ein Herstellungsverfahren für kleinere Teilchen einer Leukofarbstoff-Dispersionsflüssigkeit gefunden, die eine hervorragende Produktivität, keine Anfärbung (Verschleierung) und keine Aggregation aufweist, so dass sekundäre Aggregation der Farbstoffteilchen und Anfärbung der Flüssigkeit beseitigt werden, und der zum Dispergieren erforderliche Zeitraum verkürzt wird (was den Dispergierwirkungsgrad verbessert), in der die Leukofarbstoff-Teilchen eine von 0,1 bis 0,3 μm reichende mittlere Teilchengröße haben.

[0014] Überdies wird eine Leukofarbstoff-Dispersionsflüssigkeit, in der das anionische Tensid ein Tensid mit einer Polyoxyethylengruppe oder -Gruppen ist, eine Leukofarbstoff-Dispersionsflüssigkeit, in der das Tensid mit einer Polyoxyethylengruppe oder -Gruppen ein Tensid mit einer Polyoxyethylengruppe oder -Gruppen von einem Addukt oder Addukten, bestehend aus weniger als oder gleich 15 Mol Oxyethyleneinheiten ist, eine Leukofarbstoff-Dispersionsflüssigkeit, in der das anionische Tensid mindestens eine Polyoxyethylengruppe hat, die am Ende einen aus einer Gruppe, bestehend aus einer Alkylgruppe, Alkylphenylgruppe, Phenylxylylgruppe, Styrylphenylgruppe ausgewählten Etherrest hat, eine Leukofarbstoff-Dispersionsflüssigkeit, in welcher der kleinste Farbstoffteilchen-Inhaltsstoff mit einer Teilchengröße von weniger als 0,07 μm nicht in mehr als einem Prozent der Leukofarbstoff-Dispersionsflüssigkeit enthalten ist, wobei das Tensid mit von 5 bis 25 Gew.-% des Leukofarbstoff-Gehaltes enthalten ist, eine Leukofarbstoff-Dispersionsflüssigkeit, in der eine Siliconemulsion im Bereich von 1 bis 10 Gew.-% des Leukofarbstoff-Gehaltes enthalten ist, eine Leukofarbstoff-Dispersionsflüssigkeit, in der ferner ein polymeres Dispergiermittel für den Leukofarbstoff enthalten ist, eine Leukofarbstoff-Dispersionsflüssigkeit, in der teilweise verseifter Polyvinylalkohol oder ein Metallsalz von Polyvinylalkohol-Acrylsulfonsäure enthalten ist, bereitgestellt.

[0015] Es ist hinsichtlich eines bisher verwendeten wasserlöslichen Polymers als Dispergiermittel bekannt, dass wenn das Vermahlen unter Verwendung des Polymers als Dispergiermittel fortgesetzt wird, bis weniger als 0,3 μm Teilchengröße der Farbstoffteilchen erreicht sind, das Polymer die durch das Vermahlen erhöhte Oberfläche der Farbstoffteilchen nicht bedecken kann, wodurch die elektrische Stabilität der Flüssigkeit verloren geht und darin sekundäre Aggregation verursacht wird. Im Allgemeinen verursacht, wenn Leukofarbstoff unter Verwendung von Polyvinylalkohol als Dispergiermittel gemahlen und dispergiert wird, die kleinere Teilchengröße eine höhere optische Dichte der sich ergebenden Flüssigkeit. Und wenn Entwickler zugemischt wird, wird die Färbung vorherrschender, und wenn dies zu wärmeempfindlichen Papier benutzt wird, wird die optische Dichte von dessen Hintergrundgebiet erhöht. Als Grund, warum solche Phänomene verursacht werden, wird angenommen, wobei die vorliegende Erfindung aber nicht auf diese Hypothese beschränkt ist, dass die starke Scherkraft für das Vermahlen zu feineren Farbstoffteilchen den nicht verseiften Teil des Polyvinylalkohols verändert, um Essigsäure zu ergeben, und die Essigsäure den pH-Wert der Dispersionsflüssigkeit erniedrigt und auf diese Weise eine teilweise Färbung (Anfärbung) der Flüssigkeit verursacht, oder in den Teilchen nicht-kristalline Teile herstellt, wobei die nicht-kristallinen Teile leicht zu einer Färbung der Flüssigkeit führen. Überdies erfordert der Dispersionsmedien verwendende Dispergiervorgang einen langen Vermahlungszeitraum, um ein Niveau der Teilchengröße der feinen Farbstoffteilchen von 0,3 μm zu erreichen, so dass die praktische Verwendung schwierig war.

[0016] Gemäß der vorliegenden Erfindung wurde jetzt herausgefunden, dass viele Mängel des Standes der Technik durch die Verwendung eines Tensides als ein Dispergiermittel an Stelle des wasserlöslichen Polymers, welches viele der vorstehend erwähnten Mängel des Standes der Technik verursacht, behoben werden können, wodurch die Stabilität der feinen Teilchen aus Farbstoff in der Flüssigkeit erhöht wird und die Zeitdauer der Dispergierung verkürzt werden kann (was die Verbesserung des Dispergier-Wirkungsgrades ermöglicht).

[0017] Das in der vorliegenden Erfindung verwendete nicht-ionische Tensid beinhaltet eine Vielzahl von Verbindungen, und Beispiele sind Polyoxyethylenalkylarylether, Polyoxyethylenalkylether, Polyoxyarylether, Polyalkylenglycole, Polyoxyalkylenglycole, Sorbitanalkylate, gesättigte Fettsäureester, Polyoxyethylenalkylester, Polyoxyethylenalkylamine, Polyoxyethylensorbitanester, Polyoxyethylenglycolalkylester, Fettsäureglycerinester, Alkylalkylolamide, höhere Alkohole und dergleichen. Konkretere Beispiele, aber nicht darauf beschränkt, sind:
Polyoxyethylenoctylphenylether,
Polyoxyethylen-2-ethylhexylether,
Polyoxyethylenlaurylether,
Polyoxyethylenoleylether,

Polyoxyethylentridecylether,
Polyoxyethylen-Rizinusölether,
Polyoxyethylencetylether,
Polyoxyethylenstearylether,
Polyoxyethylenalkylether,
Polyoxyethylenoleat,
Polyoxyethylennonylphenylether,
Sorbitanlaurylat,
Sorbitanstearat,
Sorbitanoleat,
Sorbitantrioleat,
Polyoxyethylensorbitanlaurat,
Polyoxyethylensorbitanstearat,
Polyoxyethylensorbitanoleat,
Polyoxyethylensorbitantrioleat,
Polyoxyethylenpolystyrolphenylether,
Polyethylenglycol,
Polyoxyethylenpolyoxypropylenether und deren Kombination.

[0018] Das in der vorliegenden Erfindung verwendete anionische Tensid beinhaltet eine Vielzahl von Verbindungen, und Beispiele sind Seifen aus Metallsalzen von Fettsäuren, Polymertenside vom Polycarbonsäuretyp, Salze von Sulfatestern von Alkylpolyethern, Ethylenoxidaddukte von höheren Alkoholen, Salze von Alkylarylsulfonat, Alkylsulfonsäuren, Arylsulfonsäuren, Phosphatester, aliphatische Phosphatester, aromatische Phosphatester, Polyoxyethylenalkylsulfatester, Dialkylsulfosuccinatester, Alkylbenzolsulfonat, Polyoxyalkylenalkyletherphosphatester, Polyoxyalkylenaryletherphosphatester, Polyoxyalkylenalkylaryletherphosphatester, und unter diesen ist ein anionisches Tensid mit einer Polyoxyethylengruppe oder -Gruppen unter dem Gesichtspunkt der Dispersionsstabilität günstig.

[0019] Überdies ist in Hinsicht auf die Verwendung des anionischen Tensides mit einer Polyoxyethylengruppe oder -Gruppen in der vorliegenden Erfindung das anionische Tensid dadurch gekennzeichnet, dass es eine zusätzliche Polyoxyethylengruppe, bestehend aus weniger als oder gleich 15 Polyoxyethyleneinheiten hat, und das anionische Tensid ist dadurch gekennzeichnet, dass es am Ende einen aus einer Alkylgruppe, Alkylphenylgruppe, Phenylxylylgruppe, Styrylphenylgruppe ausgewählten Etherrest hat, und die das Tensid enthaltende Leukofarbstoff-Dispersionsflüssigkeit ist dadurch gekennzeichnet, dass das Anteilsverhältnis des kleinsten Farbstoffteilchen-Inhaltsstoffes mit einer Teilchengröße von weniger als 0,07 μm weniger als oder gleich einem Prozent ist, und die das Tensid enthaltende Leukofarbstoff-Dispersionsflüssigkeit ist durch eine Siliconemulsion im Bereich von 1 bis 10 Gew.-% des enthaltenen Leukofarbstoffs gekennzeichnet, wodurch ein hervorragendes wärmeempfindliches Aufzeichnungselement, das hohe Empfindlichkeit, hohe Wärmebeständigkeit und hervorragende Helligkeit des Hintergrundgebietes hat, bereitgestellt wird.

[0020] Speziell im Hinblick auf die Helligkeit des Hintergrundgebietes wird in der vorliegenden Erfindung herausgefunden, dass die Helligkeit des Hintergrundgebietes sich gemäß der Molzahl der in dem Tensid mit Polyoxyethylengruppe hinzugefügten Polyoxyethylengruppen verändert, dass eine Tendenz besteht, dass eine kleinere Molzahl eine größere Helligkeit des Hintergrundgebietes verursacht, und diese Tendenz besonders in dem Fall, dass die Molzahl kleiner oder gleich 20 ist, wirksam ist, und dass wenn sie kleiner oder gleich 15 ist, diese Tendenz vorherrschend ist. Und eine Menge von weniger 5 Gew.-% an anionischem Tensid oder nicht-ionischem Tensid bewirkt kein Vermahlen bei der Farbstoff-Teilchengröße, während eine Menge von mehr als 25 Gew.-% die Farbentwicklung des Bildes in dem wärmeempfindlichen Aufzeichnungselement behindert und auf diese Weise die optische Dichte des gefärbten Bildes erniedrigt und dessen Lagerstabilität erniedrigt, demgemäss ist eine zu verwendende Menge im Bereich von 5 bis 25 Gew.-% mit der Unterdrückung einer unerwünschten Nebenwirkung und der Erreichung der Dispersionsstabilität verträglich.

[0021] Andererseits bewirkt im Hinblick auf die mittlere Teilchengröße der Leukofarbstoffteilchen die kleinere mittlere Größe die höhere Empfindlichkeit, wenn sie jedoch kleiner als 0,1 μm ist, wird die Wärmebeständigkeit während der Lagerung vor der Aufzeichnung verringert, sodass Wärmeanfärbung (Verschleierung) des Hintergrundgebietes stattfindet, was eine Unzuträglichkeit bei der praktischen Verwendung verursacht, demgemäss ist es günstig, die mittlere Teilchengröße des Leukofarbstoffs in dem Bereich zwischen 0,1 bis 0,3 μm einzustellen, um die Wärmebeständigkeit mit der höheren Empfindlichkeit in Einklang zu bringen. Und wenn das Anteilsverhältnis der Teilchen mit Teilchengrößen unter 0,07 μm zunimmt, erfolgt Anfärbung (Verschleierung) des Hintergrundgebietes in gleicher Weise wie im Fall der mittleren Teilchengröße, so dass die gleiche Tendenz

vorherrschend wird, wenn das Anteilsverhältnis ein Prozent übersteigt, weshalb ein Verhältnis von weniger als oder gleich einer Menge von einem Prozent besonders günstig ist.

[0022] Das in der vorliegenden Erfindung verwendete Tensid mit der Polyoxyethylengruppe wird beispielhaft veranschaulicht, ist aber nicht darauf beschränkt, durch Verbindungen, die durch die allgemeine Formel (1) und die allgemeine Formel (2) dargestellt werden:

$X\text{-}O\text{-}(CH_2{\cdot}CH_2{\cdot}O)n\text{-}SO_3\text{-}Y$ Allgemeine Formel (1)

$X\text{-}O\text{-}(CH_2{\cdot}CH_2{\cdot}O)n\text{-}SO_3\text{-}H$ Allgemeine Formel (2)

worin X eine gesättigte Alkylgruppe oder eine ungesättigte Alkylgruppe mit von 8 bis 20 Kohlenstoffatomen (zum Beispiel als eine Octylgruppe, Laurylgruppe, Tridecylgruppe, Oleylgruppe, Cetylgruppe, Stearylgruppe) einschließlich Mischungen von zwei oder drei Arten von Gruppen, zum Beispiel eine Mischung von Alkylgruppen mit C_{12} bis C_{15} oder eine Mischung einer Alkylgruppe von C_{12} und einer Alkylgruppe von C_{13}, eine Alkarylgruppe, eine Ararylgruppe, (so wie zum Beispiel eine Octylphenylgruppe, Nonylphenylgruppe, Xylylphenylgruppe, Bis-Xylylphenylgruppe, Tris-Xylylphenylgruppe), eine aromatische Ringgruppe (wie zum Beispiel eine Phenylgruppe, Naphthylgruppe) darstellt, Y Na, NH_4, $N(CH_2\text{-}CH_2\text{-}OH)_3$ darstellt, n eine ganze Zahl kleiner als oder gleich 60, günstigerweise kleiner als oder gleich 20, noch günstiger kleiner als oder gleich 10 ist.

[0023] Im Fall der Kombinationsverwendung von nicht-ionischem Tensid und anionischem Tensid gemäss der vorliegenden Erfindung liegt deren Verhältnis günstigerweise von 0,05 bis 1 Teil des anionischen Tensides zu einem Teil des nicht-ionischen Tensides.

[0024] Das gemäss der vorliegenden Erfindung zusammen mit dem anionischen Tensid und/oder dem nicht-ionischen Tensid verwendete polymere Dispergiermittel beinhaltet Polyvinylalkohol, modifizierten Polyvinylalkohol, Stärke und Derivate daraus, Cellulosederivate wie Hydroxymethylcellulose, Hydroxyethylcellulose, Carboxymethylcellulose und Methylcellulose, und unter diesen ist ein Metallsalz von Polyvinylalkoholacrylsulfonat günstig. Ferner liegt die Menge des zu verwendenden Polymerdispergiermittels günstigerweise im Bereich von 2 bis 10% pro einem Teil des Leukofarbstoffs. Die Verwendung einer Menge von weniger als 2% zeigt keine Verbesserung der Wasserfestigkeit des entwickelten Bildes, während die Verwendung einer Menge von mehr als 10% einen Zustand der Farbstoffteilchen zur Folge hat, bei welchem sekundäre Aggregation leicht stattfindet.

[0025] Die Herstellung der Farbstoff-Dispersionsflüssigkeit des Leukofarbstoffs mit einer mittleren Teilchengröße von 0,10 bis 0,30 μm mittels eines Dispergierverfahrens, das ein Dispergiermedium benutzt, erfordert einen langen Dispergierzeitraum, und es ist schwierig, solche Bedingungen einzustellen, die es erlauben die sekundäre Aggregation der Farbstoffteilchen zu vermeiden, deshalb ist dies noch nicht in einem industriellen Maßstab verwirklicht worden. Der Dispergierwirkungsgrad selbst kann durch Verwendung eines nicht-ionischen Tensides oder eines anorganischen Tensides an Stelle eines wasserlöslichen Polymers als Dispergiermittel verbessert werden, jedoch ist Herstellung einer mittleren Teilchengröße von 0,10 bis 0,30 μm des Leukofarbstoffs in der Farbstoff-Dispersionsflüssigkeit nicht immer ausreichend, wenn nur nicht-ionisches Tensid oder anorganisches Tensid verwendet werden, insbesondere bei der Massenproduktion im praktischen und industriellen Maßstab. Demgemäss beabsichtigt die vorliegende Erfindung, den Dispergierwirkungsgrad noch weiter zu verbessern, indem ein Dispergiermedium mit einem Durchmesser im Bereich von 0,8 mm bis 0,3 mm verwendet wird. Wenn ein Dispergiermedium mit einem Durchmesser von mehr als 0,8 mm verwendet wird, erfordert das Vermahlen des Farbstoffs bis auf einen Durchmesser von 0,30 μm hinunter einen langen Verarbeitungszeitraum. Das liegt daran, dass jedes Farbstoffteilchen, das auf eine Größe von 1 μm Durchmesser vermahlen ist, die Wahrscheinlichkeit erniedrigt, mit einem Dispergiermedium zusammen zu stoßen und auf diese Weise den Dispergierwirkungsgrad deutlich abfallen lässt. Und wenn ein Dispergiermedium mit einem Durchmesser von weniger als 0,3 mm verwendet wird, wird die Abtrennung des verwendeten Mediums von der sich ergebenden Farbstoff-Dispersionsflüssigkeit schwierig, was daher die Produktivität der Dispersionsflüssigkeit erniedrigt, und als ein Ergebnis unzureichender Abtrennung erlangt das verwendete Medium Zutritt zu der wärmeempfindlichen Schicht des wärmeempfindlichen Elementes und beschädigt auf diese Weise den Thermokopf, wenn das wärmeempfindlichen Element der Aufzeichnung unterworfen wird. Demgemäss ist ein Dispergiermedium mit einem Durchmesser im Bereich von 0,8 mm bis 0,3 mm günstig.

[0026] Wie vorstehend erwähnt, sollte unter dem Gesichtspunkt des Dispergierwirkungsgrades der Durchmesser des zu verwendenden Mediums gemäß der Größe des zu mahlenden Farbstoffteilchens festgelegt werden, zum Beispiel ist es in dem Fall des Vermahlens eines Leukofarbstoffs mit einer Teilchengröße größer

als oder gleich 1 µm günstig, den Durchmesser des zu verwendenden Dispergiermediums im Bereich von 0,8 mm bis 1,0 mm auszuwählen, andererseits ist es in dem Fall des Vermahlens eines Leukofarbstoffs mit einer Teilchengröße von weniger als 1 µm günstig, den Durchmesser des zu verwendenden Dispergiermediums im Bereich von 0,8 mm bis 1,0 mm auszuwählen. Deshalb ist es empfehlenswert, Vermahlen in zwei Schritten durchzuführen, bei dem zuallererst ein Grobmahlvorgang unter Verwendung von Dispergiermedien mit einem Durchmesser im Bereich von 0,8 mm bis 1,0 mm durchgeführt wird und dann ein Feinmahlvorgang unter Verwendung von Dispergiermedien mit einem Durchmesser im Bereich von 0,3 mm bis 0,5 mm durchgeführt wird.

[0027] Im Hinblick auf das Material der Medien wird in der vorliegenden Erfindung im Allgemeinen glasartiges Material verwendet, und in Ansehung des Dispergierwirkungsgrades in der vorliegenden Erfindung ist es günstig, Medien zu verwenden, die aus Zirconiumoxid und dergleichen hergestellt sind, welches ein größeres spezifisches Gewicht hat, um die Energie eines Zusammenstoßes zwischen Farbstoffteilchen und Medien zu erhöhen. Beispiele von Glasmedien beinhalten Natriumglas (hergestellt von Aimex Co. Ltd.,), Highbeeds (hergestellt von Ashizawa Company), und Beispiele von Zirconiumoxid beinhalten Zirconiumoxidperlen (hergestellt von Nikkato Corp.) und Zirconiumoxidperlen (hergestellt von Toray Industries Inc.)

[0028] Während des Dispergiervorgangs in der Dispersionsflüssigkeit erzeugter Schaum dringt in eine Lücke zwischen dem Farbstoffteilchen und den Dispergiermedien ein und unterbricht so den Zusammenstoss der Farbstoffteilchen mit den Dispergiermedien, was den Dispergierwirkungsgrad erniedrigt, deshalb ist dessen Entfernung günstig für die Verbesserung des Dispergierwirkungsgrades. Demgemäss können als ein Entschäumungsmittel zum Beispiel eine Siliconemulsion, Mineralöl, Acetylenglycol und höhere Fettsäuren verwendet werden. Speziell eine Siliconemulsion kann eine hohe Entschäumungswirkung erzielen, mit einer Dosierungsmenge von weniger als 1 Prozent davon wird jedoch keine Wirkung erzielt, während mehr als 10% die Verhinderung der Farbentwicklung des verwendeten wärmeempfindlichen Elementes verursachen und so die optische Dichte des entwickelten Bildes verringern und dessen Lagerstabilität verschlechtern, daher ermöglicht die Dosierungsmenge im Bereich von 1 bis 10% die Entfernung des Schaums und verbessert auf diese Weise den Dispergierwirkungsgrad.

[0029] Dispergierapparaturen, die Medien verwenden, beinhalten eine Kugelmühle, ein Reibmühle, eine Sandmühle, eine SC-Mühle, eine Ringmühle, eine Stiftmühle, eine CoBall-Mühle und eine Dynomühle, und unter diesen haben die SC-Mühle, die Ringmühle und die Stiftmühle einen Mechanismus, der in der Lage ist, eine starke Zentrifugalkraft zu erzeugen, daher geben sie eine starke Scherkraft an das zu mahlende Material ab und können die erforderliche Dispergierzeit verkürzen (Verbesserung des Dispergier-Wirkungsgrades).

[0030] Der Grund, warum die Lagerstabilität durch die Verwendung von wiederverwendetem Zellstoff verkürzt wird, mit anderen Worten durch die Verwendung eines Trägersubstrates, das Zellstoff von Altpapier enthält, ist bisher noch nicht geklärt. Jedoch wird angenommen, dass der aus Altpapier hergestellte Zellstoff Tensid enthält, welches die physikalischen und chemischen Bindungen zur Färbung zwischen Leukofarbstoff und saurem Material als Entwickler beeinträchtigt, wodurch die Lagerstabilität des gefärbten Bildes auf dem wärmeempfindlichen Element verschlechtert wird, dagegen wird gemäß der vorliegenden Erfindung die Wahrscheinlichkeit des Kontaktes von Leukofarbstoff mit dem Entwickler erhöht, und die Wahrscheinlichkeit des Vorhandenseins von Tensid an der Kontaktstelle von Leukofarbstoff mit dem Entwickler wird gleichläufig mit der Verringerung der Teilchengröße des Leukofarbstoffs verringert und kompensiert so die Beeinträchtigung der Bindung zur Färbung zwischen Leukofarbstoff und Entwickler, und durch die abnehmende Wahrscheinlichkeit für das Tensid, an der Kontaktstelle vorzuliegen, wird eine hervorragende Lagerstabilität erreicht.

[0031] Eine Flüssigkeit mit dispergiertem Leukofarbstoff gemäß der vorliegenden Erfindung wird bereitgestellt, in welcher der mittlere Teilchendurchmesser des Leukofarbstoffes 0,30 µm oder kleiner ist, ein Dispergiermittel zum Dispergieren des Leukofarbstoffs hauptsächlich ein anionisches Tensid und/oder ein nicht-ionisches Tensid ist, und der Gehalt an Teilchen, die einen Teilchendurchmesser von nicht größer als 0,07 µm haben, in der Flüssigkeit mit dispergiertem Leukofarbstoff 1,0% oder kleiner ist. Das sich ergebende wärmeempfindliche Aufzeichnungsmaterial der vorliegenden Erfindung kann auf diese Weise in der Empfindlichkeit und der Wärmebeständigkeits-Lagerstabilität verbessert werden, die Auswirkung der Anfärbung (Verschleierung) des Hintergrundgebietes wird dagegen verringert.

[0032] Ein in einer wärmeempfindlichen farbgebenden Schicht in der vorliegenden Erfindung verwendeter Leukofarbstoff kann allein oder als eine Mischung von zwei oder mehr Materialien verwendet werden. Der vorzugsweise in dem wärmeempfindlichen Aufzeichnungsmaterial verwendete Leukofarbstoff kann aus unterschiedlichen Leukoverbindungen ausgewählt werden, die auch schon bisher auf diesem Fachgebiet verwendet wurden, einschließlich zum Beispiel Triphenylmethanen, Fluoranen, Phenothiazinen, Auraminen, Spirami-

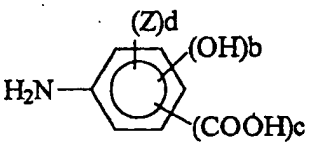
nen und Indolinophthalid-Leukoverbindungen. Charakteristische Beispiele des Leukofarbstoffs sind:
3,3,-Bis(p-dimethylaminophenyl)-phthalid,
3,3,-Bis(p-dimethylaminophenyl)-6-dimethylamino-phthalid (Kristallviolettlacton),
3,3,-Bis(p-dimethylaminophenyl)-6-diethylamino-phthalid,
3,3-Bis(p-dimethylaminophenyl)-6-chlorphthalid,
3,3,-Bis(p-dibutylaminophenyl)-phthalid,
3-Cyclohexylamino-6-chlorfluoran,
3-Dimethylamino-5,7-dimethylfluoran,
3-Diethylamino-7-chlorfluoran,
3-Diethylamino-7-methylfluoran,
3-Diethylamino-7,8-benzofluoran,
3-Diethylamino-6-methyl-7-chlorfluoran,
3-(N-p-Tolyl-N-ethylamino)-6-methyl-7-anilinofluoran,
3-Pyrrolidino-6-methyl-7-anilinofluoran,
2-{N-(3'-Trifluormethylphenyl)amino)-6-diethylaminofluoran,
2-{3,6-Bis(diethylamino)-9-(o-chloranilino)xanthyllactam-benzoat},
3-Diethylamino-6-methyl-7-(m-trichlormethylanilino)fluoran,
3-N-Methyl-N,m-amylamino-6-methyl-7-anilinofluoran,
3-N-Methyl-N-cyclohexylamino-6-methyl-7-anilinofluoran,
3-(N,N-Diethylamino)-5-methyl-7-(N,N-dibenzylamino)fluoran,
Benzoyl-Leucomethylenblau
6'-Chlor-8'-methoxy-benzoindolino-spiropyran,
6-Brom-3'-methoxy-benzoindolino-spiropyran,
3-(2'-Hydroxy-4'-dimethylaminophenyl)-3-(2'-methoxy-5'-chlorphenyl)phthalid,
3-(2'-Hydroxy-4'-dimethylaminophenyl)-3-(2'-methoxy-5'-nitrophenyl)phthalid,
3-(2'-Hydroxy-4'-diethylaminophenyl)-3-(2'-methoxy-5'-methylphenyl)phthalid,
3-(2'-Methoxy-4'-dimethylaminophenyl)-3-(2'-hydroxy-4'-chlor-5'-methylphenyl)phthalid,
3-(N-Ethyl-N-tetrahydrofuryl)amino-6-methyl-7-anilinofluoran,
3-N-Ethyl-N-(2-ethoxypropyl)amino-6-methyl-7-anilinofluoran,
3-N-Methyl-N-isobutyl-6-methyl-7-anilinofluoran,
3-Morpholino-7-(N-propyl-trifluormethylanilino)fluoran,
3-Pyrrolidino-7-trifluormethylanilinofluoran,
3-Diethylamino-5-chlor-7-(N-benzyl-trifluormethylanilino)fluoran,
3-Pyrrolidino-7-(di-p-chlorphenyl)methylanilinofluoran,
3-Diethylamino-5-chlor-7-(α-phenylethylamino)fluoran
3-(N-Ethyl-p-toluidino)-7-(α-phenylethylanilino)fluoran,
3-Diethylamino-7-(o-methoxycarboxyphenylamino)fluoran,
3-Diethylamino-5-methyl-7-(α-phenylethylamino)fluoran,
3-Diethylamino-7-piperidinofluoran,
2-Chlor-3-(N-methyltoluidino)-7-p-n-butylanilino)fluoran,
3-Di-n-butylamino-6-methyl-7-anilinofluoran,
3,6-Bis(dimethylamino)fluorenspiro(9,3')-6'-dimethylaminophthalid,
3-(N-Benzyl-N-cyclohexylamino)-5,6-benzo-7-α-naphthylamino-4'-bromfluoran,
3-Diethylamino-6-methyl-7-mesitydino-4',5'-benzofluoran,
3-N-Methyl-N-isopropyl-6-methyl-7-anilinofluoran,
3-N-Ethyl-N-isoamyl-6-methyl-7-anilinofluoran,
3-Diethylamino-6-methyl-7-(2',4'-dimethylanilino)fluoran,
3-Morpholino-7-(N-propyl-trifluormethylanilino)fluoran
3-Pyrrolidino-7-trifluormethylanilinofluoran,
3-Diethylamino-5-chlor-7-(N-benzyl-trifluormethylanilino)fluoran,
3-Pyrrolidino-7-(di-p-chlorphenyl)methylaminofluoran,
3-Diethylamino-5-chlor-(α-phenylethylamino)fluoran,
3-N-Ethyl-p-toluidino)-7-(α-phenylethylamino)fluoran,
3-Diethylamino-7-(o-methoxycarboxyphenylamino)fluoran,
3-Diethylamino-5-methyl-7-(α-phenylethylamino)fluoran,
3-Diethylamino-7-piperidinofluoran,
2-Chlor-3-(N-methyltoluidino)-7-(p-N-butylanilino)fluoran,
3,6-Bis(dimethylamino)fluorenspiro(9,3')-6-dimethylaminophthalid,
3-(N-Benzyl-N-cyclohexylamino)-5,6-benzo-7-α-naphtylamino-4'-bromfluoran,
3-Diethylamino-6-chlor-7-anilinofluoran,

3-N-Ethyl-N-(2-ethoxypropyl)amino-6-methyl-7-anilinofluoran,
3-N-Ethyl-N-tetrahydrofurfurylamino-6-methyl-7-anilinofluoran,
3-Diethylamino-6-methyl-7-mesitydino-4',5'-benzofluoran,
3-(p-Dimethylaminophenyl)-3-{1,1-bis(p-dimethylaminophenyl)ethylen-2-yl}phthalid,
3-(p-Dimethylaminophenyl)-3-{1,1-bis(p-dimethylaminophenyl)ethylen-2-yl}-6-dimethylaminophthalid,
3-(p-Dimethylaminophenyl)-3-{1-p-methylaminophenyl-1-phenylethylen-2-yl}phthalid,
3-(p-Dimethylaminophenyl)-3-(1-p-dimethylaminophenyl-1-p-chlorphenylethylen-2-yl)-6-dimethylaminophthalid,
3-(4'-Dimethylamino-2'-methoxy)-3-(1"-p-dimethylaminophenyl-1"-p-chorphenyl-1",3"-butadien-4"-yl)bl)benzophthalid,
3-(4'-Dimethylamino-2'-benzyloxy)-3-(1"-p-dimethylaminophenyl- 1-1"-phenyl-1",3"-butadien-4"-yl)benzophthalid,
3-Dimethylamino-6-dimethylamino-fluoren-9-spiro-3'-(6'-dimethylamino)phthalid,
3,3-Bis{2-(p-dimethylaminophenyl)-2-(p-methoxyphenyl)ethenyl}-4,5,6,7-tetrachlorphthalid,
3-Bis{1,1-bis(4-pyrrolidinophenyl)ethylen-2-yl}-5,6-dichlor-4,7-dibromphthalid,
Bis(p-dimethylaminostyryl)-1-naphthalinsulfonylmethan, und
Bis(p-dimethylaminostyryl)-1-p-tolylsulfonylmethan.

[0033] Charakteristische Beispiele des Entwicklers gemäß der vorliegenden Erfindung beinhalten:
4,4-Isopropyliden-bisphenol,
4,4'-Isopropyliden-bis(o-methylphenol),
4,4'-sek-Butyliden-bisphenol,
4,4'-Isopropyliden-bis(2-tert-butylphenol),
4,4'-Methylen-bis(oxyethylene-thio)diphenol,
Zink-p-nitrobenzoat,
1,3,5-Tris(4-tert-butyl-3-hydroxy-2,6-dimethylbenzyl)isocyanursäure,
2,2-(3,4'-Dihydroxydiphenyl)propan,
Bis(4-hydroxy-3-methylphenyl)sulfid,
4-(β-(p-Methoxyphenoxy)ethoxy)salicylsäure,
1,7-Bis(4-hydroxyphenyl-thio)-3,5-dioxaheptane,
1,5-Bis(4-hydroxyphenyl-thio)-5-oxaheptane,
Monocalciumsalz von Monobenzylesterphthalat,
4,4'-Cyclohexyliden-diphenol,
4,4'-Isopropyliden-bis(2-chlorphenol),
2,2'-Methylen-bis(4-methyl-6-tert-butylphenol),
4,4'-Butyliden-bis(6-tert-butyl-2-methylphenol),
1,1,3-Tris(2-methyl-4-hydroxy-5-tert-butyl)butan,
1,1,3-Tris(2-methyl-4-hydroxy-5-cyclohexylphenyl)butan,
4,4'-Thiobis(6-tert-butyl-2-methylphenol),
4,4'-Diphenolsulfon,
4-Isopropoxy-4'-hydroxy-diphenylsulfon,
4-Benzyloxy-4'-hydroxy-diphenylsulfon,
4,4'-Diphenolsulfoxid,
p-Hydroxyisopropylbenzoat,
p-Hydroxybenzylbenzoat,
Benzylprotocatechusäure,
Stearylgallussäure,
Laurylgallussäure,
Octylgallussäure,
1,3-Bis(4-hydroxyphenyl-thio)propan,
N,N'-Diphenyl-thioharnstoff,
N,N'-Di(m-chlorphenyl)thioharnstoff,
Salicylanilid,
Bis-(4-hydroxyphenyl)methylesteracetat,
Bis-(4-hydroxyphenyl)benzylesteracetat,
1,3-Bis(4-hydroxycumyl)benzol,
1,4-Bis(4-hydroxycumyl)benzol,
2,4'-Diphenolsulfon,
2,2'-Diaryl-4,4'-diphenolsulfon,
3,4-Dihydroxyphenyl-4'-methylphenylsulfon,

1-Acetyloxy-2-zinknaphthoat,
2-Acetyloxy-1-zinknaphthoat,
3-Acetyloxy-3-zinknaphthoat,
α,α-Bis(4-hydroxyphenyl)-α-methyltoluol,
Antipyrinkomplex von Zinkthiocyanat,
Tetrabrom-bisphenol A,
Tetrabrom-bisphenol S,
4,4'-Thiobis(2-methylphenol),
4,4-Thiobis(2-chlorphenol),
(Poly)-4-hydroxybenzoatderivat (spezifiziert in WO99/51444),
Harnstoff-Urethanverbindung (spezifiziert in WO00/14058),
Diphenylsulfonderivat, und andere Entwickler mit einer Sulfonylaminogruppe,
Carbonylamidgruppe (spezifiziert in der offengelegten japanischen Patentveröffentlichung Tokkai Hei 8-333329),
Oligomerzusammensetzung, erhalten durch Polykondensation einer mehrwertigen (drei oder mehr funktionelle Gruppen) Isocyanatverbindung, dargestellt durch die allgemeine Formel (3) und einem aromatischen Amin, dargestellt durch die allgemeine Formel (4)

$X(NCO)_a$ allgemeine Formel (3)



allgemeine Formel (4)

(worin X eine mehrwertige (drei- oder mehrfunktionelle) Gruppe ist, a eine ganze Zahl von drei oder mehr ist, b und c jeweils ganze Zahlen in dem Bereich von null bis fünf sind, Z Wasserstoffatom(e), Alkylgruppe(n), Alkenylgruppe(n) oder Arylgruppe(n) darstellt, die Arylgruppen(n) einen kondensierten Ring bilden können, der daran gebunden ist, d eine ganze Zahl im Bereich von null bis vier ist, wobei b + c + d = eine von 0 bis 5 reichende Zahl ist).

[0034] Der Entwickler wird vorzugsweise in einer Menge von 2 bis 10 Teilen pro Teil Leukofarbstoff verwendet. Um die Widerstandsfähigkeit gegen andere Chemikalien zu erhöhen, kann der Entwickler vorzugsweise aus einem Derivat von Poly-4-hydroxybenzoesäure, einer Harnstoffurethan-Verbindung, einem Diphenylsulfonderivat einschließlich 4,4'-Dihydroxydiphenylsulfon, Entwicklern mit einer Sulfonaminogruppe oder einer Carbonylamidgruppe und einer Oligomerzusammensetzung, die wie vorstehend dargestellt durch Polykondensation einer mehrwertigen Isocyanatverbindung erhalten wurde, ausgewählt werden, wobei es bemerkt werden sollte, dass jeder von diesen Entwicklern eine niedrige Empfindlichkeit zeigt, wenn er in Kombination mit Leukofarbstoff von üblicher Teilchengröße verwendet wird, weshalb praktische Verwendung bisher in Frage gestellt wurde, wogegen in der vorliegenden Erfindung jetzt Verbesserung der Empfindlichkeit erreicht wird, wenn sie in Kombination mit dem fein verteilten Leukofarbstoff verwendet werden, so dass Verfügbarkeit für praktische Zwecke erreicht wird.

[0035] Die mittlere Teilchengröße oder der mittlere Teilchendurchmesser in der vorliegenden Erfindung bedeutet das Volumenmittel des Teilchendurchmessers, wobei der mittlere Teilchendurchmesser und dessen Teilchendurchmesserverteilung, welche die Teilchen des Leukofarbstoffs mit 0,07 μm oder kleinerem Durchmesser beinhaltet, mittels Laseranalyse/Streuungsverfahren (unter Verwendung eines Micro-Track HRA9320-X100 Modells, eines Horiba LA920-Modells, hergestellt von HORIBA LTD., oder von einem Lasentech FBRM-Modell) gemessen werden kann. Auch ein Zentrifugen-Ausfällungsverfahren, ein Coulter-Zähler, ein Elektronenmikroskop und/oder andere, gewöhnlich zum Zweck dieser Art von Analyse verwendete Vorrichtungen, können mit gleichem Erfolg verwendet werden.

[0036] Ferner kann zum Erhöhen der Empfindlichkeit ein Sensibilisator, der in Kombination mit dem Farbstoff und dem Entwickler zu verwenden ist, zugesetzt werden.

[0037] Charakteristische Beispiele des Sensibilisators gemäß der vorliegenden Erfindung sind:
Fettsäuren wie Stearinsäure oder Behensäure, Fettsäureamide wie Stearinsäureamid oder Palmitinsäureamid; Fettsäure-Metallsalze wie Zinkstearat, Aluminiumstearat, Calciumstearat, Zinkpalmitat oder Zinkbehenat; p-Benzylbiphenyl; Terphenyl; Triphenyl; Benzyl-p-benzyloxybenzoat; β-Benzyloxynaphthalin; Phenyl-β-naph-

thoat, 1-Hydroxy-2-phenylnaphthoat, 1-Hydroxy-2-methylnaphthoat, Diphenylcarbonat, Glycolcarbonat, Dibenzylterephthalat, 1,4-Dimethoxynaphthalin, 1,4-Diethoxynaphthalin, 1,4-Dibenzyloxynaphthalin, 1,2-Diphenoxyethan, 1,2-Bis(3-methylphenoxy)ethan, 1,2-Bis(4-methylphenoxy)ethan, 1,4-Diphenoxy-2-buten, 1,2-Bis(4-methoxyphenylthio)ethan, Dibenzoylmethan, 4-Diphenylthiobutan, 1,4-Diphenylthio-2-buten, 1,3-Bis(2-vinyloxyethoxy)benzol, 1,4-Bis(2-vinyloxyethoxy)benzol, p-(2-Vinyloxyethoxy)biphenyl, p-Allyloxybiphenyl, p-Propargyloxybiphenyl, Dibenzoyloxymethan, Dibenzoyloxypropan, Dibenzyldisulfid, 1,1-Diphenylethanol, 1,1-Diphenylpropanol, p-Benzyloxybenzylalkohol, 1,3-Phenoxy-2-propanol, N-Octadecylcarbamoyl-p-methoxycarbonylbenzol-octadecylcarbamoylbenzol, 1,2-Bis(4-methoxyphenoxy)propan, 1,5-Bis(4-methoxyphenoxy)-3-oxapentan, Dibenzyloxalat, Bis(4-methylbenzyl)oxalat, Bis(4-chlorbenzyl)oxalat und andere bekannte Sensibilisatoren.

[0038] Dem wärmeempfindliche Aufzeichnungsmaterial der vorliegenden Erfindung kann auch ein Bindemittel oder irgendein anderes geeignetes Additiv zur günstigen Bindung an ein Trägersubstrat zugegeben werden.

[0039] Charakteristische Beispiele des Bindemittels sind: wasserlösliche Polymere einschließlich Polyvinylalkohol, Stärke und Derivate davon; Cellulosederivate wie Hydroxymethylcellulose, Hydroxyethylcellulose, Carboxymethylcellulose, Methylcellulose oder Ethylcellulose, Polyacrylsäure-Natriumsalz, Polyvinylpyrrolidon, Acrylamid/Acrylsäureester-Copolymer, Acrylamid/Acrylsäureester/Methacrylat-Terpolymer, Styrol/Maleinsäureanhydrid-Copolymer, Alkalimetallsalz von Isobutylen/Maleinsäureanhydrid-Copolymer, Polyacrylamid, Alginsäure-Natriumsalz, Gelatine und Kasein; Emulsionen beinhaltend Polyvinylacetat, Polyurethan, Polyacrylsäure, Polyacrylsäureester, Vinylchlorid/Vinylacetat-Copolymer, Polybutylmethacrylat und Ethylen/Vinylacetat-Copolymer; und Latices beinhaltend Styrol/Butadien-Copolymer und Styrol/Butadien/Acrylharz-Terpolymer.

[0040] Ein Füllmittel wie Diatomit, Talkum, Kaolin, geglühtes Kaolin, Calciumcarbonat, Magnesiumcarbonat, Titanoxid, Zinkoxid, Siliciumdioxid oder Aluminiumoxid kann ebenfalls zugesetzt werden. Zusätzlich kann ein Vernetzungsmittel (Härtungsmittel) mit gleichem Erfolg verwendet werden.

[0041] Das in der vorliegenden Erfindung verwendet Trägersubstrat ist ausgewählt aus zum Beispiel holzfreiem Papier, aus Altpapier gewonnenen Zellstoff enthaltendem Papier (enthaltend mehr als 50% wiedergewonnenen Zellstoff), synthetischem Papier, laminiertem Papier und harzartiger Folie. Es kann auch eine Grundierungsschicht zwischen der Trägersubstrat-Basis und der wärmeempfindlichen Aufzeichnungsschicht oder eine Überzugsschicht auf der wärmeempfindlichen Aufzeichnungsschicht bereitgestellt werden. Die Grundierungsschicht und die Überzugsschicht werden aus geeigneten Materialien hergestellt, die Bindemittel, Füllstoff und Vernetzungsmittel wie vorstehend beschrieben beinhalten. Wenn die Grundierungsschicht vorzugsweise hohle Harzteilchen (kleine Ballons) als den Füllstoff enthält, wird die Empfindlichkeit des hergestellten wärmeempfindlichen Elementes durch das Wärmeisoliervermögen des Füllstoffes erhöht.

[0042] Die in der vorliegenden Erfindung verwendeten hohlen Harzteilchen sind kleine Ballons, die geschäumt werden, und jedes Teilchen besteht aus einer Schale aus thermoplastischem Harz und einer Innenhöhlung, die Luft oder andere Gase enthält, wobei es günstig ist, wenn die mittlere Teilchengröße von 2 bis 10 μm reicht. Wenn die mittlere Teilchengröße der hohlen Harzteilchen kleiner als 2 μm ist, gibt es Schwierigkeiten bei der Herstellung, zum Beispiel wird ein angemessener Volumenanteil der Innenhöhlung kaum erreicht und so weiter, andererseits vermindert eine mittlere Teilchengröße von mehr als 10 μm die Oberflächenglätte des nach dem Beschichten und Trocknen der zu beschichtenden Flüssigkeit erhaltenen wärmeempfindlichen Materials, so dass das Kontaktvermögen der Oberfläche mit dem Thermokopf, der für einen Aufzeichnungsvorgang verwendet wird, verringert wird, wodurch der Effekt der Verbesserung der Empfindlichkeit unterdrückt wird. Demgemäss ist als eine Größenverteilung der hohlen Harzteilchen eine solche günstig, bei der nicht nur die mittlere Größe in dem vorstehend beschriebenen Bereich liegt, sondern die auch eine enge Verteilungsbreite der Größe aufweist. Die günstigen hohlen Harzteilchen in der vorliegenden Erfindung sind diejenigen mit einem Hohlverhältnis (Hohlraum) größer als oder gleich 50%, und mehr als oder gleich 70% ist noch günstiger. Das Hohlverhältnis (Hohlraum) in der vorliegenden Erfindung bedeutet das Verhältnis des Innendurchmessers zu dem Außendurchmesser des Teilchens, und wird durch die folgende Gleichung dargestellt:

Hohlverhältnis (Hohlraum) = [(Innendurchmesser eines Teilchens)/(Außendurchmesser des Teilchens)] × 100

[0043] Die in der vorliegenden Erfindung verwendeten hohlen Harzteilchen sind, wie bereits vorstehend beschrieben, diejenigen mit einer Schale aus thermoplastischem Harz, wobei das thermoplastische Harz günstigerweise Polystyrol, Polyvinylchlorid, Polyvinylidenchlorid, Polyacrylsäure, Polyacrylsäureester, Polyacrylnitril, Polybutadien, Isobornylacetat und Acrylnitril/Methacrylnitril-Copolymer beinhaltet. Im Allgemeinen werden die hohlen Harzteilchen als ein Zwischenschicht verwendet, die zwischen die wärmeempfindliche Aufzeichnungs-

schicht und das Trägersubstrat gelegt ist, wodurch ein erhöhtes Wärmeisoliervermögen und eine hervorragende Kontaktfähigkeit mit dem Thermokopf aufgewiesen wird.

[0044] Das Schema der Aufzeichnung auf dem wärmeempfindlichen Aufzeichnungsmaterial der vorliegenden Erfindung kann durch einen Thermostift, einen Thermokopf oder Lasererwärmen verwirklicht werden, ist aber nicht darauf beschränkt.

[0045] Die vorliegende Erfindung wird in mehr Einzelheiten in der Form von Beispielen beschrieben. Alle Teile und Prozentsätze sind in der Beschreibung durchgehend in Gewicht. Der Durchmesser der Teilchen wird mit einem Horiba LA-920-Modell, hergestellt von HORIBA LTD., gemessen.

(1) [Herstellung der Flüssigkeit H (Farbstoff-Dispersionsflüssigkeit)]

[0046] Zusammensetzungen, bestehend aus 30 Teilen 3-Dibutylamino-6-methyl-N-7-anilinofluoran und Lösungen von nicht-ionischen Tensiden (Farbstoff-Anteilsverhältnis ist 30%) wurden unter Verwendung einer Sandmühle vermahlen, um die in Tabelle 1 gezeigten Farbstoff-Dispersionsflüssigkeiten zu erhalten.

Tabelle 1

	Nicht-ionisches Tensid		Additiv		Mittlere Teilchen-größe (µm)	Menge der Teilchen mit 0,07 µm oder weniger Größe	Mahlzeit zum Erreichen der mittleren Teilchengröße (Hs)
	Art	Teile	Art	Teile			
H-1	Polyoxyethylen-2-ethylhexylether	3,0	-	-	0,28	0,78%	18
H-2	Polyoxyethylen-Rizinusölether	5,0	-	-	0,15	0,95%	16
H-3	Polyoxyethylenoleat	4,0	Polyvinylalkohol	1,5	0,26	0,28%	17
H-4	Polyoxyethylensorbitanlaurat	4,5	Na-Salz des Kondensationsproduktes von Formalin/Naphthalinsulfonat	0,5	0,14	0,30%	16
H-5	Polyoxyethylenstyrylpenylether	5,0	-	-	0,17	0,50%	14
H-6	Polyoxyethylenxylylphenylether	5,0	-	-	0,16	0,60%	13
H-7	-	-	Polyvinylalkohol	3,0	0,85	0,30%	18
H-8	-	-	Polyvinylalkohol	5,5	0,22	1,30%	30

[0047] Aus den in Tabelle 1 gezeigten Ergebnissen wurde durch die vorliegende Erfindung offensichtlich, dass eine Leukofarbstoff-Dispersionsflüssigkeit, die ein spezifisches nicht-ionisches Tensid verwendet, in einem solchen Zustand, dass sie eine mittlere Teilchengröße von 0,10 bis 0,30 µm und ein Anteilsverhältnis von 1,0 Prozent oder weniger einer Teilchengröße von weniger als 0,07 µm hat, hergestellt werden kann.

(2) [Herstellung der Flüssigkeit C (Entwickler-Dispersionsflüssigkeit)]

(2)-1

[0048] Eine Zusammensetzung, die hauptsächlich aus 20 Teilen 4-Isopropoxy-4'-hydroxydiphenylsulfon, 20 Teilen einer 10%igen wässrigen Lösung von Polyvinylalkohol und 60 Teilen Wasser bestand, wurde mit einer Sandmühle vermahlen, um sie zu einer Flüssigkeit mit einem mittleren Teilchendurchmesser von 0,81 µm zu dispergieren.

(2)-2

[0049] Das gleiche Verfahren wie das von (2)-1, außer dass 4-Hydroxybenzoatpolyester (K-5 von Asahi Denka Kogyo K. K.) an Stelle von 4-Isopropoxy-4'-hydroxydiphenylsulfon verwendet wurde, wurde durchgeführt, um eine Dispersionsflüssigkeit mit einem mittleren Teilchendurchmesser von 0,95 µm herzustellen.

(2)-3

[0050] Das gleiche Verfahren wie das von (2)-1, außer dass eine Urethanharnstoffverbindung (UD von Asahi Denka Kogyo K. K.) an Stelle von 4-Isopropoxy-4'-hydroxydiphenylsulfon verwendet wurde, wurde durchgeführt, um eine Dispersionsflüssigkeit mit einem mittleren Teilchendurchmesser von 0,78 μm herzustellen.

(2)-4

[0051] Das gleiche Verfahren wie das von (2)-1, außer dass ein Derivat der Diphenylsulfonsäure (D-90 von Nippon Soda Co. Ltd.) an Stelle von 4-Isopropoxy-4'-hydroxydiphenylsulfon verwendet wurde, wurde durchgeführt, um eine Dispersionsflüssigkeit mit einem mittleren Teilchendurchmesser von 0,72 μm herzustellen.

(2)-5

[0052] Das gleiche Verfahren wie das von (2)-1, außer dass eine Verbindung mit einer Sulfonylaminocarbonylamidgruppe (Pergafast 201 von Ciba Specialty Chemicals Ltd.) an Stelle von 4-Isopropoxy-4'-hydroxydiphenylsulfon verwendet wurde, wurde durchgeführt, um eine Dispersionsflüssigkeit mit einem mittleren Teilchendurchmesser von 0,88 μm herzustellen.

(2)-6

[0053] Das gleiche Verfahren wie das von (2)-1, außer dass 4,4'-Dihydroxydiphenylsulfon (Bisphenol S) verwendet wurde, wurde durchgeführt, um eine Dispersionsflüssigkeit mit einem mittleren Teilchendurchmesser von 0,88 μm herzustellen.

(2)-7

[0054] Das gleiche Verfahren wie das von (2)-1, außer dass ein Oligomer, hergestellt aus 1,3,5-Tris-(6-isocyanathexyl)-1,3,5-triazin-2,4,6-(1H, 3H, 5H)-trion und 4-Aminosalicylsäure, an Stelle von 4-Isopropoxy-4'-hydroxydiphenylsulfon verwendet wurde, wurde durchgeführt, um eine Dispersionsflüssigkeit mit einem mittleren Teilchendurchmesser von 0,88 μm herzustellen.

(3) [Herstellung einer Beschichtungsflüssigkeit für eine wärmeempfindliche, farbgebende Schicht]

[0055] 20 Teile der Farbstoff-Dispersionsflüssigkeiten (Flüssigkeit H), 60 Teile der Entwickler-Dispersionsflüssigkeit (Flüssigkeit C), 10 Teile kolloidales Siliciumdioxid (20% Feststoff), 20 Teile Styrol-Butadien-Latex (50% Feststoff), 15 Teile einer Dispersionsflüssigkeit, in der Stearinsäureamid dispergiert ist (20% Feststoff) und 1 Teil einer Lösung von Dioctylsulfobernsteinsäure (5% Feststoff) wurden gemischt, um eine Beschichtungsflüssigkeit zum Herstellen der wärmeempfindlichen, farbgebende Schicht herzustellen.

(4) [Herstellung von Flüssigkeiten zum Erzeugen einer Grundierungsschicht]

(4)-1

[0056] Ein Gemisch von 20 Teilen geglühtem Kaolin, 20 Teilen Styrol/Butadien-Copolymerlatex (47,5% Feststoff) und 60 Teilen Wasser wurde dispergiert, um eine Flüssigkeit zum Herstellen einer Grundierungsschicht herzustellen.

(4)-2

[0057] Ein Gemisch von 25 Teilen hohlen Harzteilchen (Hohlgrad 90%, 3,5 μm mittlerer Teilchendurchmesser, 40% Feststoff), 15 Teilen Styrol/Butadien-Copolymerlatex (47,5% Feststoff) und 60 Teilen Wasser wurde dispergiert, um eine Flüssigkeit zum Herstellen einer Grundierungsschicht herzustellen.

(5) [Herstellen einer Flüssigkeit für eine Deckschicht]

[0058] Eine Mischung aus 20 Teilen Aluminiumhydroxid, 20 Teilen einer 10%igen wässrigen Lösung von Polyvinylalkohol und 60 Teilen Wasser wurden unter Verwendung einer Kugelmühle 24 Stunden lang dispergiert, um eine Flüssigkeit für eine Deckschicht herzustellen.

Herstellung von Folien für ein wärmeempfindliches Aufzeichnungselement

[0059] Eine Bahn von 60 g/m^2 Dicke aus holzfreiem Papier wurde mit einer in Tabelle 2 gezeigten Flüssigkeit zum Erzeugen einer Grundierungsschicht beschichtet und getrocknet, um eine Dicke von 3,0 g/m^2 im Trockenzustand herzustellen. Als nächstes wurden Beschichtungsflüssigkeiten, die durch Verwendung der in Tabelle 2 gezeigten Farbstoff-Dispersionsflüssigkeiten und Entwickler-Dispersionsflüssigkeiten hergestellt worden waren, darauf beschichtet, um wärmeempfindliche Schichten von 0,45 g/m^2 Dicke im Trockenzustand herzustellen, dann wurden die wärmeempfindlichen Schichten mit einer Harz-artigen Lösung beschichtet, um eine Harzschicht mit 1,5 g/m^2 Dicke im Trockenzustand bereitzustellen, dann wurden die hergestellten wärmeempfindlichen Elemente superkalandriert.

Bewertungsprüfungen

Erhöhtes Empfindlichkeitsverhältnis

[0060] Unter Verwendung einer Thermodruck-Versuchsmaschine mit einem Dünnfilm-Thermokopf, hergestellt von Matsushita Electric Component Ltd., wurden die kalandrierten wärmeempfindlichen Elemente unter den Bedingungen von dem Thermokopf mit 0,45 W/Bildpunkt angelegter elektrischer Energie, 20 m sec Aufzeichnungszeit für eine Linie und einer Abtastauflösung von 8 × 385 Punkten/mm, Drucken mit einer Pulsbreite von 0,0 bis 0,7 mmsec bei Intervallen von 1 msec, aufgezeichnet (teilweise gefärbt), um Bilder zu drucken, und die auf den wärmeempfindliches Elementen gefärbten Bilder wurden mittels optischer Dichten unter Verwendung eines Macbeth-Densitometers RD-914 ausgemessen, aus den gemessenen Ergebnissen wurde eine Rechnung durchgeführt, um die zum Erhalten einer optischen Dichte 1,0 des gefärbten Bildes benötigte Pulsbreite zu berechnen.

[0061] Die Empfindlichkeit wird im Vergleich zum Vergleichsbeispiel 1 als der Bezugsgröße durch eine Berechnungsformel von: Verbessertes Empfindlichkeitsverhältnis = (Pulsbreite von Vergleichsbeispiel 1/Pulsbreite der Einzelprobe) gemessen. Je höher das Ergebnis, desto höher ist die Empfindlichkeit (die thermische Reaktion).

Bilddichte

[0062] Unter Verwendung der gleichen Thermodruckversuchsmaschine wurden die kalandrierten wärmeempfindlichen Elemente bei einer Pulsbreite von 0,5 mm sec aufgezeichnet (gefärbt). Die optische Dichte der sich ergebenden Bilder und Hintergrundgebiete darauf wurde unter Verwendung des Macbeth-Densitometers RD-914 ausgemessen.

Wärmebeständigkeit

[0063] Die unter den vorstehenden Bedingungen hergestellten aufgezeichneten Proben wurden 15 Stunden lang bei 80°C gelassen, und die optischen Dichten der Bilder und der Hintergrundgebiete darauf wurden untersucht.

Widerstandsfähigkeit gegen Weichmacher

[0064] Die unter den vorstehenden Bedingungen hergestellten aufgezeichneten Proben wurden mit Dibutylterephthalat beschichtet, 72 Stunden lang bei 40°C gelassen, und die optischen Dichten der Bilder darauf wurden ausgemessen. Das Ergebnis wird durch (optische Dichte nach dem Test/ursprüngliche Dichte) × 100, also in (%), ausgedrückt.

Tabelle 2

	Grund-ierung	Farbstoff-Dispersions flüssigkeit	Entwickler-Dispersions flüssigkeit	Empfind-lichkeit (mal)	Dichte vor Test		Nach dem Wärme beständigkeits-Test		Wärme-beständigkeit gegen Weichmacher (%)
					Bild-dichte	Hinter-grund-dichte	Bild-dichte	Hinter-grund-dichte	
Bsp. 1	(4)-1	(H)-1	(2)-1	1,15	1,41	0,05	1,42	0,16	64
Bsp. 2	(4)-1	(H)-2	(2)-1	1,18	1,42	0,05	1,43	0,17	66
Bsp. 3	(4)-1	(H)-3	(2)-1	1,16	1,40	0,06	1,42	0,13	66
Bsp. 4	(4)-1	(H)-4	(2)-1	1,21	1,44	0,05	1,45	0,14	65
Bsp. 5	(4)-2	(H)-1	(2)-1	1,42	1,42	0,05	1,44	0,15	64
Bsp. 6	(4)-1	(H)-1	(2)-2	1,05	1,35	0,05	1,37	0,16	92
Bsp. 7	(4)-1	(H)-1	(2)-3	1,03	1,37	0,06	1,38	0,17	91
Bsp. 8	(4)-1	(H)-1	(2)-4	1,10	1,38	0,05	1,40	0,15	97
Bsp. 9	(4)-1	(H)-1	(2)-5	1,10	1,38	0,05	1,40	0,15	89
Vergl.-Bsp. 1	(4)-1	(H)-7	(2)-1	1,00	1,32	0,09	1,34	0,18	63
Vergl.-Bsp. 2	(4)-1	(H)-8	(2)-1	1,17	1,33	0,16	1,36	0,38	65
Vergl.-Bsp. 3	(4)-1	(H)-7	(2)-2	0,63	1,23	0,06	1,27	0,14	91
Vergl.-Bsp. 4	(4)-1	(H)-7	(2)-3	0,65	1,22	0,06	1,25	0,16	89
Vergl.-Bsp. 5	(4)-1	(H)-7	(2)-4	0,70	1,28	0,05	1,31	0,13	96
Vergl.-Bsp. 6	(4)-1	(H)-7	(2)-5	0,69	1,27	0,06	1,30	0,15	86

[0065] Aus den vorstehenden Ergebnissen versteht man, dass das wärmeempfindliche Aufzeichnungsmaterial der vorliegenden Erfindung eine hohe optische Dichte des gefärbten (entwickelten) Bildes, eine hohe Empfindlichkeit, wenig Anfärbung (Verschleierung) im Hintergrundgebiet, eine hervorragende Widerstandsfähigkeit gegen Lagerung bei Wärme und eine hervorragende Widerstandsfähigkeit gegen den Einfluss von Weichmacher zeigt.

[0066] Weiterhin wurden Flüssigkeit A und Flüssigkeit B hergestellt.

(6) [Herstellung von Flüssigkeit A und Flüssigkeit B (Farbstoff-Dispersionsflüssigkeiten)]

[0067] Zusammensetzungen (30% Leukofarbstoffgehalt), bestehend aus 30 Teilen 3-Dibutylamino-6-methyl-N-7-anilinofluoran, Tensiden wie in Tabelle 3 gezeigt, Siliconemulsion in Mengen wie in Tabelle 3 gezeigt und polymerem Dispergiermittel, wurden unter den in Tabelle 3 gezeigten Dispergierbedingungen vermahlen, um eine Leukofarbstoff-Dispersion herzustellen, wobei eine Sandmühle (DYNOMILL Typ KDL Pilot von Backkerfuen), eine SC-Mühle (Modell SC-100 von MITSUI MINING COMPANY LIMITED), eine Ringmühle (SRG-100 von ARAKI Iron and Steel) und eine Stiftmühle (SHG-4 von INOUE Manufacturing) verwendet wurden.

Tabelle 3

Tabelle 3 (fortgesetzt)

	Tensid				Silicon-emulsion	Polymeres Dispergiermittel		Dispergierbedingungen			Mittlere Teilchen-größe (μm)	Mahlzeit zum Erreichen der mittleren Größe (Hs)	Anteil an Teilchen kleiner als 0,07 μm Größe	Verschleie-rungszustand der Flüssigkeit
	X	N	Y	Zugesetzte Menge (Teile)	Zugesetzte Menge (Teile)	Name	Zugesetzte Menge (Teile)	Verwendete Medien	Medien-größe (mm)	Dispergier-apparatur				
A-1	Laurylgruppe	3	Na	5	0,3	-	-	Glas	0,8	Sandmühle	0,20	18	0,0	O
A-2	Laurylgruppe	3	Na	5	0,3	-	-	Glas	0,4	Sandmühle	0,20	12	0,0	O
A-3	Styrylphenyl-gruppe	6	Na	5	0,3	-	-	Zirconiumoxid	0,4	Sandmühle	0,15	9	0,2	O
A-4	Styrylphenyl-gruppe	6	Na	5	1	-	-	Zirconiumoxid	0,4	Sandmühle	0,14	8	0,2	OO
A-5	Styrylphenyl-gruppe	6	Na	5	1	-	-	Zirconiumoxid, Glas	1,0 0,4	Sandmühle	0,12	7	0,0	OO
A-6	Laurylgruppe	3	Na	10	0,3	-	-	Glas	0,4	Sandmühle	0,20	12	0,0	O
A-7	Laurylgruppe	3	Na	6	0,9	-	-	Glas	0,8	Sandmühle	0,16	17	0,1	OO
A-8	C_{12}, C_{13}-Alkylgruppen	2	Na	6	0,9	-	-	Glas	0,8	Sandmühle	0,15	18	0,0	OO
A-9	C_{12}, C_{13}-Alkylgruppen	3	NH_4	6	0,9	-	-	Glas	0,8	Sandmühle	0,17	17	0,0	OO
A-10	Laurylgruppe	2	*	6	0,9	-	-	Glas	0,8	Sandmühle	0,15	18	0,2	OO
A-11	Laurylgruppe	2	NH_4	6	0,9	-	-	Glas	0,8	Sandmühle	0,15	17	0,0	OO
A-12	C_{12}, C_{13}-Alkylgruppen	6	NH_4	6	0,9	-	-	Glas	0,8	Sandmühle	0,17	16	0,0	OO
A-13	C_{12}, C_{13}-Alkylgruppen	8	NH_4	7,5	0,9	-	-	Glas	0,8	Sandmühle	0,15	18	0,0	OO
A-14	C_{12}, C_{13}-Alkylgruppen	3	NH_4	6	0,9	-	-	Glas	0,8	Sandmühle	0,16	18	0,0	OO
A-15	Nonylphenyl-gruppe	4	NH_4	6	0,9	-	-	Glas	0,8	Sandmühle	0,16	18	0,0	OO
A-16	Nonylphenyl-gruppe	6	NH_4	6	0,9	-	-	Glas	0,8	Sandmühle	0,16	17	0,0	OO
A-17	Styrylphenyl-gruppe	6	NH_4	6	0,9	-	-	Glas	0,8	Sandmühle	0,14	18	0,3	OO
A-18	Styrylphenyl-gruppe	10	NH_4	6	0,9	-	-	Glas	0,8	Sandmühle	0,15	17	0,2	OO
A-19	Styrylphenyl-gruppe	15	NH_4	6	0,9	-	-	Glas	0,8	Sandmühle	0,15	17	0,2	OO

Tabelle 3 (fortgesetzt)

	Tensid				Silicon-emulsion	Polymeres Dispergiermittel		Dispergierbedingungen			Mittlere Teilchen-größe (µm)	Mahlzeit zum Erreichen der mittleren Größe (Hs)	Anteil an Teilchen kleiner als 0,07 µm Größe	Verschleie-rungszustand der Flüssigkeit
	X	N	Y	Zugesetzte Menge (Teile)	Zugesetzte Menge (Teile)	Name	Zugesetzte Menge (Teile)	Verwendete Medien	Medien-größe (mm)	Dispergier-apparatur				
A-20	Laurylgruppe	15	Na	6	0,9	-	-	Glas	0,8	Sandmühle	0,16	17	0,1	OO
A-21	C_{12}, C_{13}-Alkylgruppen	15	NH_4	6	0,9	-	-	Glas	0,8	Sandmühle	0,17		0,0	OO
A-22	Nonylphenyl-gruppe	15	NH_4	6	0,9	-	-	Glas	0,8	Sandmühle	0,16	18	0,0	OO
A-23	Phenylxylyl-gruppe	15	NH_4	6	0,9	-	-	Glas	0,8	Sandmühle	0,16	18	0,0	OO
A-24	Styrylphenyl-gruppe	6	NH_4	4,8	0,90,9	GOUSELAN L3266 von The Nippon Synthetic Chemical Industry Co. Ltd.,	1,2	Glas	0,8	Sandmühle	0,17	17	0,2	OO
A-25	Styrylphenyl-gruppe	10	NH_4	6	0,9	GOUSELAN L3266 von The Nippon Synthetic Chemical Industry Co. Ltd.,	1,2	Glas	0,8	Sandmühle	0,18	16	0,3	OO
A-26	Styrylphenyl-gruppe	6	NH_4	4,8	0,9	POBAL 203 von KURARAY Co. Ltd.,	1,2	Glas	0,8	Sandmühle	0,18	15	0,2	OO
A-27	Styrylphenyl-gruppe	10	NH_4	6	0,9	POBAL 203 von KURARAY Co. Ltd.,	1,2	Glas	0,8	Sandmühle	0,17	17	0,5	OO
A-28	Phenylxylyl-gruppe	6	NH_4	6	0,9	-	-	Glas	0,8	Sandmühle	0,14	18	0,3	OO
A-29	Phenylxylyl-gruppe	10	NH_4	6	0,9	-	-	Glas	0,8	Sandmühle	0,15	17	0,2	OO
A-30	Styrylphenyl-gruppe	6	NH_4	6	0,9	-	-	Zirconiumoxid	0,4	SC-Mühle	0,14	2	0,2	OO
A-31	Laurylgruppe	3	NH_4	6	0,9	-	-	Zirconiumoxid	0,4	SC-Mühle	0,20	2	0,0	O
A-32	C_{12}, C_{13}-Alkylgruppen	8	NH_4	7,5	0,9	-	-	Zirconiumoxid	0,4	SC-Mühle	0,15	2,5	0,0	OO
A-33	Styrylphenyl-gruppe	6	NH_4	4,8	0,9	GOUSELAN L3266 von The Nippon Synthetic Chemical Industry Co. Ltd.,	1,2	Zirconiumoxid	0,4	SC-Mühle	0,17	2	0,2	OO
A-34	Styrylphenyl-gruppe	6	NH_4	6	0,9	-	-	Zirconiumoxid	0,4	Ringmühle	0,14	2	0,2	OO
A-35	Laurylgruppe	3	NH_4	6	0,9	-	-	Zirconiumoxid	0,4	Ringmühle	0,20	2	0,0	O

Tabelle 3 (fortgesetzt)

	Tensid				Silicon-emulsion	Polymeres Dispergiermittel		Dispergierbedingungen			Mittlere Teilchen-größe (µm)	Mahlzeit zum Erreichen der mittleren Größe (Hs)	Anteil an Teilchen kleiner als 0,07 µm Größe	Verschleie-rungszustand der Flüssigkeit
	X	N	Y	Zugesetzte Menge (Teile)	Zugesetzte Menge (Teile)	Name	Zugesetzte Menge (Teile)	Verwendete Medien	Medien-größe (mm)	Dispergier-apparatur				
A-36	C_{12}, C_{13}-Alkylgruppen	8	NH_4	7,5	0,9	-	-	Zirconiumoxid	0,4	Ringmühle	0,15	2,5	0,0	OO
A-37	Styrylphenyl-gruppe	6	NH_4	4,8	0,9	GOUSELAN L3266 von The Nippon Synthetic Chemical Industry Co. Ltd.,	1,2	Zirconiumoxid	0,4	Ringmühle	0,17	2	0,2	OO
A-38	Styrylphenyl-gruppe	6	NH_4	6	0,9	-	-	Zirconiumoxid	0,4	Stiftmühle	0,14	2	0,2	OO
A-39	Laurylgruppe	3	NH_4	6	0,9	-	-	Zirconiumoxid	0,4	Stiftmühle	0,20	2	0,0	O
A-40	C_{12}, C_{13}-Alkylgruppen	8	NH_4	7,5	0,9	-	-	Zirconiumoxid	0,4	Stiftmühle	0,15	2,5	0,0	OO
A-41	Styrylphenyl-gruppe	6	NH_4	4,8	0,9	GOUSELAN L3266 von The Nippon Synthetic Chemical Industry Co. Ltd.,	1,2	Zirconiumoxid	0,4	Stiftmühle	0,17	2	0,2	OO
B-1	-		-	-	-	PVA-318 von KURARAY Co. Ltd.,	5	Glas	0,8	Sandmühle	0,85	18	0,00	-
B-2	-		-	-	-	PVA-318 von KURARAY Co. Ltd.,	5	Glas	0,8	Sandmühle	0,40	30	0,10	X
B-3	-		Na	-	-	PVA-318 von KURARAY Co. Ltd.,	5	Zirconiumoxid	0,8	Sandmühle	0,30 Aggreg-gation	30	0,10	X
B-4	Laurylgruppe	3	Na	1	0,9	-	-	Glas	0,8	Sandmühle	0,40 Aggreg-gation	12	0,10	O
B-5	Nonylphenyl-gruppe	60	Na	6	0,9	-	-	Glas	0,8	Sandmühle	0,17	17	0,1	O
B-6	Nonylphenyl-gruppe	80	Na	6	0,9	-	-	Glas	0,8	Sandmühle	0,17	17	0,0	O
B-7	C_{12}, C_{13}-Alkylgruppen	60	Na	6	0,9	-	-	Glas	0,8	Sandmühle	0,16	18	0,0	OO
B-8	Styrylphenyl-Gruppe	30	NH_4	6	0,9	-	-	Glas	0,8	Sandmühle	0,16	18	0,1	OO
B-9	Styrylphenyl-Gruppe	6	NH_4	1,2	0,9	-	-	Glas	0,8	Sandmühle	0,35 Aggreg-gation	15	0,0	OO
B-10	Styrylphenyl-Gruppe	6	NH_4	9	0,9	-	-	Glas	0,8	Sandmühle	0,17	16	0,4	OO

Tabelle 3 (fortgesetzt)

	Tensid				Silicon-emulsion	Polymeres Dispergiermittel		Dispergierbedingungen			Mittlere Teilchen-größe (µm)	Mahlzeit zum Erreichen der mittleren Größe (Hs)	Anteil an Teilchen kleiner als 0,07 µm Größe	Verschleie-rungszustand der Flüssigkeit
	X	N	Y	Zugesetzte Menge (Teile)	Zugesetzte Menge (Teile)	Name	Zugesetzte Menge (Teile)	Verwendete Medien	Medien-größe (mm)	Dispergier-apparatur				
B-11	Styrylphenyl-Gruppe	6	NH_4	6	0	-	-	Glas	0,8	Sandmühle	0,35 Aggreg-gation	25	0,2	OO
B-12	Styrylphenyl-Gruppe	6	NH_4	6	3,6	-	-	Glas	0,8	Sandmühle	0,18	18	0,2	OO
B-13	Styrylphenyl-Gruppe	6	NH_4	6	0,9	-	-	Glas	0,8	Sandmühle	0,09	25	8,5	X
B-14	Laurylgruppe	3	NH_4	6	0,9	-	-	Glas	0,8	Sandmühle	0,09	28	10,2	X
B-15	C_{12}, C_{13}-Alkylgruppen	8	NH_4	7,5	0,9	-	-	Glas	0,8	Sandmühle	0,08	29	9,5	X
B-16	Styrylphenyl-Gruppe	6	NH_4	4,8	0,9	GOUSELAN L3266 von The Nippon Synthetic Chemical Industry Co. Ltd.,	1,2	Glas	0,8	Sandmühle	0,09	27	7,6	X
B-17	Styrylphenyl-Gruppe	6	NH_4	6	0,9	-	-	Rostfreier Stahl	2,0	Sandmühle	0,18	30	0,6	X

* = Triethanolamin

[0068] Die Bewertungsergebnisse mit Bezug auf den verschleierten (angefärbten) Zustand der Flüssigkeiten im Vergleich zur Flüssigkeit B-1, die als ein Standard (eine Referenz) diente, sind in Tabelle 3 wiedergegeben, wobei die Markierung X größere Verschleierung als Flüssigkeit B-1, die Markierung Δ kleinere Verschleierung als Flüssigkeit B-1 bedeutet, die Markierung O leichte Verschleierung bedeutet und die Markierung OO keine Spur von Verschleierung bedeutet.

[0069] Aus den vorstehenden Ergebnissen versteht man, dass durch Einhalten der Bereiche der mittleren Teilchengrößen von 0,10 bis 0,30 μm und einer begrenzten Menge von Teilchen mit sehr kleinen Größen von weniger als 0,07 μm die Flüssigkeit für wärmeempfindliche Aufzeichnungsmaterialien der vorliegenden Erfindung eine Farbstoff-Dispersionsflüssigkeit ergibt, die bei hoher Produktivität eine Verbesserung der Verschleierungsfestigkeit aufweist.

[0070] Außerdem wurde eine Bahn von 60 g/m^2 Dicke aus holzfreiem Papier mit einer in Tabelle 4 gezeigten Flüssigkeit zum Erzeugen einer Grundierungsschicht beschichtet und getrocknet, um eine Dicke von 3,0 g/m^2 im Trockenzustand herzustellen. Als nächstes wurden Beschichtungsflüssigkeiten, die durch Verwendung der in Tabelle 2 gezeigten Farbstoff-Dispersionsflüssigkeiten und Entwickler-Dispersionsflüssigkeiten hergestellt worden waren, darauf beschichtet, um wärmeempfindliche Schichten von 0,45 g/m^2 Dicke im Trockenzustand herzustellen, dann wurden die wärmeempfindlichen Schichten mit einer Harz-artigen Lösung beschichtet, um eine Harzschicht mit 1,5 g/m^2 Dicke im Trockenzustand bereitzustellen, dann wurden die hergestellten wärmeempfindlichen Elemente superkalandriert.

Tabelle 4

	Trägersubstrat	Grundierungs-schicht	Farbstoff-dispersions-flüssigkeit	Entwickler-dispersions-flüssigkeit
Bsp. 1	Holzfreies Papier LBKP80% NBKP20%	(4)-1	A-2	(2)-1
Bsp. 2		(4)-1	A-5	(2)-1
Bsp. 3		(4)-2	A-5	(2)-1
Bsp. 4		(4)-2	A-5	(2)-2
Bsp. 5		(4)-2	A-5	(2)-3
Bsp. 6		(4)-2	A-5	(2)-4
Bsp. 7		(4)-2	A-5	(2)-5
Bsp. 8		(4)-2	A-5	(2)-6
Bsp. 9		(4)-2	A-6	(2)-1
Bsp. 10		(4)-2	A-6	(2)-7
Bsp. 11	Zellstoff aus Altpapier, 50% NBKP50%	(4)-2	A-5	(2)-4
Vergl.-Bsp. 1	Holzfreies Papier LBKP80% NBKP20%	(4)-1	B-1	(2)-1
Vergl.-Bsp. 2		(4)-1	B-2	(2)-1
Vergl.-Bsp. 3		(4)-2	B-1	(2)-1
Vergl.-Bsp. 4		(4)-2	B-1	(2)-2
Vergl.-Bsp. 5		(4)-2	B-1	(2)-3
Vergl.-Bsp. 6		(4)-2	B-1	(2)-4
Vergl.-Bsp. 7		(4)-2	B-1	(2)-5
Vergl.-Bsp. 8		(4)-2	B-1	(2)-6
Vergl.-Bsp. 9	Zellstoff aus Altpapier, 50% NBKP50%	(4)-2	B-1	(2)-4

[0071] Die derart hergestellten wärmeempfindlichen Aufzeichnungselemente wurden wie nachstehend gezeigt bewertet. (Bewertungsprüfungen).

Empfindlichkeitsverhältnis

[0072] Unter Verwendung einer Thermodruck-Versuchsmaschine mit einem Dünnfilm-Thermokopf, hergestellt von Matsushita Electric Component Ltd., wurden die kalandrierten wärmeempfindlichen Elemente unter den Bedingungen von dem Thermokopf mit 0,45 W/Bildpunkt angelegter elektrischer Energie, 20 m sec Aufzeichnungszeit für eine Linie und einer Abtastauflösung von 8 × 385 Punkten/mm, Drucken mit einer Pulsbreite von 0,0 bis 0,7 mmsec bei Intervallen von 1 msec, gefärbt (aufgezeichnet), um Bilder zu drucken, und die optischer Dichten der auf den wärmeempfindliches Elementen gefärbten Bilder wurden unter Verwendung eines Macbeth-Densitometers RD-914 ausgemessen, die gemessenen Ergebnissen wurden berechnet, um die zum Erhalten einer optischen Dichte 1,0 des gefärbten Bildes benötigte Pulsbreite zu berechnen.

[0073] Die Empfindlichkeit wird im Vergleich zum Vergleichsbeispiel 1 als der Bezugsgröße durch eine Berechnungsformel von: Verbessertes Empfindlichkeitsverhältnis = (Pulsbreite von Vergleichsbeispiel 1/Pulsbrei-

te der Einzelprobe) gemessen. Je höher das Ergebnis, desto höher ist die Empfindlichkeit (die thermische Reaktion). Die Ergebnisse werden in Tabelle 5 gezeigt.

Bilddichte

[0074] Unter Verwendung der gleichen Thermodruckversuchsmaschine wurden die kalandrierten wärmeempfindlichen Elemente bei einer Pulsbreite von 0,5 mm sec aufgezeichnet (gefärbt). Die optische Dichte der sich ergebenden Bilder und Hintergrundgebiete darauf wurden unter Verwendung des Macbeth-Densitometers RD-914 ausgemessen.

Wärmebeständigkeit

[0075] Die unter den vorstehenden Bedingungen hergestellten, aufgezeichneten Proben wurden 15 Stunden lang bei 80°C gelassen, und die optischen Dichten der Bilder und der Hintergrundgebiete darauf wurden untersucht.

Widerstandsfähigkeit gegen Feuchtigkeit und Wärme

[0076] Die unter den vorstehenden Bedingungen hergestellten, aufgezeichneten Proben wurden 15 Stunden lang bei 40°C, 90% relativer Feuchtigkeit gelassen, und die optischen Dichten der Bilder und der Hintergrundgebiete darauf wurden untersucht.

Tabelle 5

	Empfindlichkeit (mal)	Dichte vor Test		Nach dem Wärme beständigkeits-Test		Nach dem Wärme- und Feuchtigkeitsbeständigkeits-Test	
		Bild	Hintergrundgebiet	Bild	Hintergrundgebiet	Bild	Hintergrundgebiet
Bsp. 1	1,20	1,38	0,07	1,39	0,16	1,37	0,11
Bsp. 2	1,25	1,38	0,07	1,38	0,17	1,37	0,11
Bsp. 3	1,50	1,39	0,07	1,38	0,17	1,38	0,11
Bsp. 4	1,05	1,35	0,07	1,36	0,13	1,34	0,10
Bsp. 5	1,03	1,33	0,08	1,35	0,14	1,32	0,10
Bsp. 6	1,10	1,33	0,07	1,35	0,09	1,32	0,07
Bsp. 7	1,15	1,38	0,07	1,37	0,09	1,36	0,07
Bsp. 8	1,10	1,35	0,08	1,35	0,13	1,34	0,10
Bsp. 9	1,42	1,33	0,09	1,29	0,17	1,32	0,11
Bsp. 10	1,10	1,32	0,09	1,29	0,14	1,32	0,11
Bsp. 11	1,10	1,33	0,07	1,35	0,09	1,31	0,07
Vergl.-Bsp. 1	1,00	1,32	0,07	1,32	0,16	1,30	0,11
Vergl.-Bsp. 2	1,10	1,33	0,13	1,33	0,25	1,30	0,12
Vergl.-Bsp. 3	1,15	1,33	0,07	1,33	0,16	1,30	0,11
Vergl.-Bsp. 4	0,63	1,23	0,09	1,23	0,13	1,20	0,10
Vergl.-Bsp. 5	0,60	1,18	0,09	1,18	0,14	1,16	0,11
Vergl.-Bsp. 6	0,63	1,20	0,07	1,20	0,10	1,18	0,09
Vergl.-Bsp. 7	0,70	1,28	0,07	1,28	0,10	1,27	0,09
Vergl.-Bsp. 8	0,60	1,25	0,09	1,25	0,14	1,24	0,10
Vergl.-Bsp. 9	0,60	1,18	0,07	1,18	0,10	1,13	0,09

[0077] Aus den vorstehenden Ergebnissen versteht man, dass die vorliegende Erfindung ein wärmeempfindliches Aufzeichnungsmaterial herstellt, welches eine hohe Empfindlichkeit und eine verbesserte optische Dichte des Hintergrundgebietes und eine hervorragende Lagerstabilität aufweist.

Herstellung von Folien für ein wärmeempfindliches Aufzeichnungselement

[0078] Außerdem wurde eine Bahn von 60 g/m^2 Dicke aus holzfreiem Papier mit einer in Tabelle 6 gezeigten Flüssigkeit zum Erzeugen einer Grundierungsschicht beschichtet und getrocknet, um eine Dicke von 3,0 g/m^2 im Trockenzustand herzustellen. Als nächstes wurden Beschichtungsflüssigkeiten, die durch Verwendung der in Tabelle 4 gezeigten Farbstoff-Dispersionsflüssigkeiten und Entwickler-Dispersionsflüssigkeiten hergestellt worden waren, darauf beschichtet, um wärmeempfindliche Schichten von 0,45 g/m^2 Dicke im Trockenzustand herzustellen, dann wurden die wärmeempfindlichen Schichten mit einer Harz-artigen Lösung beschichtet, um eine Harzschicht mit 1,5 g/m^2 Dicke im Trockenzustand bereitzustellen, dann wurden die hergestellten wärmeempfindlichen Elemente superkalandriert, um durch Beispiele und Vergleichsbeispiele gezeigte wärmeempfindliche Elemente zu erhalten. Und mit den wärmeempfindlichen Elementen wurden die folgenden Auswer-

tungen durchgeführt.

Bewertungsprüfungen

Farbgebungs-Empfindlichkeit

[0079] Unter Verwendung einer Thermodruck-Versuchsmaschine mit einem Dünnfilm-Thermokopf, hergestellt von Matsushita Electric Component Ltd., wurden die kalandrierten wärmeempfindlichen Elemente unter den Bedingungen von dem Thermokopf mit 0,45 W/Bildpunkt angelegter elektrischer Energie, 20 m sec Aufzeichnungszeit für eine Linie und einer Abtastauflösung von 8 × 385 Punkten/mm, Drucken mit einer Pulsbreite von 0,0 bis 0,7 mmsec bei Intervallen von 1 msec, gefärbt (aufgezeichnet), um Bilder zu drucken, und die optischen Dichten der auf den wärmeempfindlichen Elementen gefärbten Bilder wurden unter Verwendung eines Macbeth-Densitometers RD-914 ausgemessen, die gemessenen Ergebnisse wurden berechnet, um die zum Erhalten einer optischen Dichte 1,0 des gefärbten Bildes benötigte Pulsbreite zu berechnen.

[0080] Die Empfindlichkeit wird im Vergleich zum Vergleichsbeispiel 1 als der Bezugsgröße durch eine Berechnungsformel von: Verbessertes Empfindlichkeitsverhältnis = (Pulsbreite von Vergleichsbeispiel 1/Pulsbreite der Einzelprobe) gemessen. Je höher das Ergebnis, desto höher ist die Empfindlichkeit (die thermische Reaktion).

Wärmebeständigkeit

[0081] Die Proben, auf denen noch nicht aufgezeichnet wurde und die daher nur ein Hintergrundgebiet haben, wurden 15 Stunden lang bei 80°C stehen gelassen und die optischen Dichten der Hintergrundgebiete wurden untersucht.

Hunter-Helligkeit des Hintergrundgebietes

[0082] Die Proben, auf denen noch nicht aufgezeichnet wurde und die daher nur ein Hintergrundgebiet haben, wurden bezüglich der optischen Dichten an Hintergrundgebieten gemessen, wobei der Zustand von 10 Bogen davon mittels Verwendung eines digitalen Hunter-Helligkeitsmessgerätes gesammelt wurde. Die Ergebnisse werden in Tabelle 6 gezeigt.

Tabelle 6

	Grundierungsschicht	Farbstoff-Dispersionsflüssigkeit	Vergleichsempfindlichkeit	Wärmebeständigkeitsprüfung des Hintergrundgebietes		Hunter-Helligkeit des Hintergrundgebietes
				Davor	Danach	
Bsp. 12	(4)-1	A-7	1,07	0,08	0,16	79,6
Bsp. 13	(4)-1	A-8	1,09	0,08	0,15	79,6
Bsp. 14	(4)-1	A-9	1,07	0,08	0,17	79,4
Bsp. 15	(4)-1	A-10	1,06	0,08	0,16	79,7
Bsp. 16	(4)-1	A-11	1,07	0,08	0,17	80,1
Bsp. 17	(4)-1	A-12	1,08	0,08	0,16	80,1
Bsp. 18	(4)-1	A-13	1,12	0,09	0,14	79,7
Bsp. 19	(4)-1	A-14	1,09	0,08	0,15	80,0
Bsp. 20	(4)-1	A-15	1,09	0,10	0,16	78,4
Bsp. 21	(4)-1	A-16	1,08	0,09	0,12	79,7
Bsp. 22	(4)-1	A-17	1,14	0,12	0,17	78,2
Bsp. 23	(4)-1	A-18	1,13	0,11	0,15	78,3
Bsp. 24	(4)-1	A-24	1,07	0,08	0,17	79,6
Bsp. 25	(4)-1	A-25	1,09	0,08	0,16	79,6
Bsp. 26	(4)-1	A-26	1,07	0,08	0,16	79,4
Bsp. 27	(4)-1	A-27	1,06	0,08	0,16	79,7
Bsp. 28	(4)-1	A-30	1,06	0,08	0,17	79,2
Bsp. 29	(4)-1	A-34	1,07	0,09	0,18	79,3
Bsp. 30	(4)-1	A-38	1,06	0,09	0,18	79,1
Bsp. 31	(4)-1	B-5	1,08	0,10	0,20	76,2
Bsp. 32	(4)-1	B-6	1,07	0,10	0,21	76,7
Bsp. 33	(4)-1	B-7	1,11	0,10	0,20	76,9
Bsp. 34	(4)-1	B-8	1,06	0,10	0,22	76,0
Vergl.-Bsp. 10	(4)-1	B-1	1,00	0,08	0,15	79,6
Vergl.-Bsp. 11	(4)-1	B-2	1,06	0,16	0,38	70,5
Vergl.-Bsp. 12	(4)-1	B-9	1,01	0,10	0,18	78,6
Vergl.-Bsp. 13	(4)-1	B-10	1,01	0,10	0,19	78,9
Vergl.-Bsp. 14	(4)-1	B-11	1,01	0,11	0,15	79,2
Vergl.-Bsp. 15	(4)-1	B-13	1,12	0,21	0,35	70,0
Vergl.-Bsp. 16	(4)-1	B-14	1,13	0,22	0,34	71,1
Vergl.-Bsp. 17	(4)-1	B-15	1,11	0,25	0,36	69,2
Vergl.-Bsp. 18	(4)-1	B-16	1,13	0,22	0,33	69,5
Vergl.-Bsp. 19	(4)-1	B-17	1,09	0,20	0,22	72,3
Vergl.-Bsp. 20	(4)-2	A-1	1,00	0,08	0,15	79,5

[0083] Aus den in Tabelle 6 gezeigten, vorstehenden Ergebnissen geht hervor, dass ein hervorragendes wärmeempfindliches Element bereitgestellt wird, welches eine hohe Empfindlichkeit, eine hohe Helligkeit des Hintergrundgebietes und eine verbesserte Wärmebeständigkeit des Hintergrundgebietes hat, und diese hervorragenden Ergebnisse der vorliegenden Erfindung werden durch die Verwendung eines Tensides mit Polyoxyethylengruppe(n) verursacht, insbesondere durch die Verwendung eines Tensides mit Polyoxyethylengruppe(n), das durch Kondensieren von Polyoxyethyleneinheiten in einer Anzahl von weniger als oder gleich 15 zu dem Tensid, welches Gruppe(n) ausgewählt aus Alkylgrupppe(n), Alkylphenylgruppe(n), Phenylxylylgruppe(n) und Styrylphenylgruppe(n), an Etherrestgruppe(n) der Endseite der Polyoxyethylengruppe(n) aufweist, hergestellt wird, durch Verringern des Gehaltes an feineren Teilchen mit einer Teilchengröße von weniger als 0,07

µm des in dem wärmeempfindliche Element verwendeten Leukofarbstoffs und durch die Verwendung eines polymeren Dispergiermittels in Kombination mit dem Tensid mit Polyoxyethylengruppe(n), und die kombinierte Verwendung des Tensides und des polymeren Dispergiermittels bewirkt eine Dispergierung des Leukofarbstoffs, der eine mittlere Teilchengröße im Bereich von 0,10 bis 0,30 µm aufweist, und dadurch werden die vorstehend beschriebenen hervorragenden Eigenschaften bei dem wärmeempfindlichen Element der vorliegenden Erfindung erhalten.

Patentansprüche

1. Leukofarbstoff-Dispersionsflüssigkeit für ein wärmeempfindliches Aufzeichnungsmaterial, **dadurch gekennzeichnet**, dass der Leukofarbstoff mit einem anionischen Tensid und/oder einem nicht-ionischen Tensid dispergiert ist, wobei der mittlere Teilchendurchmesser des Leukofarbstoffes im Bereich von 0,10 µm bis 0,30 µm liegt und der Gehalt an Farbstoffteilchen mit einem Durchmesser kleiner als oder gleich 0,07 µm nicht größer als 1,0% ist.

2. Leukofarbstoff-Dispersionsflüssigkeit nach Anspruch 1, wobei das anionische Tensid und/oder das nicht-ionische Tensid eine Polyoxyethylengruppe aufweisen.

3. Leukofarbstoff-Dispersionsflüssigkeit nach Anspruch 2, wobei das anionische Tensid und/oder das nicht-ionische Tensid eine Polyoxyethylengruppe aufweisen, die nicht mehr als 15 Oxyethyleneinheiten umfasst.

4. Leukofarbstoff-Dispersionsflüssigkeit nach irgendeinem der Ansprüche 1 bis 3, wobei das anionische Tensid und/oder das nicht-ionische Tensid eine Polyoxyethylengruppe aufweisen, worin die Etherreste, die sich am Ende der Polyoxyethylengruppen befinden, eine Alkylgruppe, eine Alkylphenylgruppe, eine Phenylxylylgruppe oder eine Styrylphenylgruppe beinhalten.

5. Leukofarbstoff-Dispersionsflüssigkeit nach irgendeinem der Ansprüche 1 bis 4, wobei das anionische Tensid und/oder das nicht-ionische Tensid mit einer Polyoxyethylengruppe in einer Menge von 5 bis 25 Gew.-% enthalten sind.

6. Leukofarbstoff-Dispersionsflüssigkeit nach irgendeinem der Ansprüche 1 bis 5, wobei der Leukofarbstoff mit einem anionischen Tensid und einem nicht-ionischen Tensid dispergiert ist und 1 bis 10 Gew.-%, bezogen auf den Leukofarbstoff, an Siliconemulsion in der Dispersionsflüssigkeit enthalten sind.

7. Leukofarbstoff-Dispersionsflüssigkeit nach irgendeinem der Ansprüche 1 bis 6, wobei der Leukofarbstoff mit einem anionischen Tensid, einem nicht-ionischen Tensid und einem Polymerdispergiermittel dispergiert ist.

8. Leukofarbstoff-Dispersionsflüssigkeit nach irgendeinem der Ansprüche 1 bis 7, wobei der Leukofarbstoff mit einem anionischen Tensid, einem nicht-ionischen Tensid und einem Polyvinylalkohol-Acrylsulfonsäuremetallsalz und/oder teilweise verseiftem Polyvinylalkohol dispergiert ist.

9. Verfahren zur Herstellung einer Leukofarbstoff-Dispersionsflüssigkeit für ein wärmeempfindliches Aufzeichnungsmaterial, umfassend einen der folgenden Schritte:
Dispergieren eines Leukofarbstoffs mit einem anionischen Tensid und/oder einem nicht-ionischen Tensid durch eine Sandmühle unter Verwendung eines Glasmediums mit einem Durchmesser von 0,8 bis 0,3 mm,
Dispergieren eines Leukofarbstoffs mit einem anionischen Tensid und/oder einem nicht-ionischen Tensid durch eine Sandmühle unter Verwendung eines Zirconiumoxidmediums mit einem Durchmesser von 0,8 bis 0,3 mm,
Dispergieren eines Leukofarbstoffs mit einem anionischen Tensid und/oder einem nicht-ionischen Tensid durch eine Grobmahleinrichtung unter Verwendung eines Dispergiermediums mit einem Durchmesser von 0,8 bis 1,0 mm und dann Dispergieren des Leukofarbstoffs mit einer Feinmahleinrichtung unter Verwendung eines Dispergiermediums mit einem Durchmesser von 0,3 bis 0,8 mm,
Dispergieren eines Leukofarbstoffs mit einem anionischen Tensid und/oder einem nicht-ionischen Tensid durch eine SC-Mühle unter Verwendung eines Zirconiumoxidmediums mit einem Durchmesser von 0,8 bis 0,3 mm,
Dispergieren eines Leukofarbstoffs mit einem anionischen Tensid und/oder einem nicht-ionischen Tensid durch eine Ringmühle unter Verwendung eines Zirconiumoxidmediums mit einem Durchmesser von 0,8 bis 0,3 mm,
Dispergieren eines Leukofarbstoffs mit einem anionischen Tensid und/oder einem nicht-ionischen Tensid durch eine Stiftmühle (Spike-Mühle) unter Verwendung eines Zirconiumoxidmediums mit einem Durchmesser von 0,8 bis 0,3 mm,
um eine Leukofarbstoff-Dispersionsflüssigkeit zu erhalten, worin der mittlere Teilchendurchmesser im Bereich

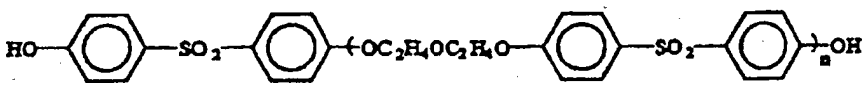
von 0,10 µm bis 0,30 µm liegt und der Gehalt an Farbstoffteilchen mit einem Durchmesser kleiner als 0,07 µm nicht größer als 1,0% ist.

10. Wärmeempfindliches Aufzeichnungselement umfassend ein Trägersubstrat und eine wärmeempfindliche Aufzeichnungsschicht, welche ein wärmeempfindliches Aufzeichnungsmaterial beinhaltet, das aus einer Leukofarbstoff-Dispersionsflüssigkeit nach irgendeinem der Ansprüche 1 bis 8 und einem darin enthaltenen Entwickler gemacht ist.

11. Wärmeempfindliches Aufzeichnungselement nach Anspruch 10, welches eine Zwischenschicht zwischen dem Trägersubstrat und der wärmeempfindlichen Aufzeichnungsschicht umfasst.

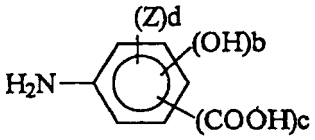
12. Wärmeempfindliches Aufzeichnungselement nach Anspruch 11, wobei die Zwischenschicht Hohlteilchen aus thermoplastischem Harz enthält.

13. Wärmeempfindliches Aufzeichnungselement nach irgendeinem der Ansprüche 10 bis 12, wobei der Entwickler eines oder mehrere der Folgenden beinhaltet:
ein Derivat von Poly-4-hydroxybenzoesäure,
eine Harnstoffurethan-Verbindung,
ein Diphenylsulfonderivat, dargestellt durch die allgemeine Formel



worin n eine ganze Zahl von 1 bis 12 ist,
einen Entwickler enthaltend eine Sulfonylaminocarbonylamidogruppe,
4,4'-Dihydroxydiphenylsulfon, auch als Bisphenol S bekannt,
4-Isopropoxy-4'-hydroxydiphenylsulfon,
eine Oligomerzusammensetzung, erhalten durch Polykondensation von einer mehrwertigen Isocyanatverbindung mit 3 oder mehr funktionellen Gruppen, dargestellt durch die allgemeine Formel (3), und einem aromatischen Amin, dargestellt durch die allgemeine Formel (4)

$X(NCO)_a$ allgemeine Formel (3)



allgemeine Formel (4)

worin X eine mehrwertige Gruppe mit einer Wertigkeit von 3 oder mehr ist, a eine ganze Zahl von 3 oder größer ist, b und c ganze Zahlen von 0 bis 5 sind, Z ein Wasserstoffatom, eine Alkylgruppe, Alkenylgruppe oder Arylgruppe ist, wobei die Arylgruppe einen kondensierten Ring bilden kann, der daran gebunden ist, d eine ganze Zahl von 0 bis 4 ist, wobei b + c + d = eine Zahl im Bereich von 0 bis 5.

14. Wärmeempfindliches Aufzeichnungselement nach irgendeinem der Ansprüche 10 bis 13, wobei das Trägersubstrat aus Altpapier gewonnenen Zellstoff enthält.

Es folgt kein Blatt Zeichnungen