

 EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

 Anmeldenummer: **87101795.0**

 Int. Cl.³: **B 41 M 5/12**

 Anmeldetag: **10.02.87**

 Priorität: **21.02.86 DE 3605552**

 Veröffentlichungstag der Anmeldung:
02.09.87 Patentblatt 87/36

 Benannte Vertragsstaaten:
CH DE FR GB LI

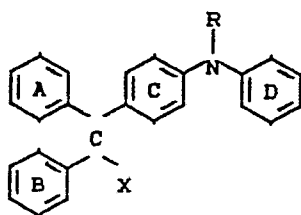
 Anmelder: **BAYER AG**
Konzernverwaltung RP Patentabteilung
D-5090 Leverkusen 1 Bayerwerk(DE)

 Erfinder: **Eckstein, Udo, Dr.**
Wolfskaul 8
D-5000 Köln 80(DE)

 Erfinder: **Psaar, Hubertus, Dr.**
Paul-Klee-Strasse 21
D-5090 Leverkusen(DE)

 **Hochkonzentrierte, stabile Lösungen von Farbbildnern.**

 Hochkonzentrierte, stabile Lösungen von Farbbildnern
 der allgemeinen Formel



I

worin

X Hydroxy, Alkoxy, Alkenyloxy, Aralkoxy, Cycloalkoxy, Aryloxy, Acyloxy, Alkylamino, Dialkylamino, Acylamino, Aralkylamino oder Arylamino und

R Alkyl, Alkenyl oder Aralkyl bedeuten, den Ringen A, B, C und D weitere isocyclische oder heterocyclische Ringe anelliert werden können, und die cyclischen und acyclischen Reste sowie die Ringe A, B, C und D weitere in der Farbstoffchemie übliche, nichtionische Substituenten tragen können, oder deren Mischungen in wasserunlöslichen organischen Lösungsmitteln aus der Gruppe der gegebenenfalls chlorierten Kohlenwasserstoffe, der pflanzlichen Öle oder Phthalsäureester werden zur Herstellung von druckempfindlichen Aufzeichnungsmaterialien verwendet.

BAYER AKTIENGESELLSCHAFT
Konzernverwaltung RP
Patentabteilung

5090 Leverkusen, Bayerwerk
Mi/Kü-c

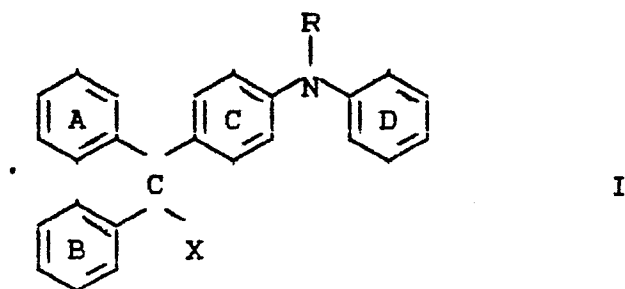
10

Hochkonzentrierte, stabile Lösungen von Farbbildnern

15

Gegenstand der Erfindung sind hochkonzentrierte, stabile
Lösungen von Farbbildnern der allgemeinen Formel

20



25

worin

30

X Hydroxy, Alkoxy, Alkenyloxy, Aralkoxy, Cycloalkoxy,
Aryloxy, Acyloxy, Alkylamino, Dialkylamino, Acyl-
amino, Aralkylamino oder Arylamino und

R Alkyl, Alkenyl oder Aralkyl bedeuten,

35

den Ringen A, B, C und D weitere isocyclische oder hetero-
cyclische Ringe anelliert werden können, und die

5 cyclischen und acyclischen Reste sowie die Ringe A, B, C
und D weitere in der Farbstoffchemie übliche, nicht-
ionische Substituenten tragen können, oder deren
Mischungen in wasserunlöslichen organischen Lösungsmitteln
aus der Gruppe der gegebenenfalls chlorierten Kohlen-
wasserstoffe, der pflanzlichen Öle oder Phthalsäureester,
10 ihre Herstellung, ihre Verwendung zur Herstellung von
druckempfindlichen Aufzeichnungsmaterialien und Mikrokap-
seln mit Kapselwänden, die nach Grenzflächenreaktionsver-
fahren hergestellt werden.

15 In der Farbstoffchemie übliche nichtionische Substituenten
sind z.B. Halogen, Hydroxy, Alkoxy, Alkenyloxy, Aryloxy,
Aralkoxy, Cycloalkyloxy, Heteroxy, Aryl, Heteryl, Alkyl-
mercapto, Arylmercapto, Aralkylmercapto, Alkylsulfonyl,
Cyan, Carbamoyl, Alkoxycarbonyl, Amino, das durch 1 oder
20 2 Alkyl-, Cycloalkyl-, Aryl- oder Aralkylgruppen substi-
tuiert sein kann, bevorzugt zu einem 5- oder 6-gliedrigen
Ring, oder dessen Substituenten ringgeschlossen sein
können, Acylamino, Alkenyloxy, Alkylcarbonyloxy und Aryl-
carbonyloxy und als Substituenten der Ringe außerdem
25 Alkyl, Aryl, Aralkyl, Nitro, Alkenyl oder Arylvinyl.

Alkyl steht für C₁-C₃₀-Alkyl insbesondere für C₁-C₁₂-
Alkyl.

30 Die Alkylreste und die Alkylreste in Alkoxy-, Alkylthio-,
Alkylamino-, Alkanoylamino-, Alkylsulfonyl- und Alkoxy-
carbonylgruppen können verzweigt und beispielsweise durch
Fluor, Chlor, C₁- bis C₄-Alkoxy, Cyano oder C₁-C₄-Alkoxy-
carbonyl substituiert sein.

35

5 Aralkyl ist insbesondere Phenyl- C_1 - bis - C_4 -alkyl, das im Phenylkern durch Halogen, C_1 - bis C_4 -Alkyl und/oder C_1 - bis C_4 -Alkoxy substituiert sein kann.

10 Cycloalkyl ist insbesondere gegebenenfalls durch Methyl substituiertes Cyclopentyl oder Cyclohexyl.

Alkenyl ist insbesondere C_2 - C_5 -Alkenyl, das durch Hydroxy C_1 - bis C_4 -Alkoxy, Cyan, C_1 - bis C_4 -Alkoxycarbonyl, Chlor oder Brom monosubstituiert sein kann. Bevorzugt sind Vinyl und Allyl.

15 Halogen ist insbesondere Fluor, Chlor und Brom, vorzugsweise Chlor.

20 Aryl ist insbesondere gegebenenfalls durch ein bis drei C_1 - bis C_4 -Alkyl, Chlor, Brom, Cyan, C_1 - bis C_4 -Alkoxycarbonyl oder C_1 - bis C_4 -Alkoxy substituiertes Phenyl oder Naphthyl.

25 Alkoxy ist insbesondere gegebenenfalls durch Chlor oder C_1 - C_4 -Alkoxy substituiertes C_1 - C_{12} -Alkoxy.

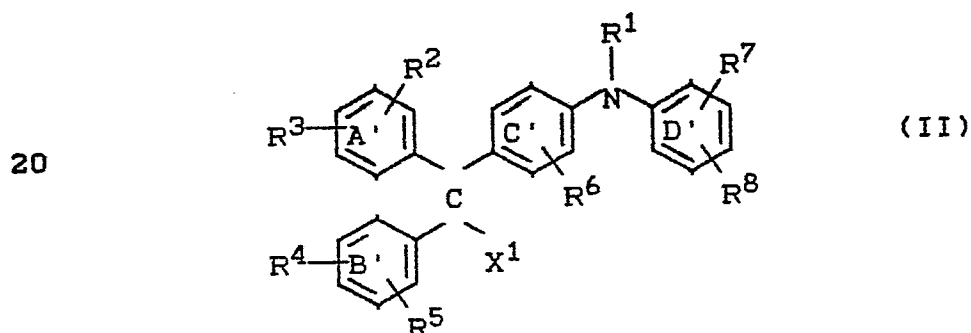
30 Acyl ist insbesondere C_1 - bis C_4 -Alkylcarbonyl und C_1 - bis C_4 -Alkoxycarbonyl, gegebenenfalls durch C_1 - C_4 -Alkyl, Phenyl oder Benzyl, mono- oder di-substituiertes Aminocarbonyl oder Aminosulfonyl.

35 Alkoxycarbonyl ist insbesondere gegebenenfalls durch Hydroxy, Halogen oder Cyan substituiertes C_1 - bis C_4 -Alkoxycarbonyl.

Heteryl ist insbesondere Pyridyl, Pyrimidyl, Pyrazinyl,
 5 Triazinyl, Indolyl, Imidazolyl, Oxazolyl, Thiazolyl,
 Triazolyl, Thiadiazolyl oder Tetrazolyl, die benzanelliert
 sein können, sowie ihre teilhydrierten oder ganz hydrier-
 ten Derivate.

10 Die Ringe können durch nichtionische Substituenten, ins-
 besondere durch C₁-C₄-Alkyl, C₁-C₄-Alkoxy, Cyan, Nitro
 oder Halogen substituiert sein.

15 Von den Farbbildnern der Formel I haben die Verbindungen
 der Formel



25

besondere Bedeutung, worin

30 X¹ Hydroxy, gegebenenfalls durch Chlor oder C₁-C₄-Alkoxy
 substituiertes C₁-C₁₂-Alkoxy, C₂-C₁₂-Alkenyloxy, ge-
 gegebenenfalls durch C₁-C₄-Alkyl, C₁-C₄-Alkoxy oder
 Halogen substituiertes Benzyloxy oder Phenylethyl-
 oxy,

35 R¹ C₁-C₁₂-Alkyl oder Benzyl,

5 R^2 , R^4 , R^6 und R^7 unabhängig voneinander Wasserstoff,
Chlor, C_1 - C_{12} -Alkyl, C_1 - C_{12} -Alkoxy, Phenoxy,
Benzyloxy oder einen Rest der Formel



15 R^3 , R^5 und R^8 unabhängig voneinander Wasserstoff, Chlor,
 C_1 - C_{12} -Alkyl, C_2 - C_{12} -Alkenyl, C_1 - C_{12} -Alkoxy, C_2 - C_{12} -
Alkenyloxy gegebenenfalls durch Chlor, C_1 - C_{12} -Alkyl
oder C_1 - C_{12} -Alkoxy substituiertes Phenyl, Benzyl,
Phenoxy oder Benzyloxy, gegebenenfalls durch C_1 - C_{12} -
Alkyl substituiertes Cyclohexyloxy oder Cyclopentyl-
oxy, C_1 - C_{12} -Alkylmercapto oder einen Rest der Formel

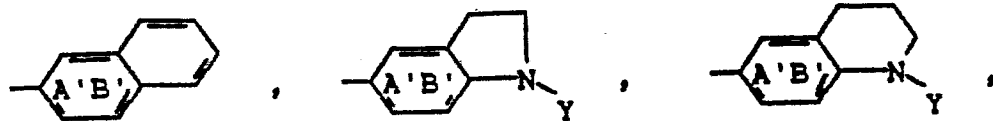


25 Y^1 und Y^2 unabhängig voneinander gegebenenfalls durch
Chlor, Cyano, C_1 - C_4 -Alkoxycarbonyl oder C_1 - C_4 -Alkoxy
substituiertes C_1 - C_{12} -Alkyl, Cyclohexyl, Phenyl oder
Benzyl, die durch Chlor, C_1 - C_{12} -Alkyl oder C_1 - C_{12} -
Alkoxy substituiert sein können, oder

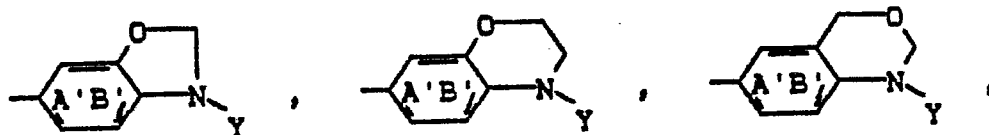
30 R^2 und R^3 Glieder, die zusammen mit Ring A' und/oder

R^4 und R^5 Glieder, die zusammen mit Ring B' zur Vervoll-
ständigung eines Ringssystems einer der folgenden
35 Formeln

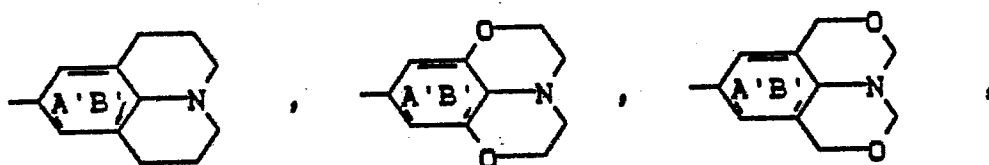
5



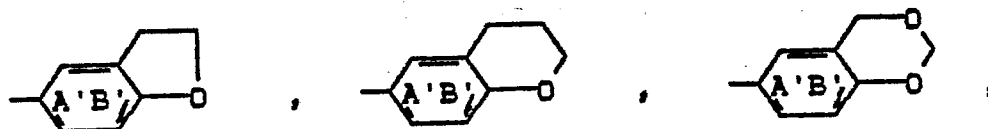
10



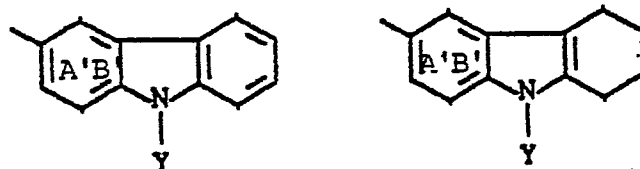
15



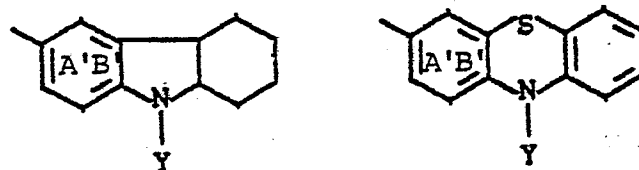
20



25



30



35

erforderlich sind, bedeuten, worin

5

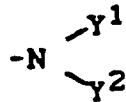
Y für C₁-C₁₂-Alkyl, das durch Chlor, Cyano, C₁-C₄-
Alkoxycarbonyl oder C₁-C₄-Alkoxy substituiert sein
kann, Cyclohexyl, Phenyl oder Benzyl, die durch
Chlor, C₁-C₁₂-Alkyl oder C₁-C₁₂-Alkoxy substituiert
sein können steht, und

10

der gesättigte Ringteil bis zu 4 Reste aus der Gruppe
Chlor, C₁- bis C₄-Alkyl, C₁- bis C₄-Alkoxy oder
Phenyl tragen kann,

15

oder



20

einen gegebenenfalls durch Chlor, C₁- bis C₄-Alkyl
oder Phenyl substituierten Pyrrolo-, Pyrrolidino-,
Piperidino-, Pipecolino-, Morpholino-, Pyrazolo- oder
Pyrazolinorest bedeutet.

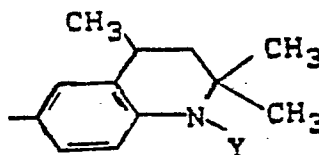
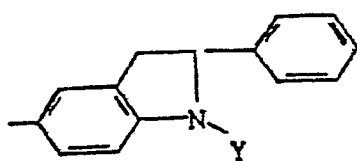
25

Beispiele für im gesättigten Ring substituierte Reste
sind:

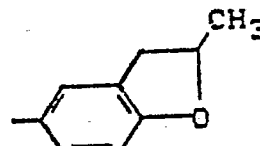
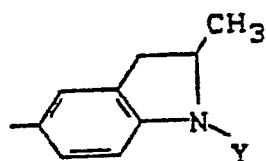
30

35

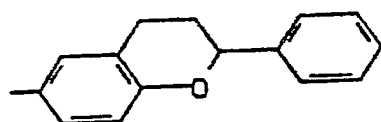
5



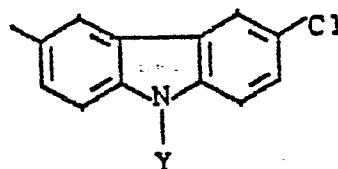
10



15



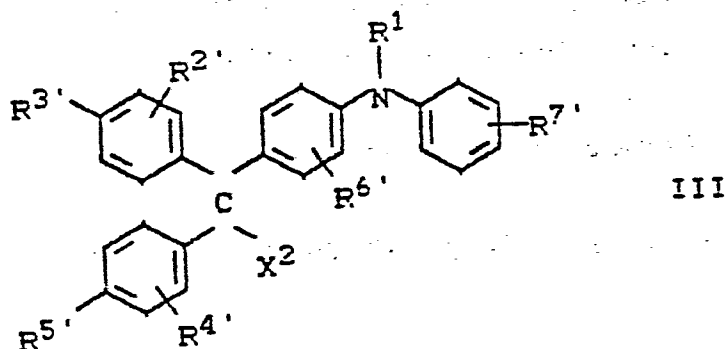
oder



20

Besonders bevorzugt werden Farbbildner der Formel

25



III

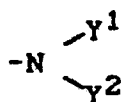
30

worin

X^2 Hydroxy oder C_1 - C_{12} -Alkoxy,

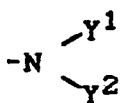
35

5 $R^{3'}$ Wasserstoff, Chlor, C_1 - C_{12} -Alkyl, C_1 - C_{12} -Alkoxy, Benzyloxy, Phenoxy oder einen Rest der Formel



10

$R^{5'}$ C_1 - C_{12} -Alkoxy, Benzyloxy oder einen Rest der Formel

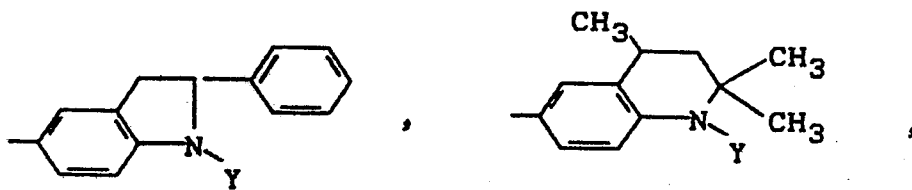


15

20 $R^{2'}$, $R^{4'}$, $R^{6'}$ und $R^{7'}$ unabhängig voneinander Wasserstoff, Chlor, C_1 - C_{12} -Alkyl, C_1 - C_{12} -Alkoxy, C_1 - C_4 -Alkylamino oder Di- C_1 - C_{12} -Alkylamino oder

$R^{2'}$ und $R^{3'}$ Glieder, die zusammen mit dem Benzolring, an den sie gebunden sind, zur Vervollständigung eines Ringsystems einer der Formeln

25

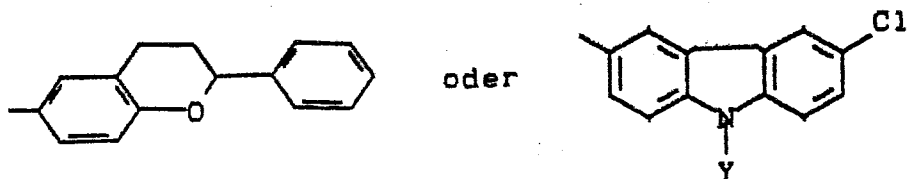


30



35

5



oder

10

erforderlich sind, bedeuten und

R^1 , X , Y^1 und Y^2 die vorgenannte Bedeutung haben.

15

Geeignete (Chlor)Kohlenwasserstoffe für die erfindungs-
mäßigen Lösungen sind hochsiedende ($150-400^\circ\text{C}$) (Chlor)-
Kohlenwasserstoffe, die bei Raumtemperatur flüssig sind,
z.B. Paraffine, insbesondere $C_{10}-C_{20}$ -n-Paraffine, $C_{10}-C_{20}$ -
iso-Paraffine und $C_{10}-C_{17}$ -Chlorparaffine mit 15-70 Gew.-%
Chlorgehalt sowie ihre technischen Gemische, z.B. Kerosin
20 ($C_{10}-C_{16}$ -Paraffin) oder Weißöle (50-70 % Paraffine und 30-
50 % Naphthene), aromatische Kohlenwasserstoffe, die
Alkylgruppen mit vorzugsweise 1-18 Kohlenstoffatome
enthalten, wie Alkyl-biphenyl, insbesondere iso-Propyl-
biphenyl, tert.-Butylbiphenyl, Dialkyl-biphenyl, insbe-
25 sondere Di-isopropylbiphenyl und Di-tert.-butyl-biphenyl,
Alkyl- und Dialkyl-naphthalin, insbesondere iso-Propyl-
naphthalin und Di-tert.-butylnaphthalin, Alkylbenzol,
insbesondere Dodecylbenzol, hydrierte und teilhydrierte
Terphenyle, insbesondere Cyclohexyldiphenyl, Diarylalkane,
30 insbesondere Diphenylethan oder Ethyldiphenylmethan.

35

5 Geeignete pflanzliche Öle sind z.B. Leinöl, Sesamöl,
Olivenöl, Palmöl, Erdnußöl, Distelöl, Sonnenblumenöl,
Rizinusöl, Maiskeimöl, Sojabohnenöl und Rüböl.

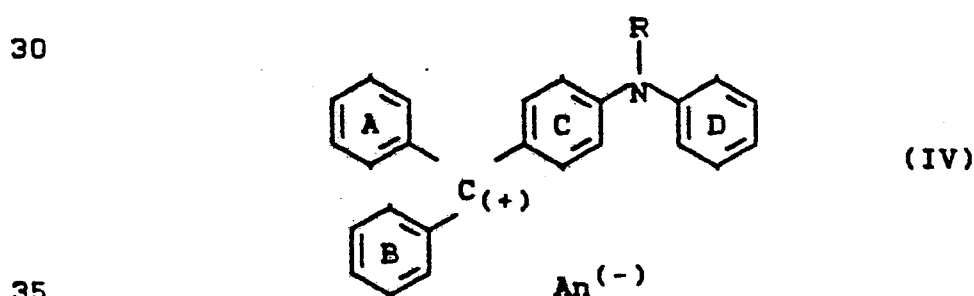
10 Geeignete Ester der Phthalsäure sind z.B. solche von
C₂-C₁₈-aliphatischen Alkoholen, insbesondere Dibutyl-
phthalat.

Bevorzugte hochkonzentrierte Lösungen enthalten 10-
50 Gew.-%, insbesondere 10-35 Gew.-% Farbbildner.

15 Ein weiterer Gegenstand der Erfindung sind Verbindungen
der Formel (III),

20 worin R¹, X² und R^{2'} - R^{7'} die obengenannte Bedeutung
haben, wobei aber R^{3'} und R^{5'} nicht gleichzeitig für OCH₃
oder OC₂H₅ stehen, wenn R^{2'} und R^{4'} Wasserstoff bedeuten,
und außerdem R^{3'} und R^{5'} nicht gleichzeitig für OCH₃
stehen, wenn R^{2'} Wasserstoff und R^{4'} 2-OCH₃ bedeuten.

25 Ein weiterer Gegenstand der Erfindung ist ein Verfahren
zur Herstellung der erfindungsgemäßen, hochkonzentrierten
Farbbildnerlösungen durch Umsetzung von Farbstoffsalzen
der Formel



mit Basen der Formel

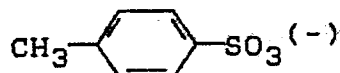


worin

R, X und die Ringe A, B, C und D die obengenannte Bedeutung haben, und

Me ein Alkali- oder Erdalkali, insbesondere Natrium oder Kalium und

An⁽⁻⁾ ein Anion aus der Reihe Cl, Br, Acetat, Sulfat, Phosphat oder



bedeuten,

in einem für diese Umsetzungen üblichen organischen Reaktionsmedium und dabei entweder

a) ein in den erfindungsgemäßen Lösungen enthaltenes wasserunlösliches Lösungsmittel zusetzt, nach der Reaktion - gegebenenfalls nach Zusatz von Wasser - die entstehenden Schichten trennt und dann direkt die erfindungsgemäße Lösung des Farbbildner im wasserunlöslichen Lösungsmittel erhält, oder

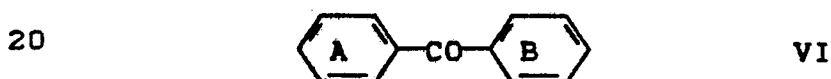
b) in Abwesenheit eines in den erfindungsgemäßen Lösungen enthaltenen wasserunlöslichen Lösungsmittels

5 arbeitet, nach der Reaktion den Farbbildner vom
Reaktionsmedium trennt und dann das wasserunlösliche
Lösungsmittel zusetzt.

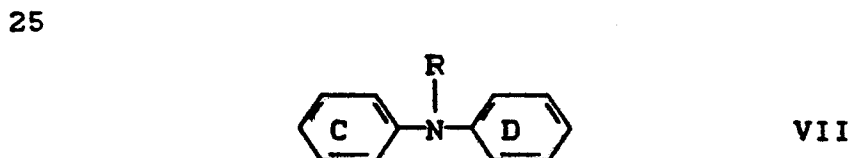
10 Geeignete Reaktionsmedien sind polare Lösungsmittel wie
Dimethylformamid, Dimethylsulfoxid, Hexamethyl-phosphor-
säure-triamid und Alkanole. Bevorzugt sind Dimethylform-
amid und C₁-C₁₈-Alkanole.

15 Geeignete Reaktionstemperaturen liegen zwischen 20 und
120° C, bevorzugt sind 30-80° C.

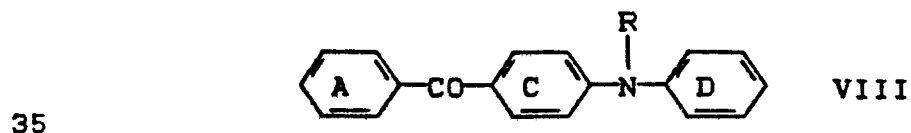
Ein besonders vorteilhaftes Herstellungsverfahren besteht
darin, daß man in einer Eintopfreaktion Ketone der Formel



mit Aminen der Formel



30 oder Ketone der Formel



mit Verbindung der Formel

5



IX

10

in Gegenwart eines Kondensationsmittels, das ein Anion $An^{(-)}$ liefert zu den Farbsalzen der Formel (IV) kondensiert, diese ohne Zwischenisolierung mit den Basen (V) wie vorstehend beschrieben umgesetzt.

15

Als Kondensationsmittel werden dabei vorzugsweise Phosphoroxychlorid und/oder Diphosphorpentoxid eingesetzt.

20

Die erhaltenen Farbbildner-Lösungen können ohne weitere Reinigung in den Handel gebracht und in druckempfindlichen Aufzeichnungsmaterialien, insbesondere in mikroverkapselten Materialien eingesetzt werden.

25

Die Farbbildner-Lösungen werden bevorzugt in Mikrokapseln eingehüllt, deren Wände nach Grenzflächenreaktionsverfahren hergestellt werden.

30

Grenzflächenreaktionen, beispielsweise die Kondensation aus organischen Säurechloriden und Aminen, sind bekannt. Eine Zusammenstellung der bisher bekanntgewordenen Grenzflächenreaktionen ist aus G. Baxter, Microencapsulation Processes and Applications, herausgegeben von J.E. Vandegaer, zu entnehmen.

35

Besonders bevorzugt werden Mikrokapseln verwendet, deren Hüllen aus Polyadditionsprodukten aus Polyisocyanaten und Polyaminen bestehen.

- 5 Verfahren zur Herstellung von Mikrokapseln durch Grenzflächenpolyaddition zwischen Polyisocyanaten und Polyaminen sind beispielsweise beschrieben in den Deutschen Offenlegungsschriften 1 109 335, 2 251 381, 2 242 910, 2 120 921, 2 311 712 und 2 523 586.
- 10 Es zeigte sich, daß die Farbbildner der Formel (I) in den genannten wasserunlöslichen organischen Lösungsmitteln überraschend gut löslich sind. Es können Lösungen mit einem Farbbildner-Gehalt bis zu 50 Gew.-%, insbesondere 15 - 20 Gew.-%, erhalten werden.
- 15 Sie besitzen auch bei Temperaturschwankungen eine ausgezeichnete Stabilität.
- 20 Zur Verwendung in den Aufzeichnungsmaterialien werden sie mit den Lösungsmitteln der erfindungsgemäßen Lösungen auf Konzentrationen von etwa 3-10 Gew.-% verdünnt.
- 25 Die erfindungsgemäßen Lösungen ergeben bei Kontakt mit einem sauren Entwickler, d.h. einem Elektronenakzeptor, intensive blaue, grünblaue, grüne, violette oder rote Farbtöne, die ausgezeichnet sublimations- und lichtecht sind. Durch Mischungen untereinander lassen sich marineblaue, graue oder schwarze Färbungen erzielen.
- 30 Sie sind auch wertvoll im Gemisch mit einem oder mehreren anderen bekannten Farbbildnern, z.B. 3,3-Bis-(amino-phenyl)-phthaliden, 3,3-Bis-(indolyl)-phthaliden, 3-Amino-fluoranen, 2,6-Diamino-fluoranen, Leukoauraminen, Spiropyranen, Spirodipyranen, Chromenoindolen, Phenoxazinen,
- 35 Phenothiazinen, Carbazolyl-methanen oder anderen Tri-

arylmethanleukofarbstoffen, um grüne, violette, blaue,
5 marineblaue, graue oder schwarze Färbungen zu ergeben.

Sie zeigen sowohl auf phenolischen Unterlagen als auch auf
aktivierten Tönen eine gute Farbintensität, hohe Lichttech-
theit und ausgezeichnete Alterungs- und CB-Stabilität. Sie
10 eignen sich für druckempfindliches Aufzeichnungsmaterial,
das sowohl Kopier- als auch Registriermaterial sein kann.
Ihre Entwicklungsgeschwindigkeit ist in Abhängigkeit von
den Substituenten unterschiedlich. Im allgemeinen zeichnen
sie sich jedoch durch eine hohe Entwicklungsgeschwin-
15 digkeit aus bei gleichzeitig reduzierter Empfindlichkeit
der Aufzeichnungsmaterialien gegenüber unbeabsichtigter
vorzeitiger Entwicklung.

Druckempfindliche Aufzeichnungsmaterialien sind bei-
20 spielsweise aus den US-Patentschriften 2 800 457 und
2 800 458 bekannt.

Die erfindungsgemäßen Lösungen bieten vielfältige
Vorteile:

25 Sie erlauben im Vergleich zu den pulverförmigen Farb-
bildner-Einstellungen eine saubere und einfache Hand-
habung. Sie bestehen neben dem Farbbildner aus einem für
die Mikroverkapselung geeigneten Lösungsmittel und können
30 darum leicht mittels Dosiereinrichtungen auf die ge-
wünschte Einsatzkonzentration verdünnt oder verschnitten
werden. Sie ermöglichen die Herstellung sehr farbstarker
drucke, da man durch die Verwendung hochkonzentrierter
Lösungen Mikrokapseln mit einem Farbbildner-Gehalt
35 herstellen kann, der über dem bisher üblichen von 3-
7 Gew.-% liegt.

Beispiel 1

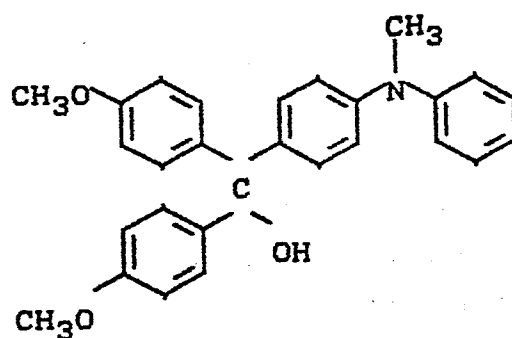
5

12,1 g (0,05 Mol) 4,4'-Dimethoxybenzophenon und 9,2 g
(0,05 Mol) N-Methyl-diphenylamin werden in 38,2 g
(0,25 Mol) Phosphoroxychlorid suspendiert und bei Raum-
temperatur mit 14,2 g (0,1 Mol) Phosphorpentoxid versetzt.
10 Die Schmelze wird 18 Stunden bei diese Temperatur gerührt,
auf 500 ml Eiswasser ausgetragen und ca. 10-12 Stunden bei
Raumtemperatur weitergerührt, bis der Farbstoff sich
kristallin abscheidet. Absaugen, Waschen mit Wasser und
Trocknen im Vakuum bei 40°C liefert 21,8 g (98 % der
15 Theorie) eines rötlichen Pulvers vom Schmelzpunkt: 78-
81°C.

Zur Lösung von 17,8 g (0,04 Mol) dieses Farbstoffes in
140 ml Dimethylformamid werden bei 40°C langsam 13,4 g
20 (0,1 Mol) 30 %ige Natronlauge zugetropft. Die Mischung
wird 2 Stunden bei 40°C gerührt, abfiltriert und auf
500 ml Eiswasser ausgetragen. Durch Zugabe von 25 g
Natriumchlorid fällt ein fast farbloser Niederschlag aus,
der abfiltriert wird. Es wird mit 100 ml 2 %iger Natron-
25 lauge und kaltem Wasser nachgewaschen. Trocknen im Vakuum
bei 40°C liefert 14,2 g (83,4 % der Theorie) fast farb-
loses Kristallpulver vom Schmelzpunkt: 48-54°C und der
Formel

30

35



(1)

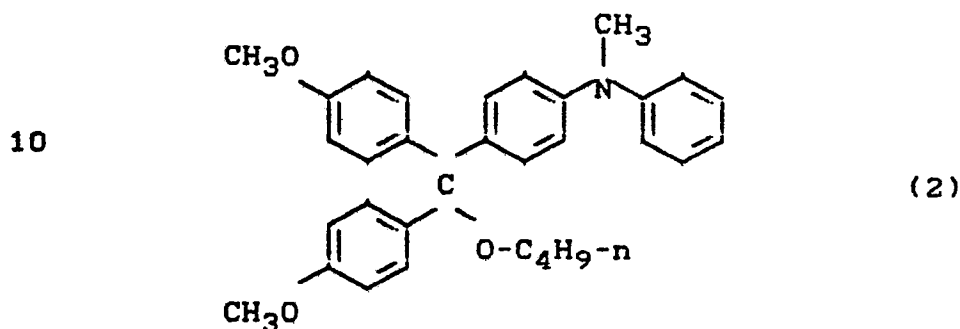
Eine Lösung in Eisessig wird rotviolett mit $\lambda_{\text{max}} = 556 \text{ nm}$ und $\lambda_2 = 430 \text{ nm}$ ^1H -NMR-Spektrum (CDCl_3): $\delta = 1,64 \text{ ppm}$ (S, 1H), $\delta = 3,26 \text{ ppm}$ (S, 3H), $\delta = 3,73 \text{ ppm}$ (S, 6H).

11,4 g des feuchten Preßkuchens der Carbinolbase der Formel (1) werden in 32 g Chlorparaffin (C_{13} - C_{18} -n-Paraffin mit ca. 45 Gew.-% Chlor) oder Diisopropylnaphthalin gelöst. Nach Entfernung des Restwassers im Vakuum bei 40-50°C erhält man Lösungen, die ca. 20 % Farbbildner enthalten. Die Lösungen können mit Weißöl (62 % n-Paraffin/38 % Naphthen) oder Kerosin (C_{10} - C_{16} -n-Paraffin) leicht auf die übliche Einsatzkonzentration in Aufzeichnungsmaterialien von z.B. 3 % oder 5 % verdünnt und nach üblichen Methoden eingekapselt werden. Auf Säureton wird eine kräftige rotviolette Farbe entwickelt.

Beispiel 2

Verwendet man im Beispiel 1 bei der Herstellung des Carbinolbasenderivates statt 13,4 g 30 %ige Natronlauge 9,6 g Natriumbutylat, so liefert die Umsetzung ein hellgelbes Öl, das bis zu 35 % in Chlorparaffin, (C_{13} - C_{18} -n-Paraffin mit ca. 45 % Chlor), 30 % in Diisopropyldiphenyl

und 30 % in Leinöl gelöst werden kann. Die Verbindung
entspricht der Formel



Beispiel 3

44,3 g (0,1 Mol) des im Beispiel 1 beschriebenen Farbstoffes (4,4'-Dimethoxy-4''-N-methyl-N-phenyl-triphenyl-methylchlorid) und 93 g Diisopropylnaphthalin werden in
500 ml Methanol gelöst. Bei 40°C werden 40 g (0,3 Mol) 30 %ige Natronlauge zugetropft und 6 Stunden bei dieser Temperatur gerührt. Danach werden 120 ml Wasser hinzugefügt, 30 Minuten verrührt und die sich unten abscheidende
organische Phase abgetrennt. Nach Entfernen des Restwassers im Vakuum bei 40°C und Absaugen erhält man 126 g einer gelblichen Lösung, die 29,7 % entwickelbaren Farbbildner enthält. (Nach E_1^1 -Messung in Eisessig). Aus dem ^1H -NMR-Spektrum geht hervor, daß der Farbbildner aus einem
Gemisch von ca. 90 % 4,4'-Dimethoxy-4''-N-methyl-N-phenyl-triphenyl-carbinolmethylether (Formel 1: statt OH OCH_3) und ca. 10 % Carbinolbase der Formel 1 besteht.

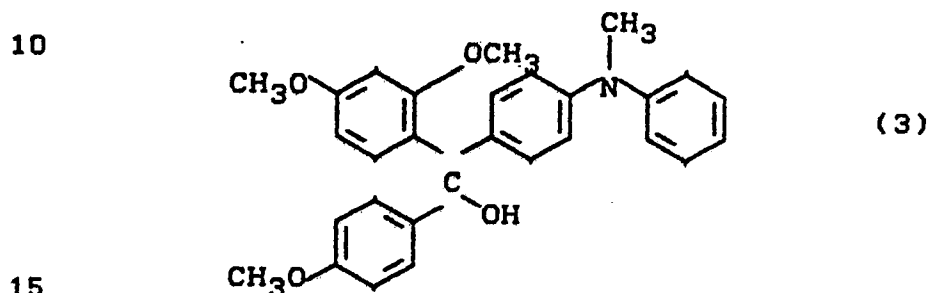
Die Lösung lässt sich leicht mit weiterem Diisopropyl-
5 naphthalin, Chlorparaffin (C_{12} - C_{18} -n-Paraffin ca. 45 %
Chlor), Sesamöl oder Leinöl auf Einsatzkonzentrationen in
Aufzeichnungsmaterialien von 3 %, 5 % oder 7 % verdünnen
und in Polyamid-, Gelatine-, Polyurethan- oder Polyharn-
stoff-Mikrokapseln einarbeiten. Auf Säureton oder
10 Bisphenol A erhält man kräftige rotviolette Farbtöne.

Beispiel 4

Zur vorgelegten Suspension von 13,6 g (0,05 Mol) 2,4,4'-
15 Trimethoxy-benzophenon und 9,2 g (0,05 Mol) N-Methyldi-
phenylamin in 38,2 g (0,25 Mol) Phosphoroxychlorid werden
bei Raumtemperatur portionsweise 14,2 g (0,1 Mol) Phos-
phorpentoxid hinzugefügt. Die Reaktionsmischung wird auf
40° C erwärmt und bei dieser Temperatur 15 Stunden ver-
20 rührt. Danach wird auf 600 ml Eiswasser ausgetragen, etwa
10 Stunden bei Raumtemperatur nachgerührt und vom ausge-
schiedenen Farbharz abdekantiert. Der Rückstand wird
nacheinander mit 600 ml 10 %iger Salzsäure und 300 ml
Wasser behandelt. Nach dem Trocknen im Vakuum bei 40° C und
25 Mahlen erhält man 22 g eines dunkelroten Pulvers vom
Schmelzbereich 56-62° C.

Eine Lösung von 14,2 g (0,03 Mol) dieses Farbstoffes in
80 ml Dimethylformamid wird filtriert und langsam bei
30 Raumtemperatur mit 18 g (0,09 Mol) 20 %iger Natronlauge
versetzt. Die Mischung wird 1 Stunde bei 40° C gerührt, ab-
filtriert und in 600 ml Eiswasser eingetragen. Es werden
50 g Natriumchlorid hinzugefügt und kurz verrührt. Der
hellgelbe, kristalline Niederschlag wird abgesaugt, mit
35

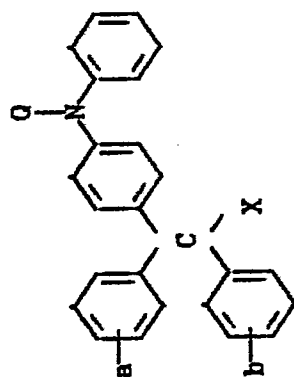
100 ml 2 %iger Natronlauge und 200 ml Wasser gewaschen.
5 Nach dem Trocknen erhält man 11,9 g (86,8 % der Theorie)
hellgelbes Pulver vom Schmelzpunkt 107-112°C (aus Methyl-
cyclohexan) und der Formel



Eine Lösung in Eisessig wird dunkelviolett mit $\lambda_{\text{max.}} =$
563 nm und $\lambda_2 = 456$ nm. $^1\text{H-NMR-Spektrum (CDCl}_3\text{): } \delta =$
3,27 ppm (S, 3H), $\delta = 3,64$ ppm (S, 3H), $\delta = 3,73$ ppm (S,
20 3H), $\delta = 3,77$ ppm (S, 3H) und $\delta = 5,04$ ppm (S, 1H). 10 g
des getrockneten Preßkuchens der Formel (3) können in 40 g
Chlorparaffin ($\text{C}_{13}\text{-C}_{18}\text{-n-Paraffin}$ mit ca. 45 Gew.-% Chlor)
einwandfrei gelöst werden. Auf diese Weise erhält man
stabile Chlorparaffin-Lösungen mit 20 % Farbbildner, die
25 leicht auf die übliche Einsatzkonzentrationen in Auf-
zeichnungsmaterialien (3 % oder 5 %) verdünnt werden
können. Auf Säureton wird eine kräftige dunkelrotviolette
Farbe mit hohen CF- und CB-Echtheiten erreicht.

30 Beispiel 5

Analog Beispiel 1, 2 und 3 werden 20-30 %ige Lösungen in
Chlorparaffin ($\text{C}_{13}\text{-C}_{18}\text{-n-Paraffin}$ mit ca. 45 % Chlor),
Diisopropylnaphthalin, Diisopropyl-biphenyl, Sesamöl oder
35 Leinöl der folgenden Farbbildner hergestellt:



Formel Nr.	a	b	O	X	Farbton auf Säure- ton oder Bisphenol A	$\lambda_{\max}$, in Essig
4	3-OCH ₃ 4-OCH ₃	4-OCH ₃	CH ₃	OCH ₃	lila	568 nm
5	3-OCH ₃ 4-OCH ₃	3-OCH ₃	CH ₃	OC ₂ H ₇ -i	violett	565 nm
6	4-OCH ₃ 2-OCH ₃	4-CH ₃	C ₄ H ₉	OH/OCH ₃	rot	530 nm
7	4-OCH ₃ 3-OCH ₃	4-C ₃ H ₇ -i	C ₃ H ₇ -n	OC ₂ H ₇ -i	rot	528 nm
8	4-OCH ₃ 3-OCH ₃	2-Cl	CH ₂ - 	OH/OCH ₃	orangerot	510 nm
9	4-OCH ₃ 5-Cl	2-OCH ₃	CH ₃	OH/OC ₆ H ₁₃	bordo	-

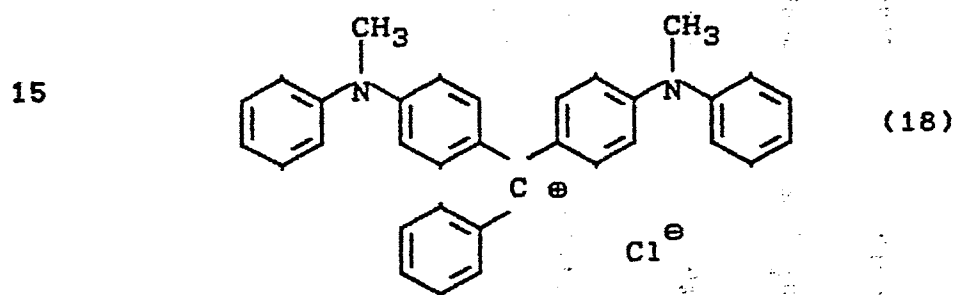
Tabelle 1 (Fortsetzung)

Formel Nr.	a	b	Q	X	Farbton auf Säure- ton oder Bisphenol A	λ_{max} in Eisessig
10	4-OCH ₃	2-C ₃ H ₇ -i 4-C ₃ H ₇ -i	CH ₃	OH/OC ₃ H ₇ -i	rot	485 nm
11	4-OCH(CH ₃) ₂ 2-OCH(CH ₃) ₂	2-CH ₃	C ₂ H ₅	OC ₆ H ₁₃	organerot	-
12	4-SCH ₃ 2-CH ₃	4-OCH ₃	C ₂ H ₅	OCH ₂ -C ₆ H ₅	dunkelrot-blau	-
13	2-OCH ₃ 3-OCH ₃ 4-OCH ₃	4-OCH ₃	CH ₃	OC ₄ H ₉	lilarot	556 nm
14	4-OC ₂ C ₄ OCH ₃	4-OCH ₃	CH ₃	OC ₂ H ₄ OCH ₃	rotviolett	554 nm
15	4-OC ₄ H ₉	4-OCH ₃ 3-C ₃ H ₇ -i 5-C ₃ H ₇ -i	CH ₃	OH	dunkelrot-violett	558 nm
16	4-C ₁₂ H ₂₅	4-OCH ₃ 2-OCH ₃	CH ₃	OH	himbeerrot	528 nm
17	4-OC ₂ H ₅	2-OCH ₃ 4-CH ₃ 5-Cl	C ₂ H ₅	OC ₂ H ₅	weinrot	544 nm

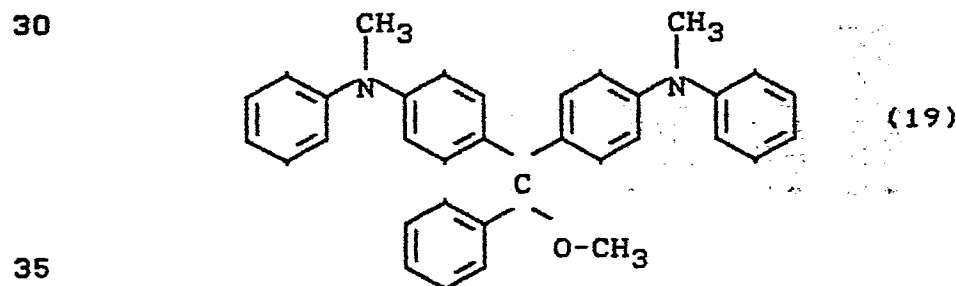
I 23 I

5 Beispiel 6

Zur Lösung von 10,8 g (0,2 Mol) Natriummethylat und 50 g Chlorparaffin (C₁₃-C₁₈-n-Paraffin mit ca. 45 % Chlor) in 500 ml Methanol läßt man innerhalb 30 Minuten bei 40°C eine Lösung von 24,5 g (0,05 Mol) des Farbstoffes der Formel



in 200 ml Methanol zutropfen. Die Mischung rührt man 2 Stunden bei 40°C und wird dann mit 250 ml Wasser versetzt. Die untere organische Phase wird abgetrennt, mit Wasser gewaschen und im Vakuum bei 40°C das Restwasser entfernt. Nach Absaugen erhält man 68 g eines hellgelben Öls, das nach E₁¹-Messung einen Gehalt von 28 % (78,7 % der Theorie) an Carbinolbasenderivat der Formel



5 aufweist. In Eisessig wird ein kräftiger grüner Farbton entwickelt mit $\lambda_{\max} = 627 \text{ nm}$ und $\lambda_2 = 436 \text{ nm}$.

10 Die Lösung kann leicht mit Kersoin ($\text{C}_{10}\text{-C}_{16}\text{-n-Paraffine}$), Dodecylbenzol, Diisopropylnaphthalin oder weiteren Chlorparaffin ($\text{C}_{13}\text{-C}_{18}\text{-n-Paraffin}$ mit ca. 48 % Chlor) auf die gewünschte Einsatzkonzentration verdünnt werden. Einkapselt in Gelatine, Polyamid, Polyurethan oder Polyharnstoffmaterialien liefert die Verbindung auf Säureton oder Salicylat ein farbloses Grün mit hohen Licht- und Alterungsechtheiten.

15 Eine Mischung der Farbbildner der Formel (1) und (18) im Verhältnis von ca. 2:1 liefert auf Säureton ein farbstarkes neutrales Schwarz mit hohen Alterungs- und CB-Stabilitäten.

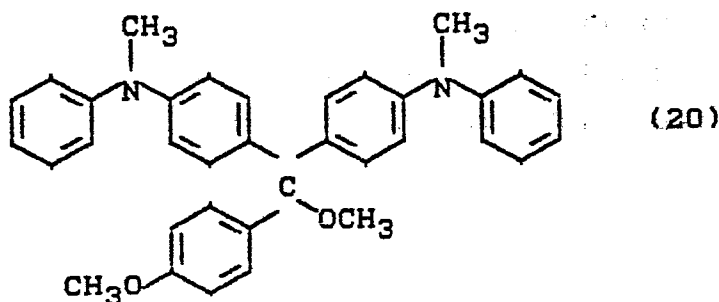
20

Beispiel 7

25 Zur Lösung von 23,8 g (0,13 Mol) N-Methyldiphenylamin und 96,6 g (0,63 Mol) Phosphoroxychlorid werden bei Raumtemperatur nacheinander 43,4 g (0,13 Mol) 4-(N-methyl-N-phenyl)amino-4'-methoxy-benzophenon 95 %ig und 24,7 g (0,2 Mol) Phosphorpentoxid hinzugefügt. Die sofort grünlich gefärbte Reaktionsmischung wird 20 Stunden bei 50°C verrührt. Unter gutem Rühren wird die auf 20°C abgekühlte Schmelze dann in 500 ml Methanol gelöst. Die Temperatur wird durch Außenkühlung unter 50°C gehalten. Zur methanolischen Farbstofflösung werden nacheinander 100 ml Toluol und 109 g Di-iso-propylnaphthalin hinzugefügt. Anschließend werden 370 g (2,78 Mol) 30 %ige Natronlauge

35

so zugetropft, daß sich die Temperatur bei ca. 40°C ein-
stellt. Die Mischung wird dann 3 Stunden bei 40°C ver-
rührt. Danach werden 200 ml Wasser zugetropft und die sich
unten abscheidende wäßrige Phase abgetrennt. Aus der or-
ganischen Phase werden im Wasserstrahlvakuum Toluol und
Restwasser azeotrop entfernt. Die gelblichbraune Farb-
bildnerlösung wird abfiltriert und ist so gebrauchsfertig.
Ausbeute: 174,3 g, Gehalt: 36 % Farbbildner (93,8 % der
Theorie, nach E^1_1 -Messung in Eisessig). Aus dem $^1\text{H-NMR}$ -
Spektrum geht hervor, daß der Farbbildner aus einem
Gemisch von ca. 95 % Carbinolbasenmethylether der Formel



und ca. 5 % Carbinolbase der Formel (20, OH statt OCH₃)
besteht. Eine Lösung in Eisessig wird grün mit $\lambda_{\text{max}} =$
612 nm und $\lambda_2 = 478$ nm. Die Lösung läßt sich problemlos
mit weiterem Di-iso-propylnaphthalin, Kerosin (C₁-C₁₆-n-
Paraffin) oder Weißöl (62 % n-Paraffin/38 % Naphthen) auf
die gebräuchlichen Einsatzkonzentrationen in Aufzeich-
nungsmaterialien verdünnen und in Mikrokapseln
einarbeiten. Auf Säureton oder Bisphenol A erhält man
kräftige grüne Farbtöne. Eine Mischung der Farbbildner der
Formel (1) und (20) im Verhältnis von ca. 4:3 liefert auf
Säureton ebenfalls ein farbstarkes neutrales Schwarz.

Beispiel 8

5

In der gleichen Weise, wie in den obigen Beispielen 6 und 7 beschrieben, erhält man auch 20-30 %ige Lösungen in Chlorparaffin (C_{13} - C_{18} -n-Paraffine mit ca. 45 Gew.-% Chlor), Diisopropylnaphthalin oder Leinöl der folgenden Farbbildner:

10

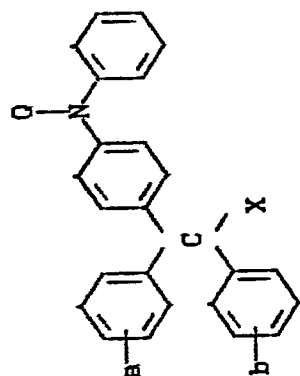
15

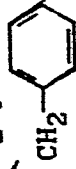
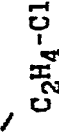
20

25

30

35



Formel Nr.	a	b	Q	X	Farbton auf Säureton	$\lambda_{\max}$ in Eisessig
21	4-N(CH ₃) ₂ 2-OCH ₃	4-OCH ₃	CH ₃	OCH ₃	blaugrün	602 nm
22	4-N(C ₂ H ₅) ₂	4-Cl	C ₃ H ₇ -i	O-C ₃ H ₇ -i	grün	616 nm
23	4-N-C ₂ H ₅ 	2-OCH ₃	C ₂ H ₅	O-C ₂ H ₅	grün	612 nm
24	4-N-C ₂ H ₅ 	4-OCH ₃	CH ₃	(O-C ₂ H ₄) ₂ -O-CH ₃	grün	610 nm

0234394

T a b e l l e 2 (Fortsetzung)

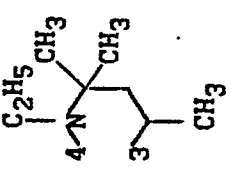
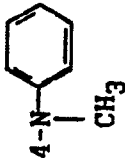
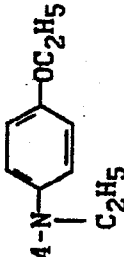
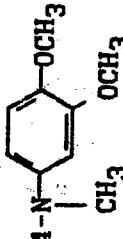
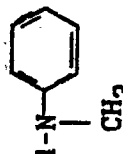
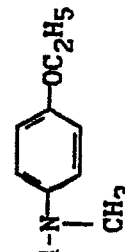
Formel Nr.	a	b	Q	X	Farbton auf Säureton	$\lambda_{\max}$ in Eisessig
25		CH ₃	CH ₃	OH/OCH ₃	dunkelgrün	610 nm
26	4-N(CH ₂ -C ₆ H ₅) ₂	-	CH ₃	O-C ₆ H ₁₃	grün	623 nm
27	4-N(CH ₃) ₂ 2-Cl	4-OC ₄ H ₉ -t	CH ₃	OH/OCH ₃	türkis	608 nm
28	4-N(CH ₃) ₂ 3-CH ₃ 5-CH ₃	4-O-CH ₂ - 	CH ₃	OC ₄ H ₉	türkis	606 nm
29	4-N(C ₂ H ₅) ₂	4-N(C ₂ H ₅) ₂	C ₂ H ₅	OC ₂ H ₅	blau	602 nm
30	4-OCH ₃	2-CH ₃ 4-N-C ₂ H ₅ C ₂ H ₄ -Cl	CH ₂ -C ₆ H ₅	OC ₃ H ₇ -n	grün	-

Tabelle 2 (Fortsetzung)

Formel Nr.	a	b	Q	X	Farbton auf Säureton	λ_{max} in Eisessig
31	4-OCH ₃ 2-OCH ₃	4-N-C ₂ H ₅ C ₂ H ₄ -CN	C ₂ H ₅	OH/OCH ₃	blaugrün	-
32	4-N- $\begin{array}{c} \text{C}_2\text{H}_5 \\ \text{CH}_2-\text{CH} \\ \text{CH}_3 \end{array}$	4-S-C ₆ H ₅	CH ₂ -CH=CH ₂	OC ₂ H ₅	stumpfes grün	-
33	4-N(CH ₃) ₂ 3-CH ₃ 5-CH ₃	4-N(CH ₂ -C ₆ H ₅) ₂ 2-OC ₂ H ₅	C ₄ H ₉	OH/OC ₂ H ₅	blau	605 nm
34	4-C ₁₂ H ₂₅ 2-CH ₃	$\begin{array}{c} \text{C}_2\text{H}_5 \\ \text{CH}_2-\text{CH} \\ \text{CH}_3 \end{array}$ C ₂ H ₅	C ₁₂ H ₂₅	OCH ₃	stumpfes grün	620 nm
35	4-OCH ₃	4-N- $\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \text{CH}_2-\text{CH} \\ \text{CH}_3 \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \text{CH}_2-\text{CH} \\ \text{CH}_3 \end{array}$	OCH ₃	dunkelgrün	614 nm

Tabelle 2 (Fortsetzung)

Le A 24 369

Formel a	b	Q	X	Farbton auf Säure- ton	λ_{max} , in Eisessig
36 4-Cl 2-Cl		CH ₃	OC ₄ H ₉	grasgrün	620 nm
37 4-OC ₂ H ₅		CH ₃	OH/OCH ₃	dunkelgrün	618 nm
38 4-C ₅ H ₁₁		CH ₃	OH/OCH ₃	sehr dunkel- grün	625 nm
39 4-N(CH ₃) ₂		CH ₃	OH/OCH ₃	blau	609 nm
40 4-N(CH ₃) ₂		CH ₃	OC ₂ H ₅	blau	603 nm

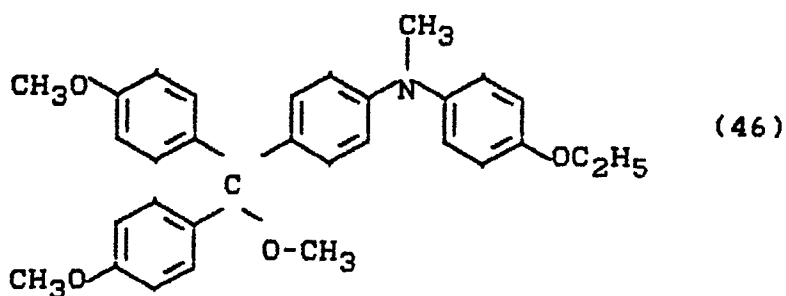
0234394

Tabelle 2 (Fortsetzung)

Formel	a	b	Q	X	Farbton auf Säure- ton	$\lambda_{\max}$ in Essigsäure
41				OCH ₃	blau	605 nm
42			C ₁₂ H ₂₅	OC ₃ H ₇ -i	blau	-
43			CH ₃	OH/OCH ₃	blau	-
44	4-OC ₂ H ₅		CH ₃	OC ₂ H ₅	dunkelgrün	614 nm
45	4-OCH ₃ 2-OCH ₃		CH ₃	OCH ₃	grün	-

5 Beispiel 9.

Eine Lösung von 29,6 g (0,13 Mol) 4-Ethoxy-N-methyl-
 diphenylamin in 96,6 g (0,63 Mol) Phosphoroxychlorid wird
 bei Raumtemperatur nacheinander mit 31,5 g (0,13 Mol)
 4,4'-Dimethoxy-benzophenon und 28,4 g (0,2 Mol) Phosphor-
 pentoxid versetzt. Die sofort schwach violette gefärbte
 Reaktionsmischung wird auf 40°C erwärmt und 6 Stunden bei
 dieser Temperatur verrührt. Danach wird die auf 20°C ab-
 gekühlte Schmelze in 450 ml Methanol gelöst. Die Tempera-
 tur wird durch Außenkühlung unter 50°C gehalten. Unter
 starkem Rühren werden 500 g 30 %ige Natriummethylatlösung
 so zur vorgelegten Farbstofflösung getropft, daß sich die
 Temperatur zwischen 30-35°C einstellt. Die Eintropfzeit
 beträgt ca. 2 Stunden. Während dieser Zeit fällt ein
 hellbeiger, fast farblose Niederschlag aus. Die Suspension
 wird 10-15 Stunden bei 30-35°C verrührt. Es wird auf 10-
 15°C abgekühlt, 100 g Wasser hinzugefügt, abgesaugt und
 nacheinander mit Methanol/Wasser 1:1 und Wasser gewaschen.
 Man erhält 90,3 g Feuchtausbeute des Farbbildners



die 35 % Wasser enthält (das entspricht 93,3 % der
 Theorie). Lösen in 235 g Chlorparaffin (C₁₃-C₁₈-Paraffin

5 mit ca. 45 Gew.-% Chlor) liefert nach Entfernen des Restwassers eine 20 %ige Lösung, die auf Säureton ein farbstarke dunkelrotviolette Färbung mit hohen Echtheiten liefert.

10 Nach Trocknen im Vakuum bei 40°C erhält man aus der Feuchtausbeute ein hellbeiges Kristallpulver vom Schmelzpunkt: 116-118°C, das in Eisessig rotviolett entwickelt mit $\lambda_{\max} = 557 \text{ nm}$ und $\lambda_2 = 428 \text{ nm}$.

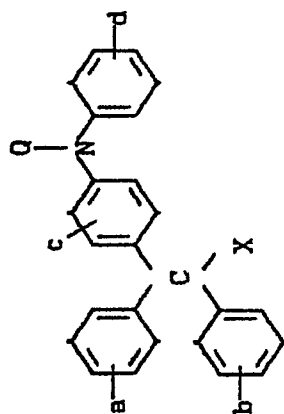
Beispiel 10

15 Auf die gleiche Weise, wie in Beispiel 9 angegeben, werden 10-30 %ige Lösungen in Chlorparaffin (C₁₃-C₁₈-n-Paraffin mit ca. 45 Gew.-% Chlor), Diisopropylnaphthalin, Diisopropylbiphenyl, Leinöl oder Sesamöl der folgenden Farbbildner
20 hergestellt:

25

30

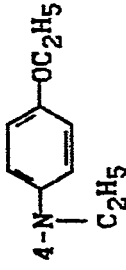
35



Formel Nr.	a	b	c	d	Q	X	Farbton auf Salicylat oder in Eis- Phenolharz	$\lambda_{\max}$ in Essig
47	4-OC ₂ H ₅	4-OC ₂ H ₅	-	4-OC ₂ H ₅	CH ₃	OH	violett	558 nm
48	4-OCH ₃	4-OCH ₃	-	4-OC ₂ H ₅	CH ₃	OC ₃ H ₇ -n	violett	552 nm
49	4-OCH ₃	4-SCH ₃ 3-CH ₃	-	4-OC ₂ H ₅	CH ₃	OCH ₃	dunkel violett	568 nm
50	4-OC ₄ H ₉	4-N(CH ₃) ₂ 2-OCH ₃	-	4-OC ₂ H ₅	CH ₃	OH/OCH ₃	türkis	618 nm
51	4-OC ₂ H ₅	4-SC ₂ H ₅	-	4-OC ₂ H ₅	CH ₃	OH	blauviolett	570 nm
52	4-C ₃ H ₇ -i 2-CH ₃	4-N(C ₂ H ₅) ₂	-	4-OC ₂ H ₅	C ₃ H ₇ -i	OH	grün	626 nm

0284394

Tabelle 3 (Fortsetzung)

Formel Nr.	a	b	c	d	Q	X	Farbton auf Salicylat oder Phenolharz	$\lambda_{\max}$ in Eis- essig
53	4-OCH ₃	4-OCH ₃ 3-OCH ₃	-	4-OCH ₃ 2-OCH ₃	CH ₃	OH/OCH ₃	dunkelviolet	564 nm
54	4-OCH ₃	4-OCH ₃ 2-OCH ₃	-	4-OCH ₃ 3-OCH ₃	C ₄ H ₉	OC ₄ H ₉	dunkelviolet	568 nm
55	4-OCH ₃	4-OCH ₃ 3-OCH ₃	2-OC ₂ H ₅	4-OC ₂ H ₅	C ₂ H ₅	OC ₃ H ₇ -i	lila	566 nm
56	4-OCH ₃ 2-Cl	4-N(C ₅ H ₁₁) ₂	2-OC ₂ H ₅	4-OC ₂ H ₅	C ₂ H ₅	OC ₂ H ₅	grün	615 nm
57	4-OCH ₂ -C ₆ H ₅	4-OCH ₂ -C ₆ H ₅	2-OCH ₃	4-CH ₃	CH ₃		violet	552 nm
58	4-OC ₂ H ₄ OCH ₃	4-N-C ₂ H ₄ OCH ₃ C ₂ H ₅	2-C ₂ H ₅	4-Cl	C ₂ H ₅	OH	grün	613 nm
59		4-N-C ₂ H ₄ OCH ₃ C ₂ H ₅	-	4-OC ₂ H ₅	C ₂ H ₅	OC ₂ H ₅	blau	-

0234394

Tabelle 3 (Fortsetzung)

Formel Nr.	a	b	c	d	Q	X	Farbton auf Salicylat oder Phenolharz
60			-	4-CH ₃	C ₄ H ₉ -n	OH/OCH ₃	blau
61			-	4-C ₆ H ₅	CH ₃	OC ₃ C ₇ -i	rotviolett
62			2-OCH ₃	4-OCH ₃ 2-CH ₃	C ₄ H ₉ -n	OC ₂ H ₅	blau

5 Beispiel 11

10 Eine Mischung von 10 g 20 %iger Lösung in Diisopropylnaphthalin der Verbindung der Formel (1) und 3,6 g einer 28 %igen Lösung in Diisopropylnaphthalin der Verbindung der Formel (18) werden mit 86,4 g Kerosin in an sich bekannter Weise mit Gelatine und Gummiarabicum durch Koazervation mikroverkapselt, mit Stärkelösung vermischt und auf ein Blatt Papier gestrichen.

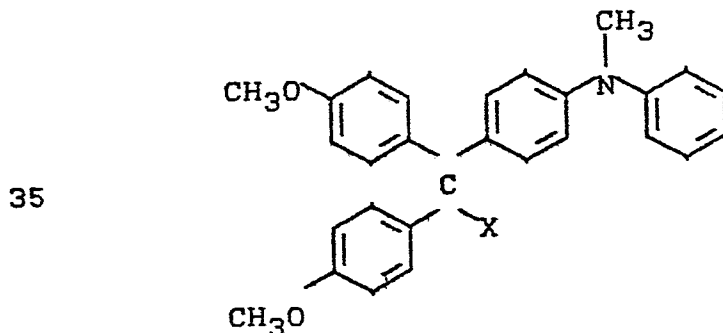
15 Ein zweites Blatt Papier wird auf der Frontseite mit säureaktiviertem Bentonit als Farbentwickler beschichtet. Das erste Blatt und das mit Farbentwickler benachbart aufeinandergelegt. Durch Schreiben mit der Hand oder mit der Schreibmaschine auf dem ersten Blatt wird Druck ausgeübt, und es entwickelt sich auf dem mit dem Entwickler beschichteten Blatt eine intensive schwarze Kopie, die ausgezeichnet lichteht ist.

Beispiel 12

25

Aus den nach vorstehenden Beispielen hergestellten Farbbildnern werden 3 %ige Lösungen folgender Zusammensetzung hergestellt:

30 a. Farbbildner-Mischung der Formel



5

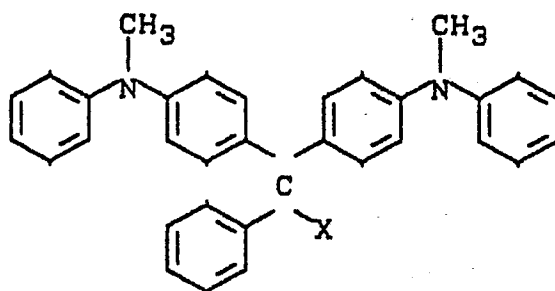
mit 60 % X = -OH
und 40 % X = -OCH₃

in Diisopropylnaphthalin,

10

b. Farbbildner-Mischung der Formel

15



20

mit 60 % X = -OH
und 40 % X = -OCH₃

in Diisopropyldiphenyl,

25

c. Farbbildner-Mischung aus

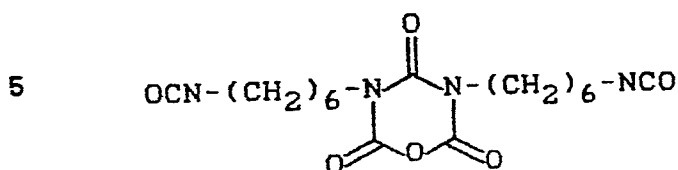
55 % der Farbbildner-Mischung a. und
45 % der Farbbildner-Mischung b.

30

in Diisopropylnaphthalin.

223 Gew.-Teile der Lösung a., b. bzw. c. werden mit
39,5 Gew.-Teilen des Diisocyanates der Formel

35



10 vermischt. Anschließend erfolgt die Vermischung mit
320 Gew.-Teilen einer wäßrigen, 0,5 %igen Lösung eines
teilverseiften Polyvinylacetats. Die Mischung wird im
Schergefälle eines Rotor/Stator-Emulgiergerätes zu einer
Emulsion dispergiert, deren Tröpfchengröße durchschnitt-
15 lich 7 µm beträgt. Zu der gebildeten Emulsion werden unter
Rühren 76 Gew.-Teile einer 9,0 %igen, wäßrigen Diethylen-
triaminlösung gegeben. Die Mikrokapseldispersion wird zur
Ausreaktion auf 60°C erhitzt und 3 Stunden bei dieser Tem-
peratur belassen. Es wird eine 40 %ige wäßrige Mikrokap-
seldispersion erhalten.

20

Beispiel 13

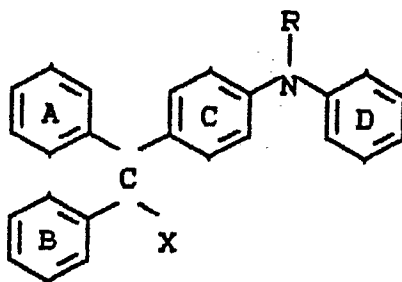
250 ml der nach Beispiel 12 mit Mischung c. erhaltenen
40 %igen Mikrokapseldispersion werden vorgelegt. Unter
25 intensivem Rühren werden 40 g Cellulosefeinschliff
(®Arbocell BE 600/30 der Firma Rettenmeier und Söhne)
langsam eingestreut. Nach mindestens 30-minütigem inten-
sivem Rühren erfolgt die Zugabe von 40 ml 50 %iger SBR-
Latex (®Baystal D 1600 der Fa. BAYER AG). Die resultie-
30 rende 48,5 %ige Streichfarbe wird mit Wasser auf 30 %
Feststoffgehalt verdünnt und mit einer Luftbürste auf die
Rückseite eines handelsüblichen Basis-Papiers gestrichen.
Der Auftrag beträgt nach dem Trocknen 5 g/m². Beschreibt
man dieses Papier, so erhält man auf einem handelsüblichen
35 kohlefreien Papier eine intensiv schwarze Durschrift.

Patentansprüche

5

1. Hochkonzentrierte Lösungen von Farbbildnern der allgemeinen Formel

10



15

worin

20

X Hydroxy, Alkoxy, Alkenyloxy, Aralkoxy, Cycloalkoxy, Aryloxy, Acyloxy, Alkylamino, Dialkylamino, Acylamino, Aralkylamino oder Arylamino und

25

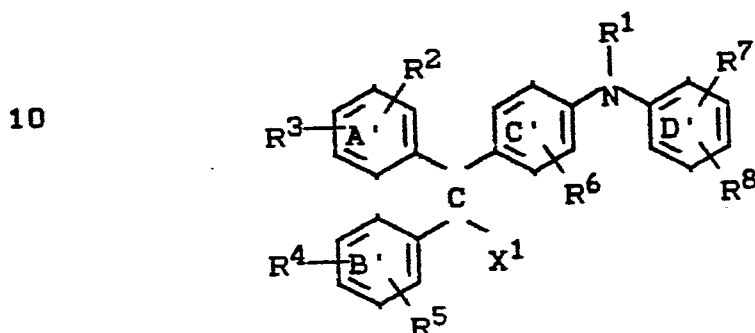
R Alkyl, Alkenyl oder Aralkyl bedeuten,

30

den Ringen A, B, C und D weitere isocyclische oder heterocyclische Ringe anelliert werden können, und die cyclischen und acyclischen Reste sowie die Ringe A, B, C und D weitere in der Farbstoffchemie übliche, nichtionische Substituenten tragen können, oder deren Mischungen in wasserunlöslichen organischen Lösungsmitteln aus der Gruppe der gegebenenfalls chlorierten Kohlenwasserstoffe, pflanzlichen Öle oder Phthalsäureester.

35

2. Hochkonzentrierte Lösungen nach Anspruch 1, dadurch
gekennzeichnet, daß sie einen Farbbildner der allge-
meinen Formel

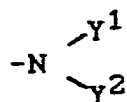


enthalten, worin

20 X^1 Hydroxy, gegebenenfalls durch Chlor oder C_1-C_4 -
Alkoxy substituiertes C_1-C_{12} -Alkoxy, C_2-C_{12} -
Alkenyloxy, gegebenenfalls durch C_1-C_4 -Alkyl,
 C_1-C_4 -Alkoxy oder Halogen substituiertes
Benzyloxy oder Phenylethyloxy,

25 R^1 C_1-C_{12} -Alkyl oder Benzyl,

30 R^2 , R^4 , R^6 und R^7 unabhängig voneinander Wasserstoff,
Chlor, C_1-C_{12} -Alkyl, C_1-C_{12} -Alkoxy, Phenoxy,
Benzyloxy oder einen Rest der Formel

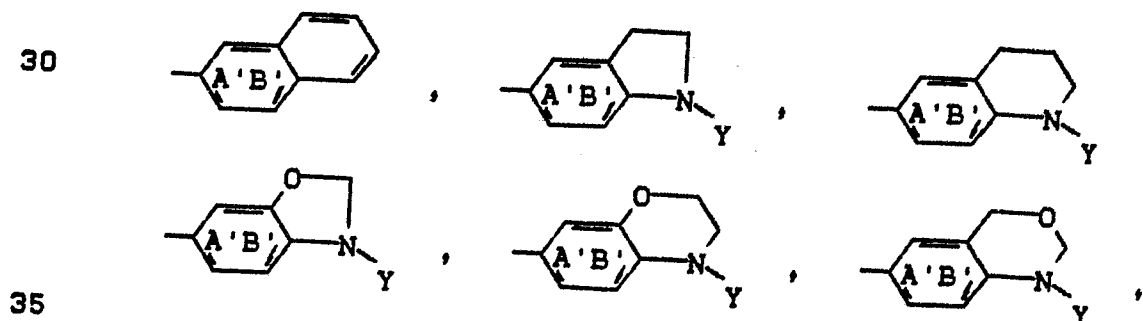


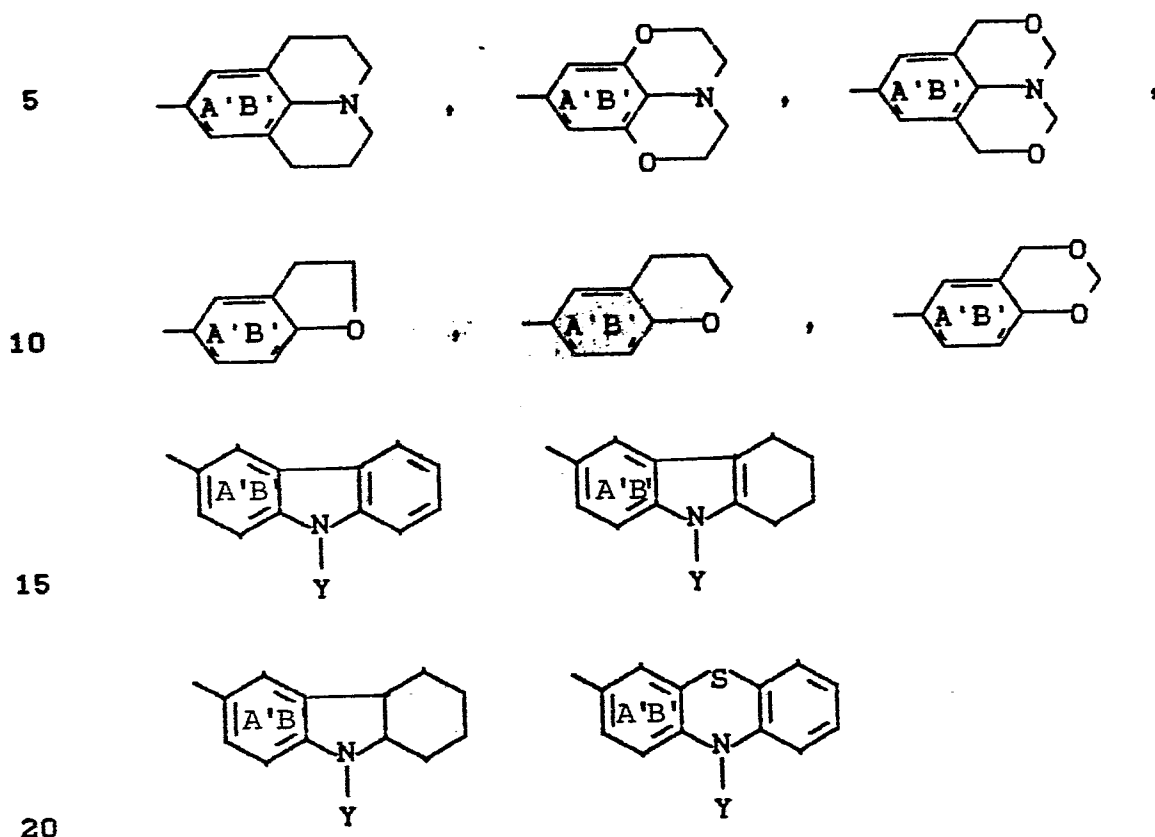
5 R^3 , R^5 und R^8 unabhängig voneinander Wasserstoff,
Chlor, C_1 - C_{12} -Alkyl, C_2 - C_{12} -Alkenyl, C_1 - C_{12} -
Alkoxy, C_2 - C_{12} -Alkenyloxy gegebenenfalls durch
10 Chlor, C_1 - C_{12} -Alkyl oder C_1 - C_{12} -Alkoxy sub-
stituiertes Phenyl, Benzyl, Phenoxy oder
Benzyloxy, gegebenenfalls durch C_1 - C_{12} -Alkyl
substituiertes Cyclohexyloxy oder Cyclopentyl-
oxy, C_1 - C_{12} -Alkylmercapto oder einen Rest der
Formel



y^1 und y^2 unabhängig voneinander gegebenenfalls durch
Chlor, Cyano, C_1 - C_4 -Alkoxycarbonyl oder C_1 - C_4 -
Alkoxy substituiertes C_1 - C_{12} -Alkyl, Cyclohexyl,
20 Phenyl oder Benzyl, die durch Chlor, C_1 - C_{12} -
Alkyl oder C_1 - C_{12} -Alkoxy substituiert sein
können, oder

25 R^2 und R^3 Glieder, die zusammen mit Ring A' und/oder
 R^4 und R^5 Glieder, die zusammen mit Ring B' zur Ver-
vollständigung eines Ringssystems der folgenden
Formeln:





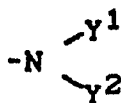
erforderlich sind, bedeuten, worin

25 Y für C₁-C₁₂-Alkyl, das durch Chlor, Cyano, C₁-C₄-Alkoxy-carbonyl oder C₁-C₄-Alkoxy substituiert sein kann, Cyclohexyl, Phenyl oder Benzyl, die durch Chlor, C₁-C₁₂-Alkyl oder C₁-C₁₂-Alkoxy substituiert sein können steht,

30 der gesättigte Ringteil bis zu 4 Reste aus der Gruppe Chlor, C₁- bis C₄-Alkyl, C₁- bis C₄-Alkoxy oder Phenyl tragen kann,

35 oder

5



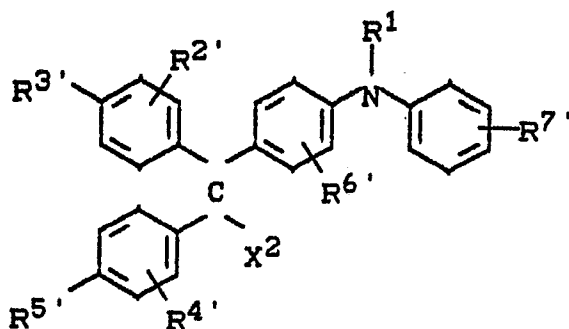
10

einen gegebenenfalls durch Chlor, C₁- bis C₄-Alkyl oder Phenyl substituierten Pyrrolo-, Pyrrolidino-, Piperidino-, Pipecolino-, Morpholino-, Pyrazolo- oder Pyrazolinorest bedeutet,

15

3. Hochkonzentrierte Lösungen nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß sie einen Farbbildner der allgemeinen Formel

20



25

enthalten, worin

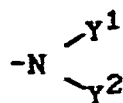
30

X² Hydroxy oder C₁-C₁₂-Alkoxy,

R^{3'} Wasserstoff, Chlor, C₁-C₁₂-Alkyl, C₁-C₁₂-Alkoxy, Benzyloxy, Phenoxy oder einen Rest der Formel

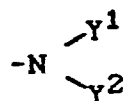
35

5



10

$\text{R}^{5'}$ $\text{C}_1\text{-C}_{12}$ -Alkoxy, Benzyloxy oder einen Rest der Formel



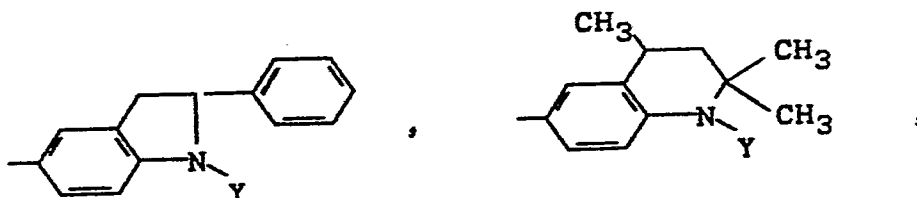
15

$\text{R}^{2'}$, $\text{R}^{4'}$, $\text{R}^{6'}$ und $\text{R}^{7'}$ unabhängig voneinander Wasserstoff, Chlor, $\text{C}_1\text{-C}_{12}$ -Alkyl, $\text{C}_1\text{-C}_{12}$ -Alkoxy, $\text{C}_1\text{-C}_4$ -Alkylamino oder Di- $\text{C}_1\text{-C}_{12}$ -Alkylamino oder

20

$\text{R}^{2'}$ und $\text{R}^{3'}$ Glieder, die zusammen mit dem Benzolring, an den sie gebunden sind, zur Vervollständigung eines Ringsystems einer der Formeln

25

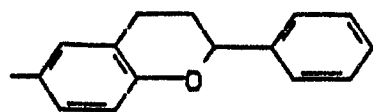


30

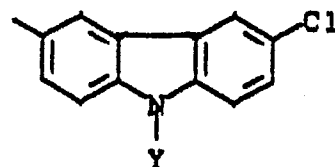


35

5



oder



10

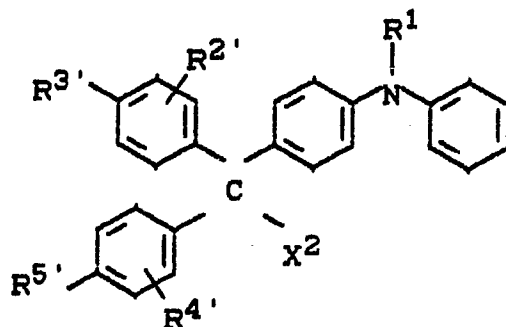
erforderlich sind, bedeuten und

R^1 , Y, Y^1 und Y^2 die in Anspruch 2 angegebene Bedeutung haben.

15

4. Hochkonzentrierte Lösungen nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß sie einen Farbbildner der allgemeinen Formel

20



25

enthalten, worin

30

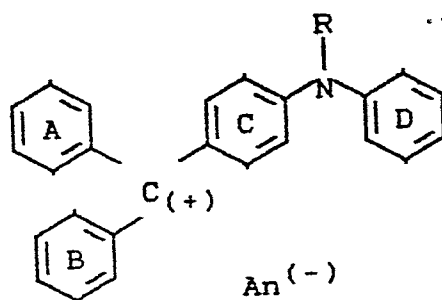
R^1 , X^2 und $R^{3'}$ - $R^{5'}$ die in Anspruch 2 bzw. Anspruch 3 angegebene Bedeutung haben.

35

5. Hochkonzentrierte Lösungen nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß sie als wasserunlösliche organische Lösungsmittel C₁₀-C₂₀-n- oder -iso-Paraffine, C₁₀-C₁₇-Chlorparaffine mit einem Chlorgehalt von 15-70 Gew.-%, Kerosin, Weißöl, aromatische Kohlenwasserstoffe, die Alkylgruppen enthalten, pflanzliche Öle oder Dialkylphthalate enthalten.

6. Verfahren zur Herstellung von konzentrierten Lösungen des Anspruchs 1, dadurch gekennzeichnet, daß man Farbstoffsalze der allgemeinen Formel

15



20

mit Basen der allgemeinen Formel

25

MeX

worin

30

R, X und die Ringe A, B, C und D die obengenannte Bedeutung haben, und

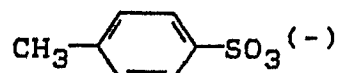
35

5

Me ein Alkali- oder Erdalkali, insbesondere Natrium
oder Kalium und

An⁽⁻⁾ ein Anion aus der Reihe Cl, Br, Acetat, Sulfat,
Phosphat oder

10



bedeuten,

15

umsetzt und dabei entweder

20

a) in Gegenwart des wasserunlöslichen organischen
Lösungsmittels des Anspruchs 1 arbeitet und nach
der Reaktion - gegebenenfalls nach Zusatz von
Wasser - die aus der Lösung des Farbbildners
bestehende Schicht abtrennt, oder

25

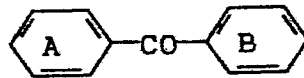
b) in Abwesenheit des wasserunlöslichen orga-
nischen Lösungsmittels des Anspruchs 1 arbeitet,
nach der Reaktion den Farbbildner vom Reaktions-
medium trennt und dann das wasserunlösliche
Lösungsmittel zusetzt.

30

35

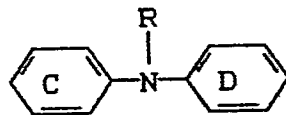
- 5 7. Verfahren zur Herstellung von konzentrierten Lösungen
des Anspruchs 1, dadurch gekennzeichnet, daß man in
einer Eintopfreaktion Ketone der allgemeinen Formel

10



mit Aminen der allgemeinen Formel

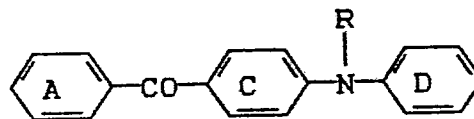
15



20

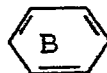
oder Ketone der allgemeinen Formel

25



mit Verbindung der allgemeinen Formel

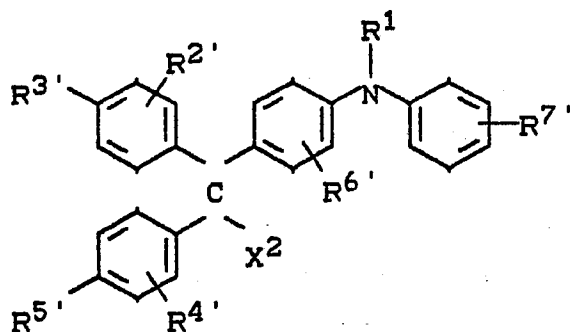
30



35

in Gegenwart eines Kondensationsmittels, das ein Anion $An^{(-)}$ liefert zu den Farbsalzen der Formel (IV) kondensiert, und ohne Zwischenisolierung nach dem Verfahren gemäß Anspruch 6 umgesetzt.

8. Farbbildner der allgemeinen Formel

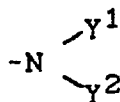


worin

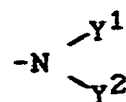
R^1 C_1 - C_{12} -Alkyl oder Benzyl,

X^2 Hydroxy oder C_1 - C_{12} -Alkoxy,

$R^{3'}$ Wasserstoff, Chlor, C_1 - C_{12} -Alkyl, C_1 - C_{12} -Alkoxy, Benzyloxy, Phenoxy oder einen Rest der Formel



5 $R^{5'}$ C_1 - C_{12} -Alkoxy, Benzyloxy oder einen Rest
der Formel



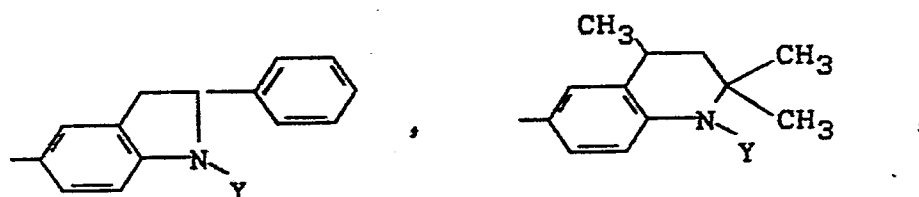
10

15 $R^{2'}$, $R^{4'}$, $R^{6'}$ und $R^{7'}$ unabhängig voneinander
Wasserstoff, Chlor, C_1 - C_{12} -Alkyl, C_1 - C_{12} -Alkoxy,
 C_1 - C_4 -Alkylamino oder Di- C_1 - C_{12} -Alkylamino oder

15

$R^{2'}$ und $R^{3'}$ Glieder, die zusammen mit dem Benzolring,
an den sie gebunden sind, zur Vervollständigung
eines Ringsystems einer der Formeln

20



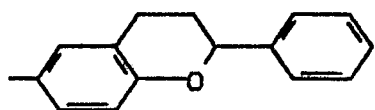
25



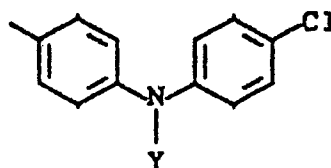
30

35

5



oder



10

erforderlich sind, bedeuten und

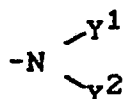
15

Y C₁-C₁₂-Alkyl, das durch Chlor, Cyano, C₁-C₄-Alkoxy-carbonyl oder C₁-C₄-Alkoxy substituiert sein kann, Cyclohexyl, Phenyl oder Benzyl, die durch Chlor, C₁-C₁₂-Alkyl oder C₁-C₁₂-Alkoxy substituiert sein können steht,

20

Y¹ und Y² unabhängig voneinander gegebenenfalls durch Chlor, Cyano, C₁-C₄-Alkoxy-carbonyl oder C₁-C₄-Alkoxy substituiertes C₁-C₁₂-Alkyl, Cyclohexyl, Phenyl oder Benzyl, die durch Chlor, C₁-C₁₂-Alkyl oder C₁-C₁₂-Alkoxy substituiert sein können, oder

25



30

einen gegebenenfalls durch Chlor, C₁- bis C₄-Alkyl oder Phenyl substituierten Pyrrolo-, Pyrrolidino-, Piperidino-, Pipecolino-, Morpholino-, Pyrazolo- oder Pyrazolinorest bedeuten,

35

5 mit der Maßgabe, daß $R^{3'}$ und $R^{5'}$ nicht gleichzeitig für OCH_3 oder OC_2H_5 stehen, wenn $R^{2'}$ und $R^{4'}$ Wasserstoff bedeuten, und außerdem $R^{3'}$ und $R^{5'}$ nicht gleichzeitig für OCH_3 stehen, wenn $R^{2'}$ Wasserstoff und $R^{4'}$ 2- OCH_3 bedeuten.

10 9. Verwendung der hochkonzentrierten Lösungen des Anspruchs 1 zur Herstellung von druckempfindlichen Aufzeichnungsmaterialien.

15 10. Mikrokapseln mit Kapselwänden aus Grenzflächenreaktionsverfahren, deren Kernmaterial eine Farbbildner-Lösung nach Anspruch 1, gegebenenfalls in verdünnter Form enthält.

20

25

30

35