


 (12)

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG


 (21) Anmeldenummer: 87810616.0


 (51) Int. Cl.⁴: **B 41 M 5/12**
B 41 M 5/26


 (22) Anmeldetag: 26.10.87


 (30) Priorität: 31.10.86 CH 4313/86 16.01.87 CH 158/87


 (43) Veröffentlichungstag der Anmeldung:
 04.05.88 Patentblatt 88/18

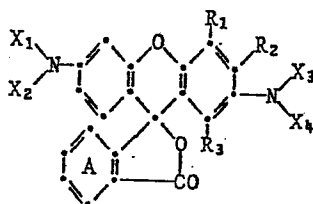

 (84) Benannte Vertragsstaaten:
 BE CH DE FR GB IT LI


 (71) Anmelder: CIBA-GEIGY AG
 Klybeckstrasse 141
 CH-4002 Basel (CH)


 (72) Erfinder: Zink, Rudolf
 Alemannenstrasse 2
 CH-4106 Therwil (CH)

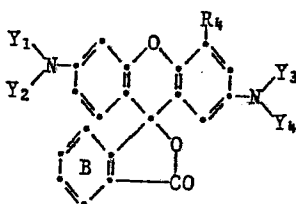

 (54) Fluoranfarbbildnergemisch und seine verwendung in Aufzeichnungsmaterialien.


 (57) Fluoranfarbbildnergemische, die aus mindestens
 (a) einer Fluoranverbindung der Formel



und

(b) einer Fluoranverbindung der Formel



(1)

bestehen, in denen
 R₁, R₃ und R₄, Wasserstoff, Halogen, Niederalkyl oder Niederalkoxy,
 R₂ Halogen, Niederalkyl oder Niederalkoxy,
 X₁, X₂, Y₁ und Y₂ Wasserstoff, unsubstituiertes oder durch Halogen, Hydroxy, Cyano oder Niederalkoxy substituiertes Alkyl, Cycloalkyl, Aryl oder Aralkyl
 X₃ und Y₃, Wasserstoff, unsubstituiertes oder durch Halogen, Hydroxy, Cyano oder Niederalkoxy substituiertes Alkyl, Cycloalkyl, Aryl oder Aralkyl,
 X₄ und Y₄, unsubstituiertes oder durch Halogen, Hydroxy, Cyano oder Niederalkoxy substituiertes Alkyl, Cycloalkyl oder Aralkyl oder
 (X₁ und X₂), (X₃ und X₄), (Y₁ und Y₂) und (Y₃ und Y₄), je zusammen mit dem gemeinsamen Stickstoffatom einen fünf- oder sechsgliedrigen heterocyclischen Rest bedeuten und die Ringe
 A und B substituiert oder unsubstituiert sind,
 entwickeln in Aufzeichnungssystemen farbstarke und stabile Färbungen und eignen sich insbesondere für schwarze Aufzeichnungen.

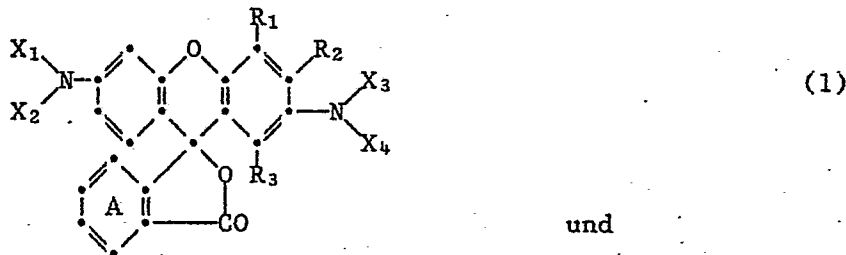
(2)

Beschreibung

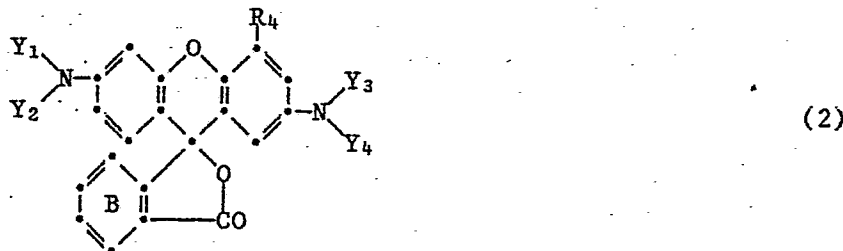
Fluoranfarbbildnergemisch und eine Verwendung in Aufzeichnungsmaterialien

Die vorliegende Erfindung betrifft ein Fluoranfarbbildnergemisch und seine Verwendung in einem druckempfindlichen oder besonders wärmeempfindlichen Aufzeichnungsmaterial. In wärmeempfindlichen Systemen weist das Fluoranfarbbildnergemisch einen bei allen Ansprechtemperaturen gleichmässigen Aufbau der Nuance auf.

Das Fluoranfarbbildnergemisch ist dadurch gekennzeichnet dass es mindestens (a) eine Fluoranverbindung der Formel



(b) eine Fluoranverbindung der Formel



enthält, worin

R₁, R₃ und R₄, unabhängig voneinander, je Wasserstoff, Halogen, Niederalkyl oder Niederalkoxy, R₂ Halogen, Niederalkyl oder Niederalkoxy,

X₁, X₂, Y₁ und Y₂, unabhängig voneinander, je Wasserstoff, unsubstituiertes oder durch Halogen, Hydroxy, Cyano oder Niederalkoxy substituiertes Alkyl mit höchstens 12 Kohlenstoffatomen, Cycloalkyl, Aryl oder Aralkyl,

X₃ und Y₃, unabhängig voneinander, je Wasserstoff, unsubstituiertes oder durch Halogen, Hydroxy, Cyano oder Niederalkoxy substituiertes Alkyl mit höchstens 12 Kohlenstoffatomen, Cycloalkyl, Aryl oder Aralkyl,

X₄ und Y₄, unabhängig voneinander, unsubstituiertes oder durch Halogen, Hydroxy, Cyano oder Niederalkoxy substituiertes Alkyl mit höchstens 12 Kohlenstoffatomen, Cycloalkyl oder Aralkyl oder

(X₁ und X₂), (X₃ und X₄), (Y₁ und Y₂) und (Y₃ und Y₄), unabhängig voneinander, je zusammen mit dem gemeinsamen Stickstoffatom einen fünf- oder sechsgliedrigen, vorzugsweise gesättigten, heterocyclischen Rest bedeuten und die Ringe

A und B, unabhängig voneinander, je substituierte oder durch Halogen, Nitro, Amino, Mononiederalkylamino oder Diniederalkylamino substituiert sind.

Die Komponenten der Formeln (1) und (2) können als Einzelverbindungen oder als Gemische vorhanden sein.

Niederalkyl und Niederalkoxy stellen bei der Definition der Reste der Fluorane in der Regel solche Gruppen oder Gruppenbestandteile dar, die 1 bis 5, insbesondere 1 bis 3 Kohlenstoffatome aufweisen, wie z.B. Methyl, Ethyl, n-Propyl, Isopropyl, n-Butyl, sek.-Butyl, tert.-Butyl oder Amyl bzw. Methoxy, Ethoxy, Isopropoxy, tert.-Butoxy oder tert. Amyloxy.

Stellen die X- und Y-Substituenten Alkylgruppen dar, so können sie geradkettige oder verzweigte Alkylreste sein. Beispiele für solche Alkylreste sind Methyl, Ethyl, n-Propyl, Isopropyl, n-Butyl, sek.-Butyl, Amyl, n-Hexyl, 2-Ethyl-hexyl, n-Heptyl, n-Octyl, Isooctyl, n-Nonyl, Isononyl oder n-Dodecyl.

Sind die Alkylreste in den X- und Y-Substituenten substituiert, so handelt es sich vor allem um Cyanoalkyl, Halogenalkyl, Hydroxyalkyl oder Alkoxyalkyl jeweils vorzugsweise mit insgesamt 2 bis 6 Kohlenstoffatomen, wie z.B. β-Cyanoethyl, β-Chlorethyl, γ-Chlorpropyl, β-Hydroxyethyl, γ-Hydroxypropyl, β-Methoxyethyl oder β-Ethoxyethyl.

Beispiele für Cycloalkyl in der Bedeutung der X- und Y-Substituenten sind Cyclopentyl oder vorzugsweise Cyclohexyl.

X₁-X₄ und Y₁-Y₄ in der Bedeutung von Aralkyl stehen in der Regel für Phenylethyl, Phenylisopropyl oder in erster Linie für Benzyl, während Aryl für X₁, X₂, X₃, Y₁, Y₂ und Y₃ zweckmäßigerweise Naphthyl, Diphenyl und vor allem Phenyl bedeutet. Die Aralkyl- und Arylreste können durch Halogen, Trifluormethyl, Cyano, Nitro, Niederalkyl, Niederalkoxy, Niederalkoxycarbonyl oder Niederalkylcarbonyl substituiert sein.

Bevorzugte Substituenten in der Benzyl- und Phenylgruppe der X- und Y-Reste sind z.B. Halogen, Trifluormethyl, Cyano, Methyl, Methoxy oder Carbomethoxy. Beispiele für derartige araliphatische bzw. aromatische Reste sind Methylbenzyl, 2,4- oder 2,5-Dimethylbenzyl, Chlorbenzyl, Dichlorbenzyl, Cyanophenyl, Toly, Xylyl, Chlorphenyl, Trifluormethylphenyl, Methoxyphenyl oder Carbomethoxyphenyl.

Wenn die Substituenten (X₁ und X₂), (X₃ und X₄), (Y₁ und Y₂) und (Y₃ und Y₄) zusammen mit dem gemeinsamen Stickstoffatom einen heterocyclischen Rest darstellen, so ist dieser beispielsweise Pyrrolidino, Piperidino, Pipecolino, Morpholino, Thiomorpholino oder Piperazino, wie z.B. Methylpiperazino. Bevorzugte gesättigte heterocyclische Reste für -NX₁X₂, -NX₃X₄, -NY₁Y₂ und -NY₃Y₄ sind Pyrrolidino, Piperidino oder Morpholino.

Die X- und Y-Substituenten können identisch oder voneinander verschieden sein. X₁ und Y₁ sind vorzugsweise C₁-C₈-Alkyl, Cyclohexyl, Phenyl, Toly, Benzyl oder vor allem Niederalkyl. X₂ und Y₂ sind vorzugsweise Niederalkyl oder Benzyl und insbesondere Methyl oder Ethyl.

Sowohl -NX₁X₂ als auch -NY₁Y₂ können bevorzugterweise auch Pyrrolidino sein.

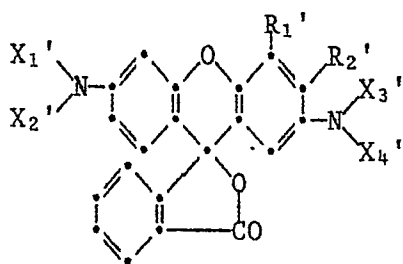
Die weiteren N-Substituenten X₃, X₄, Y₃ und Y₄ sind vorzugsweise C₁-C₈-Alkyl, Phenylethyl, Phenylisopropyl, Cyclohexyl oder vor allem Benzyl, das unsubstituiert oder durch 1 bis 5 Methyl oder Halogen substituiert ist. Als Arylreste bedeuten X₃ und Y₃ insbesondere Phenyl, 2-Chlorphenyl oder Toly. Besonders bevorzugte Aminogruppen -NX₃X₄ und -NY₃Y₄ sind Diethylamino, n-Octylamino, Benzylamino, Phenylethylamino, Di(phenylethyl)amino, Phenylisopropylamino, N-Phenyl-N-methylamino und vor allem Di-(2- oder 4-Methylbenzyl)amino oder Dibenzylamino.

R₁, R₃ und R₄ sind vorzugsweise Wasserstoff, Halogen oder Methyl. R₂ ist besonders Ethyl und vor allem Methyl.

Die Ringe A und B sind vorzugsweise nicht weiter substituiert. Falls sie Substituenten aufweisen, sind sie in erster Linie durch Halogen, Nitro oder Diniederalkylamino substituiert.

Halogen bedeutet beispielsweise Fluor, Brom, Jod oder vorzugsweise Chlor.

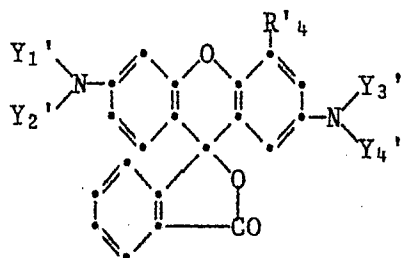
Praktisch wichtige Komponenten (a) entsprechend der Formel



(3)

worin R₁' Wasserstoff oder Methyl, R₂' Halogen, Methyl oder Ethyl, X₁' C₁-C₆-Alkyl, C₅-C₆-Cycloalkyl, C₇-C₉-Phenylalkyl, Phenyl oder durch Halogen, C₁-C₄-Alkyl oder C₁-C₄-Alkoxy substituiertes Phenyl, X₂' C₁-C₆-Alkyl oder C₇-C₉-Phenylalkyl oder -NX₁'X₂' Pyrrolidiny, Piperidiny oder Morpholinyl, X₃' und X₄' je C₇-C₉-Phenylalkyl, Chlorbenzyl oder C₁-C₄-Alkylbenzyl bedeuten.

Bevorzugte Farbbildner der Komponenten (b) entsprechen der Formel



(4)

worin R₄' Wasserstoff, Halogen oder Methyl, Y₁' C₁-C₆-Alkyl, C₅-C₆-Cycloalkyl, C₇-C₉-Phenylalkyl, Phenyl oder durch Halogen, C₁-C₄-Alkyl oder C₁-C₄-Alkoxy substituiertes Phenyl, Y₂' C₁-C₆-Alkyl oder C₇-C₉-Phenylalkyl oder -NY₁'Y₂' Pyrrolidiny, Piperidiny oder Morpholinyl, Y₃' Wasserstoff, C₁-C₆-Alkyl, Phenyl, C₇-C₉-Phenylalkyl, Chlorbenzyl oder C₁-C₄-Alkylbenzyl und

Y₄' C₁-C₈-Alkyl, C₇-C₉-Phenylalkyl, Chlorbenzyl oder C₁-C₄-Alkylbenzyl bedeuten.

Besonders bevorzugte Fluoranfarbbildnergemische enthalten Fluoranverbindungen der Formeln (3) und (4), worin

5 X₁' und Y₁' je C₁-C₄-Alkyl, Cyclohexyl, Phenyl oder Toly,

X₂' und Y₂' je C₁-C₄-Alkyl oder

-NX₁'X₂' oder -NY₁'Y₂' Pyrrolidino und

X₃', X₄', Y₃' und Y₄' je C₇-C₉-Phenylalkyl oder durch Chlor oder Methyl ringssubstituiertes Benzyl bedeuten.

10 Die neuen Fluoranfarbbildnergemische können durch einfaches Mischen und nötigenfalls durch Mahlen der genannten Komponenten (a) und (b) hergestellt werden, wobei homogene Pulvergemische erhalten werden, die bei Raumtemperatur lagerstabil sind. Komponenten (a) und (b) können sowohl in kristalliner Form als auch in amorphem Zustand verwendet werden. Die amorphe Form kann vor oder nach dem Mischen erzeugt werden.

15 Die Farbbildnerkomponenten (a) und (b) liegen in der Regel in einem Gewichtsverhältnis von 1:5 bis 1:1, vorzugsweise 1:3 bis 1:2 und insbesondere 1:2 bis 1:1 vor. Damit können die erwünschten Farbnuancen eingestellt werden.

Die erfindungsgemässen Farbbildnergemische sind zur Herstellung von druckempfindlichen und besonders von wärmeempfindlichen Aufzeichnungssystemen sehr gut geeignet. Zur diesem Zweck können 20 die Komponenten (a) und (b) auch getrennt eingesetzt werden.

Die Farbbildnergemische sind normalerweise farblos oder höchstens schwach gefärbt. Wenn diese Farbbildner mit einem vorzugsweise sauren Entwickler, d.h. einem Elektronenakzeptor, in Kontakt gebracht werden, so ergeben sie intensive graue bis schwarze Farbtöne, die ausgezeichnet lichtecht sind. Sie können auch im Gemisch mit einem oder mehreren anderen bekannten Farbbildnern, z.B. 3,3-(Bis-aminophenyl)-phthaliden, 3-Indolyl-3-aminophenyl-azaphthaliden, 3,3-(Bis-indolyl)-phthaliden, 3-Aminofluoranen, 25 2-Amino- 6-arylaminofluoranen, Leukoauramine, Spiropyranen, Dispiropyranen, Phenoxazinen, Phenothiazinen, Carbazolymethanen und weiteren Triarylmethanleukofarbstoffen, verwendet werden.

Die Farbbildnergemische aus den Komponenten (a) und (b) zeigen sowohl auf phenolischen Unterlagen, wie auch auf Tönen und substituierten Zinksalicylaten eine ausgezeichnete Farbtintensität und Lichtechtheit. Sie eignen sich vor allem als sehr schnell entwickelnde Farbbildner für die Verwendung in einem druckempfindlichen oder insbesondere wärmeempfindlichen Aufzeichnungsmaterial, das sowohl Kopier- als auch Registriermaterial sein kann. Sie zeichnen sich dadurch aus, dass sie in den Kapselölen hervorragende löslich sind und durch Belichtung im CB-Blatt eine geringe Abnahme der Farbstärke (CB-Desaktivierung) aufweisen. Schwarze Aufzeichnungen, die mit dem erfindungsgemässen Farbbildnergemisch auf Tönen erzeugt werden, zeichnen sich gegenüber mit einer einzigen Komponente, wie z.B. 2-Phenylamino-3-methyl-6-diethylaminofluoran erhaltenen Aufzeichnungen durch eine verbesserte nuancenkonstante Lagerstabilität aus. 35

Ein druckempfindliches Material besteht beispielsweise aus mindestens einem Paar von Blättern, die mindestens ein Farbbildnergemisch aus den Komponenten (a) und (b) gelöst in einem organischen Lösungsmittel und einen Elektronenakzeptor als Entwickler enthalten. 40

Typische Beispiele für solche Entwickler sind Aktivton-Substanzen, wie Attapulgit-Ton, Säureton, Bentonit, Montmorillonit, aktivierter Ton, wie z.B. säureaktiviertes Bentonit oder Montmorillonit, ferner Zeolith, Halloysit, Siliciumdioxid, Aluminiumoxid, Aluminiumsulfat, Aluminiumphosphat, Zinkchlorid, Zinknitrat, Kaolin oder irgendein beliebiger Ton oder sauer reagierende, organische Verbindung, wie z.B. gegebenenfalls ringssubstituierte Phenole, Salicylsäure oder Salicylsäureester und deren Metallsalze, ferner ein sauer reagierendes, polymeres Material, wie z.B. ein phenolisches Polymerisat, ein Alkylphenolacetylenharz, ein Maleinsäure-Kolophonium-Harz oder ein teilweise oder vollständig hydrolysiertes Polymerisat von Maleinsäureanhydrid mit Styrol, Ethylen oder Vinylmethylether, oder Carboxypolymethylen. Es können auch Mischungen der genannten polymeren Verbindungen eingesetzt werden. Bevorzugte Entwickler sind säureaktiviertes Bentonit, Zinksalicylate oder die Kondensationsprodukte von p-substituierten Phenolen mit Formaldehyde. 50 Die letzteren können auch Zink enthalten.

Die Entwickler können zusätzlich auch mit an sich unreaktiven oder wenig reaktiven Pigmenten oder weiteren Hilfsstoffen wie Kieselgel oder UV-Absorbern, wie z.B. 2-(2-Hydroxyphenyl)-benzotriazolen gemischt eingesetzt werden. Beispiele für solche Pigmente sind:

55 Talk, Titandioxid, Zinkoxid, Kreide; Tone wie Kaolin, sowie organische Pigmente, z.B. Harnstoff-Formaldehyd-Kondensate (BET-Oberfläche 2-75 m²/g) oder Melamin-Formaldehyd-Kondensationsprodukte.

Das Farbbildnergemisch liefert an den Punkten, an denen es mit dem Elektronenakzeptor in Kontakt kommt, eine gefärbte Markierung. Um eine frühzeitige Aktivierung der in dem druckempfindlichen Aufzeichnungsmittel vorhandenen Farbbildner zu verhindern, werden diese in der Regel von dem Elektronenakzeptor getrennt. Dies kann zweckmässig erzielt werden, indem man die Farbbildner in schaum-, schwamm- oder bienenwabenartigen Strukturen einarbeitet. Vorzugsweise sind die Farbbildner in Mikrokapseln eingeschlossen, die sich in der Regel durch Druck zerbrechen lassen. 60

Beim Zerbrechen der Kapseln durch Druck, beispielsweise mittels eines Bleistiftes, wird die Farbbildnerlösung auf ein benachbartes, mit einem Elektronenakzeptor beschichtetes Blatt übertragen, wodurch eine farbige Stelle erzeugt wird. Die Farbe resultiert aus dem dabei gebildeten Farbstoff, der im sichtbaren Bereich 65

des elektromagnetischen Spektrums absorbiert.

Die Farbbildnergemische werden vorzugsweise in Form von Lösungen in organischen Lösungsmitteln eingekapselt. Beispiele für geeignete Lösungsmittel sind vorzugsweise nichtflüchtige Lösungsmittel, z.B. polyhalogeniertes Paraffin oder Diphenyl, wie Chlorparaffin, Monochlordiphenyl oder Trichlordiphenyl, ferner Tricresylphosphat, Di-n-butylphthalat, Dioctylphthalat, Trichlorbenzol, Trichlorethylphosphat, aromatische Ether, wie Benzylphenylether, Kohlenwasserstofföle, wie Paraffin oder Kerosin, z.B. mit Isopropyl, Isobutyl, sek. Butyl oder tert. Butyl alkylierte Derivate von Diphenyl, Naphthalin oder Terphenyl, Dibenzyltoluol, Terphenyl, partiell hydriertes Terphenyl, mono- bis tetramethylierte Diphenylakane; benzylierte Xylole, oder weitere chlorierte oder hydrierte, kondensierte, aromatische Kohlenwasserstoffe. Oft werden Mischungen verschiedener Lösungsmittel, insbesondere Mischungen aus Dodecylbenzol, Paraffinölen oder Kerosin und Diisopropylnaphthalin oder partiell hydriertem Terphenyl, eingesetzt, um eine optimale Löslichkeit für die Farbbildner, eine rasche und intensive Färbung und eine für die Mikroverkapselung günstige Viskosität zu erreichen.

Die Kapselwände können durch Koazervationskräfte gleichmässig um die Tröpfchen der Farbbildnerlösung herum gebildet werden, wobei das Einkapselungsmaterial z.B. aus Gelatine und Gummi arabicum bestehen kann, wie dies z.B. in der US-Patentschrift 2 800 457 beschrieben ist. Die Kapseln können vorzugsweise auch aus einem Aminoplast oder modifizierten Aminoplasten durch Polykondensation gebildet werden, wie es in den britischen Patentschriften 989,264, 1 156 725, 1 301 052 und 1 355 124 beschrieben ist. Ebenfalls geeignet sind Mikrokapseln, welche durch Grenzflächenpolymerisation gebildet werden, wie z.B. Kapseln aus Polyester, Polycarbonat, Polysulfonamid, Polysulfonat, besonders aber aus Polyamid oder Polyurethan.

Die Farbbildnergemische enthaltenden Mikrokapseln können zur Herstellung von druckempfindlichen Kopiermaterialien der verschiedensten bekannten Arten verwendet werden. Die verschiedenen Systeme unterscheiden sich im wesentlichen voneinander durch die Anordnung der Kapseln, der Farbreaktanten und durch das Trägermaterial. Bevorzugt wird eine Anordnung, bei der der eingekapselte Farbbildner in Form einer Schicht auf der Rückseite eines Uebertragungsblattes und der Elektronenakzeptor in Form einer Schicht auf der Vorderseite eines Empfangsblattes vorhanden sind.

Eine andere Anordnung der Bestandteile besteht darin, dass die den Farbbildner enthaltenden Mikrokapseln und der Entwickler in oder auf dem gleichen Blatt in Form einer oder mehrerer Einzelschichten oder in der Papierpulp vorliegen.

Die Kapseln werden vorzugsweise mittels eines geeigneten Binders auf dem Träger befestigt. Da Papier das bevorzugte Trägermaterial ist, handelt es sich bei diesem Binder hauptsächlich um Papierbeschichtungsmittel, wie Gummi arabicum, Polyvinylalkohol, Hydroxymethylcellulose, Casein, Methylcellulose, Dextrin, Stärke oder Stärkederivate oder Polymerlatices. Letzere sind beispielsweise gegebenenfalls carboxylierte Butadien-Styrolcopolymerisate oder Acrylhomo- oder -copolymer.

Als Papier werden nicht nur normale Papiere aus Cellulosefasern, sondern auch Papiere, in denen die Cellulosefasern (teilweise oder vollständig) durch Fasern aus synthetischen Polymerisaten ersetzt sind, verwendet.

Die Farbbildnergemische aus den Komponenten (a) und (b) können auch als Farbbildner in einem thermoreaktiven Aufzeichnungsmaterial verwendet werden. Dabei zeichnet sich das erfindungsgemässe Gemisch dadurch aus, dass Komponenten (a) und (b) bei gleicher Temperatur insbesondere bei 110 bis 200°C nahezu gleiche Farbintensität entwickeln. Das thermoreaktive Aufzeichnungsmaterial enthält in der Regel mindestens einen Schichtträger, das Farbbildnergemisch, einen Elektronenakzeptor und gegebenenfalls auch ein Bindemittel und/oder Wachs.

Thermoreaktive Aufzeichnungssysteme umfassen z.B. wärmeempfindliche Aufzeichnungs- und Kopiermaterialien und -papiere. Diese Systeme werden beispielsweise zum Aufzeichnen von Informationen, z.B. in elektronischen Rechnern, Ferndruckern, Fernschreibern oder in Aufzeichnungsgeräten und Messinstrumenten, wie z.B. Elektrokardiographen, verwendet. Die Bilderzeugung (Markierung) kann auch manuelle mit einer erhitzten Feder erfolgen. Eine weitere Einrichtung der Erzeugung von Markierungen mittels Wärme sind Laserstrahlen.

Das thermoreaktive Aufzeichnungsmaterial kann so aufgebaut sein, dass der Farbbildner in einer Bindemittelschicht gelöst oder dispergiert ist und in einer zweiten Schicht der Entwickler in dem Bindemittel gelöst und dispergiert ist. Eine andere Möglichkeit besteht darin, dass sowohl der Farbbildner als auch der Entwickler in einer Schicht dispergiert sind. Das Bindemittel wird in spezifischen Bezirken mittels Wärme erweicht und an diesen Punkten, an denen Wärme angewendet wird, kommt der Farbbildner mit dem Elektronenakzeptor in Kontakt und es entwickelt sich sofort die erwünschte Farbe.

Als Entwickler eignen sich die gleichen Elektronenakzeptoren, wie sie in druckempfindlichen Papieren verwendet werden. Beispiele für Entwickler sind die bereits erwähnten Tonminerale und Phenolharze, oder auch phenolische Verbindungen, wie sie beispielsweise in der DE-PS 12 51 348 beschrieben sind, z.B. 4-tert. Butylphenol, 4-Phenylphenol, Methylen-bis(p-phenylphenol), 4-Hydroxydiphenylether, α -Naphthol, β -Naphthol, 4-Hydroxy-diphenylsulfon, 4-Hydroxy-4'-methyl-diphenylsulfon, 4-Hydroxybenzoesäuremethylester oder -benzylester, 4-Hydroxyacetophenon, 2,2'-Dihydroxydiphenyl, 4,4'-Isopropylidendiphenol, 4,4'-Isopropyliden-bis-(2-methylphenol), ein Antipyrinkomplex von Zinkthiocyanat, ein Pyridinkomplex von Zinkthiocyanat, 4,4-Bis-(4-hydroxyphenyl)-valeriansäure, Hydrochinon, Pyrogallol, Phloroglucin, p-, m-, o-Hydroxybenzoesäure, Gallussäure, 1-Hydroxy-2-naphthoesäure sowie Borsäure und organische, vorzugsweise aliphatische Dicarbonsäure, wie z.B. Weinsäure, Oxalsäure, Maleinsäure, Zitronensäure, Citraconsäure oder

Bernsteinsäure.

Vorzugsweise werden zur Herstellung des thermoreaktiven Aufzeichnungsmaterials schmelzbare, filmbildende Bindemittel verwendet. Diese Bindemittel sind normalerweise wasserlöslich, während die Farbbildnergemisch und der Entwickler in Wasser schwer löslich oder unlöslich sind. Das Bindemittel sollte in der Lage sein, das Farbbildnergemisch und den Entwickler bei Raumtemperatur zu dispergieren und zu fixieren.

Bei Einwirkung von Wärme erweicht oder schmilzt das Bindemittel, so dass das Farbbildnergemisch mit dem Entwickler in Kontakt kommt und sich eine Farbe bilden kann. Wasserlösliche oder mindestens in Wasser quellbare Bindemittel sind z.B. hydrophile Polymerisate, wie Polyvinylalkohol, Polyacrylsäure, Hydroxyethylcellulose, Methylcellulose, Carboxymethylcellulose, Polyacrylamid, Polyvinylpyrrolidon, Butadien-styrolcopolymerisate, carboxylierte Butadienstyrolcopolymerisate, Gelatine, Stärke oder veretherte Maisstärke.

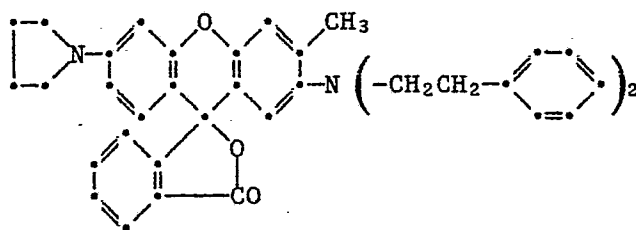
Wenn das Farbbildnergemisch und der Entwickler in zwei getrennten Schichten vorliegen, können in Wasser unlösliche Bindemittel, d.h. in nicht polaren oder nur schwach polaren Lösungsmitteln lösliche Bindemittel, wie z.B. Naturkautschuk, synthetischer Kautschuk, chlorierter Kautschuk, Alkydharze, Polystyrol, Styrol/Butadien-Mischpolymerisate, Polymethacrylate, Ethylcellulose, Nitrocellulose z.B. Polyvinylcarbazol, verwendet werden. Die bevorzugte Anordnung ist jedoch diejenige, bei der der Farbbildner und der Entwickler in einer Schicht in einem wasserlöslichen Bindemittel enthalten sind.

Die thermoreaktiven Schichten können weitere Zusätze enthalten. Zur Verbesserung des Weissgrades, zur Erleichterung des Bedruckens der Papiere und zur Verhinderung des Festklebens der erhitzten Feder können diese Schichten, z.B. Talk, Titandioxyd, Zinkoxyd, Aluminiumoxyd, Aluminiumhydroxyd, Calciumcarbonat, Tone oder auch organische Pigmente, wie z.B. Harnstoff-Formaldehydpolymerisate, enthalten. Um zu bewirken, dass nur innerhalb eines begrenzten Temperaturbereichs die Farbe gebildet wird, können Substanzen, wie Harnstoff, Thioharnstoff, Diphenylthioharnstoff, Acetamid, Acetanilid, Benzolsulfanilid, Stearinsäureamid, Phthalsäureanhydrid, Metallstearate, wie z.B. Zinkstearat, Phthalsäurenitril, Dimethylterephthalat oder andere entsprechende, schmelzbare Produkte, welches das gleichzeitige Schmelzen des Farbbildners und des Entwicklers induzieren, zugesetzt werden. Bevorzugt enthalten thermographische Aufzeichnungsmaterialien Wachse, z.B. Carnaubawachs, Montanwachs, Paraffinwachs, Polyethylenwachs, Kondensate höherer Fettsäureamide und Formaldehyd und Kondensate höherer Fettsäuren und Ethylendiamin.

In den folgenden Herstellungsvorschriften und Beispielen beziehen sich die Prozentsätze, wenn nichts anderes angegeben ist, auf das Gewicht.

Herstellungsvorschriften

A. 15,6 g 2'-Carboxy-2-hydroxy-4-pyrrolidinyl-benzophenon werden bei 30°C in 90 g konzentrierter Schwefelsäure gelöst. Innerhalb 45 Minuten gibt man bei 0-10°C 17,5 g 2-Di(phenylethyl)-amino-5-methoxy-toluol zu und hält die Temperatur während 20 Stunden bei 20-25°C. Hierauf gibt man die Schwefelsäurelösung auf Eiswasser, wobei eine Suspension von 15-20°C entsteht. Das durch Abfiltrieren isolierte Phthalidprodukt wird mit Wasser gewaschen, in 80 g Toluol eingerührt und mit 13,8 g Kaliumcarbonat versetzt. Die erhaltene Suspension wird auf 85°C erwärmt und während 3 Stunden bei 83-85°C unter Rückfluss behandelt. Das unter Ringschluss erhaltene Fluoranprodukt ist in Toluol gelöst, welches nach Phasentrennung zur Trockene eingeeengt wird. Durch Umkristallisieren aus Isopropanol/Toluol erhält man 5,2 g einer Fluoranverbindung der Formel



mit einem Schmelzpunkt von 150-153°C. Dieser Farbbildner entwickelt auf Aktivton eine rote Farbe. Auf gleiche Art und Weise werden unter Verwendung der entsprechenden Ausgangsstoffe folgende Fluoranfarbbildner, welche eine rote Farbe bzw. grüne Farbe entwickeln, hergestellt.

- B. 2-Dibenzylamino-3-methyl-6-pyrrolidinyl-fluoran Smp. 213-215°C, rot
- C. 2-Dibenzylamino-3-ethyl-6-diethylamino-fluoran Smp. 173-175°C, rot
- D. 2-Di-(phenethyl)amino-6-diethylamino-fluoran Smp. 143-146°C, grün
- E. 2-Di-(phenethyl)-amino-3-methyl-6-diethylamino-fluoran Smp. 130-132°C, rot
- F. 2-Phenethylamino-6-diethylamino-fluoran Smp. 170-172°C, grün
- G. 2-Phenisopropylamino-6-diethylamino-fluoran Smp. 219-229°C, grün.

Anwendungsbeispiele

Beispiel 1

Ein Gemisch aus 0,675 g 2-Dibenzylamino-3-methyl-6-diethylamino-fluoran, (Komponente (a)) und 1,5 g 2-Dibenzylamino-6-diethylamino-fluoran, (Komponente (b)), wird bei 20° C in 97,8 g eines isomeren Gemisches von Diisopropylnaphthalinen angerührt, worauf die nach 10 Minuten entstandene Lösung filtriert wird. Diese Lösung wird auf an sich bekannte Weise mit Gelatine und Gummiarabicum durch Koazervation mikrokapselt, worauf die Mikrokapseln mit Stärkelösung vermischt und auf ein Blatt Papier gestrichen werden. Ein zweites Blatt Papier wird auf der Frontseite mit einem als Farbentwickler üblichen Ton beschichtet. Das erste Blatt und das mit dem Farbentwickler beschichtete Papier werden mit den Beschichtungen benachbart aufeinandergelegt. Durch Schreiben mit der Hand oder mit der Schreibmaschine auf dem ersten Blatt wird Druck ausgeübt, und es entwickelt sich sofort auf dem mit dem Entwickler beschichteten Blatt eine sehr intensive schwarze Kopie, die ausgezeichnet lagerstabil ist.

Entsprechende intensive und lagerstabile schwarze Färbungen werden erhalten, wenn in Beispiel 1 als Farbbildnergemisch anstelle der verwendeten Komponenten die folgenden Komponenten (a) und (b) verwendet werden, die entsprechend entweder Komponente (a) oder Komponente (b) oder beide

Komponente (a)

1. 2-Dibenzylamino-3-ethyl-6-diethylamino-fluoran
2. 2-Dibenzylamino-3-chlor-6-diethylamino-fluoran
3. 2-Dibenzylamino-3-methyl-6-pyrrolidino-fluoran
4. 2-Dibenzylamino-3-methyl-6-piperidino-fluoran
5. 2-Dibenzylamino-3-methyl-6-dimethylamino-fluoran
6. 2-Di(2,5-dimethylbenzyl)amino-3-methyl-6-diethylamino-fluoran
7. 2-Di(2,5-dichlorbenzyl)amino-3-methyl-6-diethylamino-fluoran
8. 2-Di(3-chlorbenzyl)amino-3-methyl-6-diethylamino-fluoran
9. 2-Di(4-chlorbenzyl)amino-3-methyl-6-diethylamino-fluoran
10. 2-Di(4-methylbenzyl)amino-3-methyl-6-diethylamino-fluoran
11. 2-Di(phenethyl)amino-3-methyl-6-pyrrolidino-fluoran.
12. 2-Di(phenethyl)amino-3-methyl-6-diethylamino-fluoran.
13. 2-Dibenzylamino-3,4-dimethyl-6-diethyl-amino-fluoran.

Komponente (a)

1. 2-n-Butylamino-6-diethylamino-fluoran
2. 2-n-Octylamino-6-diethylamino-fluoran
3. 2-n-Dodecylamino-6-diethylamino-fluoran
4. 2-Benzylamino-6-diethylamino-fluoran
5. 2,6-Bis-(Diethylamino)-fluoran
6. 2-Dibenzylamino-6-pyrrolidino-fluoran
7. 2-Dibenzylamino-6-piperidino-fluoran
8. 2-Dibenzylamino-6-N-p-tolyl-N-ethylamino-fluoran
9. 2-Di(4-chlorbenzyl)amino-6-diethylamino-fluoran
10. 2-Dibenzylamino-4-methyl-6-diethylamino-fluoran
11. 2-Di(3'-methylbenzyl)amino-6-diethylamino-fluoran
12. 2-Di-(2',4'-dimethylbenzyl)-amino-6-diethylamino-fluoran
13. 2-Di-(2',5'-dimethylbenzyl)amino-6-diethylamino-fluoran
14. 2-Dibenzylamino-4-chlor-6-diethylamino-fluoran
15. 2-Di(4-methylbenzyl)-amino-4-methyl-6-diethylamino-fluoran
16. 2-Di(4-chlorbenzyl)-amino-4-methyl-6-diethylamino-fluoran
17. 2-Di(phenethyl)amino-6-diethylamino-fluoran
18. 2-Di(phenethyl)amino-6-pyrrolidino-fluoran
19. 2-Phenisopropylamino-6-diethylamino-fluoran
20. 2-Phenethylamino-6-diethylamino-fluoran
21. 2-N-Methyl-N-phenylamino-6-N-ethyl-N-p-tolylamino-fluoran
22. 2-N-Methyl-N-phenylamino-6-diethylamino-fluoran
23. 2-Dibenzylamino-6-di-n-butylamino-fluoran.

Beispiel 2

Es werden zunächst zwei Dispersionen A und B hergestellt.

Zur Herstellung der Dispersion A werden 9 g 4,4'-Isopropylidendiphenol (Bisphenol A), 13,5 g einer 10 %igen wässrigen Lösung von Polyvinylalkohol VO3/140 und 18 g Wasser mit Kugeln bis zu einer Korngrösse von 2-4 µm innerhalb 2-4 Stunden gemahlen.

Zur Herstellung der Dispersion B werden 1 g 2-Dibenzylamino-3-methyl-6-pyrrolidino-fluoran, 2 g 2-Dibenzylamino-6-pyrrolidino-fluoran, 10,5 g einer 10 %igen wässrigen Lösung von Polyvinylalkohol VO3/140 und 6 g Wasser mit Kugeln bis zu einer Korngrösse von 2-4 µm gemahlen.

Anschliessend werden die beiden Dispersion vermischt.

Das Gemisch wird auf ein Papier mit einem Flächengewicht von 50 g/m² mit einem Rakel aufgetragen. Der Anteil des aufgetragenen Materials beträgt 3 g/m² (Trockengewicht). Ab 110°C entwickelt sich rasch ein schwarzer Farbton, dessen volle Farbstärke bei etwa 170°C erreicht ist. Die Nuance ist über den ganzen Temperaturbereich und beim Lagern stabil.

Entsprechende intensive und stabile schwarze Färbungen werden erhalten, wenn in Beispiel 2 als Farbbildnergemisch anstelle der verwendeten Komponenten Komponenten (a) und (b) gemäss Beispiel 1 verwendet werden, wobei entsprechend entweder Komponente (a) oder Komponente (b) oder beide durch diese Fluoranverbindungen ersetzt werden.

Beispiel 3

a) 1,3 g 2-Dibenzylamino-3-methyl-6-pyrrolidinofluoran, Smp. 213-215°C und 2,7 g 2-Dibenzylamino-6-pyrrolidinofluoran, Smp. 179-181°C werden vermischt und auf 200°C erwärmt. Es entsteht eine klare Schmelze. Man lässt erkalten und pulverisiert die erstarrte Masse. Man erhält 4 g eines hellbeigen Pulvers mit einem Erweichungspunkt von 108°C, welches in den zur Einkapsulierung verwendeten Lösungsmitteln hervorragend löslich ist.

b) 4 g des gemäss a) hergestellten amorphen Gemisches werden bei 90°C in 96 g eines isomeren Gemisches von Diisopropylnaphthalinen angerührt und während 1 1/2 Minuten bei 90°C gelöst.

Diese Lösung wird auf an sich bekannten Weise mit Gelatine und Gummiarabicum durch Koazervation mikroverkapselt, worauf die Mikrokapseln mit Stärkelösung vermischt und auf ein Blatt Papier gestrichen werden. Ein zweites Blatt Papier wird auf der Frontseite mit einem als Farentwickler üblichen Phenolharz beschichtet. Das erste Blatt und das mit dem Farentwickler beschichtete Papier werden mit den Beschichtungen benachbart aufeinandergelegt. Durch Schreiben mit der Hand oder mit der Schreibmaschine auf dem ersten Blatt wird Druck ausgeübt, und es entwickelt sich sofort auf dem mit dem Entwickler beschichteten Blatt eine intensive schwarze Kopie mit guter Lichtechtheit.

Beispiel 4

1,4 g 2-Dibenzylamino-3-methyl-6-diethylaminofluoran, Smp. 159-161°C und 2,6 g 2-Dibenzylamino-6-diethylaminofluoran, Smp. 166-170°C werden vermischt und auf 180°C erwärmt. Es entsteht eine klare Schmelze, die nach dem Erkalten pulverisiert wird. Man erhält 4 g eines hellgrauen Pulvers mit einem Erweichungspunkt von 100°C.

Es werden zwei Dispersionen C und D hergestellt.

Zur Herstellung der Dispersion C werden 3 g obigen Pulvers, 10,5 g einer 10%igen wässrigen Lösung von Polyvinylalkohol VO3/140 und 6 g Wasser in einer Kugelmühle bis zu einer Korngrösse von 2-4 µm gemahlen.

Zur Herstellung der Dispersion D werden 9 g 4,4'-Isopropylidendiphenol (Bisphenol A), 31,5 g einer 10%igen wässrigen Lösung von Polyvinylalkohol VO3/140 und 18 g Wasser mit Kugeln bis zu einer Korngrösse von 2-4 µm innerhalb 2-4 Stunden gemahlen.

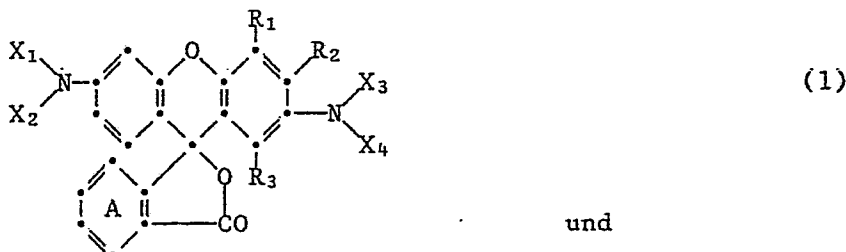
Anschliessend werden die beiden Dispersionen C und D vermischt.

Das Gemisch wird auf ein Papier mit einem Flächengewicht von 50 g/m² mit einem Rakel aufgetragen.

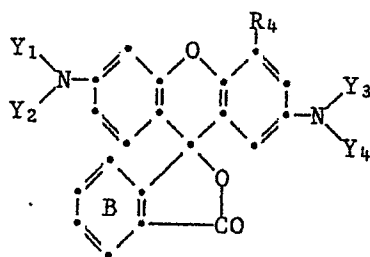
Der Anteil des aufgetragenen Materials beträgt 3 g/m² (Trockengewicht). Ab 100°C entwickelt sich rasch ein schwarzer Farbton, dessen volle Farbstärke bei etwa 170°C erreicht ist. Die Nuance ist über den ganzen Temperaturbereich und beim Lagern stabil.

Patentansprüche

1. Fluoranfarbbildnergemisch, enthaltend mindestens
(a) eine Fluoranverbindung der Formel



- (b) eine Fluoranverbindung der Formel



(2)

5

10

worin

R₁, R₃ und R₄, unabhängig voneinander, je Wasserstoff, Halogen, Niederalkyl oder Niederalkoxy, R₂ Halogen, Niederalkyl oder Niederalkoxy,

X₁, X₂, Y₁ und Y₂, unabhängig voneinander, je Wasserstoff, unsubstituiertes oder durch Halogen, Hydroxy, Cyano oder Niederalkoxy substituiertes Alkyl mit höchstens 12 Kohlenstoffatomen, Cycloalkyl, Aryl oder Aralkyl

15

X₃ und Y₃, unabhängig voneinander, je Wasserstoff, unsubstituiertes oder durch Halogen, Hydroxy, Cyano oder Niederalkoxy substituiertes Alkyl mit höchstens 12 Kohlenstoffatomen, Cycloalkyl, Aryl oder Aralkyl,

20

X₄ und Y₄, unabhängig voneinander, unsubstituiertes oder durch Halogen, Hydroxy, Cyano oder Niederalkoxy substituiertes Alkyl mit höchstens 12 Kohlenstoffatomen, Cycloalkyl oder Aralkyl oder (X₁ und X₂), (X₃ und X₄), (Y₁ und Y₂) und (Y₃ und Y₄), unabhängig voneinander, je zusammen mit dem gemeinsamen Stickstoffatom einen fünf- oder sechsgliedrigen, heterocyclischen Rest bedeuten und die Ringe

25

A und B, unabhängig voneinander, je substituierte oder durch Halogen, Nitro, Amino, Mononiederalkylamino oder Diniederalkylamino substituiert sind.

2. Farbbildnergemisch gemäss Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet dass es Komponenten (a) und (b) enthält, worin in Formeln (1) und (2)

X₁ und Y₁ C₁-C₈-Alkyl, Cyclohexyl, Phenyl, TolyI oder Benzyl und

30

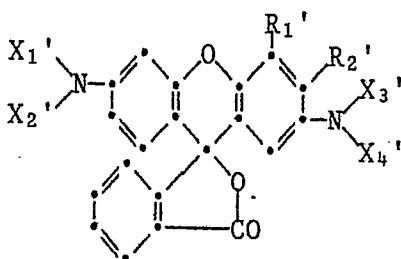
X₂ und Y₂ Niederalkyl oder Benzyl bedeuten.

3. Farbbildnergemisch gemäss Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet dass es Komponenten (a) und (b) enthält, worin in Formeln (1) und (2) -NX₁X₂ oder -NY₁Y₂ Pyrrolidino bedeutet.

4. Farbbildnergemisch gemäss einem der Ansprüche 1 bis 3 dadurch gekennzeichnet, dass es Komponenten (a) und (b) enthält, worin in Formeln (1) und (2) R₁, R₃ und R₄ Wasserstoff, Halogen oder Methyl bedeuten und R₂ Methyl oder Ethyl ist.

35

5. Farbbildnergemisch gemäss Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet dass es als Komponente (a) eine Fluoranverbindung der Formel



(3)

40

45

enthält, worin R₁' Wasserstoff oder Methyl, R₂' Halogen, Methyl oder Ethyl,

50

X₁' C₁-C₆-Alkyl, C₅-C₆-Cycloalkyl, C₇-C₉-Phenylalkyl, Phenyl oder durch Halogen, C₁-C₄-Alkyl oder C₁-C₄-Alkoxy substituiertes Phenyl,

X₂' C₁-C₆-Alkyl oder C₇-C₉-Phenylalkyl oder -NX₁'X₂' Pyrrolidinyl, Piperidinyl oder Morpholinyl,

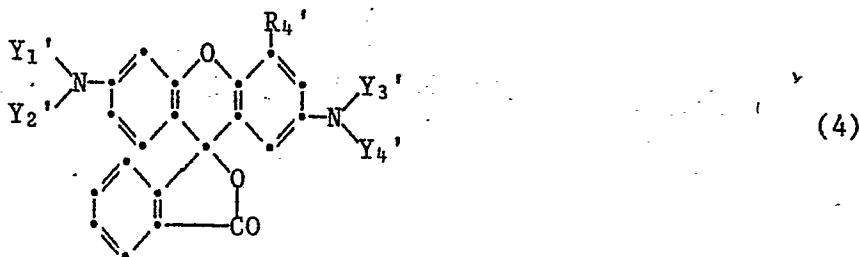
X₃' und X₄' je C₇-C₉-Phenylalkyl, Chlorbenzyl oder C₁-C₄-Alkylbenzyl bedeuten.

55

6. Farbbildnergemisch gemäss Anspruch 1 oder 5 dadurch gekennzeichnet dass es als Komponente (b) eine Fluoranverbindung der Formel

60

65



enthält, worin R_4' Wasserstoff, Halogen oder Methyl,

Y_1' C_1 - C_6 -Alkyl, C_5 - C_6 -Cycloalkyl, C_7 - C_9 -Phenylalkyl, Phenyl oder durch Halogen, C_1 - C_4 -Alkyl oder C_1 - C_4 -Alkoxy substituiertes Phenyl,

Y_2' C_1 - C_6 -Alkyl oder C_7 - C_9 -Phenylalkyl oder $-NY_1'Y_2'$ Pyrrolidinyl, Piperidinyl oder Morpholinyl,

Y_3' Wasserstoff, C_1 - C_8 -Alkyl, Phenyl, C_7 - C_9 -Phenylalkyl, Chlorbenzyl oder C_1 - C_4 -Alkylbenzol und

Y_4' C_1 - C_8 -Alkyl, C_7 - C_9 -Phenylalkyl, Chlorbenzyl oder C_1 - C_4 -Alkylbenzyl bedeuten.

7. Farbbildnergemisch gemäss einem der Ansprüche 5 und 6 dadurch gekennzeichnet dass es als Komponenten (a) und (b) Fluoranverbindungen der Formel (3) und (4) enthält, worin

X_1' und Y_1' je C_1 - C_4 -Alkyl, Cyclohexyl, Phenyl oder Toly,l,

X_2' und Y_2' je C_1 - C_4 -Alkyl oder $-NX_1'X_2'$ oder $-NY_1'Y_2'$ Pyrrolidino und

X_3' , X_4' , Y_3' und Y_4' je C_7 - C_9 -Phenylalkyl oder durch Chlor oder Methyl ringsubstituiertes Benzyl

bedeuten.

8. Farbbildnergemisch gemäss einem der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, dass das Gewichtsverhältnis von (a):(b) 1:5 bis 1:1, vorzugsweise 1:3 bis 1:2 beträgt.

9. Farbbildnergemisch gemäss einem der Ansprüche 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, dass Komponenten (a) und (b) in amorphem Zustand vorliegen.

10. Eine mikroeingekapselte Farbbildnergemischlösung, welche mindestens eine Fluoranverbindung der Formel (1) und eine Fluoranverbindung der Formel (2) nach einem der Ansprüche 1 bis 9 enthält.

11. Druckempfindliches Aufzeichnungsmaterial enthaltend ein Farbbildnergemisch gemäss einem der Ansprüche 1 bis 10.

12. Druckempfindliches Aufzeichnungsmaterial gemäss Anspruch 11 dadurch gekennzeichnet dass das Farbbildnergemisch in Form einer Schicht auf der Rückseite eines Uebertragungsblattes und der Farbentwickler in Form einer Schicht auf der Vorderseite des Empfangsblattes vorhanden sind.

13. Wärmeempfindliches Aufzeichnungsmaterial enthaltend ein Farbbildnergemisch gemäss einem der Ansprüche 1 bis 9.

14. Wärmeempfindliches Aufzeichnungsmaterial gemäss Anspruch 13, welches eine wärmeempfindliche Schicht aufweist, die einen Farbbildner und einen Farbentwickler für den Farbbildner enthält, dadurch gekennzeichnet, dass der Farbbildner ein Farbbildnergemisch gemäss einem der Ansprüche 1 bis 9 ist.