



Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets



Veröffentlichungsnummer: **0 432 091 A1**

12

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

21 Anmeldenummer: **90810874.9**

51 Int. Cl.⁵: **B41M 5/30**

22 Anmeldetag: **13.11.90**

30 Priorität: **21.11.89 CH 4169/89**

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

43 Veröffentlichungstag der Anmeldung:
12.06.91 Patentblatt 91/24

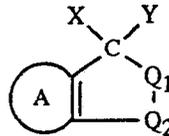
72 Erfinder: **Braun, Rosalinde, Dr.**
Im Niederholzboden 46
CH-4125 Riehen(CH)
Erfinder: **Zink, Rudolf**
Alemannenstrasse 2
CH-4106 Therwil(CH)

84 Benannte Vertragsstaaten:
AT BE CH DE ES FR GB IT LI SE

54 **Wärmeempfindliches Aufzeichnungsmaterial.**

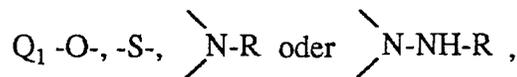
57 Wärmeempfindliches Aufzeichnungsmaterial, welches
A) eine polycyclische Verbindung der Formel

(1)



worin

X einen monocyclischen oder polycyclischen aromatischen oder heteroaromatischen Rest,
Y einen als Anion abspaltbaren Substituenten,



Q₂ -CH₂-, -CO-, -CS- oder -SO₂- und

R Wasserstoff, C₁-C₁₂-Alkyl, C₅-C₁₀-Cycloalkyl, Aryl, wie Phenyl oder Aralkyl wie Benzyl bedeuten und der Ring A einen aromatischen oder heterocyclischen Rest mit 6 Ringatomen darstellt, der einen aromatischen annelierten Ring aufweisen kann, wobei sowohl der Ring A als auch der annelierte Ring substituiert sein können, und

(B) eine organische, kondensierbare Komplexverbindung eines Zinksalzes enthält.

EP 0 432 091 A1

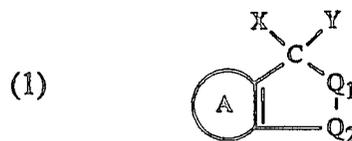
WÄRMEEMPFINDLICHES AUFZEICHNUNGSMATERIAL

Wärmeempfindliche Aufzeichnungsmaterialien werden im allgemeinen hergestellt, indem man auf die Oberfläche eines Trägers wie Papier eine Beschichtungsmasse aufbringt, die durch Feinvermahlen und Dispergieren eines farblosen, chromogenen Stoffes (Farbbildner) und eines Farbentwicklers als Elektronenakzeptors, Vermischen der erhaltenen Dispersionen miteinander und Zugeben eines Bindemittels, Füllstoffs und anderer Hilfsmittel wie z.B. Gleitmittel und/oder Sensibilisierungsmittel, erhalten worden ist. Bei Hitzeeinwirkung erfolgt in der Beschichtung eine chemische Umsetzung der chromogenen Verbindung mit dem Farbentwickler unter Farbbildung.

Es wurde nun gefunden, dass man ein wärmeempfindliches Aufzeichnungsmaterial erhält, wenn man anstelle des Leukofarbstoffes die zur Bildung des erwünschten Farbstoffes geeigneten Ausgangskomponenten einsetzt, wodurch unter Hitzeeinwirkung und gegebenenfalls zusätzlich Druckausübung die Farbbildung erfolgt.

Die vorliegende Erfindung betrifft daher ein wärmeempfindliches Aufzeichnungsmaterial, welches in seinem Farbreaktantensystem

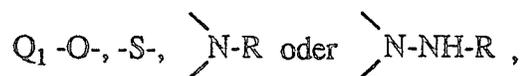
(A) eine polycyclische Verbindung der Formel



worin

X einen monocyclischen oder polycyclischen aromatischen oder heteroaromatischen Rest,

Y einen als Anion abspaltbaren Substituenten,



Q_2 -CH₂-, -CO-, -CS- oder -SO₂- und

R Wasserstoff, C₁-C₁₂-Alkyl, C₅-C₁₀-Cycloalkyl, Aryl, wie Phenyl oder Aralkyl wie Benzyl bedeuten und der Ring A einen aromatischen oder heterocyclischen Rest mit 6 Ringatomen darstellt, der einen aromatischen annelierten Ring aufweisen kann, wobei sowohl der Ring A als auch der annelierte Ring substituiert sein können, und

(B) eine organische kondensierbare Komplexverbindung eines Zinksalzes enthält.

Komponenten (A) und (B) kommen durch Erhitzen und gegebenenfalls zusätzlich durch Druck miteinander in Berührung und hinterlassen Aufzeichnungen auf dem Trägermaterial. Die Farbe wird dabei nach Massgabe der Art der Komponenten (A) und (B) erzeugt. Durch eine entsprechende Kombination der einzelnen Komponenten können somit die gewünschten Farben, wie z.B. gelb, orange, rot, violett, blau, grün, grau, schwarz oder Mischfarben erzeugt werden. Eine weitere Kombinationsmöglichkeit besteht darin, dass man Komponenten (A) und (B) zusammen mit einem oder mehreren konventionellen Farbbildnern z.B. 3,3-(Bis-aminophenyl)-phthaliden wie CVL, 3-Indolyl-3-aminophenylaza- oder -diazaphthaliden, (3,3-Bis-indolyl)-phthaliden, 3-Aminofluoranen, 6-Dialkylamino-2-dibenzylaminofluoranen, 6-Dialkylamino-3-methyl-2-arylamino-fluoranen, 3,6-Bisalkoxyfluoranen, 3,6-Bis-diarylamino-fluoranen, Leukoauraminen, Spiropyranen, Spirodipyranen, Benzoxazinen, Chromenopyrazolen, Chromenoindolen, Phenoxazinen, Phenothiazinen, Chinazolinen, Rhodaminlaktamen, Carbazolylmethanen oder weiteren Triarylmethan-Leukofarbstoffen einsetzt.

Die Verbindungen der Formel (1) (Komponente (A)) enthalten als Teil ihrer Struktur das Grundgerüst beispielsweise eines Laktons, Laktams, Sultons, Sultams oder Phthalans, und diese Grundgerüste unterliegen beim Kontakt mit Komponente (B) einer Ringöffnung oder Bindungsspaltung, wie sie von den bisher üblichen Aufzeichnungsmaterialien auch vermutet werden.

In Formel (1) ist der heteroaromatische Rest X zweckmässigerweise über ein Kohlenstoffatom des Heteroringes an das zentrale (meso) Kohlenstoffatom der polycyclischen Verbindung gebunden.

Als heteroaromatischer Rest bedeutet X z.B. einen Thienyl-, Acridinyl-, Benzofuranyl-, Benzothienyl-,

Naphthothienyl- oder Phenothiazinylrest, vorteilhafterweise jedoch einen Pyrrolyl-, Indolyl-, Carbazolyl-, Julolidinyl-, Kairolinyl-, Indolinyll-, Dihydrochinolinyl- oder Tetrahydrochinolinylrest.

Der ein- oder mehrkernige heteroaromatische Rest kann einfach oder mehrfach ring substituiert sein. Als C-Substituenten kommen dabei z.B. Halogen, Hydroxy, Cyano, Nitro, Niederalkyl, Niederalkoxy, Niederalkylthio, Niederalkoxycarbonyl, Acyl mit 1 bis 8 Kohlenstoffatomen, vorzugsweise Niederalkylcarbonyl, Amino, Niederalkylamino, Niederalkylcarbonylamino oder Diniederalkylamino, C₅-C₆-Cycloalkyl, Benzyl oder Phenyl in Frage, während N-Substituenten beispielsweise C₁-C₁₂-Alkyl, C₂-C₁₂-Alkenyl, C₅-C₁₀-Cycloalkyl, C₁-C₈-Acyl, Phenyl, Benzyl, Phenethyl oder Phenisopropyl sind, die jeweils z.B. durch Cyano, Halogen, Nitro, Hydroxy, Niederalkyl, Niederalkoxy, Niederalkylamino oder Niederalkoxycarbonyl substituiert sein können.

Die Alkyl- und Alkenylreste können geradkettig oder verzweigt sein. Beispiele hierfür sind Methyl, Ethyl, n-Propyl, Isopropyl, n-Butyl, 1-Methylbutyl, t-Butyl, sek. Butyl, Amyl, Isopentyl, n-Hexyl, 2-Ethylhexyl, Isooctyl, n-Octyl, 1,1,3,3-Tetramethylbutyl, Nonyl, Isononyl, 3-Ethylheptyl, Decyl oder n-Dodecyl bzw. Vinyl, Allyl, 2-Methylallyl, 2-Ethylallyl, 2-Butenyl oder Octenyl.

"Acyl" ist besonders Formyl, Niederalkylcarbonyl, wie z.B. Acetyl oder Propionyl, oder Benzoyl. Weitere Acylreste können Niederalkylsulfonyl, wie z.B. Methylsulfonyl oder Ethylsulfonyl sowie Phenylsulfonyl sein. Benzoyl und Phenylsulfonyl können durch Halogen, Methyl, Methoxy oder Ethoxy substituiert sein.

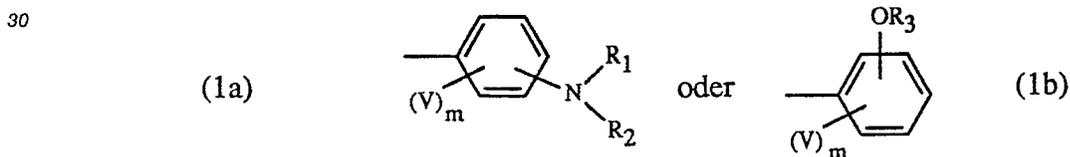
Niederalkyl, Niederalkoxy und Niederalkylthio stellen solche Gruppen oder Gruppenbestandteile dar, die 1 bis 6, insbesondere 1 bis 3 Kohlenstoffatome aufweisen. Beispiele für derartige Gruppen sind Methyl, Ethyl, n-Propyl, Isopropyl, n-Butyl, sek. Butyl, Amyl, Isoamyl oder Hexyl bzw. Methoxy, Ethoxy, Isopropoxy, Isobutoxy, tert. Butoxy oder Amyloxy bzw. Methylthio, Ethylthio, Propylthio oder Butylthio.

Halogen bedeutet beispielsweise Fluor, Brom oder vorzugsweise Chlor.

Bevorzugte heteroaromatische Reste sind substituierte 2- oder 3-Pyrrolyl- oder vor allem 3-Indolylreste, wie z.B. N-C₁-C₈-Alkyl-pyrrol-2-yl-, N-Phenylpyrrol-3-yl-, N-C₁-C₈-Alkyl-2-methylindol-3-yl-, N-C₂-C₄-Alkanoyl-2-methylindol-3-yl-, 2-Phenylindol-3-yl- oder N-C₁-C₈-Alkyl-2-phenylindol-3-ylreste.

X kann als aromatischer Rest einen unsubstituierten oder durch Halogen, Cyano, Niederalkyl, C₅-C₆-Cycloalkyl, C₁-C₈-Acyl, -NR₁R₂, -OR₃ oder -SR₃ substituierten Phenyl- oder Naphthylrest bedeuten.

Als aromatischer Rest stellt X vorzugsweise einen substituierten Phenylrest der Formel



dar.

Hierbei bedeuten R₁, R₂ und R₃, unabhängig voneinander, je Wasserstoff, unsubstituiertes oder durch Halogen, Hydroxy, Cyano oder Niederalkoxy substituiertes Alkyl mit höchstens 12 Kohlenstoffatomen, Acyl mit 1 bis 8 Kohlenstoffatomen, Cycloalkyl mit 5 bis 10 Kohlenstoffatomen oder unsubstituiertes oder durch Halogen, Trifluormethyl, Cyano, Niederalkyl, Niederalkoxy, Niederalkoxycarbonyl, -NX'X'' oder 4-NX'X''-phenylamino ringsubstituiertes Phenalkyl oder Phenyl, worin X' und X'', unabhängig voneinander, Wasserstoff, Niederalkyl, Cyclohexyl, Benzyl oder Phenyl darstellen, oder R₁ und R₂ zusammen mit dem sie verbindenden Stickstoffatom bilden einen fünf- oder sechsgliedrigen, vorzugsweise gesättigten, heterocyclischen Rest. V bedeutet Wasserstoff, Halogen, Niederalkyl, C₁-C₁₂-Alkoxy, C₁-C₁₂-Acyloxy, Benzyl, Phenyl, Benzylloxy, Phenylloxy, durch Halogen, Cyano, Niederalkyl oder Niederalkoxy substituiertes Benzyl oder Benzylloxy, oder die Gruppe -NT₁T₂. T₁ und T₂, unabhängig voneinander, bedeuten je Wasserstoff, Niederalkyl, C₅-C₁₀-Cycloalkyl, unsubstituiertes oder durch Halogen, Cyano, Niederalkyl oder Niederalkoxy substituiertes Benzyl, oder Acyl mit 1 bis 8 Kohlenstoffatomen und T₁ auch unsubstituiertes oder durch Halogen, Cyano, Niederalkyl oder Niederalkoxy substituiertes Phenyl. m ist 1 oder 2. -NR₁R₂ und -OR₃ befinden sich vorzugsweise in Para-Stellung zur Verknüpfungsstelle. Ein V ist vorzugsweise in Ortho-Stellung zur Verknüpfungsstelle.

Als Alkyl stellen R, R₁, R₂ und R₃ beispielsweise die für Alkylreste oben aufgezählten Substituenten dar.

Sind die Alkylreste in R₁, R₂ und R₃ substituiert, so handelt es sich vor allem um Cyanoalkyl, Halogenalkyl, Hydroxyalkyl, Alkoxyalkyl jeweils vorzugsweise mit insgesamt 2 bis 8 Kohlenstoffatomen, wie z.B. 2-Cyanoethyl, 2-Chlorethyl, 2-Hydroxyethyl, 2-Methoxyethyl, 2-Ethoxyethyl, 2,3-Dihydroxypropyl, 2-Hydroxy-3-chlorpropyl, 3-Methoxypropyl, 4-Methoxybutyl oder 4-Propoxybutyl.

Beispiele für Cycloalkyl in der Bedeutung von R, R₁, R₂, R₃, T₁ und T₂ sind Cyclopentyl, Cycloheptyl oder vorzugsweise Cyclohexyl. Die Cycloalkylreste können einen oder mehrere C₁-C₄-Alkylreste, vorzugsweise Methylengruppen, enthalten und weisen insgesamt 5 bis 10 Kohlenstoffatome auf.

Als Aralkyl bzw. Phenalkyl können R, R₁, R₂ und R₃ Phenethyl, Phenylisopropyl oder vor allem Benzyl
5 sein.

Bevorzugte Substituenten in der Phenalkyl- und Phenylgruppe der R-Reste sind z.B. Halogen, Cyano, Methyl, Trifluormethyl, Methoxy oder Carbomethoxy. Beispiele für derartige araliphatische bzw. aromatische Reste sind Methylbenzyl, 2,4- oder 2,5-Dimethylbenzyl, Chlorbenzyl, Dichlorbenzyl, Cyanobenzyl, Toly, Xylyl, Chlorphenyl, Methoxyphenyl, 2,6-Dimethylphenyl, Trifluormethylphenyl oder Carbomethoxyphenyl.

Der Acyloxyrest in V ist beispielsweise Formyloxy, Niederalkylcarbonyloxy, wie z.B. Acetyloxy oder Propionyloxy, oder Benzyloxy. Als C₁-C₁₂-Alkoxyrest kann V eine geradkettige oder verzweigte Gruppe sein, wie z.B. Methoxy, Ethoxy, Isopropoxy, n-Butoxy, tert-Butoxy, Amyloxy, 1,1,3,3-Tetramethylbutoxy, n-Hexyloxy, n-Octyloxy oder Dodecyloxy.

Wenn das Substituentenpaar (R₁ und R₂) zusammen mit dem gemeinsamen Stickstoffatom einen
15 heterocyclischen Rest darstellt, so ist dieser beispielsweise Pyrrolidino, Piperidino, Pipecolino, Morpholino, Thiomorpholino, Piperazino, N-Alkylpiperazino, wie z.B. N-Methylpiperazino, N-Phenylpiperazino oder N-Alkylimidazolino. Bevorzugte gesättigte heterocyclische Reste für -NR₁R₂ sind Pyrrolidino, Piperidino oder Morpholino.

Die Substituenten R₁ und R₂ sind vorzugsweise Cyclohexyl, Benzyl, Phenethyl, Cyano-Niederalkyl, z.B.
20 β-Cyanoethyl oder in erster Linie Niederalkyl, wie z.B. Methyl oder Ethyl. -NR₁R₂ ist bevorzugt auch Pyrrolidinyl. R₃ ist vorzugsweise Niederalkyl oder Benzyl.

V kann vorteilhafterweise Wasserstoff, Halogen, Niederalkyl, wie z.B. Methyl, Benzyloxy, C₁-C₈-Alkoxy, in erster Linie Niederalkoxy, wie z.B. Methoxy, Ethoxy, Isopropoxy oder tert-Butoxy, oder die Gruppe -NT₁T₂ sein, wobei von den Resten T₁ und T₂ eines vorzugsweise C₁-C₈-Acyl oder Niederalkyl und das
25 andere Wasserstoff oder Niederalkyl ist. Der Acylrest ist in diesem Falle besonders Niederalkylcarbonyl, wie z.B. Acetyl oder Propionyl. Vorzugsweise ist V Acetylamino, Dimethylamino, Diethylamino, Benzyloxy oder besonders Niederalkoxy und vor allem Ethoxy oder Wasserstoff.

Substituenten im Sinne von Y sind am zentralen (meso) Kohlenstoffatom leicht abspaltbare Substituenten, die dadurch in ein Anion übergehen. Derartige Substituenten können Halogenatome, aliphatische,
30 cycloaliphatische, araliphatische, aromatische oder heterocyclische Ethergruppen, wie z.B. Alkoxy, Heteroaryloxy, Aryloxy, Cycloalkoxy und Aralkoxy, oder insbesondere Acyloxygruppen, die z.B. der Formel (1c) R'-(NH)_{n-1}-Q'-O-

entsprechen, worin R' einen organischen Rest, vorzugsweise unsubstituiertes oder substituiertes C₁-C₂₂-Alkyl, Aryl, Cycloalkyl, Aralkyl oder Heteroaryl, Q'-CO- oder -SO₂- und n 1 oder 2, vorzugsweise 1
35 bedeuten. Als Beispiele für Acyloxygruppen seien Acetyloxy, Propionyloxy, Chloracetyloxy, Benzoyloxy, Methylsulfonyloxy, Ethylsulfonyloxy, Chlorethylsulfonyloxy, Trifluormethylsulfonyloxy, 2-Chlorethylsulfonylacetyloxy, Phenylsulfonyloxy, Tolylsulfonyloxy, Ethylaminocarbonyloxy oder Phenylaminocarbonyloxy genannt.

Vorzugsweise ist Y eine Acyloxygruppe der Formel R''-CO-O-, worin R'' Niederalkyl oder Phenyl
40 bedeutet.

Q₁ steht vorzugsweise für ein Sauerstoffatom, während Q₂ bevorzugt -SO₂- oder vor allem -CO- darstellt. Falls

45



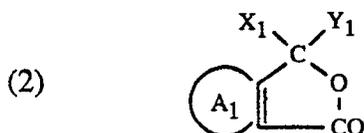
darstellt, so ist R vorzugsweise Wasserstoff, Methyl oder Phenyl.

Als 6-gliedriger aromatischer Ring stellt A vorzugsweise einen Benzolring dar, der unsubstituiert oder
50 durch Halogen, Cyano, Nitro, Niederalkyl, Niederalkoxy, Niederalkylthio, Niederalkylcarbonyl, Niederalkoxycarbonyl, Amino, Niederalkylamino, Diniederalkylamino oder Niederalkylcarbonylamino substituiert ist. Als 6-gliedriger heterocyclischer Ring stellt A insbesondere einen stickstoffhaltigen Heterocyclus mit aromatischem Charakter, wie z.B. einen Pyridin- oder Pyrazinring dar. Der Ring A kann auch einen annellierten aromatischen Ring, vorzugsweise einen Benzolring enthalten und stellt somit z.B. einen Naphthalin-,
55 Chinolin- oder Chinoxalinring dar.

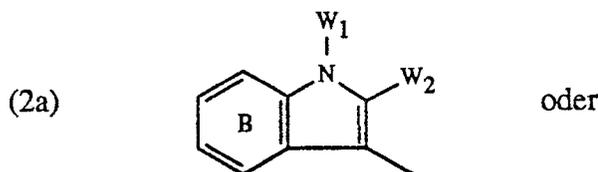
Die durch A wiedergegebenen bevorzugten 6-gliedrigen aromatischen oder heterocyclischen Reste sind der 2,3-Pyridino-, 3,4-Pyridino-, 2,3-Pyrazino-, 2,3-Chinoxalino-, 1,2-Naphthalino-, 2,3-Naphthalino- oder

1,2-Benzorest, der unsubstituiert oder durch Halogen, wie Chlor oder Brom, Nitro, Niederalkyl, Niederalkoxy, Niederalkylthio oder eine wie vorstehend definiert gegebenenfalls substituierte Aminogruppe substituiert ist, wobei der unsubstituierte oder durch 4 Chloratome substituierte 1,2-Benzorest besonders bevorzugt ist.

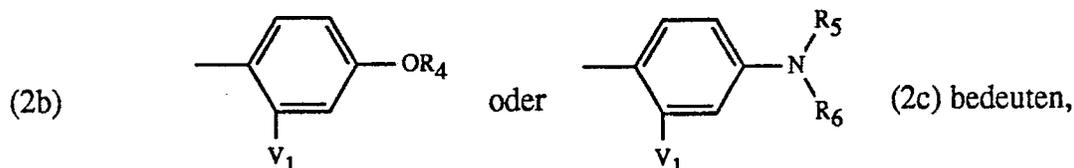
Besonders wichtige Komponenten (A) für das erfindungsgemässe Farbreaktantensystem entsprechen der Formel



worin A₁ einen gegebenenfalls durch Halogen, Cyano, Niederalkyl, Niederalkoxy oder Diniederalkylamino substituierten Benzol- oder Pyridinring, Y₁ Halogen, Acyloxy und besonders Niederalkylcarboxyloxy oder Benzoyloxy und X₁ einen 3-Indolylrest der Formel



einen substituierten Phenylrest der Formel



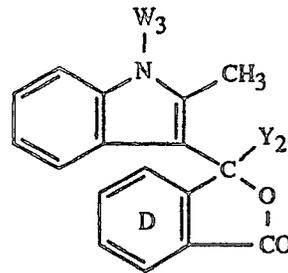
wobei W₁ Wasserstoff, unsubstituiertes oder durch Cyano oder Niederalkoxy substituiertes C₁-C₈-Alkyl, Acetyl, Propionyl oder Benzyl, W₂ Wasserstoff, Niederalkyl, vor allem Methyl, oder Phenyl, R₄, R₅ und R₆ unabhängig voneinander, je unsubstituiertes oder durch Hydroxy, Cyano oder Niederalkoxy substituiertes Alkyl mit höchstens 12 Kohlenstoffatomen, C₅-C₆-Cycloalkyl, Benzyl, Phenethyl oder Phenyl, oder (R₅ und R₆) zusammen mit dem sie verbindenden Stickstoffatom Pyrrolidino, Piperidino oder Morpholino, V₁ Wasserstoff, Halogen, Niederalkyl, C₁-C₈-Alkoxy, Benzyloxy oder die Gruppe -NT₃T₄, T₃ und T₄, unabhängig voneinander, je Wasserstoff, Niederalkyl, Niederalkylcarbonyl oder unsubstituiertes oder durch Halogen, Methyl oder Methoxy substituiertes Benzoyl bedeuten, und der Ring B unsubstituiert oder durch Halogen, Niederalkyl, wie Methyl oder Isopropyl oder durch Diniederalkylamino, wie Dimethylamino substituiert ist.

Unter den Verbindungen der Formel (2) sind die Laktoneverbindungen, in denen X₁ einen 3-Indolylrest der Formel (2a), worin W₁ C₁-C₈-Alkyl, W₂ Methyl oder Phenyl bedeuten, und Y₁ Niederalkylcarboxyloxy, insbesondere Acetyloxy darstellen, bevorzugt.

Von besonderem Interesse sind Laktoneverbindungen der Formel

5

(3)



10

worin der Ring D unsubstituiert oder durch 4 Chloratome substituiert ist,
Y₂ Acetyloxy oder Benzoyloxy und

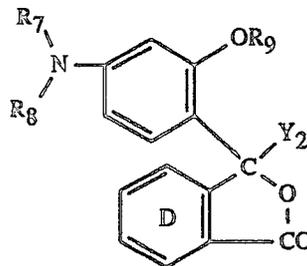
W₃ C₁-C₈-Alkyl, insbesondere Ethyl, n-Butyl oder n-Octyl bedeuten.

15

Besonders bevorzugt sind auch Laktoneverbindungen der Formel

20

(4)



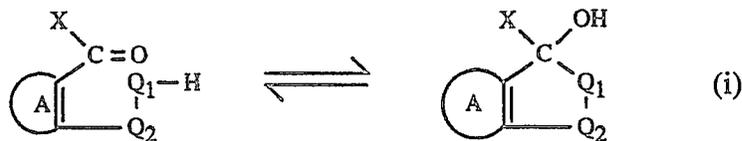
25

worin D und Y₂ die in Formel (3) angegebene Bedeutung haben und R₇, R₈ und R₉ jeweils Niederalkyl darstellen.

30

Verbindungen der Formel (1), die als abspaltbaren Substituenten Y eine Acyloxygruppe aufweisen, können hergestellt werden, indem man eine Ketosäure bzw. Carbinolverbindung (Lactol) der Formel

35



40

worin A, Q₁, Q₂ und X die angegebene Bedeutung haben, mit einem Acylierungsmittel umsetzt.

Geeignete Acylierungsmittel sind reaktionsfähige funktionelle Derivate von aliphatischen, cycloaliphatischen oder aromatischen Carbonsäuren oder Sulfonsäuren, insbesondere Carbonsäurehalogenide oder -anhydride wie z.B. Acetylbromid, Acetylchlorid, Benzoylchlorid und vor allem Essigsäureanhydrid. Es können auch gemischte Anhydride d.h. Anhydride zweier verschiedener Säuren angewendet werden.

45

Verbindungen der Formel (1), die als abspaltbaren Substituenten Y Halogen enthalten, werden hergestellt, indem man die Hydroxylgruppe der Carbinolverbindung der Formel (i) durch ein Halogenatom mit einem Halogenierungsmittel z.B. mittels Thionylchlorid, Phosgen, Phosphoroxichlorid, Phosphortrichlorid oder Phosphorpentachlorid in Dichlorbenzol, Benzol, Toluol, Ethylendichlorid oder Dimethylformamid ersetzt. Das Halogenierungsmittel kann im Ueberschuss auch ohne Lösungsmittel verwendet werden.

50

Durch Umsetzung von Verbindungen der Formel (1), in der Y Halogen oder Acyloxy bedeutet, mit aliphatischen, cycloaliphatischen, araliphatischen, aromatischen oder heterocyclischen Hydroxyverbindungen können Ethergruppen als weitere abspaltbare Substituenten Y eingeführt werden.

Verbindungen der Formel (1), in der Y als abspaltbare Substituenten eine Ethergruppe darstellt, können auch durch Veretherung der Verbindungen der Formel (i) mit einem Alkylierungsmittel bzw. Aralkylierungsmittel erhalten werden.

55

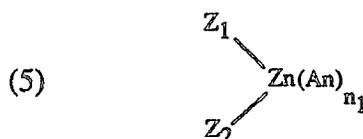
Geeignete Alkylierungsmittel sind Alkylhalogenide, wie z.B. Methyl- oder Ethyljodid, Ethylchlorid oder Dialkylsulfate, wie Dimethylsulfat oder Diethylsulfat. Als Aralkylierungsmittel eignet sich insbesondere Benzylchlorid oder die entsprechenden Substitutionsprodukte, wie z.B. 4-Chlorbenzylchlorid, die vorzugs-

weise in einem nichtpolaren, organischen Lösungsmittel, wie z.B. Benzol, Toluol oder Xylol, verwendet werden.

Zu spezifischen Beispielen für die Verbindungen der Formeln (1) bis (4), wie sie u.a. in J. Am. Chem. Soc. 38 (1916) 2101-2119 und Helvetica Chimica Acta 42 (1959) 1085-1100 erwähnt sind, gehören

- 5 3-(4'-Diethylamino-2'-ethoxyphenyl)-3-acetyloxyphthalid,
 3-(4'-Diethylaminophenyl)-3-acetyloxyphthalid,
 3-(1'-Ethyl-2'-methylindol-3'-yl)-3-acetyloxyphthalid,
 3-(4'-Dimethylaminophenyl)-3-acetyloxy-6-dimethylaminophthalid,
 3-(1'-n-Octyl-2'-methylindol-3'-yl)-3-acetyloxyphthalid,
 10 3-(1'-Ethyl-2'-methylindol-3'-yl)-3-acetyloxy-4,5,6,7-tetrachlorphthalid,
 3-(1'-Ethyl-2'-methylindol-3'-yl)-3-acetyloxy-5,6-dichlorphthalid,
 3-(1'-n-Octyl-2'-methylindol-3'-yl)-3-acetyloxy-4,5,6,7-tetrachlorphthalid,
 3-(1'-n-Octyl-2'-methylindol-3'-yl)-3-acetyloxy-5,6-dichlorphthalid,
 3-(1'-n-Octyl-2'-methylindol-3'-yl)-3-acetyloxy-5-methylphthalid,
 15 3-(1'-Ethyl-2'-methylindol-3'-yl)-3-acetyloxy-4-azaphthalid,
 3-(1'-n-Octyl-2'-methylindol-3'-yl)-3-acetyloxy-4-azaphthalid,
 3-(1'-Ethyl-2'-methylindol-3'-yl)-3-propionyloxy-4,5,6,7-tetrachlorphthalid,
 3-(1'-Ethyl-2'-methylindol-3'-yl)-3-benzoyloxy-4,5,6,7-tetrachlorphthalid,
 3-(1'-Methyl-2'-phenylindol-3'-yl)-3-acetyloxy-4,5,6,7-tetrachlorphthalid,
 20 3-(1'-n-Octyl-2'-methylindol-3'-yl)-3-acetyloxy-7-azaphthalid,
 3-(4'-Diethylamino-2'-acetyloxyphenyl)-3-acetyloxy-4,5,6,7-tetrachlorphthalid,
 3-(4'-N-Cyclohexyl-N-methylamino-2'-ethoxyphenyl)-3-acetyloxyphthalid,
 3-(4'-N-Cyclohexyl-N-methylamino-2'-methoxyphenyl)-3-acetyloxy-4-azaphthalid,
 3-(4'-N-ethyl-N-p-toluidino-2'-methoxyphenyl)-3-acetyloxyphthalid,
 25 3-(4'-N-ethyl-N-isoamylamino-2'-methoxyphenyl)-3-acetyloxyphthalid,
 3-(4'-Pyrrolidino-2'-methoxyphenyl)-3-acetyloxyphthalid,
 3-(4'-Diethylamino-2'-ethoxyphenyl)-3-acetyloxy-4-azaphthalid,
 3-(4'-Dimethylamino-5'-methylphenyl)-3-acetyloxyphthalid,
 3-(4'-Diethylamino-5'-methylphenyl)-3-acetyloxyphthalid,
 30 3-(2'-Acetyloxy-4'-dimethylamino-5'-methylphenyl)-3-acetyloxyphthalid,
 3-(4'-Di-n-butylamino-2'-n-butoxyphenyl)-3-acetyloxyphthalid,
 3-(4'-Di-n-butylamino-2'-ethoxyphenyl)-3-acetyloxyphthalid,
 3-(4'-Diethylamino-2'-n-propoxyphenyl)-3-acetyloxyphthalid,
 3-(3'-Methoxyphenyl)-3-acetyloxy-6-dimethylaminophthalid,
 35 3-(4'-Diethylamino-2'-ethoxyphenyl)-3-acetyloxy-4,5,6,7-tetrachlorphthalid,
 3-(4'-Di-n-butylamino-2'-ethoxyphenyl)-3-acetyloxy-4,5,6,7-tetrachlorphthalid,
 3-(4'-Diethylamino-2'-acetyloxyphenyl)-3-acetyloxyphthalid,
 3-(4'-Diethylamino-5'-methyl-2'-acetyloxyphenyl)-3-acetyloxy-4,5,6,7-tetrachlorphthalid,
 3-(4'-Di-n-butylaminophenyl)-3-acetyloxyphthalid,
 40 3-(4'-Dimethylaminophenyl)-3-acetyloxy-6-chlorphthalid,
 3-(4'-Di-2'-cyclohexylaminophenyl)-3-acetyloxyphthalid,
 3-(Julolidin-6'-yl)-3-acetyloxyphthalid,
 3-Kairolinyl-3-acetyloxyphthalid,
 3-(2',4'-Bis-dimethylaminophenyl)-3-acetyloxyphthalid,
 45 3-(2'-Acetylamino-4'-dimethylaminophenyl)-3-acetyloxyphthalid,
 3-(N-Ethyl-carbazol-(3'-)-yl)-3-acetyloxyphthalid,
 3-(1'-Ethyl-2'-methylindol-(3'-)-yl)-3-chlorphthalid,
 3-(4'-Diethylamino-2'-ethoxyphenyl)-3-chlorphthalid,
 3-(4'-Dimethylaminophenyl)-3-methoxy-6-dimethylaminophthalid,
 50 3-(1'-Ethyl-2'-methylindol-(3'-)-yl)-3-methoxy-4,5,6,7-tetrachlorphthalid,
 3-(1'-Ethyl-2'-methylindol-3'-yl)-3-benzyloxy-4,5,6,7-tetrachlorphthalid,
 3-(2'-Methylindol-3'-yl)-3-methoxyphthalid,
 3-(1'-n-Butyl-2'-methyl-indol-3'-yl)-3-methoxyphthalid,
 3-(2'-Acetyloxy-5'-bromphenyl)-3-acetyloxyphthalid,
 55 3-(3'-Diacetylamino-4'-methyl)-3-acetyloxyphthalid,
 3-(4'-Chlorphenyl)-3-chlorphthalid.

Die als Komponente (B) verwendeten organischen Zinkkomplexverbindungen entsprechen vorzugsweise der Formel



5

worin An das Anion einer anorganischen Säure, n_1 1 oder 2,

Z_1 und Z_2 , unabhängig voneinander, je einen farblosen, organischen Liganden, der über Heteroatome mit Zink komplex gebunden ist, darstellen. Als Heteroatome kommen beispielsweise Sauerstoff, Schwefel, Selen, Stickstoff oder Phosphor in Betracht.

In der als Komponente (B) verwendbaren komplexen Metallverbindung der Formel (5) können die Liganden Z_1 und Z_2 gleich oder verschieden sein. Vorzugsweise sind sie gleich und stellen besonders einbindige (einzähnige) Liganden dar.

Der farblose Ligand der komplexen Metallverbindungen ist vorzugsweise über Stickstoffatome mit dem Metallatom komplex gebunden, wobei die metallbindenden Stickstoffatome sich in einbindigen, zweibindigen oder dreibindigen Molekülen befinden und jeweils beispielsweise in primären, sekundären oder tertiären Aminogruppen, unsubstituierten oder substituierten Iminogruppen, Nitrilgruppen, Oximidogruppen, Hydrazingruppen oder Hydrazongruppen vorkommen.

Als stickstoffhaltige einbindige (monofunktionelle) Liganden können beispielsweise aliphatische, cycloaliphatische, aromatische, araliphatische oder heterocyclische Amine sowie sekundäre oder tertiäre, gesättigte oder ungesättigte Stickstoffheterocyclen, deren N-Atome Bestandteile eines oder mehrerer Ringe sind, in Betracht kommen.

Als Beispiele aliphatischer, cycloaliphatischer und araliphatischer stickstoffhaltiger Liganden seien genannt:

Alkylamine mit 1 bis 18 Kohlenstoffatomen, wie z.B. Methylamin, Ethylamin, n-Propylamin, Isopropylamin, n-Butylamin, n-Hexylamin, n-Octylamin, Isooctylamin, n-Decylamin, n-Dodecylamin oder Octadecylamin (Stearylamin); Cycloalkylamine wie Cyclopentylamin und Cyclohexylamin; Benzylamin, 4-Methylbenzylamin und α - oder β -Phenylethylamin. Besonders bevorzugt ist α -Phenylethylamin.

Geeignete sekundäre Stickstoffheterocyclen sind beispielsweise Pyrrolidin, Piperidin, Pyrazolin, Pilocolin, Morpholin, Thiomorpholin, Indoline, Benzomorpholin, Tetrahydrochinolin oder 2,2,4-Trimethyltetrahydrochinolin.

Vorzugsweise stellen die farblosen organischen Liganden der erfindungsgemäss verwendeten Metallkomplexverbindungen einbindige aromatische Amine oder Stickstoff heterocyclen dar.

Als aromatische Amine kommen beispielsweise Anilin, ringsubstituiertes Anilin, wie z.B. 2-, 3- oder 4-Methylanilin, 2,4-Dimethylanilin, 2,6-Dimethylanilin, 2,4,6-Trimethylanilin, 3-Chloranilin, 4-Chloranilin, 2-Methoxyanilin, 2-Methoxy-5-methylanilin (p-Kresidin), 4-Ethoxyanilin, 4-Methoxyanilin, Aminokresol, 2-Methyl-5-methoxyanilin, Dichloranilin sowie N-alkyliertes oder N,N-dialkyliertes Anilin, wie z.B. N-Methylanilin, N-Ethylanilin, N,N-Dimethyl- oder N,N-Diethylanilin, ferner Diphenylamin, 2,2'-Diaminodiphenylamin, 4,4'-Diaminodiphenylether, 4,4'-Diaminodiphenylsulfid, 4,4'-Diaminodiphenylsulfon, 4,4'-Diaminodiphenylketon oder 4,4'-Diaminodiphenylalkane, wie z.B. 4,4'-Diaminodiphenylmethan oder -ethan sowie auch 4,4'-Diaminoazobenzol in Betracht.

Bevorzugte in Frage kommende organische Liganden sind fünf- oder sechsgliedrige Stickstoffheterocyclen, die gegebenenfalls durch C_1 - C_{18} -Alkyl, vorzugsweise C_1 - C_4 -Alkyl, C_1 - C_4 -Alkoxy, Cyano, Hydroxyl, Vinyl, Phenyl, C_1 - C_4 -Acyl oder Aminogruppen substituiert und/oder mit gegebenenfalls z.B. durch Halogen, C_1 - C_4 -Alkyl oder C_1 - C_4 -Alkoxy substituierten Benzolringen ankondensiert sind.

Beispiele für derartige Liganden sind Pyrrol, 2,4-Dimethylpyrrol, Pyrrolidon, Imidazol, 1-Methylimidazol, 2-Methylimidazol, 1-Vinylimidazol, 2-Phenylimidazol, Pyrazol, 3,4-Dimethyl-5-pyrazolon, Triazole, Pyridin, α -, β - oder γ -Picoline, Lutidine, Collidine, Parvoline, Conyryne, Methoxypyridine, Aminopyridine, wie z.B. 3-Aminopyridin, 2,3-Diaminopyridin, 2,6-Diaminopyridin, 4-Formylpyridin, 4-Cyanopyridin, Pyrimidin, Pyrazine, Triazin, Melamin, Guanamine, Ammelin, Chinolin, 2-Methylchinolin, 2-Ethylchinolin, 8-(2-Aminophenylamino)-chinolin, Isochinolin, Chinaldin, Chinazolin, Chinoxalin, Phthalazin, Cinnolin, Indolizin, Indole, wie z.B. 2-Methylindol oder 2-Phenylindol, Benzimidazol, 2-Methylbenzimidazol, 1,2-Dimethylbenzimidazol, 2-Stearylbenzimidazol, 2-Aminobenzimidazol, Benzoxazol, Benzthiazol, 1-Phenyl-3,5-diketo-pyrazolidine, 2-Aminobenzthiazol, 2-Thiol-benzothiazol, Benztriazol, Carbazol, Acridin, Phenazin, Diguanaamine, Guanidine, Bipyridyl, 2,6-(Di-2-pyridyl)-pyridin (Terpyridyl), 2,6-Bisaminomethylpyridin, Phenanthridin, Phenanthrolin oder Dipyridylketon.

Besonders bevorzugte komplexe Metallverbindungen weisen als farblose heterocyclische Liganden Z_1

und Z_2 Aminopyridine, Aminopicoline, Antipyrin, Imidazole, Benzimidazole, Benzothiazole oder Chinoline auf.

Z_1 und Z_2 können auch stickstoffhaltige Liganden darstellen, die mindestens zweibindig (bifunktionell/zweizählig) sind. Die metallbindenden Stickstoffatome im Ligandenmolekül sind vorteilhafterweise durch zwei- oder dreigliedrige gesättigte oder ungesättigte aus Kohlenstoffatomen oder aus Kohlenstoff- und Stickstoffatomen bestehenden Ketten voneinander getrennt. Beispiele für derartige Liganden sind Alkylendiamine, wie z.B. Ethylendiamine oder Propylendiamine, und Phenylendiamine sowie auch Dialkylentriamine und die Triaminoalkane. Beispiele für Dialkylentriamine sind Diethylentriamin, Monoethylenmonopropylentriamin, Dipropylentriamin sowie deren N-alkylierte Produkte. Beispiele für Triaminoalkane sind α,γ -Diamino- β -(aminomethyl)-propan. Hierbei können die metallbindenden Stickstoffatome und diese verbindenden Kohlenstoffatome, vorzugsweise auch Bestandteile eines heterocyclischen Ringes oder Ringsystems sein. Als derartige zweibindige stickstoffhaltige Liganden seien Piperazin, Imidazolidin und Diazabicyclo-[2,2,2]-oktan genannt.

Die anorganischen Anionen An können einwertig oder zweiwertig sein. Anorganische Anionen sind beispielsweise Halogenide, wie z.B. Chloride, Bromide, Fluoride oder Jodide; Reste von schwefelhaltigen Säuren, wie z.B. Hydrogensulfat, Sulfat, Disulfat oder Aminosulfat; Reste von Sauerstoffsäuren des Phosphors, wie z.B. Dihydrogenphosphat, Hydrogenphosphat, Phosphat oder Metaphosphat;

Reste von Stickstoff-Sauerstoff-Säuren, wie z.B. Nitrat;

Reste der Kohlensäure, wie z.B. Hydrogencarbonat oder Carbonat;

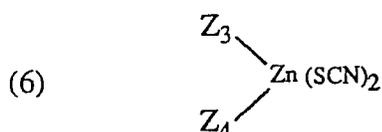
Anionen von Sauerstoffsäuren und Komplexsäuren, wie z.B. Methosulfat, Ethosulfat, Hexafluorsilikat, Cyanat, Thiocyanat, Hexacyanoferrat-(II), Hexacyanoferrat-(III), Tri- und Tetrachlorozinkat, Tri- und Tetraborozinkat, Stannat, Borat, Divanadat, Tetravanadat, Molybdat, Wolframat, Chromat, Bichromat oder Tetrafluorborat; sowie

Anionen von Estern der Phosphorsäure wie das Anion des Methylphosphats.

Bevorzugte Anionen An sind die Halogenide, wie z.B. Chloride, Bromide oder Jodide, Pseudohalogenide wie Rhodanide, ferner Nitrate, Sulfat, Phosphate oder Borate.

Dabei bedeutet An vor allem ein Thiocyanation (Rhodanidion).

Besonders wichtige Komponenten (B) entsprechen der Formel



worin Z_3 und Z_4 , unabhängig voneinander, einen einbindigen fünf- oder sechsgliedrigen Stickstoffheterocyclus darstellen, welcher über das Stickstoffatom mit dem Metallion komplex gebunden ist und gegebenenfalls einfach oder mehrfach durch Cyano, Vinyl, Formyl, Phenyl, C_1 - C_8 -Alkyl oder vor allem durch Methoxy, C_1 - C_4 -Alkyl, Phenyl oder Aminogruppen substituiert ist oder einen ankondensierten Benzolring aufweist.

Dabei sind Z_3 und Z_4 vorzugsweise gleich und bedeuten in erster Linie je einen an den Stickstoffkomplex gebundenen Pyrazolon-, Aminopyridin-, Chinolin-, Benzthiazol-, Imidazol-, Pyrazolinon- oder Benzimidazoliganden, in dem der Stickstoffheteroring unsubstituiert oder einfach oder mehrfach durch Methyl, Methoxy, Cyano, Vinyl, Formyl, Phenyl oder Amino substituiert ist.

Besonders bevorzugte Liganden Z_3 und Z_4 sind Aminopyridine, Chinolin, 5-Pyrazolinone, 5-Pyrazolone, Imidazol, Benzimidazol und vor allem 1-Methylimidazol, 2-Methylimidazol, 2-Aminopyridin, Antipyrin, Benzthiazol, Anisidine und Kresidine.

Die Herstellung und einzelne spezifische Beispiele für die als Komponente (B) in Betracht kommenden organischen Zinkkomplexverbindungen sind in EP-A-97620 sowie auch in US-A-4 608 579 und US-A-4 636 819 beschrieben. Besonders geeignet als Komponente (B) sind der Antipyrinkomplex von Zinkthiocyanat, der 2-Aminopyridinkomplex von Zinkthiocyanat und der p-Kresidinkomplex von Zinkthiocyanat.

Sowohl Komponente (A) als auch insbesondere Komponente (B) können zusätzlich auch im Gemisch mit an sich unreaktiven oder wenig reaktiven Pigmenten oder weiteren Hilfsstoffen wie Kieselgel oder UV-Absorbieren, wie z.B. 2-(2'-Hydroxyphenyl)-benzotriazolen, Benzophenonen, Cyanoacrylaten, Salicylsäurephenylestern eingesetzt werden. Beispiele für Pigmente sind: Talk, Titandioxid, Aluminiumoxid, Aluminiumhydroxid, Zinkoxid, Kreide, Tone wie Kaolin, sowie organische Pigmente, z.B. Harnstoff-Formaldehydkondensate (BET-Oberfläche 2-75 m^2/g) oder Melamin-Formaldehyd-Kondensationsprodukte.

Das Mischungsverhältnis der Komponente (A) zu Komponenten (B) hängt von der Art dieser Kompo-

nenten, der Art des Farbumschlags, von der Farbreaktionstemperatur und selbstverständlich auch von der gewünschten Farbkonzentration ab. Es werden zufriedenstellende Ergebnisse erzielt, wenn die Komponente (B) in Mengen von 0,5 bis 20 Gew. Teilen pro Teil der Komponente (A) eingesetzt wird.

Das erfindungsgemäss verwendete Farbbildungssystem aus Komponenten (A) und (B) eignet sich zur Herstellung eines wärmeempfindlichen Aufzeichnungsmaterials für die Thermographie, wobei die Komponenten (A) und (B) beim Erhitzen miteinander in Berührung kommen und Aufzeichnungen auf dem Trägermaterial hinterlassen.

Das wärmeempfindliche Aufzeichnungsmaterial enthält in der Regel mindestens einen Schichtträger, Komponenten (A) und (B) und gegebenenfalls auch ein Bindemittel und/oder Wachs. Vorzugsweise sind auch Aktivatoren z.B. Benzylidiphenyl, Benzoyloxynaphthalin, Benzolsulfanilid, Dibenzylterephthalat, Dimethylterephthalat oder Sensibilisatoren im Aufzeichnungsmaterial vorhanden.

Die erfindungsgemäss verwendbaren farbbildenden Komponenten (A) und (B) können mit oder ohne Farhentwickler (Komponente (C)) eingesetzt werden.

Als Komponente (C) können anorganische oder organische, für Aufzeichnungsmaterialien bekannte Farhentwickler, die fähig sind Elektronen anzuziehen (Elektronenakzeptoren), verwendet werden.

Typische Beispiele für anorganische Entwickler sind Aktivton-Substanzen, wie Attapulgas-Ton, Säureton, Bentonit, Montmorillonit; aktivierter Ton z.B. säureaktiviertes Bentonit oder Montmorillonit sowie Halloysit, Kaolin, Zeolith, Siliciumdioxid, Zirkondioxid, Aluminiumoxid, Aluminiumsulfat, Aluminiumphosphat oder Zinknitrat.

Bevorzugte anorganische Farhentwickler sind Lewis-Säuren, wie z.B. Aluminiumchlorid, Aluminiumbromid, Zinkchlorid, Eisen(III)chlorid, Zinntetrachlorid, Zinndichlorid, Zinntetrabromid, Titan-tetrachlorid, Wismuttrichlorid, Tellurdichlorid oder Antimonpentachlorid.

Als organische Farhentwickler können feste Carbonsäuren, vorteilhafterweise aliphatische Dicarbonsäuren, wie z.B. Weinsäure, Oxalsäure, Maleinsäure, Zitronensäure, Citraconsäure oder Bernsteinsäure sowie Alkylphenolacetylenharz, Maleinsäure-Kolophonium-Harz, Carboxypolymethylen oder ein teilweise oder vollständig hydrolysiertes Polymerisat von Maleinsäureanhydrid mit Styrol, Ethylen oder Vinylmethylether verwendet werden.

Als organische Farhentwickler eignen sich insbesondere Verbindungen mit einer phenolischen Hydroxylgruppe. Diese können sowohl einwertige als auch mehrwertige Phenole sein. Diese Phenole können durch Halogenatome, Carboxylgruppen, Alkylreste, Aralkylreste, wie α -Methylbenzyl, α,α -Dimethylbenzyl, Arylreste, Acrylreste, wie Arylsulfonyl, oder Alkoxy-carbonylreste oder Aralkoxy-carbonylreste, wie Benzoyloxycarbonyl substituiert sein.

Spezielle Beispiele für als Komponente (C) geeignete Phenole sind 4-tert.-Butylphenol, 4-Phenylphenol, Methylene-bis-(p-phenylphenol), 4-Hydroxydiphenylether, α -Naphthol, β -Naphthol, 4-Hydroxybenzoesäuremethylester oder -benzylester, 2,4-Dihydroxybenzoesäuremethylester, 4-Hydroxydiphenylsulfon, 4'-Hydroxy-4-methyldiphenylsulfon, 4'-Hydroxy-4-isopropoxydiphenylsulfon, 4-Hydroxy-acetophenon, 2,4-Dihydroxybenzophenon, 2,2'-Dihydroxydiphenyl, 2,4-Dihydroxydiphenylsulfon, 4,4'-Cyclohexylidendiphenol, 4,4'-Isopropylidendiphenol, 4,4'-Isopropyliden-bis-(2-methylphenol), 4,4-Bis-(4-hydroxyphenyl)valeriansäure, Resorcin, Hydrochinon, Pyrogallol, Phloroglucin, p-, m-, o-Hydroxybenzoesäure, 3,5-Di-(α -methylbenzyl)-salicylsäure, 3,5-Di-(α,α -dimethylbenzyl)-salicylsäure, Salicylosalicylsäure, Gallussäurealkylester, Gallussäure, Hydroxyphthalsäure, 1-Hydroxy-2-naphthoesäure oder Phenol-Formaldehyde-Vorpolymerisate die auch mit Zink modifiziert sein können. Von den aufgezählten Carbonsäuren sind die Salicylsäurederivate bevorzugt, die vorzugsweise als Zinksalze eingesetzt werden. Besonders bevorzugte Zinksalicylate sind in EP-A-181 283 oder DE-A-2 242 250 beschrieben.

Die allfällige Einsatzmenge der Komponente (C) hängt von der Art der Komponenten (A) und (B), der Art des Farbumschlags, von der Farbreaktionstemperatur und in gewissen Fällen auch von der gewünschten Farbkonzentration ab. Vorteilhafterweise wird Komponente (C) in Mengen von 0,1 bis 100 Gew. Teilen pro Teil der Komponente (A) und (B) zusammen eingesetzt.

Thermoreaktive Aufzeichnungssysteme umfassen, z.B. wärmeempfindliche Aufzeichnungs- und Kopiermaterialien und -papiere. Diese Systeme werden beispielsweise zum Aufzeichnen von Informationen, z.B. in elektronischen Rechenmaschinen, Druckern, Faksimile- oder Kopiermaschinen oder in medizinischen und technischen Aufzeichnungsgeräten und Messinstrumenten, wie z.B. Elektrokardiographen, verwendet. Die Bilderzeugung (Markierung) kann auch manuell mit einer erhitzten Feder erfolgen. Eine weitere Einrichtung zur Erzeugung von Markierungen mittels Wärme sind Laserstrahlen.

Das thermoreaktive Aufzeichnungsmaterial kann so aufgebaut sein, dass Komponente (A) in einer Bindemittelschicht gelöst oder dispergiert ist und in einer zweiten Schicht Komponente (B) in dem Bindemittel gelöst oder dispergiert ist. Eine andere Möglichkeit besteht darin, dass beide Komponenten in derselben Schicht dispergiert sind. Die Schicht bzw. Schichten werden in spezifischen Bezirken mittels

Wärme erweicht oder verschmolzen, wobei an den Punkten, an denen Wärme angewendet wird, Komponenten (A) und (B) untereinander in Kontakt kommen und sich die erwünschte Farbe entwickelt.

Das thermoreaktive Aufzeichnungsmaterial kann Komponente (A) und/oder (B) auch enkapsuliert enthalten.

5 Vorzugsweise werden zur Herstellung des wärmeempfindlichen Aufzeichnungsmaterials schmelzbare, filmbildende Bindemittel verwendet. Diese Bindemittel sind normalerweise wasserlöslich, während Komponenten (A) und (B) in Wasser unlöslich sind. Das Bindemittel soll in der Lage sein, die zwei Komponenten bei Raumtemperatur zu dispergieren und auf dem Schichtträger zu fixieren.

Da Papier der bevorzugte Schichtträger ist, handelt es sich bei diesen Bindemitteln um Papierbeschichtungsmittel. 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. Schichtträger kann auch eine Kunststoffolie sein.

15 Wasserlösliche oder mindestens in Wasser quellbare Bindemittel sind z.B. hydrophile Polymerisate, wie Polyvinylalkohol, Alkalimetall-Polyacrylate, Hydroxyethylcellulose, Methylcellulose, Carboxymethylcellulose, Polyacrylamid, Polyvinylpyrrolidon, carboxylierte Butadien-Styrolcopolymerisate, Gelatine, Stärke oder veresterte Maisstärke.

Wenn die Komponenten (A) und (B) in zwei getrennten Schichten vorliegen, können in Wasser unlösliche Bindemittel, d.h. in nichtpolaren oder nur schwach polaren Lösungsmitteln lösliche Bindemittel, wie z.B. Naturkautschuk, synthetischer Kautschuk, chlorierter Kautschuk, Polystyrol, Styrol/Butadien-Mischpolymerisate, Polymethylacrylate, Ethylcellulose, Nitrocellulose und Polyvinylcarbazol verwendet werden. Die bevorzugte Anordnung ist jedoch diejenige, bei der beide Komponenten in einer Schicht in einem wasserlöslichen Bindemittel enthalten sind.

Um die Stabilität des wärmeempfindlichen Aufzeichnungsmaterials oder die Bildichte des entwickelten Bildes zu gewährleisten, kann das Material mit einer zusätzlichen Schutzschicht versehen sein. Derartige Schutzschichten bestehen in der Regel aus wasserlöslichen und/oder wasserunlöslichen Harzen, die herkömmliche Polymermaterialien oder wässrige Emulsionen von diesen Polymermaterialien sind.

Spezielle Beispiele für wasserlösliche Polymermaterialien sind Polyvinylalkohol, Stärke, Stärkederivate, Cellulosederivate, wie Methoxycellulose, Hydroxyethylcellulose, Carboxymethylcellulose, Methylcellulose oder Ethylcellulose, Natriumpolyacrylat, Polyvinylpyrrolidon, Polyacrylamid/Acrylsäureester-Copolymere, 30 Acrylamid/Acrylsäureester/Methacrylsäure-Copolymere, Styrol/Maleinsäureanhydrid-Copolymer-Alkalisalze, Isobuten/Maleinsäureanhydrid-Copolymer-Alkalisalze, Polyacrylamid, Natriumalginat, Gelatine, Casein, wasserlösliche Polyester oder Carboxyl-modifizierter Polyvinylalkohol.

Gegebenenfalls können in der Schutzschicht in Kombination mit den genannten wasserlöslichen Polymerharzen z.B. die folgenden wasserunlöslichen Harze angewandt werden: Polyvinylacetat, Polyurethane, Styrol/Butadien-Copolymere, Polyacrylsäure, Polyacrylsäureester, Vinylchlorid/Vinylacetat-Copolymere, Polybutylmethacrylat, Ethylen/Vinylacetat-Copolymere und Styrol/Butadien/Acrylderivat-Copolymere.

Sowohl die thermoreaktiven Schichten als auch die Harzschichten können weitere Zusätze enthalten. Zur Verbesserung des Weissgrades oder der Thermokopfeignung des Aufzeichnungsmaterials und zur Verhinderung des Festklebens der erhitzten Feder oder Platte können diese Schichten, z.B. Antioxidantien, 40 UV-Absorber, Lösungshilfen, Talk, Titandioxyd, Zinkoxyd, Aluminiumoxyd, Aluminiumhydroxyd, Calciumcarbonat (z.B. Kreide), Tone oder auch organische Pigmente, wie z.B. Harnstoff-Formaldehydpolymerisate, enthalten. Um zu bewirken, dass nur innerhalb eines begrenzten Temperaturbereiches die Farbe gebildet wird, können Substanzen, wie Harnstoff, Thioharnstoff, Diphenylthioharnstoff, Acetamid, Acetanilid, Benzolsulfanilid, Biz-stearoylethylendiamid, Stearinsäureamid, Phthalsäureanhydrid, Benzyloxybenzoesäurebenzylester, Metallstearate, wie z.B. Zinkstearat, Phthalsäurenitril, Dimethylterephthalat, Dibenzylterephthalat, Dibenzylisophthalat, Benzylidiphenyl oder andere entsprechende, schmelzbare Produkte, welche das gleichzeitige Schmelzen der Farbbildnerkomponenten und des Entwicklers induzieren, zugesetzt werden.

Bevorzugt enthalten thermographische Aufzeichnungsmaterialien Wachse, z.B. Carnaubawachs, Montanwachs, Paraffinwachs, Polyethylenwachs, Kondensate höherer Fettsäureamide und Formaldehyd oder 50 Kondensate höherer Fettsäuren und Ethylendiamin.

Zur Verbesserung der Verwendbarkeit der thermochromatischen Materialien können die Komponenten (A) und (B) in Mikrokapseln eingeschlossen sein. Dazu können beliebige, an sich bekannte Verfahren zum Einschliessen von Farbbildnern oder anderen Wirkstoffen in Mikrokapseln verwendet werden.

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

Herstellungsvorschriften

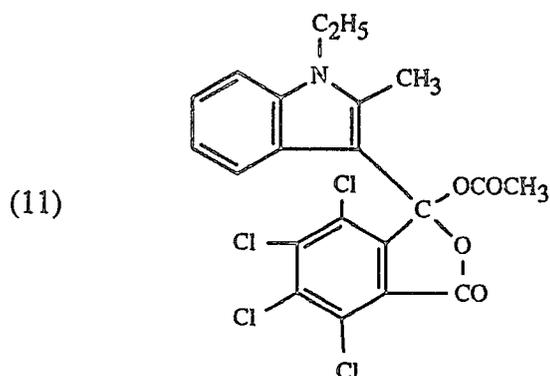
Vorschrift A:

19,3 g 3-(1'-Ethyl-2'-methyl-indol-3'-yl)-3-hydroxy-4,5,6,7-tetrachlorphthalid (bzw. die der entsprechenden Ketosäure tautomere Form) werden bei 25 °C unter Rühren in 20 ml Essigsäureanhydrid eingetragen.
 5 Man heizt auf 117 °C, hält diese Temperatur während 2 1/2 Stunden und gibt 15 ml Eisessig hinzu, worauf das Produkt bei 80 °C abfiltriert wird. Man wäscht den Rückstand mit Petrolether und trocknet ihn im Vakuum. Man erhält 12,4 g des Lactolesters der Formel

10

15

20



als weisse Kristalle. Nach Umkristallisation aus Toluol/Essigsäureanhydrid weist das reine Produkt einen Schmelzpunkt von 187-188 °C (Zersetzung) auf.

25 Das IR-Spektrum zeigt die Acetat-CO-Bande bei 1770 cm⁻¹, sowie die Lacton-CO-Bande bei 1790 cm⁻¹.

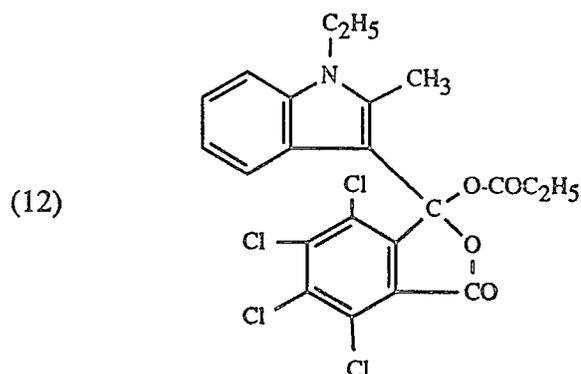
Vorschrift B:

30 Verfährt man wie in Vorschrift A beschrieben, verwendet jedoch anstelle von Essigsäureanhydrid, 25 ml Propionsäureanhydrid und hält die Temperatur während 3 Stunden bei 110 °C, so erhält man nach Umkristallisation aus Toluol 3,8 g des Lactolesters der Formel

35

40

45



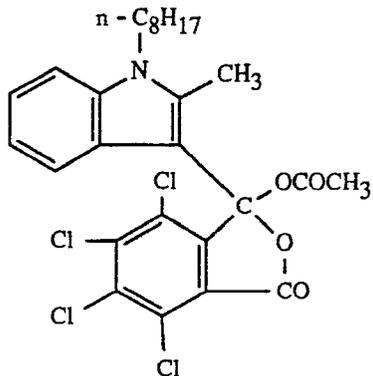
mit einem Schmelzpunkt von 197-198 °C.

50 Vorschrift C:

26,5 g 3-(1'-n-Octyl-2'-methylindol-3'-yl)-3-hydroxy-4,5,6,7-tetrachlorphthalid (beziehungsweise die der entsprechenden Ketosäure tautomere Form) werden in 30 ml Essigsäureanhydrid auf 80-85 °C erwärmt und während 3 Stunden bei dieser Temperatur gerührt. Aus der entstandenen Lösung fällt das Produkt beim
 55 Abkühlen aus, worauf es abfiltriert wird. Man wäscht das Produkt mit Eisessig und Petrolether. Nach Umkristallisation aus Toluol erhält man 17,2 g des Lactolesters der Formel

5

(13)



10

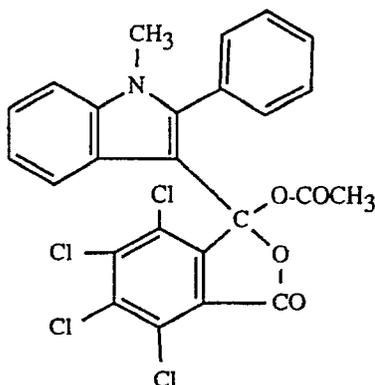
15 mit einem Schmelzpunkt von 146-148 ° C (Z).

Vorschrift D:

Verfährt man wie in Vorschrift A beschrieben, verwendet jedoch anstelle des dort beschriebenen
 20 Phthalids 24,6 g 3-(1'-Methyl-2'-phenylindol-3'-yl)-3-hydroxy-4,5,6,7-tetrachlorphthalid, so erhält man nach
 Umkristallisation aus Toluol 14,3 g des Lactolesters der Formel

25

(14)



30

35

mit einem Schmelzpunkt von 220-221 ° C (Z).

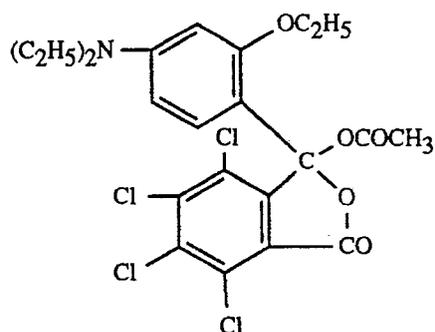
Vorschrift E:

40

4,5 g 2-(2'-Ethoxy-4'-diethylaminobenzoyl)-3,4,5,6-tetra-chlorbenzoesäure werden in 15 g Essigsäure-
 anhydrid bei 45 ° C gelöst und auf 65-70 ° C während 7 Stunden gehalten. Beim Abkühlen kristallisiert das
 Produkt aus und wird bei 20 ° C abfiltriert. Nach dem Trocknen erhält man 3 g eines Lactolesters der Formel

45

(15)



50

55

Nach Reinigung mit Petrolether weist diese Verbindung einen Schmelzpunkt von 185-185 ° C unter Zerset-

zung auf.

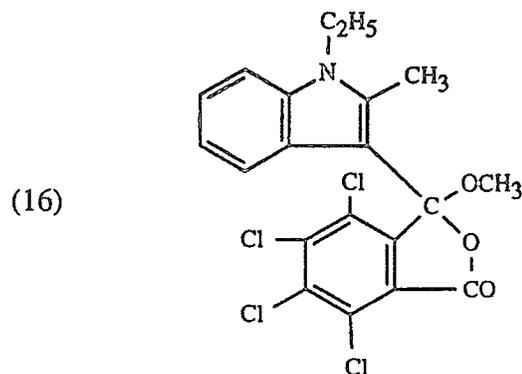
Vorschrift F:

- 5 4,8 g des Lactolesters der Formel (11) gemäss Vorschrift A werden in 100 ml Methanol während 1 Stunde unter Rückfluss gerührt. Nach Abkühlen und Abfiltrieren erhält man 4 g einer Phthalidverbindung der Formel

10

15

20



Nach Umkristallisation aus Toluol und Methanol schmilzt das Produkt bei 184-185 ° C.

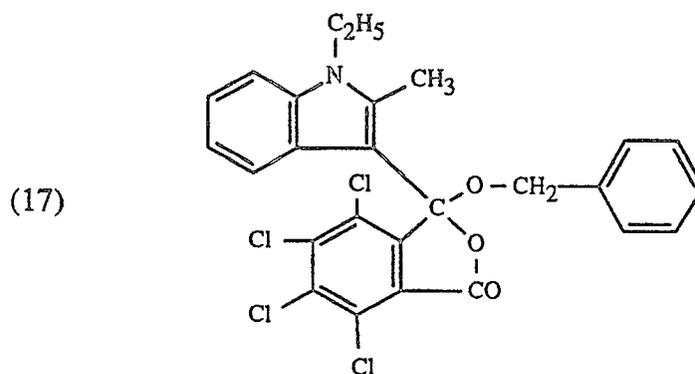
25 Vorschrift G:

Verfährt man wie in Vorschrift F beschrieben, verwendet jedoch anstelle von Methanol 50 ml Benzylal-
kohol, so erhält man eine Phthalidverbindung der Formel

30

35

40



Smp. 183-184 ° C.

45

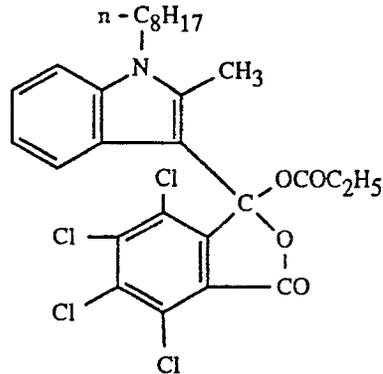
Vorschrift H:

- 50 Verfährt man wie in Vorschrift C beschrieben, verwendet jedoch anstelle von Essigsäureanhydrid 30 ml Propionsäureanhydrid, hält die Reaktionstemperatur während 2 1/2 Stunden bei 75-78 ° C und verdünnt vor der Filtration mit 10 ml Propionsäureanhydrid, dann erhält man nach Trocknung 18,8 g des Lactolesters der Formel

55

5

(18)



10

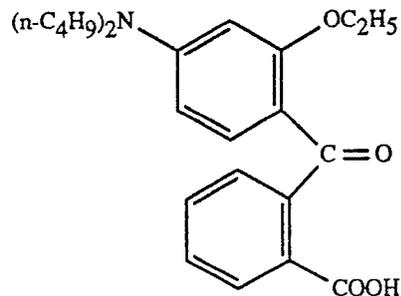
15 mit einem Schmelzpunkt von 154-155,5° C (Z).

Vorschrift I:

36,9 g 2-(4'-Di-n-butylamino-2'-hydroxybenzoyl)-benzoesäure werden in 240 ml Aceton und 40 ml Diethylsulfat bei 35° C verrührt. Innert 4 Stunden lässt man eine Lösung von 16,8 g Kaliumhydroxid in 50 ml Wasser bei 35° C ($\pm 2^\circ$ C) zutropfen und anschliessend während 20 Stunden bei dieser Temperatur ausreagieren. Man gibt weitere 11,2 g Kaliumhydroxid, gelöst in 50 ml Wasser, zu und destilliert das Aceton azeotrop, bis zu einer Sumpftemperatur von 96° C, vollständig aus. Man rührt noch 2 Stunden bei 90-95° C. Nach Abkühlen auf 10° C lässt man 18 ml konzentrierte Salzsäure zutropfen, wobei das Produkt ausfällt. 25 Man rührt 16 Stunden bei 15-20° C, filtriert ab und wäscht das Produkt mit Wasser. Nach der Trocknung erhält man 39,2 g der Verbindung der Formel

30

(ii)



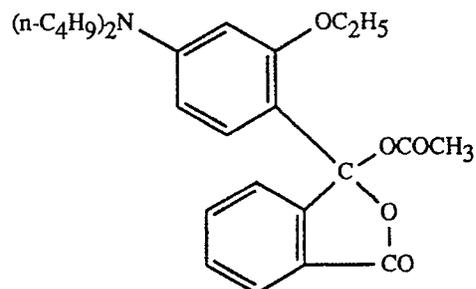
35

40 mit einem Schmelzpunkt von 166-168° C.

11,9 g der Verbindung der Formel (ii) werden in 36 ml Essigsäureanhydrid verrührt, aufgeheizt und während 1/2 Stunde bei 65-70° C gehalten. Man giesst die entstandene Lösung unter starkem Rühren auf eine Mischung von 150 ml Toluol und 360 ml Sodalösung 15 %, trennt die Wasserphase ab, wäscht mit Wasser, trocknet über Natriumsulfat und engt die Toluolphase unter reduziertem Druck ein. Man erhält 13 g 45 der Verbindung der Formel

50

(19)

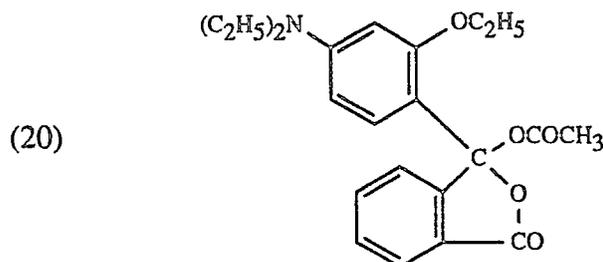


55

als orange gefärbtes Öl.

Vorschrift K:

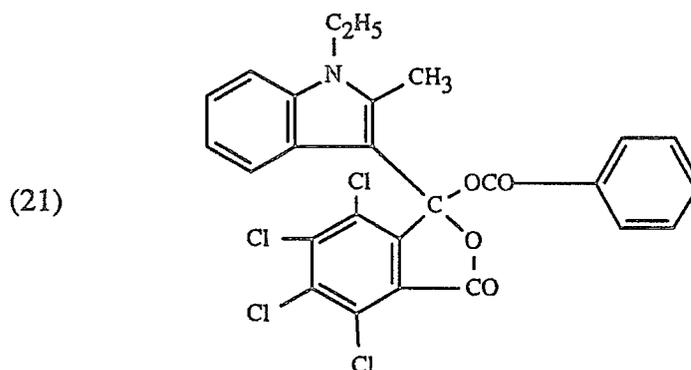
5 17 g 2-(4'-Diethylamino-2'-ethoxybenzoyl)-benzoesäure werden in 60 ml Essigsäureanhydrid während 45 Minuten bei 65-70 ° C gerührt, wobei eine orange gefärbte Lösung entsteht. Diese giesst man unter gutem Rühren auf eine Mischung von 250 ml Toluol und 600 ml Sodalösung 15 %. Man trennt die alkalische, wässrige Phase ab, wäscht die Toluolphase mit Wasser, trocknet mit Natriumsulfat und engt zur Trockene ein. Der Rückstand wird aus Toluol/Petroläther 1:1 umkristallisiert und ergibt nach Trocknung 13,2
10 g der Verbindung der Formel



mit einem Schmelzpunkt von 95-97 ° C unter Zersetzung.

25 Vorschrift L:

45,2 g Benzoesäureanhydrid werden bei 50 ° C geschmolzen. Bei dieser Temperatur trägt man 8,9 g 3-(1'-Ethyl-2'-methylindol-3'-yl)-3-hydroxy-4,5,6,7-tetrachlorphthalid (beziehungsweise die der entsprechenden Ketosäure tautomere Form) ein, erwärmt auf 100 ° C und hält diese Temperatur während 3 Stunden. Man
30 kühlt bis 50 ° C ab, gibt 25 ml Methylethylketon und 10 ml Petroläther zu und lässt während 2 Stunden bei 20 ° C auskristallisieren. Nach Filtration und Trocknung erhält man 2,9 g der Verbindung der Formel



welche nach Umkristallisation aus Methylethylketon in reiner Form mit einem Schmelzpunkt von 129-131 ° C ausfällt.

50 Beispiel 1:

Zur Herstellung einer Dispersion A werden 2,43 g 3-(1'-Ethyl-2'-methylindol-3'-yl)-3-acetyloxy-4,5,6,7-tetrachlorphthalid der Formel (11) mit 15,8 g einer 5 Gew.% wässrigen Lösung von Polyvinylalkohol (Polyviol V03/140) mit Glaskugeln bis zu einer Korngröße von 2-4 µm gemahlen.

55 Zur Herstellung einer Dispersion B werden 2,78 g Dithiocyanatodi-(2,3-dimethyl-1-phenyl-3-pyrazolin-5-on)zink (II) (Antipyrinkomplex von Zinkthiocyanat) mit 18,1 g einer 5 Gew.% wässrigen Lösung von Polyvinylalkohol (Polyviol V03/140) mit Glaskugeln bis zu einer Korngröße von 2-4 µm gemahlen.

Die beiden Dispersionen A und B werden vermischt und mit einem Rakel so auf ein Papier mit einem

Flächengewicht von 50 g/m² aufgetragen, dass das aufgebrachte Material 3-4 g/m² Trockengewicht entspricht. Durch Kontakt mit einer Heizplatte entwickelt sich ab 150 °C ein magentafarbener Thermodruck.

Das in Beispiel 1 verwendete 3-(1'-Ethyl-2'-methyl-indol-3'-yl)-3-acetyloxy-4,5,6,7-tetrachlorphthalid wird gemäss Vorschrift A hergestellt.

5

Beispiel 2:

Ersetzt man in der Dispersion A des Beispiels 1 die Phthalidverbindung der Formel (11) durch eine äquimolare Menge der Phthalidverbindung der Formel (14) gemäss Vorschrift D und verfährt im übrigen wie
10 in Beispiel 1 beschrieben, so erhält man einen magentafarbenen Druck.

Beispiel 3:

Ersetzt man in der Dispersion A des Beispiels 1 die Phthalidverbindung der Formel (11) durch eine
15 äquimolare Menge der Phthalidverbindung der Formel (12) gemäss Vorschrift B und verfährt im übrigen wie in Beispiel 1 beschrieben, so erhält man einen magentafarbenen Druck.

Beispiel 4:

Ersetzt man in der Dispersion A des Beispiels 1 die Phthalidverbindung der Formel (11) durch eine
20 äquimolare Menge der Phthalidverbindung der Formel (18) gemäss Vorschrift H und verfährt im übrigen wie in Beispiel 1 beschrieben, so erhält man einen magentafarbenen Druck.

Beispiel 5:

25

Ersetzt man in der Dispersion A des Beispiels 1 die Phthalidverbindung der Formel (11) durch eine äquimolare Menge der Phthalidverbindung der Formel (21) gemäss Vorschrift L und verfährt im übrigen wie in Beispiel 1 beschrieben, so erhält man einen magentafarbenen Druck.

30

Beispiel 6:

Ersetzt man in der Dispersion A des Beispiels 1 die Phthalidverbindung der Formel (11) durch eine äquimolare Menge der Phthalidverbindung der Formel (15) gemäss Vorschrift E und verfährt im übrigen wie
35 in Beispiel 1 beschrieben, so erhält man einen blauen Thermodruck.

35

Beispiel 7:

Zur Herstellung einer Dispersion A werden 2,43 g 3-(1'-Ethyl-2'-methylindol-3'-yl)-3-acetyloxy-4,5,6,7-tetrachlorphthalid der Formel (11) mit 15,8 g einer 5 Gew.% wässrigen Lösung von Polyvinylalkohol
40 (Polyviol V03/140) mit Glaskugeln bis zu einer Korngrösse von 2-4 µm gemahlen.

Zur Herstellung einer Dispersion B werden 2,28 g Dithiocyanatodi-(3-amino-4-methoxytoluol)zink (II) (p-Kresidinkomplex von Zinkthiocyanat) mit 14,8 g einer 5 Gew.% wässrigen Lösung von Polyvinylalkohol (Polyviol V03/140) mit Glaskugeln bis zu einer Korngrösse von 2-4 µm gemahlen.

Die beiden Dispersionen A und B werden vermischt und mit einem Raketel so auf ein Papier mit einem
45 Flächengewicht von 50 g/m² aufgetragen, dass das aufgebrachte Material 3-4 g/m² Trockengewicht entspricht. Durch Kontakt mit einer Heizplatte entwickelt sich ab 150 °C ein ockerfarbener Thermodruck.

Der in Beispiel 7 verwendete p-Kresidinkomplex von Zinkthiocyanat wird wie folgt hergestellt:

3,6 g Zinksulfat-7-H₂O und 7,4 g Kaliumrhodanid werden zusammen in 150 ml Wasser bei Raumtemperatur gelöst. Hierauf lässt man eine Lösung von 3,0 g 3-Amino-4-methoxytoluol in 50 ml Ethanol zutropfen.
50 Es bildet sich ein weisser Niederschlag, der abfiltriert, mit Wasser gewaschen und bei 60 °C getrocknet wird. Das erhaltene Produkt hat einen Schmelzpunkt von 135-136 °C.

Beispiel 8:

Herstellung einer Dispersion A werden 2,85 g 3-(1'-n-Octyl-2'-methylindol-3'-yl)-3-acetyloxy-4,5,6,7-tetrachlorphthalid der Formel (13) mit 18,5 g einer 5 Gew.% wässrigen Lösung von Polyvinylalkohol
55 (Polyviol V03/140) mit Glaskugeln bis zu einer Korngrösse von 2-4 µm gemahlen.

Zur Herstellung einer Dispersion B werden 2,78 g Dithiocyanatodi-(2,3-dimethyl-1-phenyl-3-pyrazolin-5-

on)zink (II) (Antipyrinkomplex von Zinkthiocyanat) mit 18,1 g einer 5 Gew.% wässrigen Lösung von Polyvinylalkohol (Polyviol V03/140) mit Glaskugeln bis zu einer Korngrösse von 2-4 μm gemahlen.

Die beiden Dispersionen A und B werden vermischt und mit einem Rakel so auf ein Papier mit einem Flächengewicht von 50 g/m^2 aufgetragen, dass das aufgebrachte Material 3-4 g/m^2 Trockengewicht entspricht. Durch Kontakt mit einer Heizplatte entwickelt sich ab 150 °C ein violetter Thermodruck.

Beispiel 9:

Zur Herstellung einer Dispersion A werden 2,85 g 3-(1'-n-Octyl-2'-methylindol-(3')-yl)-3-acetyloxy-4,5,6,7-tetrachlorophthalid der Formel (13) mit 18,5 g einer 5 Gew.% wässrigen Lösung von Polyvinylalkohol (Polyviol V03/140) mit Glaskugeln bis zu einer Korngrösse von 2-4 μm gemahlen.

Zur Herstellung einer Dispersion B werden 2,28 g Dithiocyanatodi-(3-amino-4-methoxytoluol)zink(II) (p-Kresidinkomplex von Zinkthiocyanat) mit 18,1 g einer 5 Gew.% wässrigen Lösung von Polyvinylalkohol (Polyviol V03/140) mit Glaskugeln bis zu einer Korngrösse von 2-4 μm gemahlen.

Die beiden Dispersionen A und B werden vermischt und mit einem Rakel so auf ein Papier mit einem Flächengewicht von 50 g/m^2 aufgetragen, dass das aufgebrachte Material 3-4 g/m^2 Trockengewicht entspricht. Durch Kontakt mit einer Heizplatte erhält man ab 150 °C einen ockerfarbenen Thermodruck.

Beispiel 10:

Zur Herstellung einer Dispersion A werden 50 g 3-(1'-Ethyl-2'-methylindol-3'-yl)-3-acetyloxy-4,5,6,7-tetrachlorophthalid der Formel (11) und 150 g einer 10%igen wässrigen Lösung von Polyvinylalkohol (Polyviol VO₃/140) mit 500 g Glaskugeln bis zu einer Korngrösse von 2-4 μm gemahlen.

Zur Herstellung einer Dispersion B werden 50 g Dithiocyanatodi-(2,3-dimethyl-1-phenyl-3-pyrazolin-5-on)zink(II) (Antipyrinkomplex von Zinkthiocyanat) mit 150 g einer 10%igen wässrigen Lösung von Polyvinylalkohol (Polyviol VO₃/140) bis zu einer Korngrösse von 2-4 μm gemahlen.

2 g Dispersion A und 2,5 g der Dispersion B werden zu einer Streichmasse verarbeitet und mit einem Rakel so auf ein Papier mit einem Flächengewicht von 50 g/m^2 aufgetragen, dass die aufgebrachte Streichmischung 1,15 g/m^2 Trockengewicht entspricht. Durch Verwendung des Papiers in einem Faksimile-Gerät (Infotec 6500) entwickelt sich ein magentafarbener Thermodruck.

Beispiel 11:

Zur Herstellung einer Dispersion A werden 50 g 3-(1'-Ethyl-2'-methylindol-3'-yl)-3-acetyloxy-4,5,6,7-tetrachlorophthalid der Formel (11) und 150 g einer 10%igen wässrigen Lösung von Polyvinylalkohol (Polyviol VO₃/140) mit 500 g Glaskugeln bis zu einer Korngrösse von 2-4 μm gemahlen.

Zur Herstellung einer Dispersion B werden 50 g Dithiocyanatodi-(2,3-dimethyl-1-phenyl-3-pyrazolin-5-on)zink(II) (Antipyrinkomplex von Zinkthiocyanat) mit 150 g einer 10%igen wässrigen Lösung von Polyvinylalkohol (Polyviol VO₃/140) bis zu einer Korngrösse von 2-4 μm gemahlen.

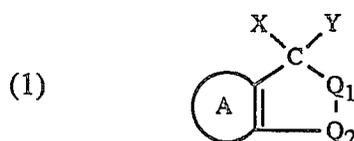
Zur Herstellung einer Dispersion C werden 25 g Terephthalsäuredibenzylester und 75 g einer 10%igen wässrigen Lösung von Stärken mit Glaskugeln bis zu einer Korngrösse von 2-4 μm gemahlen.

2 g der Dispersion A, 2,5 g der Dispersion B und 2 g der Dispersion C werden zu einer Streichmasse verarbeitet und mit einem Rakel so auf ein Papier mit einem Flächengewicht von 50 g/m^2 aufgetragen, dass die aufgebrachte Streichmischung 1,65 g/m^2 Trockengewicht entspricht.

Durch Verwendung des Papiers in einem Faksimile-Gerät (Infotec 6500) entwickelt sich eine magenta Farbe.

Ansprüche

1. Wärmeempfindliches Aufzeichnungsmaterial, welches
(A) eine polycyclische Verbindung der Formel

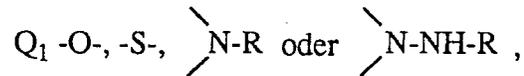


worin

X einen monocyclischen oder polycyclischen aromatischen oder heteroaromatischen Rest,

Y einen als Anion abspaltbaren Substituenten,

5



10

Q₂ -CH₂-, -CO-, -CS- oder -SO₂- und

R Wasserstoff, C₁-C₁₂-Alkyl, C₅-C₁₀-Cycloalkyl, Aryl oder Aralkyl beteuern und der Ring A einen aromatischen oder heterocyclischen Rest mit 6 Ringatomen darstellt, der einen aromatischen annellierten Ring aufweisen kann, wobei sowohl der Ring A als auch der annellierte Ring substituiert sein können, und

15

(B) eine organische kondensierbare Komplexverbindung eines Zinksalzes enthält.

2.

Material gemäss Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass in Formel (1) X einen Pyrrolyl-, Thienyl-, Indolyl-, Carbazolyl-, Acridinyl-, Benzofuranyl-, Benzothienyl-, Naphthothienyl-, Phenothiazinyl-, Indolinylnyl-, Julolidinyl-, Kairolinyl-, Dihydrochinolyl- oder Tetrahydrochinolylrest darstellt.

3.

Material gemäss einem der Ansprüche 1 und 2, dadurch gekennzeichnet, dass in Formel (1) X einen Pyrrolyl-, Indolyl-, Carbazolyl-, Indolinylnyl-, Julolidinyl-, Kairolinyl-, Dihydrochinolyl- oder Tetrahydrochinolylrest bedeutet.

4.

Material gemäss einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, dass in Formel (1) X einen substituierten 2-Pyrrolyl-, 3-Pyrrolyl- oder 3-Indolylrest bedeutet.

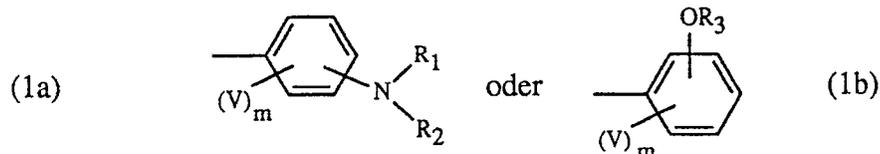
5.

Material gemäss Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass in Formel (1) X einen unsubstituierten oder durch Halogen, Cyano, Niederalkyl, C₅-C₆-Cycloalkyl, Acyl, -NR₁-R₂, -OR₃ oder -SR₃ substituierten Phenyl- oder Naphthylrest bedeutet, worin R₁, R₂ und R₃, unabhängig voneinander, je Wasserstoff, unsubstituiertes oder durch Halogen, Hydroxy, Cyano oder Niederalkoxy substituiertes Alkyl mit höchstens 12 Kohlenstoffatomen, Acyl mit 1 bis 8 Kohlenstoffatomen, Cycloalkyl mit 5 bis 10 Kohlenstoffatomen oder unsubstituiertes oder durch Halogen, Cyano, Niederalkyl, Niederalkoxy, Niederalkoxycarbonyl, -NX'X'' oder 4-NX'X''-phenylamino ringsubstituiertes Phenylalkyl oder Phenyl, worin X' und X'', unabhängig voneinander, Wasserstoff, Niederalkyl, Cyclohexyl, Benzyl oder Phenyl darstellen, oder R₁ und R₂ zusammen mit dem sie verbindenden Stickstoffatom einen fünf- oder sechsgliedrigen, heterocyclischen Rest bedeuten.

6.

Material gemäss Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, dass in Formel (1) X einen substituierten Phenylrest der Formel

35



40

45

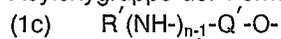
worin R₁, R₂ und R₃, unabhängig voneinander, je Wasserstoff, unsubstituiertes oder durch Halogen, Hydroxy, Cyano oder Niederalkoxy substituiertes Alkyl mit höchstens 12 Kohlenstoffatomen, Acyl mit 1 bis 8 Kohlenstoffatomen, Cycloalkyl mit 5 bis 10 Kohlenstoffatomen oder unsubstituiertes oder durch Halogen, Trifluormethyl, Cyano, Niederalkyl, Niederalkoxy, Niederalkoxycarbonyl, -NX'X'' oder 4-NX'X''-phenylamino ringsubstituiertes Phenylalkyl oder Phenyl, worin X' und X'', unabhängig voneinander, Wasserstoff, Niederalkyl, Cyclohexyl, Benzyl oder Phenyl darstellen, oder R₁ und R₂ zusammen mit dem sie verbindenden Stickstoffatom einen fünf- oder sechsgliedrigen, heterocyclischen Rest bedeuten und V Wasserstoff, Halogen, Niederalkyl, C₁-C₁₂-Alkoxy, C₁-C₁₂-Acyloxy, Benzyl, Phenyl, Benzyl- oder Phenyl-alkoxy, durch Halogen, Cyano, Niederalkyl oder Niederalkoxy substituiertes Benzyl oder benzyl- oder phenyl-alkoxy, oder die Gruppe -NT₁T₂, T₁ und T₂, unabhängig voneinander, je Wasserstoff, Niederalkyl, C₅-C₁₀-Cycloalkyl, unsubstituiertes oder durch Halogen, Cyano, Niederalkyl oder Niederalkoxy substituiertes benzyl, oder Acyl mit 1 bis 8 Kohlenstoffatomen und T₁ auch unsubstituiertes oder durch Halogen, Cyano, Niederalkyl oder Niederalkoxy substituiertes Phenyl und m is 1 oder 2 bedeuten.

55

7. Material gemäss einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, dass in Formel (1) Y Halogen, eine aliphatische, cycloaliphatische, araliphatische, aromatische heterocyclische Ethergruppe oder eine Acyloxygruppe bedeutet.

8. Material gemäss einem der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, dass in Formel (1) Y eine

Acyloxygruppe der Formel



darstellt, worin R' unsubstituiertes oder substituiertes C₁-C₂₂-Alkyl, Cycloalkyl, Aryl, Aralkyl oder heteroaryl, Q' -CO- oder -SO₂- und n 1 oder 2 bedeuten.

5 9. Material gemäss anspruch 8, dadurch gekennzeichnet, dass Y eine Acyloxygruppe der Formel R''-CO-O ist, worin R'' Niederalkyl oder Phenyl bedeutet.

10. Material gemäss einem der Ansprüche 1 bis 9, dadurch gekennzeichnet, dass in Formel (1) Q₁ Sauerstoff und Q₂ -CO- sind.

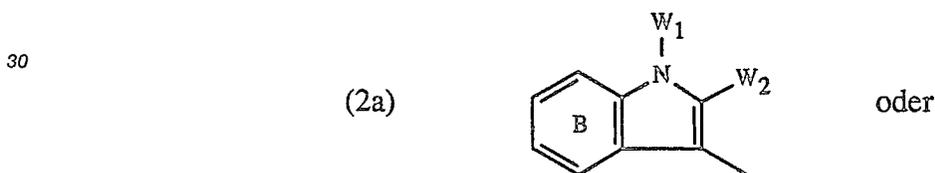
11. Material gemäss einem der ansprüche 1 bis 10, dadurch gekennzeichnet, dass in Formel (1) der Ring A einen gegebenenfalls substituierten Benzol-, Naphthalin-, Pyridin-, Pyrazin-, Chinoxalin- oder Chinolinring darstellt.

12. Material gemäss einem der ansprüche 1 bis 11, dadurch gekennzeichnet, dass in Formel (1) der Ring A einen unsubstituierten oder durch Halogen substituierten Benzolring darstellt.

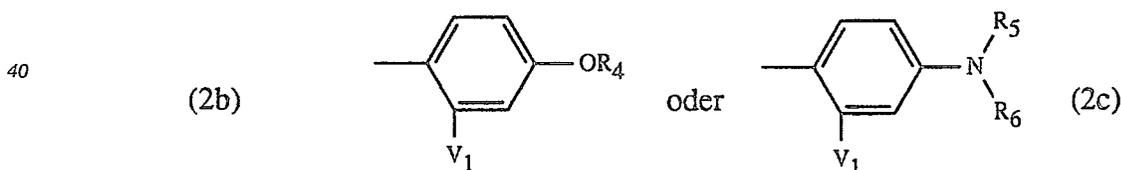
13. Material gemäss Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass Komponente (A) eine Laktoneverbindung der Formel



25 ist, worin A₁ einen gegebenenfalls durch Halogen, Cyano, Niederalkyl, Niederalkoxy oder Diniederalkylamino substituierten Benzol- oder Pyridinring, Y₁ Halogen oder Acyloxy und X₁ einen 3-Indolylrest der Formel



35 einen substituierten Phenylrest der Formel



45 bedeuten,

wobei W₁ Wasserstoff, unsubstituiertes oder durch Cyano oder Niederalkoxy substituiertes C₁-C₃-Alkyl, Acetyl, Propionyl oder Benzyl, W₂ Wasserstoff, Niederalkyl oder Phenyl, R₄, R₅ und R₆ unabhängig voneinander, je unsubstituiertes oder durch Hydroxy, Cyano oder Niederalkoxy substituiertes Alkyl mit höchstens 12 Kohlenstoffatomen, C₅-C₆-Cycloalkyl, Benzyl, Phenethyl oder Phenyl, oder (R₅ und R₆) zusammen mit dem sie verbindenden Stickstoffatom Pyrrolidino, Piperidino oder Morpholino, V₁ Wasserstoff, Halogen, Niederalkyl, C₁-C₃-Alkoxy, Benzoyloxy oder die Gruppe -NT₃T₄, T₃ und T₄, unabhängig voneinander, je Wasserstoff, Niederalkyl, Niederalkylcarbonyl oder unsubstituiertes oder durch Halogen, Methyl oder Methoxy substituiertes Benzoly bedeuten, und der Ring B unsubstituiert oder durch Halogen, Niederalkyl oder Diniederalkylamino substituiert ist.

14. Material gemäss Anspruch 13, dadurch gekennzeichnet, dass in Formel (2) Y₁ Niederalkylcarbonyloxy oder Benzoyloxy bedeutet.

15. Material gemäss einem der Ansprüche 13 und 14, dadurch gekennzeichnet, dass in Formel (2) X₁ einen

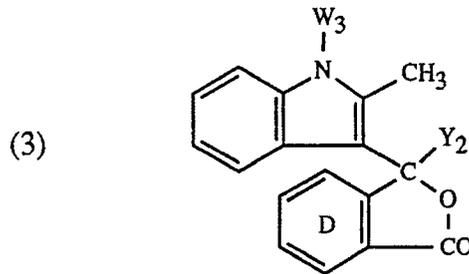
3-Indolylrest der Formel 2(a), in der W_1 C₁-C₈- Alkyl und W_2 Methyl oder Phenyl bedeuten, und Y_1 Niederalkylcarboxyloxy darstellen.

16. Material gemäss Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass Komponente (A) eine Laktone Verbindung der Formel

5

10

15



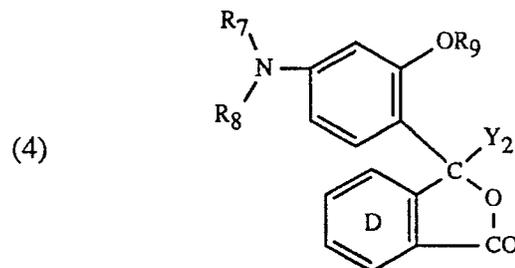
ist, worin der Ring D unsubstituiert oder durch 4 Chloratome substituiert ist, Y_2 Acetyloxy oder Benzoyloxy und W_3 C₁-C₈-Alkyl bedeuten.

20

17. Material gemäss Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass die Komponente (A) eine Laktone Verbindung der Formel

25

30

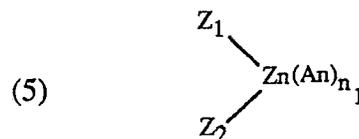


ist, worin der Ring D unsubstituiert oder durch 4 Chloratome substituiert ist, Y_2 Acetyloxy oder Benzoyloxy und R_7 , R_8 und R_9 je Niederalkyl bedeuten.

35

18. Material gemäss einem der Ansprüche 1 bis 17, dadurch gekennzeichnet, dass Komponente (B) eine Zinkthiocyanatkomplex Verbindung der Formel

40



45

ist worin An das Anion einer anorganischen Säure, n_1 1 oder 2 und Z_1 und Z_2 , unabhängig voneinander, je einen farblosen, organischen Liganden, der über Heteroatome mit Zink komplex gebunden ist, darstellen.

19. Material gemäss Anspruch 18, dadurch gekennzeichnet, dass in Formel (5), Z_1 und Z_2 je einen einzähligen Liganden darstellen, der über Stickstoffatome mit Zink komplex gebunden ist.

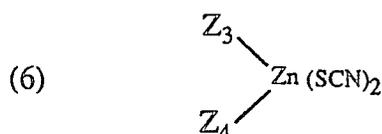
50

20. Material gemäss Anspruch 18 oder 19, dadurch gekennzeichnet, dass in Formel (5) Z_1 und Z_2 je einen fünf- oder sechsgliedrigen Stickstoffheterocyclus darstellen, der über das Stickstoffatom mit Zink komplex gebunden ist und gegebenenfalls durch Cyano, Hydroxy, C₁-C₁₈-Alkyl, C₁-C₄-Alkoxy, Vinyl, Phenyl, C₁-C₄-Acyl oder Aminogruppen substituiert oder mit gegebenenfalls substituierten Benzolringen ankondensiert ist.

55

21. Material gemäss einem der Ansprüche 18 bis 20, dadurch gekennzeichnet, dass in Formel (5) An ein Thiocyanation und n_1 2 bedeuten.

22. Material gemäss Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass Komponente (B) eine Zinkthiocyanatkomplexverbindung der Formel



5

worin Z_3 und Z_4 , unabhängig voneinander, je einen einbindigen fünf- oder sechsgliedrigen Stickstoffheterocyclus darstellen, welcher über das Stickstoffatom mit Zink komplex bunden ist und gegebenenfalls einfach oder mehrfach durch Cyano, Vinyl, Formyl, Phenyl, C_1 - C_{18} -Alkyl, Methoxy oder Aminogruppen substituiert ist oder einen ankondensierten Benzolring aufweist.

23. Material gemäss Anspruch 22, dadurch gekennzeichnet, dass in Formel (6) Z_3 und Z_4 je einen an den Stickstoff komplex gebundenen Pyrazolon-, Pyrazolinon-, Aminopyridin-, Chinolin-, Benzthiazol-, Imidazol- oder benzimidazoliganden darstellen, in dem der Stickstoffheteroring unsubstituiert oder einfach oder mehrfach durch Cyano, Methyl, Methoxy, Vinyl, Formyl, Phenyl oder Amino substituiert ist.

24. Material gemäss Anspruch 22, dadurch gekennzeichnet, dass in Formel (6) Z_3 und Z_4 je einen an den Stickstoff gebundenen 1-Methylimidazol-, 2-Methylimidazol-, 2-Aminopyridin-, Antipyrin- oder Benzothiazoliganden bedeuten.

25. Material gemäss Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass Komponente (B) der Antipyrinkomplex von Zinkthiocyanat, der Aminopyridinkomplex von Zinkthiocyanat, der Anisidinkomplex von Zinkthiocyanat oder der Kresidinkomplex von Zinkthiocyanat ist.

26. Material gemäss einem der Ansprüche 1 bis 25, dadurch gekennzeichnet, dass es Schichtträger aufweist, in denen Komponenten (A) und (B) und gegebenenfalls ein Bindemittel und/oder Wachs vorhanden sind.

27. Material gemäss einem der Ansprüche 1 bis 26, dadurch gekennzeichnet, dass es zusätzlich als Komponente (C) eine farbentwickelnde, elektronenanziehende Komponente enthält.

28. Material gemäss Anspruch 27, dadurch gekennzeichnet, dass die farbentwickelnde Komponente (C) eine Lewis-Säure, ein Sauerton, eine feste Carbonsäure oder eine Verbindung mit einer phenolischen Hydroxylgruppe ist.

29. Material gemäss einem der Ansprüche 1 bis 28, dadurch gekennzeichnet, dass Komponenten (A) und (B) zusammen mit einem oder mehreren konventionellen Farbbildnern vorhanden sind.

30. Material gemäss Anspruch 29, dadurch gekennzeichnet, dass als konventionelle Farbbildner 2,2-(Bisaminophenyl)-phthalide, 3-Indolyl-3-aminophenylaza- oder -diazaphthalide, (3,3-Bis-indolyl)-phthalide, 3-Aminofluorane, 6-Dialkylamino-2-dibenzylaminofluorane, 6-Dialkylamino-3-methyl-2-arylaminofluorane, 3,6-Bisalkoxyfluorane, 3,6-Bis-diarylaminofluorane, Leukoauramine, Spiropyrane, Spirodipyrane, Chromenopyrazole, Chromenoindole, Benzoxazine, Phenoxazine, Phenothiazine, Chinazoline, Rhodaminlaktame, Carbazolymethane oder Triarylmethane-Leukofarbstoffe vorhanden sind.

31. Material gemäss einem der Ansprüche 1 bis 30, dadurch gekennzeichnet, dass es zusätzlich einen Aktivator enthält.

40

45

50

55



EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betrifft Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int. Cl.5)
P,X	EP-A-0 373 110 (CIBA-GEIGY AG) * Ansprüche 1-31 ** Seite 9, Zeilen 25 - 27 * - - -	1-31	B 41 M 5/30
Y	US-A-4 535 172 (P.J.SCHMIDT ET AL) * Spalte 2, Zeile 63 - Spalte 7, Zeile 12 ** beispiel 52 * - - -	1-31	
Y,D	US-A-4 636 819 (M.NAGAMOTO ET AL) * das ganze Dokument * - - -	1-31	
A	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 12, no. 267 (M-722)(3114) 26 Juli 1988, & JP-A-63 49479 (RICOH CO LTD) 02 März 1988, * das ganze Dokument * - - -	1	
A	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 10, no. 181 (M-492)(2237) 25 Juni 1986, & JP-A-61 29589 (RICOH CO LTD) 10 Februar 1986, * das ganze Dokument * - - -	1	
A	US-A-4 381 266 (R.GARNER ET AL) * das ganze Dokument * - - - - -	1	
Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt			RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (Int. Cl.5)
			B 41 M
Recherchenort	Abschlussdatum der Recherche	Prüfer	
Den Haag	08 März 91	MARKHAM R.	
KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTE X: von besonderer Bedeutung allein betrachtet Y: von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer anderen Veröffentlichung derselben Kategorie A: technologischer Hintergrund O: nichtschriftliche Offenbarung P: Zwischenliteratur T: der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze		E: älteres Patentdokument, das jedoch erst am oder nach dem Anmeldedatum veröffentlicht worden ist D: in der Anmeldung angeführtes Dokument L: aus anderen Gründen angeführtes Dokument ----- &: Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument	