



⑫

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

⑳ Anmeldenummer : **91810367.2**

⑤① Int. Cl.⁵ : **B41M 5/34, B41M 5/30**

㉒ Anmeldetag : **14.05.91**

③① Priorität : **29.05.90 CH 1813/90**

⑦② Erfinder : **Mischler, Werner**
Käppeliweg 2
CH-4115 Mariastein (CH)
 Erfinder : **Graf, René**
Reichensteinerweg 30
CH-4132 Muttenz (CH)
 Erfinder : **Burri, Peter, Dr.**
Gustackerstrasse 90
CH-4103 Bottmingen (CH)

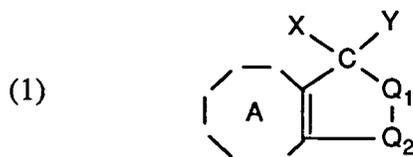
④③ Veröffentlichungstag der Anmeldung :
08.01.92 Patentblatt 92/02

⑧④ Benannte Vertragsstaaten :
BE CH DE FR GB IT LI

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

⑤④ **Wärmeempfindliches Aufzeichnungsmaterial.**

⑤⑦ 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,



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,

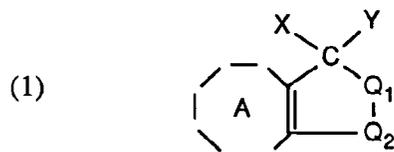
(B) eine organische Kondensationskomponente,

(C) eine elektronenanziehende und farbentwickelnde Komponente und

(D) einen Aktivator besonders ausgewählt aus Benzylidiphenyl, Terephthalsäuredimethylester, Terephthalsäuredibenzylester oder N-Phenylbenzolsulfonamid enthält.

Die vorliegende Erfindung betrifft ein wärmeempfindliches Aufzeichnungsmaterial welches (A) eine polycyclische Verbindung der Formel

5

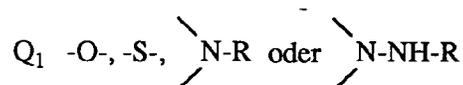


10

worin

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

15



Q₂ -CH₂-, -CO-, -CS- oder -SO₂- und

20

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 anellierten Ring aufweisen kann, wobei sowohl der Ring A als auch der anellierte Ring substituiert sein können, (B) eine organische Kondensationskomponente, (C) eine elektronenanziehende und farbentwickelnde Komponente und (D) einen Aktivator enthält.

25

Komponenten (A), (B) und (C) kommen durch Hitzeeinwirkung miteinander in Berührung und hinterlassen Aufzeichnungen auf dem Trägermaterial. Die Farbe wird dabei nach Massgabe der Art der Komponenten (A) und (B), die den Elektronendonator darstellen und den chromogenen Teil bilden, erzeugt. Die Farbbildung wird durch die Komponente (C) verursacht. 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-dibenzylamiofluoranen, 6-Dialkylamino-3-methyl-2-arylaminofluoranen, 3,6-Bisalkoxyfluoranen, 3,6-Bisdialkylaminofluoranen, Leukoauraminen, Spiropyranen, Spirodipyranen, Benzoxazinen, Chromenopyrazolen, Chromenoindolen, Phenoxazinen, Phenothiazinen, Chinazolinen, Rhodaminlaktamen, Carbazolylmethanen oder weiteren Triarylmethan-Leukofarbstoffen einsetzt.

30

35

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 vor, während oder nach der Umsetzung der Komponente (A) mit der Kondensationskomponente (B) - beim Kontakt mit dem Farentwickler (Komponente (C)) einer Ringöffnung oder Bindungsspaltung, wie sie von den bisher üblichen Aufzeichnungsmaterialien auch vermutet werden.

40

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

45

Als heteroaromatischer Rest bedeutet X z.B. einen Thienyl-, Acridinyl-, Benzofuran-, Benzothienyl-, Naphthothienyl- oder Phenothiazinylrest, vorteilhafterweise jedoch einen Pyrrolyl-, Indolyl-, Carbazolyl-, Julolidinyl-, Kairolinyl-, Indolinyl-, Dihydrochinolinyl oder Tetrahydrochinolinylrest.

Der ein- oder mehrkernige heteroaromatische Rest kann einfach oder mehrfach ringsubstituiert 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.

50

55

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.

5 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, tert. Butyl, Amyl, Isoamyl oder Hexyl bzw. Methoxy, Ethoxy, Isopropoxy, Isobutoxy, tert. Butoxy oder Amyloxy bzw. Methylthio, Ethylthio, Propylthio oder Butylthio.

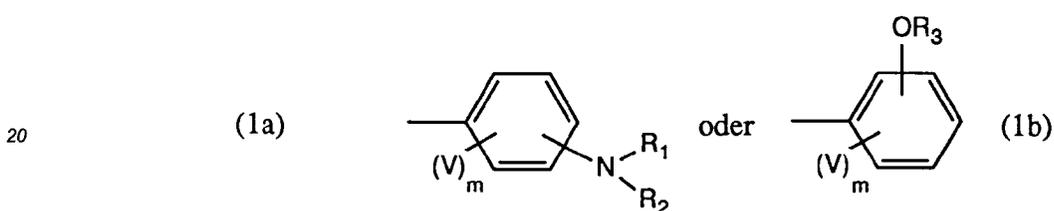
Halogen bedeutet beispielsweise Fluor, Brom oder vorzugsweise Chlor.

10 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

15



25 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, Benzoyloxy, Phenylloxy, durch Halogen, Cyano, Niederalkyl oder Niederalkoxy substituiertes Benzyl oder Benzoyloxy, oder die Gruppe

30 -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.

40 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.

45 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 Methylgruppen, 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 sein.

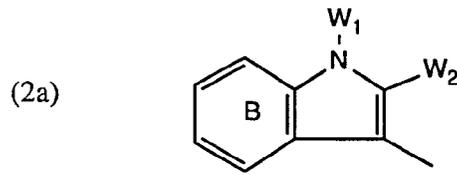
50 Bevorzugte Substituenten in der Phenalkyl und Phenylgruppe der R-Reste sind z.B. Halogen, Cyano, Methyl, Trifluormethyl, Methoxy oder Carbomethoxy. Beispiele für derartige araliphatische bzw. aromatische Reste sind Methylbenzyl, 2,4- oder 2,5-Dimethylbenzyl, Chlorbenzyl, Dichlorbenzyl, Cyanobenzyl,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

Der Acyloxyrest in V ist beispielsweise Formyloxy, Niederalkylcarbonyloxy, wie z.B. Acetyloxy oder Propionyloxy, oder Benzoyloxy. Als C₁-C₁₂Alkoxyrest kann V eine geradkettige oder verzweigte Gruppe sein, wie

55 z.B. Methoxy, Ethoxy, Isopropoxy, n-Butoxy, tert-Butoxy, Amyloxy, 1,1,3,3-Tetramethylbutoxy, n-Hexyloxy, n-Octyloxy oder Dodecyloxy.

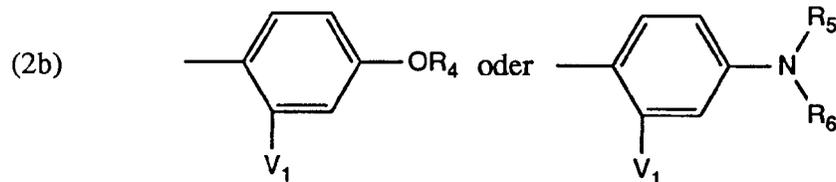
Wenn das Substituentenpaar (R₁ und R₂) zusammen mit dem gemeinsamen Stickstoffatom einen heterocyclischen Rest darstellt, so ist dieser beispielsweise Pyrrolidino, Piperidino, Pipecolino, Morpholino, Thiomor-

5



oder
einen substituierten Phenylrest der Formel

10



15

(2c) bedeuten, wobei W_1 Wasserstoff, unsubstituiertes oder durch Cyano oder Niederalkoxy substituiertes C_1 - C_8 -Alkyl, Acetyl, Propionyl oder Benzyl,

20

W_2 Wasserstoff, Niederalkyl, vor allem Methyl, oder Phenyl,

R_4 , R_5 und R_6 unabhängig voneinander, je unsubstituiertes oder durch Hydroxy, Cyano oder Niederalkoxy substituiertes Alkyl mit höchstens 12 Kohlenstoffatomen,

25

C_5 - C_6 -Cycloalkyl, Benzyl, Phenethyl oder Phenyl, oder (R_5 und R_6) zusammen mit dem sie verbindenden Stickstoffatom Pyrrolidino, Piperidino oder Morpholino,

V_1 Wasserstoff, Halogen, Niederalkyl, C_1 - C_8 -Alkoxy, Benzyloxy oder die Gruppe $-NT_3T_4$,

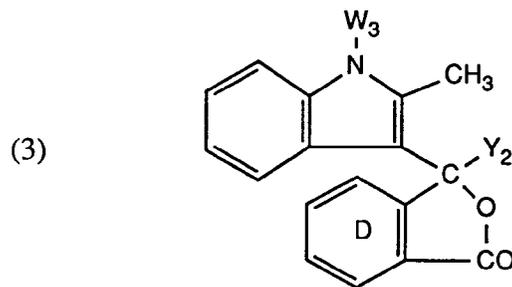
T_3 und T_4 , unabhängig voneinander, je Wasserstoff, Niederalkyl, Niederalkylcarbonyl oder unsubstituiertes oder durch Halogen, Methyl oder Methoxy substituiertes Benzoyl bedeuten, und der Ring B unsubstituiertes oder durch Halogen, Niederalkyl, wie Methyl oder Isopropyl oder durch Diniederalkylamino, wie Dimethylamino substituiert ist.

30

Unter den Verbindungen der Formel (2) sind die Laktonverbindungen, in denen X_1 einen 3-Indolylrest der Formel (2a), worin W_1 C_1 - C_8 -Alkyl, W_2 Methyl oder Phenyl bedeuten, und Y_1 Niederalkylcarbonyloxy, insbesondere Acetyloxy darstellen, bevorzugt.

Von besonderem Interesse sind Laktonverbindungen der Formel

35



40

45

worin der Ring D unsubstituiert oder durch 4 Chloratome substituiert ist,

Y_2 Benzoyloxy oder vor allem Acetyloxy und

W_3 C_1 - C_8 -Alkyl, wie z.B. Ethyl, n-Butyl oder n-Octyl bedeuten.

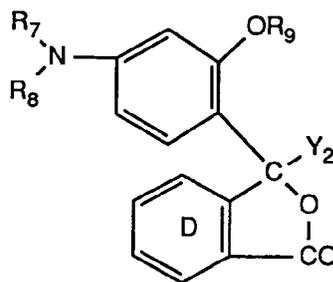
50

Besonders bevorzugt sind auch Laktonverbindungen der Formel

55

5

(4)

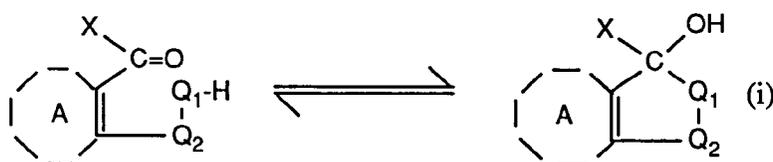


10

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

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

20



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

25 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.

30 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 Phosphor-pentachlorid in Dimethylformamid, Dichlorbenzol, Benzol, Toluol oder Ethylendichlorid ersetzt. Das Halogenierungsmittel kann im Ueberschuss auch ohne Lösungsmittel verwendet werden.

35 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.

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

45 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

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,

50 3-(1'-n-Octyl-2'-methylindol-3'-yl)-3-acetyloxyphthalid,

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,

55 3-(1'-n-Octyl-2'-methylindol-3'-yl)-3-acetyloxy-5-methylphthalid,

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,
 3-(1'-n-Octyl-2'-methylindol-3'-yl)-3-acetyloxy-7-azaphthalid,
 3-(4'-Diethylamino-2'-acetyloxyphenyl)-3-acetyloxy-4,5,6,7-tetrachlorphthalid,
 5 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,
 3-(4'-N-ethyl-N-isoamylamino-2'-methoxyphenyl)-3-acetyloxyphthalid,
 3-(4'-Pyrrolidino-2'-methoxyphenyl)-3-acetyloxyphthalid,
 10 3-(4'-Diethylamino-2'-ethoxyphenyl)-3-acetyloxy-4-azaphthalid,
 3-(4'-Dimethylamino-5'-methylphenyl)-3-acetyloxyphthalid,
 3-(4'-Diethylamino-5'-methylphenyl)-3-acetyloxyphthalid,
 3-(2'-Acetyloxy-4'-dimethylamino-5'-methylphenyl)-3-acetyloxy phthalid,
 3-(4'-Di-n-butylamino-2'-n-butoxyphenyl)-3-acetyloxyphthalid,
 15 3-(4'-Di-n-butylamino-2'-ethoxyphenyl)-3-acetyloxyphthalid,
 3-(4'-Di-n-pentilamino-2'-ethoxyphenyl)-3-acetyloxyphthalid,
 3-(4'-Diethylamino-2'-n-propoxyphenyl)-3-acetyloxyphthalid,
 3-(3'-Methoxyphenyl)-3-acetyloxy-6-dimethylaminophthalid,
 3-(4'-Diethylamino-2'-ethoxyphenyl)-3-acetyloxy-4,5,6,7-tetrachlorphthalid,
 20 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,
 3-(4'-Dimethylaminophenyl)-3-acetyloxy-6-chlorphthalid,
 25 3-(4'-Di-2''-cyclohexylethylaminophenyl)-3-acetyloxyphthalid,
 3-(Julolidin-6'-yl)-3-acetyloxyphthalid,
 3-Kairolinyl-3-acetyloxyphthalid,
 3-(2',4'-Bis-dimethylaminophenyl)-3-acetyloxyphthalid,
 3-(2'-Acetyl-amino-4'-dimethylaminophenyl)-3-acetyloxyphthalid,
 30 3-(N-Ethyl-carbazol-(3')-yl)-3-acetyloxyphthalid,
 3-(1'-Ethyl-2'-methylindol-(3')-yl)-3-chlorphthalid,
 3-(1'-Ethyl-2'-methylindol-(3')-yl)-3-chlor-benzoxathiol-1,1-dioxyd,
 3-(4'-Diethylamino-2'-ethoxyphenyl)-3-chlorphthalid,
 3-(4'-Dimethylaminophenyl)-3-methoxy-6-dimethylaminophthalid,
 35 3-(1'-Ethyl-2'-methylindol-(3')-yl)-3-methoxy-4,5,6,7-tetrachlorphthalid,
 3-(1'-Ethyl-2'-methylindol-3'-yl)-3-benzoyloxy-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,
 40 3-(3'-Diacetyl-amino-4'-methylphenyl)-3-acetyloxyphthalid,
 3-(4'-Chlorphenyl)-3-chlorphthalid.

Als Kondensationskomponenten (Komponente B) kommen alle in der Azochemie üblichen und aus der einschlägigen Literatur, wie z.B. H.R. Schweizer, Künstliche Org. Farbstoffe und ihre Zwischenprodukte, Springer-Verlag 1964, S. 420 ff. bekannten Kupplungskomponenten in Frage, sofern sie keine sauren, wasserlöslich machenden Gruppen, wie z.B. Carboxyl- und Sulfonsäuregruppen enthalten.

Aus der Vielzahl der Möglichkeiten seien beispielsweise erwähnt:
 Kondensationskomponenten der Benzolreihe, der Naphthalinreihe, der offenkettigen methylenaktiven Verbindungen sowie der heterocyclischen Reihe.

Beispiele für Kondensationskomponenten sind N-substituierte Aminophenylethylenverbindungen, N-substituierte Aminophenylstyrolverbindungen, Acylacetarylamide, einwertige oder mehrwertige Phenole, Phenolether (Phenetole), 3-Aminophenolether, Aniline, Naphthylamine, Thionaphthene, Diarylamine, Aminoaniline, Anilinsulfonsäureanilide, Aminodiarylamine, Naphthole, Naphtholcarbonsäureanilide, Morpholine, Pyrrolidine, Piperidine, Piperazine, Aminopyrimidine, Aminopyrazole, Pyrazolone, Thiophene, Acridine, Aminothiazole, Pyridone, Indole, Indolizine, Chinolone, Pyrimidone, Barbitursäuren, Carbazole, Benzomorpholine, 2-Methylen-benzopyrane, Dihydrochinoline, Tetrahydrochinoline, Indoline, Kairolone oder Julolidine.

Besonders bevorzugte Kondensationskomponenten sind Aniline, wie Kresidine, Phenetidine oder N,N-Diniederalkylaniline, 2-Niederalkylindole, 3-Niederalkylindole oder 2-Phenylindole, die jeweils durch C₁-C₈-Alkyl N-substituiert sein können sowie 5-Pyrazolone, wie z.B. 1-Phenyl-3-methyl-5-pyrazolon. Weitere bevorzugte

Kupplungskomponenten sind 3-Niederalkyl-6-niederalkoxy- oder -6-diniederalkylamioindole, die ebenfalls jeweils durch C₁-C₈-Alkyl N-substituiert sein können.

Spezifische Beispiele für Kondensationskomponenten sind 2-Amino-4-methoxytoluol, 3-Amino-4-methoxytoluol, 3-Amino-4-methoxy-1-ethylbenzol, 4-Isopropylanilin, N,N-Dimethylanilin, N,N-Diethylanilin, N,N-Dibenzylanilin, 3-n-Butoxy-N,N-Di-n-Butylanilin, 2-Methyl-5-acetyloxy-N,N-diethylanilin, 4-Ethoxydiphenylamin, 3-Ethoxy-N,N-dimethylanilin, N,N'-Diphenyl-p-phenylendiamin, m-Phenetidin, 3-Ethoxy-N,N-diethylanilin, 1,3-Bis-dimethylaminobenzol, 4-Aminodiphenylamin, 4-Aminotoluol-2-sulfonsäureanilid, 4-Aminotoluol-2-sulfonsäure-N-ethylanilid, 3-Hydroxy-N,N(di-2'-cyclohexylethyl)amiobenzol, 1,1-(4'-Diethylaminophenyl)ethylen, 1-Phenyl-3-methyl-5-pyrazolon, 1-Phenyl-5-methyl-3-pyrazolon, 1-(2'-Chlorphenyl)-5-methyl-3-pyrazolon, N-Ethylcarbazol, N-Methylpyrrol, 2-Methylindol, 2-Phenylindol, 1,2-Dimethylindol, 1-Ethyl-2-methylindol, 1-n-Octyl-2-methyl-indol, 1-Methyl-2-phenylindol, 1-Phenoxyethyl-2-methylindol, 1-Ethyl-2-phenylindol, 2-(4'-Methoxyphenyl)-5-methoxyindol, 3-Methyl-6-methoxyindol, 3-Methyl-6-dimethylamioindol, 1-Ethyl-3-methyl-6-methoxyindol, 1-Ethyl-3-methyl-6-dimethylamioindol, 2-(4'-Methoxyphenyl)-5-methoxyindol, α -Naphthol, β -Naphthol, α -oder β -Naphthylamin, 1-Amino-7-naphthol, 3-Cyanoacetylaminophenol, Thionaphthen, 3-Methyl-5-amino-pyrazol, Pyrimidyl-2-essigsäureethylester, Imiodibenzyl, 1-Benzyl-2-methylindolin, 2,3,3-Trimethylindolenin, Benzthiazol-2-yl-acetoniall, 1,3,3-Trimethyl-2-methylen-indolin, 1-Ethyl-3-cyan-4-methyl-6-hydroxy-2-pyridon, 3-Phenyl-4-methylindolizin, 2,3-Diphenylindolizin, 1,1-Bis-(1'-ethyl-2'-methylindol-3'-yl)-ethylen, 2-Dimethylamino-4-methyl-thiazol, 2-Dimethylamino-4-phenyl-thiazol und 2-Methylen-3-methyl-benzopyran.

Bevorzugte Komponenten (B) sind auch Phthalid- und vor allem Fluoranverbindungen, welche mindestens eine primäre Aminogruppe oder eine durch Niederalkyl, Cyclohexyl oder Benzyl monosubstituierte Aminogruppe aufweisen. Diese Phthalid und Fluoranverbindungen sind beispielsweise in FR-A-1 553 291, GB-A-1 211 393, DE-A-2 138 179, DE-A-2 422 899 und EP-A-138 177 beschrieben.

Spezifische Beispiele für solche Komponenten (B) sind:

2-Amino-6-diethylaminofluoran, 2-Amino-6-dibutylaminofluoran,
 2-Amino-3-chlor-6-diethylaminofluoran,
 2-Methylamino-6-dimethylaminofluoran,
 2-Ethylamino-6-diethylaminofluoran,
 2-Methylamino-6-diethylamiofluoran,
 2-n-Butylamino-6-diethylaminofluoran,
 2-n-Octylamino-6-diethylaminofluoran,
 2-sek. Butylamino-6-diethylaminofluoran,
 2-Benzylamio-6-diethylaminofluoran,
 2,3-Dimethyl-6-ethylaminofluoran,
 2,3,7-Trimethyl-6-ethylaminofluoran,
 2,3,7-Trimethyl-6-ethylamino-5'(6')-tert. butylfluoran,
 2-Chlor-3,7-dimethyl-6-ethylamino-5'(6')-tert. butylfluoran,
 2-tert. Butyl-6-ethylamio-7-methyl-5'(6')-tert. butylfluoran,
 3-Chlor-6-aminofluoran, 3-Chlor-6-cyclohexylaminofluoran,
 2,7-Dimethyl-3,6-bis-ethylaminofluoran,
 2-(2'-Chloranilino)-6-ethylamino-7-methylfluoran,
 3,3-Bis-(4'-dimethylamiophenyl)-6-amio-phthalid,
 3,3-Bis-(4'-ethylaminophenyl)-6-dimethylamiophthalid.

Die Mengenverhältnisse, in denen Komponenten (A) und (B) verwendet werden, sind nicht kritisch, jedoch verwendet man sie vorzugsweise in äquimolaren Mengen.

Sowohl polycyclische Komponenten (A) als auch die Kondensationskomponenten (B) können für sich allein oder als Mischungen in Form einer Kombination von zwei oder mehrerer derselben in dem Aufzeichnungsmaterial eingesetzt werden.

Als Komponente (C) können anorganische oder organische, für Aufzeichnungsmaterialien bekannte Farhentwickler, die fähig sind Elektronen anzuziehen (Elektronenakzeptoren), verwendet werden. Auch Komponente (C), welche mit Komponenten (A) und (B) thermisch unter Entwicklung einer Farbe reagiert, kann für sich allein oder als Mischungen in den wärmeempfindlichen Aufzeichnungsmaterialien eingesetzt werden.

Typische Beispiele für anorganische Entwickler sind Aktivton-Substanzen, wie Attapulgu-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, Wismut-trichlorid, Tellurdichlorid oder Antimonpentachlorid.

Als organische Farhentwickler können feste Carbonsäuren, vorteilhafterweise aliphatische Dicarbonsäu-

ren, 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.

5 Als organische Farbentwickler 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, Acylreste, wie Arylsulfonyl, oder Alkoxy-carbonylreste oder Aralkoxy-carbonylreste, wie Benzyloxycarbonyl substituiert sein.

10 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 (Bisphenol A), 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, 4-Hydroxyphthalsäuredimethylester, 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-181283 oder DE-A-2 242 250 beschrieben.

20 Gut geeignet als Komponente (C) sind auch organische Komplexe von Zinkthiocyanat und insbesondere ein Antipyrimin-Komplex von Zinkthiocyanat, ein Pyridin-Komplex von Zinkthiocyanat oder ein Kresidin-Komplex von Zinkthiocyanat, wie sie in EP-A-97620 beschrieben sind.

25 Besonders bevorzugte Komponenten (C) sind Zinksalicylate, metallfreie Phenole, Phenolharze (Novolakhharze), zinkmodifizierte Phenolharze oder obengenannte Zinkrhodanidkomplexe.

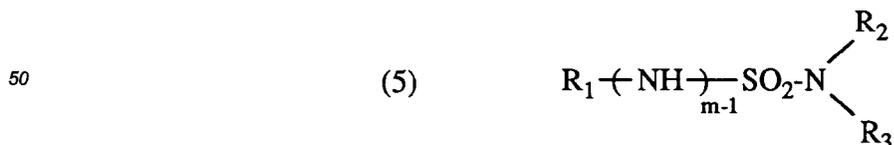
Sowohl Komponenten (A) und (B) als auch insbesondere Komponenten (C) und (D) können zusätzlich auch im Gemisch mit an sich unreaktiven oder wenig reaktiven Pigmenten oder weiteren Hilfsstoffen wie Kieselgel oder UV-Absorbern, wie z.B. 2-(2'-Hydroxyphenyl)-benzotriazolen, 2-Hydroxyphenyltriazinen, Benzophenonen, Cyanoacrylaten, Salicylsäurephenylestern eingesetzt werden. Beispiele für solche Pigmente sind: Talk, Titandioxid, Aluminiumoxid, Aluminiumhydroxid, Zinkoxid, Kreide, Magnesiumcarbonat, Tone wie Kaolin, sowie organische Pigmente, z.B. Harnstoff-Formaldehydkondensate (BET-Oberfläche 2-75 m²/g) oder Melamin-Formaldehyd-Kondensationsprodukte.

35 Das Mischungsverhältnis der Komponente (C) zu Komponenten (A) und (B) hängt von der Art dieser Komponenten, der Art des Farbumschlags, von der Farbreaktionstemperatur und selbstverständlich auch von der gewünschten Farbkonzentration ab. Es werden zufriedenstellende Ergebnisse erzielt, wenn die farbentwickelnde Komponente (C) in Mengen von 0,1 bis 100 Gew. Teilen, vorzugsweise 1 bis 20 Teilen pro Teil der Komponenten (A) und (B) zusammen eingesetzt wird.

40 Komponente (D) wirkt im Farbbildungssystem als Aktivator und liegt vorzugsweise in Kombination mit dem Farbentwickler (Komponente (C)) vor. Sie weist Wärmeansprechung und Sensibilität auf und sorgt dafür, dass die maximale Farbstärke der temperaturempfindlichen Farbschicht bei tieferen Temperaturen als ohne Aktivator erreicht wird. Vorzugsweise wird Komponente (D) in einer Menge von 5 bis 90 Gew%, bezogen auf den Farbentwickler (Komponente C) verwendet.

45 Als Aktivatoren für Komponente (D) kommen zweckmäßigerweise schmelzbare Substanzen, die vorzugsweise bei einer Temperatur im Bereich von 50 bis 200°C schmelzen, in Frage.

Die als Komponente (D) verwendeten Aktivatoren entsprechen vorzugsweise der Formel



worin m 1 oder 2

55 R_1 , R_2 und R_3 , unabhängig voneinander, je unsubstituiertes oder durch Halogen, Cyano oder Niederalkoxy substituiertes Alkyl mit höchstens 6 Kohlenstoffatomen, C₅-C₆-Cycloalkyl, Benzyl, Phenethyl, Phenyl, Naphthyl oder durch Halogen, Cyano, Niederalkyl oder Niederalkoxy substituiertes Phenyl oder R_1 und R_2 zusammen mit dem sie verbindenden Stickstoffatom Pyrrolidino, Piperidino oder Morpholino bedeuten.

Im Vordergrund des Interesses stehen N,N-Dimethyl-N'-phenylsulfamid, N,N-Dimethyl-N'-naphthyl-(1)-sulfamid oder besonders N-Phenylbenzolsulfonamid.

Sulfamidverbindungen (m=2) und Sulfonamidverbindungen (m=1) der Formel (5) und deren Herstellung werden z.B. in DE-A-27 27 776 sowie auch in EP-A-212010 beschrieben.

5 Bevorzugte Komponenten (D) sind auch Benzoessäureester oder Phthalsäurediester wie o-Phthalsäurediester, Isophthalsäurediester und vor allem Terephthalsäurediester, in denen die Estergruppen C₁-C₉-Alkylester-, Cyclohexylester-, Phenylester- oder Benzylestergruppen darstellen. Dabei sind Terephthalsäuredimethylester und Terephthalsäuredibenzylester besonders bevorzugt.

10 Desweiteren können als Aktivatoren unsubstituierte oder alkylsubstituierte Benzoldiphenyle oder hydrierte Benzoldiphenyle oder Terphenyle verwendet werden. Diese Kohlenwasserstoffe sind dadurch gekennzeichnet, dass sie bei einer Temperatur im Bereich von 50 bis 200°C schmelzen.

Besonders bevorzugte Komponenten (D), welche erfindungsgemäss eingesetzt werden können, sind N-Phenylbenzolsulfonamid, N,N-Dimethyl-N'-phenylsulfamid, Terephthalsäuredimethylester, Terephthalsäuredibenzylester, Benzoldiphenyl, 2-Benzoyloxynaphthalin, 4-Benzoyloxybenzoessäurebenzylester, 1,2-Diphenoxybenzol, Terphenyl oder deren Gemische.

15 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 Messinsamenten, wie z.B. Elektrokardiographen, oder zur Herstellung von Etiketten oder Bar Codes verwendet. Die Bilderzeugung (Markierung) kann auch manuell mit einer erhitzten Feder erfolgen. Eine weitere Einrichtung zur Erzeugung von Markierungen mittels Wärme sind Laserstrahlen.

20 Erfindungsgemässe wärmeempfindliche Aufzeichnungsmaterialien enthalten zweckmässigerweise mindestens einen Schichtträger, wie z.B. Papier, synthetisches Papier oder Kunststoffolie, und eine oder mehrere darauf ausgebildete temperaturempfindliche Schichten, die Komponenten (A) und (B) als farbstoffbildende Bestandteile, Komponente (C) als Farbentwickler und Komponente (D) als Aktivator aufweisen. Vorzugsweise enthalten erfindungsgemässe Aufzeichnungsmaterialien zusätzlich ein Bindemittel und/oder Wachs.

Das erfindungsgemässe thermoreaktive Aufzeichnungsmaterial kann so aufgebaut sein, dass Komponenten (C) und (D) in einer Bindemittelschicht gelöst oder dispergiert sind und in einer zweiten Schicht Komponenten (A), (B) und (D) in dem Bindemittel gelöst oder dispergiert ist. Eine andere Möglichkeit besteht darin, dass zuerst Komponenten (B) und (D) in einer Bindemitteldispersion aufgetragen werden, dann eine zweite Schicht mit Komponenten (C) und (D) und eine dritte Schicht mit Komponenten (A) und (D) gebildet werden. Vorzugsweise werden alle vier Komponenten in derselben Schicht dispergiert. Die Schicht bzw. Schichten werden in spezifischen Bezirken mittels Wärme erweicht oder verschmolzen, wobei an den Punkten, an denen 35 Wärme angewendet wird, die Komponenten (A), (B), (C) und (D) untereinander in Kontakt kommen und sich sofort die erwünschte Farbe entwickelt.

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

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

Wasserlösliche oder mindestens in Wasser quellbare Bindemittel sind z.B. hydrophile Polymerisate, wie Polyvinylalkohol, Alkalimetall-Polyacrylate, Hydroxyethylcellulose, Methylcellulose, Carboxymethylcellulose, 45 Polyacrylamid, Polyviylpyrrolidon, carboxylierte Butadien-Styrolcopolymerisate, Gelatine, Stärke oder veresterte Maisstärke.

Wenn die Komponenten (A), (B), (C) und (D) in zwei, drei oder auch vier 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 alle vier Komponenten in einer Schicht in einem wasserlöslichen Bindemittel enthalten sind.

Um die Stabilität des wärmeempfindlichen Aufzeichnungsmaterials oder die Bilddichte 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.

55 Spezielle Beispiele für wasserlösliche Polymermaterialien sind Polyvinylalkohol, Stärke, Stärkederivate, Cellulosederivate, wie Methoxycellulose, Hydroxyethylcellulose, Carboxymethylcellulose, Methylcellulose

oder Ethylcellulose, Natriumpolyacrylat, Polyvinylpyrrolidon, Polyacrylamid/ Acrylsäureester-Copolymere, Acrylamid/Acrylsäureester/Methacrylsäure-Copolymere, Styrol/Maleinsäureanhydrid-Copolymer-Alkalisalze, Isobuten/Maleinsäureanhydrid-Copolymer-Alkalisalze, Polyacrylamid, Natriumalginat, Gelatine, Casein, Vinylalkohol-Vinylacetat-Maleinsäure-Terpolymere, 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, Vinylalkohol-Vinylchlorid-Vinylacetat-Terpolymere, 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, UV-Absorber, Lösungshilfen, Talk, Titandioxyd, Zinkoxyd, Aluminiumoxyd, Aluminiumhydroxyd, Calciumcarbonat (z.B. Kreide), Magnesiumcarbonat, 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, Bisstearylolethylendiamid, Stearinsäureamid, Phthalsäureanhydrid, Benzyloxybenzoesäurebenzylester, Metallstearate, wie z.B. Zinkstearat, Phthalsäurenitril, Triphenylmethan, aromatische Isocyanate oder andere entsprechende, schmelzbare Produkte, welche das gleichzeitige Schmelzen der Farbbildnerkomponenten und des Entwicklers induzieren, zugesetzt werden.

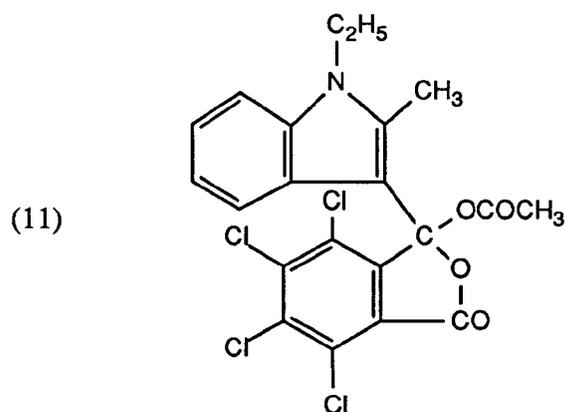
Bevorzugt enthalten thermographische Aufzeichnungsmaterialien Wachse, z.B. Carnaubawachs, Montanwachs, Paraffinwachs, Polyethylenwachs, Kondensate höherer Fettsäureamide und Formaldehyd oder Kondensate höherer Fettsäuren und Ethylendiamin.

Zur Verbesserung der Verwendbarkeit der thermochromatischen Materialien können die vier Komponenten (A), (B), (C) und (D) in Mikrokapseln eingeschlossen sei, die vorzugsweise jedoch schmelzbar sind. Dazu können beliebige, an sich bekannte Verfahren zum Einschliessen von Farbbildnern oder anderen Wirkstoffen in Mikrokapseln verwendet werden.

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. Man heizt auf 117°C, hält diese Temperatur während 21/2 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



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

Das IR-Spekaum zeigt die Acetat-CO-Bande bei 1770 cm^{-1} , sowie die Lacton-CO-Bande bei 1790 cm^{-1} .

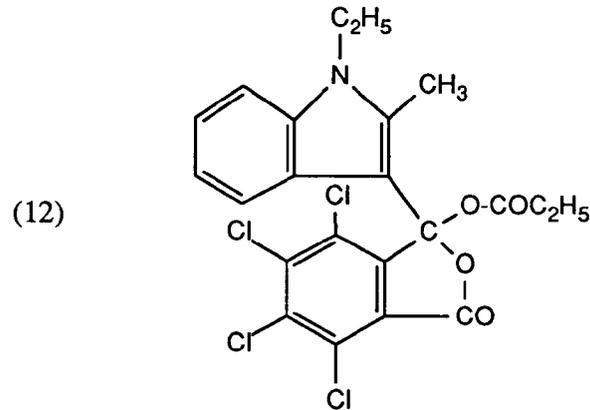
Vorschrift B: Verfährt man wie in Vorschrift A beschrieben, verwendet jedoch anstelle von Essigsäureanhy-

drid, 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

5

10

15



mit einem Schmelzpunkt von 197-198°C.

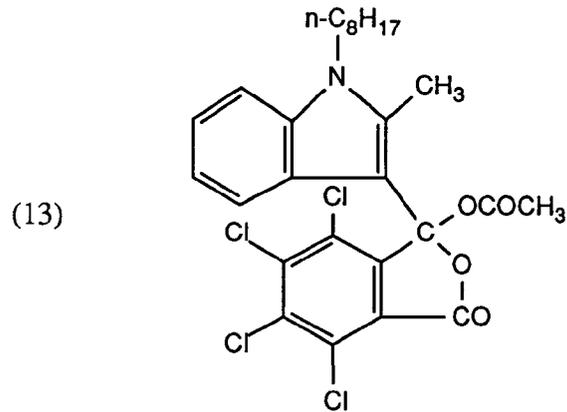
20

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 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

25

30

35



40

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

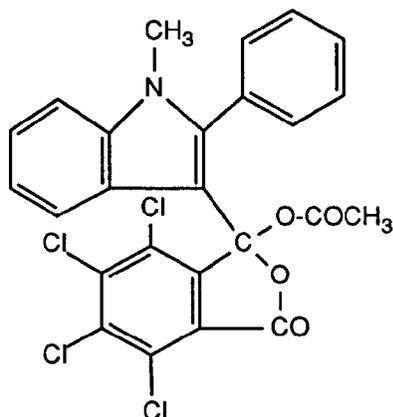
Vorschrift D: Verfäht man wie in Vorschrift A beschrieben, verwendet jedoch anstelle des dort beschriebenen Phthalids 24,6 g 3-(1'-Methyl-2'phenylindol-3'-yl)-3-hydroxy-4,5,6,7-tetrachlorphthalid, so erhält man nach Umkristallisation aus Toluol 14,3 g des Lactolesters der Formel

45

50

55

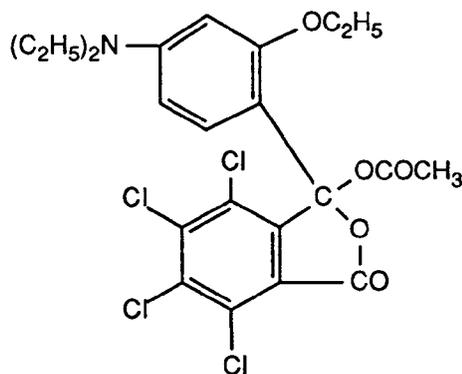
(14)



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

Vorschrift E: 4,5 g 2-(2'-Ethoxy-4'-diethylaminobenzoyl)-3,4,5,6-tetrachlorbenzoesäure werden in 15 g Essigsäureanhydrid 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

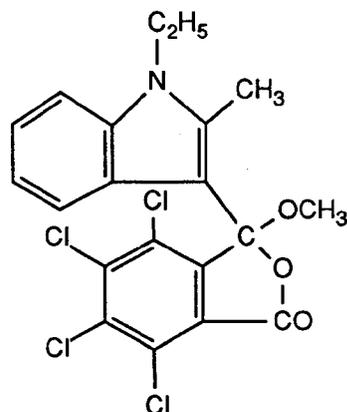
(15)



Nach Reinigung mit Petrolether weist diese Verbindung einen Schmelzpunkt von 185-186°C unter Zersetzung auf.

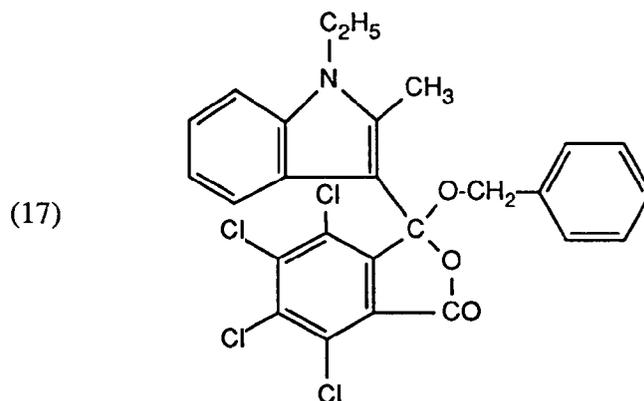
Vorschrift F: 4,8 g des Lactolesters der Formel (11) gemäss Vorschrift A werden in 100 ml Methanol während 1 Stunde unter Rückfluss gerührt. Nach Abkühlen und Abfiltrieren erhält man 4 g einer Phthalidverbindung der Formel

(16)



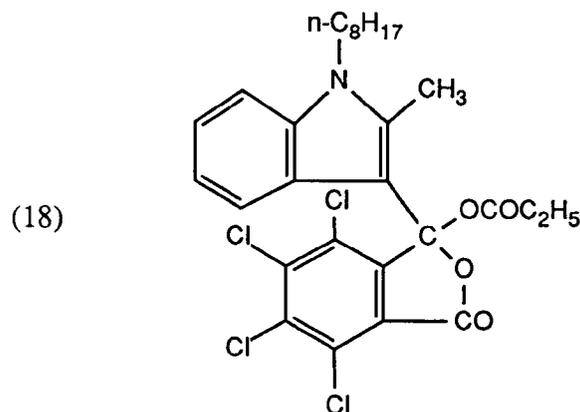
Nach Umkristallisation aus Toluol und Methanol schmilzt das Produkt bei 184-185°C.

Vorschrift G: Verfäht man wie in Vorschrift F beschrieben, verwendet jedoch anstelle von Methanol 50 ml Benzylalkohol, so erhält man eine Phthalidverbindung der Formel



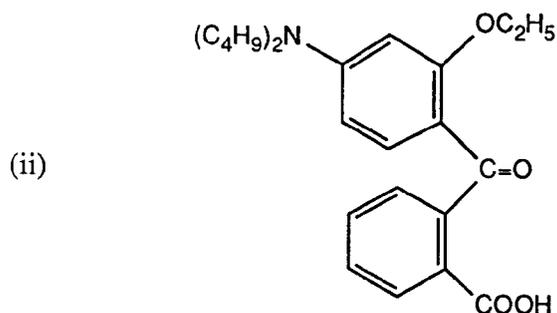
Smp. 183-184°C.

Vorschrift H: 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



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

Vorschrift I: 36,9 g 2-(4'-Dibutylamino-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 ($\pm 2^\circ\text{C}$) 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. 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



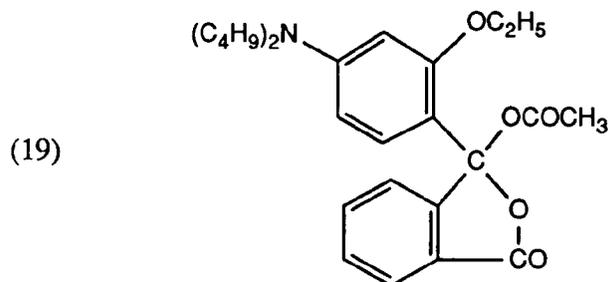
mit einem Schmelzpunkt von 166-168°C.

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 der Verbindung der Formel

5

10

15



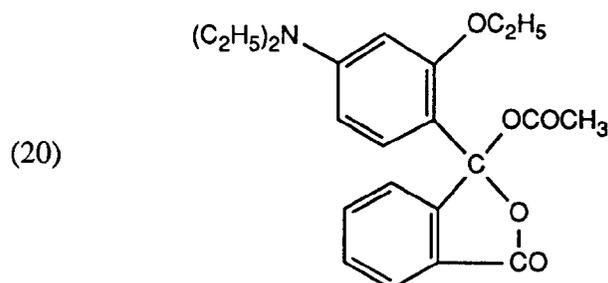
als orange gefärbtes Öl.

Vorschrift K: 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 g der Verbindung der Formel

25

30

35



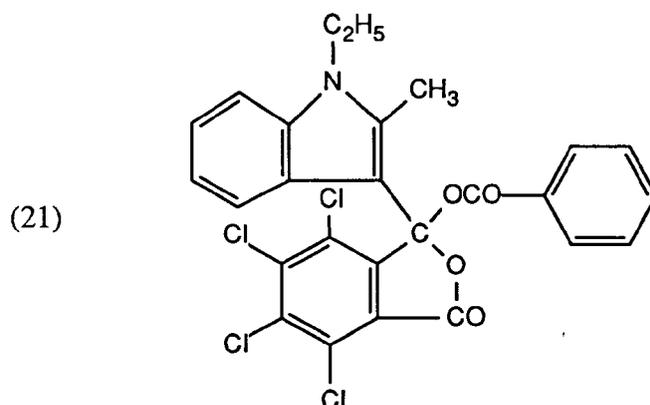
mit einem Schmelzpunkt von 95-97°C unter Zersetzung.

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 kühlt bis 50°C ab, gibt 25 ml Methyläthylketon 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

45

50

55



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

ausfällt.

Beispiel 1: Zur Herstellung einer Dispersion A werden 50 g 3-(1'-Ethyl-2'-methylindol-3'-yl)-3-acetyloxy-4,5,6,7-tetrachlorophthalid 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.

5 Zur Herstellung einer Dispersion B werden 20 g 3-Amino-4-methoxytoluol in 100 g einer 10 %igen wässrigen Lösung von Polyvinylalkohol (Polyviol VO₃/140) angeschlämmt.

Zur Herstellung einer Dispersion C werden 33 g Bisphenol A und 67 g einer 10 %igen wässrigen Lösung von Stärke (140) mit Glaskugeln bis zu einer Korngrösse von 2-4 µm gemahlen.

10 Zur Herstellung einer Dispersion D werden 25 g N-Phenylbenzolsulfonamid und 67 g einer 10 %igen wässrigen Lösung von Stärke (Sobex 222) mit Glaskugeln bis zu einer Korngrösse von 2-4 µm gemahlen.

2 g der Dispersion A, 6 g der Dispersion B, 4,5 g der Dispersion C, 1,85 g der Dispersion D und 5,0 g Wasser werden zu einer Streichmasse verarbeitet und mit einem Rakel so auf ein Papier mit einem Flächengewicht von 50 g/m² aufgetragen, dass die aufgebrachte Streichmischung 0,6 g/m² Trockengewicht entspricht.

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

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

20 Beispiel 2: Zur Herstellung einer Dispersion A werden 50 g 3-(1'-Ethyl-2'-methylindol-3'-yl)-3-acetyloxy-4,5,6,7-tetrachlorophthalid 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 20 g 3-Amino-4-methoxytoluol in 100 g einer 10 %igen wässrigen Lösung von Polyvinylalkohol (Polyviol VO₃/140) angeschlämmt.

25 Zur Herstellung einer Dispersion C werden 50 g p-Hydroxybenzoesäurebenzylester und 45 g einer 5 %igen wässrigen Lösung von Polyvinylalkohol (Polyviol VO₃/140) mit Glaskugeln bis zu einer Korngrösse von 2-4 µm gemahlen.

Zur Herstellung einer Dispersion D werden 25 g N-Phenylbenzolsulfonamid und 67 g einer 10 %igen wässrigen Lösung von Stärke (Sobex 222) mit Glaskugeln bis zu einer Korngrösse von 2-4 µm gemahlen.

30 2 g der Dispersion A, 6 g der Dispersion B, 2,85 g der Dispersion C, 1,85 g der Dispersion D und 5,0 g Wasser werden zu einer Streichmasse verarbeitet und mit einem Rakel so auf ein Papier mit einem Flächengewicht von 50 g/m² aufgetragen, dass die aufgebrachte Streichmischung 1,42 g/m² Trockengewicht entspricht.

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

35 Beispiel 3: Zur Herstellung einer Dispersion A werden 50 g 3-(1'-Ethyl-2'-methylindol-3'-yl)-3-acetyloxy-4,5,6,7-tetrachlorophthalid 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 2-Phenylindol und 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 33 g Bisphenol A und 67 g einer 10 %igen wässrigen Lösung von Stärke (Sobex 222) mit Glaskugeln bis zu einer Korngrösse von 2-4 µm gemahlen.

40 Zur Herstellung einer Dispersion D werden 25 g N-Phenylbenzolsulfonamid und 67 g einer 10 %igen wässrigen Lösung von Stärke (Sobex 222) mit Glaskugeln bis zu einer Korngrösse von 2-4 µm gemahlen.

2 g der Dispersion A, 4 g der Dispersion B, 4,5 g der Dispersion C, 1,85 g der Dispersion D und 5,0 g Wasser werden zu einer Streichmasse verarbeitet und mit einem Rakel so auf ein Papier mit einem Flächengewicht von 50 g/m² aufgetragen, dass die aufgebrachte Streichmischung 2,7 g/m² Trockengewicht entspricht.

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

Beispiel 4: Zur Herstellung einer Dispersion A werden 50 g 3-(1'-Ethyl-2'-methylindol-3'-yl)-3-acetyloxy-4,5,6,7-tetrachlorophthalid 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.

50 Zur Herstellung einer Dispersion B werden 50 g 2-Phenylindol und 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 50 g p-Hydroxybenzoesäurebenzylester und 45 g einer 5 %igen wässrigen Lösung von Polyvinylalkohol (Polyviol VO₃/140) mit Glaskugeln bis zu einer Korngrösse von 2-4 µm gemahlen.

55 Zur Herstellung einer Dispersion D werden 25 g N-Phenylbenzolsulfonamid und 67 g einer 10 %igen wässrigen Lösung von Stärke (Sobex 222) mit Glaskugeln bis zu einer Korngrösse von 2-4 µm gemahlen.

2 g der Dispersion A, 4 g der Dispersion B, 2,85 g der Dispersion C, 1,85 g der Dispersion D und 5,0 g Wasser werden zu einer Streichmasse verarbeitet und mit einem Rakel so auf ein Papier mit einem Flächengewicht von 50 g/m² aufgetragen, dass die aufgebrachte Streichmischung 2,4 g/m² Trockengewicht entspricht.

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

Beispiel 5: Zur Herstellung einer Dispersion A werden 50 g 3-(1'-Ethyl-2'-methylinol-3'-yl)-3-acetyloxy-4,5,6,7-tetrachlorophthalid 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 2-Phenylindol und 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 33 g Bisphenol A und 67 g einer 10 %igen wässrigen Lösung von Stärke (Sobex 222) mit Glaskugeln bis zu einer Korngrösse von 2-4 µm gemahlen.

Zur Herstellung einer Dispersion D werden 25 g Terephthalsäuredibenzylester und 75 g einer 10 %igen wässrigen Lösung von Stärke (Sobex 222) mit Glaskugeln bis zu einer Korngrösse von 2-4 µm gemahlen.

2 g der Dispersion A, 4 g der Dispersion B, 4,5 g der Dispersion C, 2 g der Dispersion D und 5,0 g Wasser werden zu einer Streichmasse verarbeitet und mit einem Rakel so auf ein Papier mit einem Flächengewicht von 50 g/m² aufgetragen, dass die aufgebrachte Streichmischung 2,4 g/m² Trockengewicht entspricht.

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

Beispiel 6: Zur Herstellung einer Dispersion A werden 50 g 3-(1'-Ethyl-2'-methylinol-3'-yl)-3-acetyloxy-4,5,6,7-tetrachlorophthalid 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 2-Phenylindol und 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 50 g p-Hydroxybenzoesäurebenzylester und 45 g einer 5 %igen wässrigen Lösung von Polyvinylalkohol (Polyviol VO₃/140) mit Glaskugeln bis zu einer Korngrösse von 2-4 µm gemahlen.

Zur Herstellung einer Dispersion D werden 25 g Terephthalsäuredibenzylester und 75 g einer 10 %igen wässrigen Lösung von Stärke (Sobex 222) mit Glaskugeln bis zu einer Korngrösse von 2-4 µm gemahlen.

2 g der Dispersion A, 4 g der Dispersion B, 2,85 g der Dispersion C, 2,0 g der Dispersion D und 5,0 g Wasser werden zu einer Streichmasse verarbeitet und mit einem Rakel so auf ein Papier mit einem Flächengewicht von 50 g/m² aufgetragen, dass die aufgebrachte Streichmischung 2,7 g/m² Trockengewicht entspricht.

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

Beispiel 7: Zur Herstellung einer Dispersion A werden 50 g 3-(1'-Ethyl-2'-methylinol-3'-yl)-3-acetyloxy-4,5,6,7-tetrachlorophthalid 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 20 g 3-Amino-4-methoxytoluol in 100 g einer 10 %igen wässrigen Lösung von Polyvinylalkohol (Polyviol VO₃/140) angeschlämmt.

Zur Herstellung einer Dispersion C werden 33 g Bisphenol A und 67 g einer 10 %igen wässrigen Lösung von Stärke (Sobex 222) mit Glaskugeln bis zu einer Korngrösse von 2-4 µm gemahlen.

Zur Herstellung einer Dispersion D werden 25 g p-Benzylidiphenyl und 75 g einer 10 %igen wässrigen Lösung von Stärke (140) mit Glaskugeln bis zu einer Korngrösse von 2-4 µm gemahlen.

2 g der Dispersion A, 6 g der Dispersion B, 4,5 g der Dispersion C, 2 g der Dispersion D und 5,0 g Wasser werden zu einer Streichmasse verarbeitet und mit einem Rakel so auf ein Papier mit einem Flächengewicht von 50 g/m² aufgetragen, dass die aufgebrachte Streichmischung 1,1 g/m² Trockengewicht entspricht.

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

Beispiel 8: Zur Herstellung einer Dispersion A werden 50 g 3-(1'-Ethyl-2'-methylinol-3'-yl)-3-acetyloxy-4,5,6,7-tetrachlorophthalid 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 20 g 3-Amino-4-methoxytoluol in 100 g einer 10 %igen wässrigen Lösung von Polyvinylalkohol (Polyviol VO₃/140) angeschlämmt.

Zur Herstellung einer Dispersion C werden 33 g Bisphenol A und 67 g einer 10 %igen wässrigen Lösung von Stärke (Sobex 222) mit Glaskugeln bis zu einer Korngrösse von 2-4 µm gemahlen.

Zur Herstellung einer Dispersion D werden 25 g Terephthalsäuredimethylester und 75 g einer 10 %igen wässrigen Lösung von Stärke (Sobex 222) mit Glaskugeln bis zu einer Korngrösse von 2-4 µm gemahlen.

2 g der Dispersion A, 6 g der Dispersion B, 4,5 g der Dispersion C, 2 g der Dispersion D und 5,0 g Wasser werden zu einer Streichmasse verarbeitet und mit einem Rakel so auf ein Papier mit einem Flächengewicht von 50 g/m² aufgetragen, dass die aufgebrachte Streichmischung 1,3 g/m² Trockengewicht entspricht.

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

Beispiel 9: Zur Herstellung einer Dispersion A werden 50 g 3-(1'-Ethyl-2'-methylinol-3'-yl)-3-acetyloxy-4,5,6,7-tetrachlorophthalid 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 20 g 3-Amino-4-methoxytoluol in 100 g einer 10 %igen wäs-

serigen Lösung von Polyvinylalkohol (Polyviol VO₃/140) angeschlämmt.

Zur Herstellung einer Dispersion C werden 33 g Bisphenol A und 67 g einer 10 %igen wässrigen Lösung von Stärke (Sobex 222) mit Glaskugeln bis zu einer Korngrösse von 2-4 µm gemahlen.

5 Zur Herstellung einer Dispersion D werden 25 g N-Phenylbenzolsulfonamid und 67 g einer 10 %igen wässrigen Lösung von Stärke (Sobex 222) mit Glaskugeln bis zu einer Korngrösse von 2-4 µm gemahlen.

Die Dispersion C und Dispersion D werden im Gewichtsverhältnis 6:1 gemischt, worauf die Mischung mit einem Rakel auf ein Papier von 50 g/m² aufgetragen und dann bei 40°C getrocknet wird.

10 Auf das so erhaltene Papier wird auf die Oberfläche eine Mischung der Dispersionen A, B und D im Gewichtsverhältnis 2:4:1 mit einem Rakel aufgetragen und bei 40°C getrocknet. Das Auftragsgewicht atro beträgt insgesamt 6,7 g/m².

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

Beispiel 10: Die gemäss Beispiel 9 hergestellten Dispersionen B und D werden im Gewichtsverhältnis 4:1 gemischt, worauf die Mischung mit einem Rakel auf ein Papier von 50 g/m² aufgetragen und bei 40°C getrocknet wird.

15 Auf das so erhaltene Papier wird auf die Oberfläche eine Mischung der Dispersionen C und D im Gewichtsverhältnis 6:1 mit einem Rakel aufgetragen und getrocknet. Ferner wird eine dritte Mischung aus den Dispersionen A und D im Gewichtsverhältnis 2:1 aufgetragen und bei 40°C getrocknet. Das Auftragsgewicht atro beträgt insgesamt 6,8 g/m².

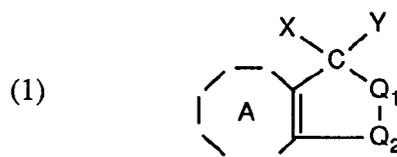
Durch Verwendung des Papiers in einem Faksimile-Gerät (Infotec 6500) entwickelt sich eine gelbe Farbe.

20

Patentansprüche

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

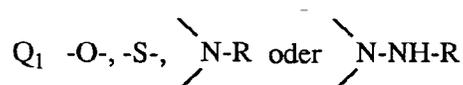
30



worin

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

40



Q₂ -CH₂-, -CO-, -CS- oder -SO₂- und

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

(B) eine organische Kondensationskomponente,

(C) eine elektronenanziehende und farbentwickelnde Komponente und

(D) einen Akrivator enthält.

- 50 2. Material gemäss Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass in Formel (1) X einen Pyrrolyl-, Thienyl-, Indolyl-, Carbazolyl-, Acridinyl-, Benzofuranyl-, Benzothienyl-, Naphthothienyl-, Phenothiazinyl-, Indolinyl-, Julolidinyl-, Kairolinyl-, Dihydrochinolinyl- oder Tetrahydrochinolinylrest darstellt.

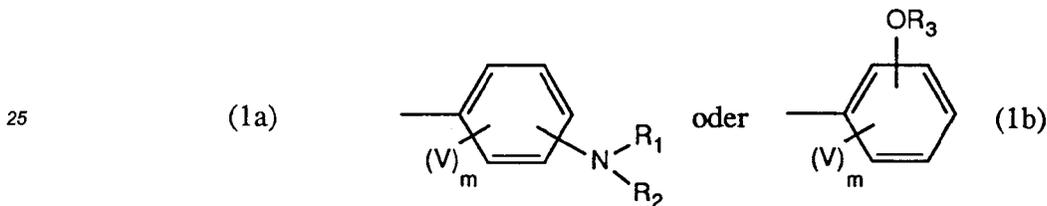
- 55 3. Material gemäss einem der Ansprüche 1 und 2, dadurch gekennzeichnet, dass in Formel (1) X einen Pyrrolyl-, Indolyl-, Carbazolyl-, Indolinyl-, Julolidinyl-, Kairolinyl-, Dihydrochinolinyl- oder Tetrahydrochinolinylrest bedeutet.

4. Material gemäss einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, dass in Formel (1) X einen sub-

stituierten 2-Pyrrolyl-, 3-Pyrrolyl- oder 3-Indolylrest bedeutet.

- 5
 10
 15
 20
5. Material gemäss einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, dass in Formel (1) X einen 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-ylrest bedeutet.
 6. Material gemäss Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass in Formel (1) X einen unsubstituierten oder durch Halogen, Cyano, Niederalkyl, C₅-C₆-Cycloalkyl, C₁-C₈-Acyl, -NR₁R₂, -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, je Wasserstoff, Niederalkyl, Cyclohexyl, Benzyl oder Phenyl darstellen, oder R₁ und R₂ zusammen mit dem sie verbindenden Stickstoffatom bilden einen fünf- oder sechsgliedrigen, heterocyclischen Rest bedeuten.
 7. Material gemäss Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass in Formel (1) X einen substituierten Phenylrest der Formel

20



30
 35
 40

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, je 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, Benzyloxy, Phenyloxy, durch Halogen, Cyano, Niederalkyl oder Niederalkoxy substituiertes Benzyl oder Benzyloxy, oder die Gruppe -NT₁T₂, T₁ und T₂, unabhängig voneinander, je Wasserstoff, Niederalkyl, C₅-C₆-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 ist 1 oder 2 bedeuten.

- 45
8. Material gemäss einem der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, dass in Formel (1) Y Halogen, eine aliphatische, cycloaliphatische, araliphatische, aromatische oder heterocyclische Ethergruppe oder eine Acyloxygruppe bedeutet.

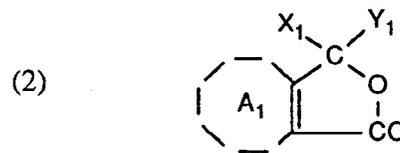
- 50
9. Material gemäss einem der Ansprüche 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, dass in Formel (1) Y eine Acyloxygruppe der Formel

(1c) $R'-(NH-)_{n-1}-Q'-O-$
 darstellt, worin R' unsubstituiertes oder substituiertes C₁-C₂₂-Alkyl, Cycloalkyl, Aryl, Aralkyl oder Heteroaryl,
 Q'-CO- oder -SO₂- und
 n 1 oder 2 bedeuten

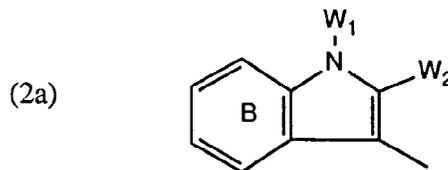
55

10. Material gemäss einem der Ansprüche 1 bis 9, dadurch gekennzeichnet, dass in Formel (1) Y eine Acyloxygruppe der Formel R''-CO-O- ist, worin R'' Niederalkyl oder Phenyl bedeutet.

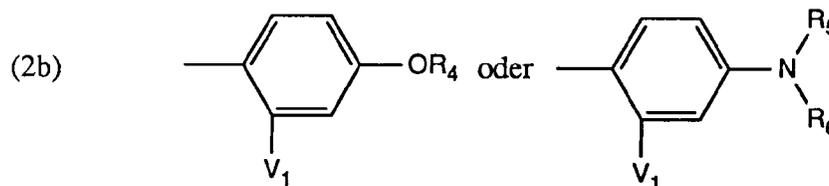
11. Material gemäss einem der Ansprüche 1 bis 10, dadurch gekennzeichnet, dass in Formel (1) Q₁ Sauerstoff und Q₂ -CO- sind.
12. Material gemäss einem der Ansprüche 1 bis 11, dadurch gekennzeichnet, dass in Formel (1) der Ring A einen gegebenenfalls substituierten Benzol-, Naphthalin-, Pyridin-, Pyrazin-, Chinoxalin- oder Chinolinring darstellt.
13. Material gemäss einem der Ansprüche 1 bis 12, dadurch gekennzeichnet, dass in Formel (1) der Ring A einen unsubstituierten oder durch Halogen substituierten Benzolring darstellt.
14. Material gemäss Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass Komponente A eine Laktonverbindung der Formel



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



oder einen substituierten Phenylrest der Formel



(2c) bedeuten,

wobei W₁ Wasserstoff, unsubstituiertes oder durch Cyano oder Niederalkoxy substituiertes C₁-C₈-Alkyl, Acetyl, Propionyl oder Benzyl,

W₂ Wasserstoff, 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, Benzoyloxy 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 oder Diniederalkylamino substituiert ist.

15. Material gemäss Anspruch 14, dadurch gekennzeichnet, dass in Formel (2) X₁ einen 3-Indolylrest der Formel 2(a) bedeutet, in der W₁ C₁-C₈-Alkyl, W₂ Methyl oder Phenyl darstellen, und Y₁ Niederalkylcarbonyloxy

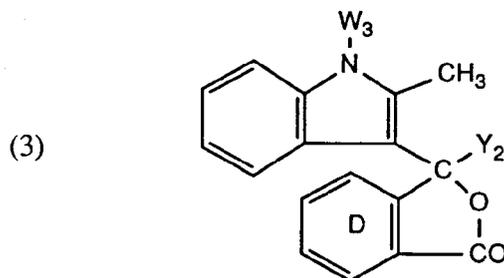
ist.

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

5

10

15



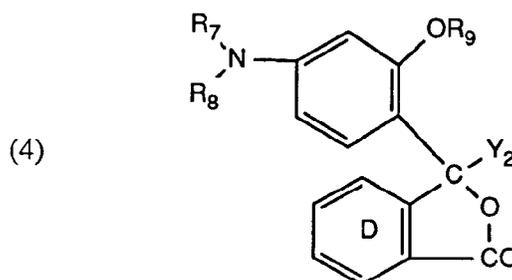
ist, worin der Ring D unsubstituiert oder durch 4 Chloratome substituiert ist, Y₂ Acetyloxy oder Benzoyloxy und W₃ C₁-C₈-Alkyl bedeuten.

20

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

25

30



35

ist, worin der Ring D unsubstituiert oder durch 4 Chloratome substituiert ist, Y₂ Acetyloxy oder Benzoyloxy und R₇, R₈ und R₉ je Niederalkyl bedeuten.

18. Material gemäss einem der Ansprüche 1 bis 17, dadurch gekennzeichnet, dass die Kondensationskomponente (B) eine N-substituierte Aminophenylethylen-, N-substituierte Aminophenylstyrol-, Acylacetarylamid-, einwertige oder mehrwertige Phenol-, Phenoether-, 3-Aminophenoether-, Anilin-, Naphthylamin, Diarylamin-, Naphthol-, Naphtholcarbonsäureanilid-, Aminopyrazol-, Aminopyrimidin-, Pyrazolon-, Thio-phen-, Thionaphthen, Phenothiazin-, Aminothiazol-, Acridin-, Pyridon-, Indol-, Carbazol-, Kairolin-, Indolizin, Julolidin-, Morpholin-, Pyrrolidin-, Piperidin-, Piperazin-, Indolin-, Chinolon-, Pyrimidon, Barbitursäure-, Benzomorpholin-, Dihydrochinolin- oder Tetrahydrochinolinverbindung ist.

45

19. Material gemäss einem der Ansprüche 1 bis 18, dadurch gekennzeichnet, dass die Kondensationskomponente (B) eine 5-Pyrazolonverbindung, eine Kresidin-, Phenetidinder N,N-Diniederalkylanilinverbindung, eine 3-Niederalkyl-6-diniederalkylaminoindolverbindung, 2-Niederalkylindol, 2-Phenylindol, eine 3-Niederalkyl-6-niederalkoxyindolverbindung oder eine durch C₁-C₈-Alkyl N-substituierte 2-Niederalkylindol-, 2-Phenylindol-, 3-Niederalkyl-6-niederalkoxyindol- oder 3-Niederalkyl-6-diniederalkylaminoindolverbindung ist.

50

20. Material gemäss einem der Ansprüche 1 bis 17, dadurch gekennzeichnet, dass die Kondensationskomponente (B) eine Fluoran- oder Phthalidverbindung ist, welche mindestens eine unsubstituierte oder durch Niederalkyl, Cyclohexyl oder Benzyl monosubstituierte Aminogruppe aufweist.

55

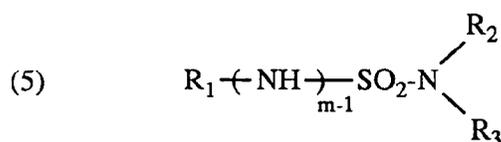
21. Material gemäss einem der Ansprüche 1 bis 20, dadurch gekennzeichnet, dass die farbenentwickelnde Komponente (C) eine Lewis-Säure, ein Sauerstoff, eine feste Carbonsäure oder eine Verbindung mit einer phe-

nolischen Hydroxylgruppe ist.

5 **22.** Material gemäss einem der Ansprüche 1 und 21, dadurch gekennzeichnet, dass die farbenentwickelnde Komponente (C) ein Zinksalicylat, eine metallfreie Phenolverbindung, ein Phenol-formaldehydharz, ein zinkmodifiziertes Phenol-formaldehydharz oder ein Zinkthiocyanatkomplex ist.

23. Material gemäss einem der Ansprüche 1 bis 22, dadurch gekennzeichnet, dass die Komponente (D) eine Verbindung der Formel

10



15

ist, worin m 1 oder 2

20 R_1 , R_2 und R_3 , unabhängig voneinander, je unsubstituiertes oder durch Halogen, Cyano oder Niederalkoxy substituiertes Alkyl mit höchstens 6 Kohlenstoffatomen, C_5 - C_6 -Cycloalkyl, Benzyl, Phenethyl, Phenyl, Naphthyl oder durch Halogen, Cyano, Niederalkyl oder Niederalkoxy substituiertes Phenyl oder R_1 und R_2 zusammen mit dem sie verbindenden Stickstoffatom Pyrrolidino, Piperidino oder Morpholino bedeuten.

25 **24.** Material gemäss Anspruch 23, dadurch gekennzeichnet, dass Komponente (D) N-Phenylbenzolsulfonamid, N,N-Dimethyl-N'-phenylsulfamid oder N,N-Dimethyl-N'-naphthyl-(1)-sulfamid ist.

25. Material gemäss einem der Ansprüche 1 bis 22, dadurch gekennzeichnet, dass die Komponente (D) ein Benzoessäureester oder ein Phthalsäurediester ist.

30 **26.** Material gemäss Anspruch 25, dadurch gekennzeichnet, dass der Phthalsäurediester Terephthalsäuredimethylester oder Terephthalsäuredibenzylester ist.

35 **27.** Material gemäss einem der Ansprüche 1 bis 22, dadurch gekennzeichnet, dass die Komponente (D) N-Phenylbenzolsulfonamid, N,N-Dimethyl-N'-phenylsulfamid, Terephthalsäuredimethylester, Terephthalsäuredibenzylester, Benzoldiphenyl, 2-Benzoyloxynaphthalin, 4-Benzoyloxybenzoessäurebenzylester oder ein Gemisch davon ist.

28. Material gemäss einem der Ansprüche 1 bis 22, dadurch gekennzeichnet, dass die Komponente (D) p-Benzoldiphenyl ist.

40 **29.** Material gemäss einem der Ansprüche 1 bis 22, dadurch gekennzeichnet, dass die Komponente (D) 1,2-Diphenyloxybenzol oder 2-Benzoyloxynaphthalin ist.

45 **30.** Material gemäss einem der Ansprüche 1 bis 29, dadurch gekennzeichnet, dass es 1 bis 4 Schichten aufweist, in denen Komponenten (A), (B), (C) und (D) und gegebenenfalls ein Bindemittel und/oder Wachs vorhanden sind.

31. Material gemäss Anspruch 30, dadurch gekennzeichnet, dass Komponenten (A), (B), (C) und (D) in derselben Schicht dispergiert sind.

50 **32.** Material gemäss Anspruch 30, dadurch gekennzeichnet, dass Komponenten (C) und (D) in einer ersten Schicht und Komponenten (A), (B) und (D) in einer zweiten Schicht vorhanden sind.

55 **33.** Material gemäss Anspruch 30, dadurch gekennzeichnet, dass Komponenten (B) und (D) in einer ersten Schicht, Komponenten (C) und (D) in einer zweiten Schicht und Komponenten (A) und (D) in einer dritten Schicht vorhanden sind.

34. Material gemäss einem der Ansprüche 1 bis 33, dadurch gekennzeichnet, dass Komponenten (A) und (B) zusammen mit einem oder mehreren konventionellen Farbbildnern vorhanden sind.

- 5 35. Material gemäss Anspruch 34, dadurch gekennzeichnet, dass als konventionelle Farbbildner 3,3-(Bis-aminophenyl)-phthalide, 3-Indolyl-3-aminophenylaza- oder -diazaphthalide, (3,3-Bis-indolyl)-phthalide, 3-Aminofluorane, 6-Dialkylamino-2-dibenzylaminofluorane, 6-Dialkylamino-3-methyl-2-arylamino-2-fluorane, 3,6-Bisalkoxyfluorane, 3,6-Bis-diarylamino-2-fluorane, Leukoauramine, Spiropyrane, Spiropyrane, Chromenopyrazole, Chromenoindole, Benzoxazine, Phenoxazine, Phenothiazine, Chinazoline, Rhodaminlaktame, Carbazolymethane oder Triarylmethane vorhanden sind.
- 10 36. Material gemäss einem der Ansprüche 1 bis 35, dadurch gekennzeichnet, dass als Komponente (A) 3-(1'-Ethyl-2'-methylindol-3'-yl)-3-acetyloxy-4,5,6,7-tetrachlorophthalid oder 3-(1'-n-Octyl-2'-methylindol-3'-yl)-3-acetyloxy-4,5,6,7-tetrachlorophthalid oder 3-(2'-Ethoxy-4'-diethylaminophenyl)-3-acetyloxy-4,5,6,7-tetrachlorophthalid, als Komponente (B) 3-Amino-4-methoxytoluol, 2-Phenylindol oder 1-n-Octyl-2-methylindol, als Komponente (C) 4,4'-Isopropylidendiphenol, 4-Hydroxybenzoesäurebenzylester oder ein Antipyrinkomplex von Zinkthiocyanat und als Komponente (D) N-Phenylbenzolsulfonamid, Terephthalsäuredimethylester, Terephthalsäuredibenzylester oder 4-Benzylidiphenyl verwendet werden.
- 15
- 20
- 25
- 30
- 35
- 40
- 45
- 50
- 55



Europäisches
Patentamt

EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

Nummer der Anmeldung

EP 91810367.2

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			EP 91810367.2
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betrifft Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int. Cl.)
X	<u>US - A - 4 688 059</u> (SCHMIDT) * Ansprüche; Spalte 1,2; Spalte 6, Zeile 56 - Spalte 7, Zeile 64 *	1-8, 11-15, 18-22, 30,34- 36	B 41 M 5/34 B 41 M 5/30
P,X	<u>EP - A2/A3 - 0 373 110</u> (CIBA-GEIGY) * Ansprüche *	1-22, 30-36	
A	<u>EP - A2/A3 - 0 082 822</u> (CIBA-GEIGY) * Zusammenfassung; Seite 8, Zeile 15 - Seite 14, Zeile 17 *	1-22, 30-36	
			RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (Int. Cl.)
			B 41 M
Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt.			
Recherchenort WIEN		Abschlußdatum der Recherche 01-10-1991	Prüfer SCHÄFER
<p>KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTEN</p> <p>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</p> <p>E : älteres Patentdokument, das jedoch erst am oder nach dem Anmeldedatum veröffentlicht worden ist D : in der Anmeldung angeführtes Dokument L : aus andern Gründen angeführtes Dokument</p> <p>& : Mitglied der gleichen Patentfamilie, überein- stimmendes Dokument</p>			

EPA Form 1503 03/62