



EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

① Anmelde­nummer : **91810368.0**

⑤ Int. Cl.⁵ : **B41M 5/145, B41M 5/155,
B41M 5/165**

② Anmelde­tag : **14.05.91**

③ Priorität : **29.05.90 CH 1812/90**

⑦ Erfinder : **Graf, René**
Reichensteinerweg 30
CH-4132 Muttenz (CH)
 Erfinder : **Mischler, Werner**
Käppeliweg 2
CH-4115 Mariastein (CH)
 Erfinder : **Burri, Peter, Dr.**
Gustackerstrasse 90
CH-4103 Bottmingen (CH)

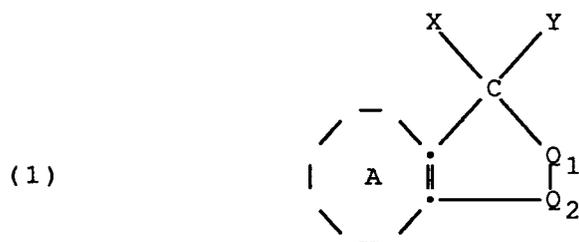
④ Veröffentlichungstag der Anmeldung :
08.01.92 Patentblatt 92/02

⑧ Benannte Vertragsstaaten :
BE CH DE FR GB IT LI

⑦ Anmelder : **CIBA-GEIGY AG**
Klybeckstrasse 141
CH-4002 Basel (CH)

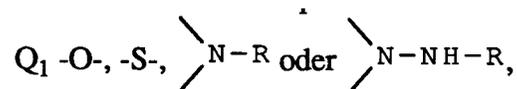
⑤ **Druckempfindliches Aufzeichnungs- und Übertragungsmaterial.**

⑦ Beschrieben wird ein druckempfindliches Aufzeichnungs- und Übertragungsmaterial, welches in einem ersten Blatt einen Ueberzug enthaltend eine der Komponenten (A) und (B) oder ein Lösungsmittel für diese Komponenten aufweist und in einem zweiten Blatt die andere Komponente oder beide Komponenten (A) und (B) und ein elektronenanziehendes und farbentwickelndes Material als Komponente (C) enthält, wobei
 (A) eine polycyclische Verbindung der Formel



ist, worin

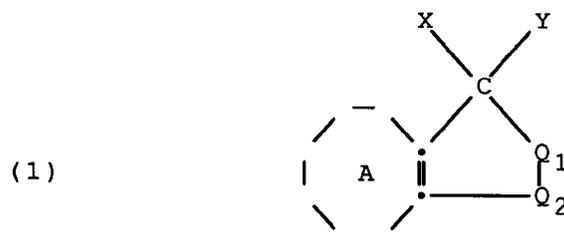
X einen monocyclischen oder polycyclischen aromatischen oder heteroaromatischen Rest,
 Y einen als Anion abspaltbaren Substituenten,



Q₂ -CH₂-, -CO-, -CS- oder -SO₂- und

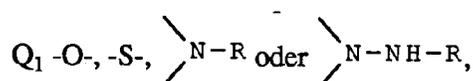
R Wasserstoff, C₁-C₁₂-Alkyl, C₅-C₁₀-Cycloalkyl, Aryl, wie Phenyl oder Aralkyl wie Benzyl bedeuten und der Ring A einen aromatischen oder heterocyclischen Rest mit 6 Ringatomen darstellt, der einen aromatischen annellierten Ring aufweisen kann, wobei sowohl der Ring A als auch der annellierte Ring substituiert sein können und (B) eine organische Kondensationskomponente darstellt.

Die vorliegende Erfindung betrifft ein druckempfindliches Aufzeichnungs- und Uebertragungsmaterial, welches in einem ersten Blatt einen Ueberzug enthaltend eine der Komponenten (A) und (B) oder ein Lösungsmittel für diese Komponenten aufweist und in einem zweiten Blatt die andere Komponente oder beide Komponenten (A) und (B) und ein elektronenanziehendes und farbentwickelndes Material als Komponente (C) enthält, wobei (A) eine polycyclische Verbindung der Formel



ist, worin

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



$Q_2 - CH_2-, -CO-, -CS-$ oder $-SO_2-$ und

R Wasserstoff, C_1-C_{12} -Alkyl, C_5-C_{10} -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 Kondensationskomponente darstellt.

Komponenten (A), (B) und (C) kommen durch Druck miteinander in Berührung und hinterlassen Aufzeichnungen auf dem Entwicklerblatt. 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-dibenzylaminofluoranen, 6-Dialkylamino-3-methyl-2-arylamino-fluoranen, 3,6-Bisalkoxyfluoranen, 3,6-Bisdiarylaminofluoranen, Leukoauraminen, Spiropyranen, Spirodipyranen, Benzoxazinen, Chromenopyrazolen, Chromenoindolen, Phenoxazinen, Phenothiazinen, Chinazolinen, Rhodaminlactamen, 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 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.

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-, Benzofuran-, Benzothienyl-, Naphthothienyl- oder Phenothiazinylrest, vorteilhafterweise jedoch einen Pyrrol-, Indol-, Carbazol-, 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, C_5-C_6 -Cycloalkyl, Benzyl oder Phenyl in Frage, während N-Substituenten beispielsweise C_1-C_{12} -Alkyl, C_2-C_{12} -Alkenyl, C_5-C_{10} -Cycloalkyl, C_1-C_8 -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 Alkennylreste 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.

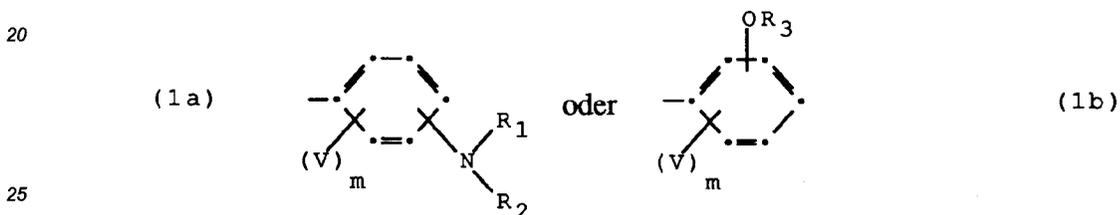
Niederalkyl, Niederalkoxy und Niederalkylthio stellen solche Gruppen oder Gruppenbestandteile dar, die 1 bis 6, insbesondere 1 bis 3 Kohlenstoffatome aufweisen. Beispiele für derartige Gruppen sind Methyl, Ethyl, n-Propyl, Isopropyl, n-Butyl, sek. Butyl, tert. Butyl, Amyl, Isoamyl oder Hexyl bzw. Methoxy,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

Halogen bedeutet beispielsweise Fluor, Brom oder vorzugsweise Chlor.

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-, 2-Methylindol-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 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.

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-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-

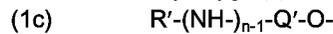
Octyloxy oder Dodecyloxy.

Wenn das Substituentenpaar (R₁ und R₂) zusammen mit dem gemeinsamen Stickstoffatom einen 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. β-Cyanoethyl oder in erster Linie Niederalkyl, wie z.B. Methyl, Ethyl oder n-Butyl. -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 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.

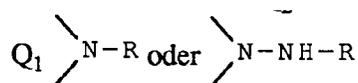
Substituenten im Sinne von Y sind am zentralen (meso) Kohlenstoffatom leicht abspaltbare Substituenten, die dadurch in ein Anion übergehen. Derartige Substituenten können Halogenatome, aliphatische, cycloaliphatische, araliphatische, aromatische oder heterocyclische Ethergruppen, wie z.B. Alkoxy, Heteroaryloxy, Aryloxy, Cycloalkoxy und Aralkoxy, oder insbesondere Acyloxygruppen, die z.B. der Formel



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 bedeuten. Als Beispiele für Acyloxygruppen seien Acetyloxy, Propionyloxy, Chloracetyloxy, Trimethylacetyloxy, 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 bedeutet.

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

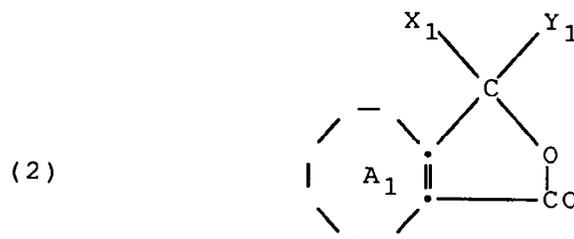


darstellt, so ist R vorzugsweise Wasserstoff, Methyl oder Phenyl.

Als 6-gliedriger aromatischer Ring stellt A vorzugsweise einen Benzolring dar, der unsubstituiert oder 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-, 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 Halogen, vor allem durch 4 Chloratome substituierte 1,2-Benzorest besonders bevorzugt ist.

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

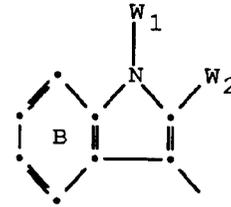


worin A₁ einen gegebenenfalls durch Halogen, Cyano, Niederalkyl, Niederalkoxy oder Diniederalkylamino substituierten Benzol- oder Pyridinring,
 Y₁ Halogen, Acyloxy und besonders Niederalkylcarbonyloxy oder Benzoyloxy und
 X₁ einen 3-Indolylrest der Formel

5

10

(2 a)

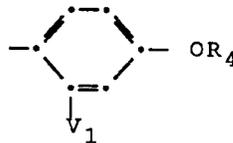


15

oder
 einen substituierten Phenylrest der Formel

20

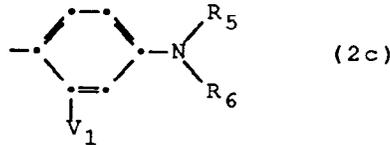
(2 b)



25

oder

30



bedeuten,

35

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,

40

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.

45

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

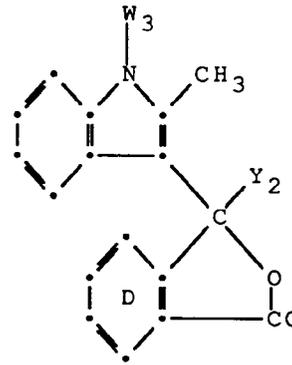
Von besonderem Interesse sind Laktonverbindungen der Formel

50

55

5

(3)

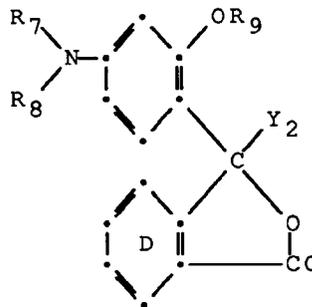


10

worin der Ring D unsubstituiert oder durch 4 Chloratome substituiert ist,
 15 Y₂ Benzoyloxy oder besonders Acetyloxy und
 W₃ C₁-C₈-Alkyl, wie z.B. Ethyl, n-Butyl oder n-Octyl bedeuten.
 Besonders bevorzugt sind auch Laktoneverbindungen der Formel

20

(4)



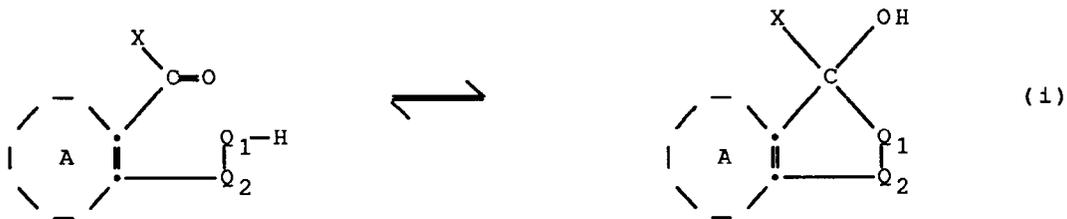
25

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

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.

45 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.

50 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 Dimethylformamid, Dichlorbenzol, Benzol, Toluol oder Ethylendichlorid ersetzt. Das Halogenierungsmittel kann im Ueberschuss auch ohne Lösungsmittel verwendet werden.

55 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.

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.

Zu spezifischen Beispielen für die Verbindungen der Formeln (1) bis (4), wie sie u.a. in J. Am. Chem. Soc. (1916) 38 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,
 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,
 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, 3-(4'-N-Cyclohexyl-N-methyl-
 amino-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,
 3-(4'-Diethylamino-2'-ethoxyphenyl)-3-acetyloxy-4-azaphthalid,
 3-(4'-Dimethylamino-5'-methylphenyl)-3-acetyloxyphthalid,
 3-(4'-Dimethylamino-5'-methylphenyl)-3-acetyloxyphthalid,
 3-(2'-Acetoxy-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,
 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'-Di-n-pentylamino)-2'-ethoxyphenyl)-3-acetyloxyphthalid,
 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,
 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,
 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,
 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,
 3-(3'-Diacetylamino-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.

Aus der Vielzahl der Möglichkeiten seien beispielsweise erwähnt:

Kondensationskomponenten der Benzolreihe, der Naphthalinreihe, der offenkettigen methylenaktiven Verbindungen sowie der heterocyclischen Reihe, insbesondere Indolverbindungen.

Beispiele für Kondensationskomponenten sind N-substituierte Aminophenylethylenverbindungen, N-substituierte Aminophenylstyrolverbindungen, Acylacetarylamine, einwertige oder mehrwertige Phenole, Phenolether (Phenetole), 3-Aminophenolether, Aniline, Naphthylamine, Thionaphthene, Diarylamine, Aminoaniline, Anilinsulfonsäureanilide, Aminodiarylamine, Naphthole, Naphtholcarbonsäureanilide, Morpholine, Pyrrolidine, Piperidine, Piperazine, Aminopyrazole, Aminopyrimidine, Pyrazolone, Thiophene, Acridine, Aminothiazole, Phenothiazine, Pyridone, Indole, Indolizine, Chinolone, Pyrimidone, Barbitursäuren, Carbazole, Benzomorpholine, 2-Methylen-benzopyrane, Dihydrochinoline, Tetrahydrochinoline, Indoline, Kairoline 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. Weitere bevorzugte Kupplungskomponenten sind 3-Niederalkyl-6-niederalkoxy- oder -6-diniederalkylaminoindole, 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, N,N-Dimethylanilin, 4-Isopropylanilin, N,N-Diethylanilin, N,N-Dibenzylanilin, 3-n-Butoxy-N,N-Di-n-Butylanilin, 2-Methyl-5-acetyloxy-N,N-diethylanilin, 4-Ethoxydiphenylamin, 4-Aminodiphenylamin, 3-Ethoxy-N,N-dimethylanilin, N,N'-Diphenyl-p-phenylendiamin, m-Phenetidin, 3-Ethoxy-N,N-diethylanilin, 1,3-Bis-dimethylaminobenzol, 4-Aminotoluol-2-sulfonsäureanilid, 4-Aminotoluol-2-sulfonsäure-N-ethylanilid, 3-Hydroxy-N,N-(di-2'-cyclohexylethyl)aminobenzol, 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-Phenoxyethyl-2-methylindol, 1-Methyl-2-phenylindol, 1-Ethyl-2-phenylindol, 2-(4'-Methoxyphenyl)-5-methoxyindol, 3-Methyl-6-methoxyindol, 3-Methyl-6-dimethylaminoindol, 1-Ethyl-3-methyl-6-methoxyindol, 1-Ethyl-3-methyl-6-dimethylaminoindol, 2-(4'-Methoxyphenyl) 5-methoxyindol, α -Naphthol, β -Naphthol, α -oder β -Naphthylamin, 1-Amino-7-naphthol, 3-Cyanoacetylaminophenol, Thionaphthen, Phenothiazin, 3-Methyl-5-amino-pyrazol, Pyrimidyl-2-essigsäureethylester, Iminodibenzyl, 1-Benzyl-2-methylindolin, 2,3,3-Trimethylindolenin, Benzthiazol-2-yl-acetonitril, 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-diethylaminofluoran,
 2-n-Butylamino-6-diethylaminofluoran,
 2-n-Octylamino-6-diethylaminofluoran,
 2-sek. Butylamino-6-diethylaminofluoran,
 2-Benzylamino-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-ethylamino-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'-dimethylaminophenyl)-6-aminophthalid,
 3,3-Bis-(4'-ethylaminophenyl)-6-dimethylaminophthalid.

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 Farbtentwickler, die fähig sind Elektronen anzuziehen (Elektronenakzeptoren), verwendet werden. Auch Komponente (C), welche mit Komponenten (A) und (B) durch Druckeinwirkung unter Entwicklung einer Farbe reagiert, kann für sich allein oder in Form von Mischungen im druckempfindlichen Aufzeichnungsmaterial eingesetzt werden.

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

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

Als organische Farbtentwickler 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 Farbtentwickler 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 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 (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, 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.

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

Besonders bevorzugte Komponenten (C) sind Aktivton oder Zinksalicylate, wie z.B. Zink-3,5-bis-a-methylbenzylsalicylat.

Sowohl Komponenten (A) und (B) als auch insbesondere der Entwickler (Komponente (C)) 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-Hydroxyphenyltriazolen, 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.

Das Mischungsverhältnis der Komponente (C) zu den Komponenten (A) und (B) hängt von der Art der drei Komponenten, der Art des Farbumschlags und selbstverständlich auch von der gewünschten Farbkonzentration ab. Es werden zufriedenstellende Ergebnisse erzielt, wenn die farbtentwickelnde Komponente (C) in Men-

gen von 0,1 bis 100 Gew. Teilen, vorzugsweise 1 bis 20 Gew. Teilen pro Teil der Komponenten (A) und (B) zusammen eingesetzt wird.

Die im Uebertragungsblatt vorhandene farbbildende Komponente (A) oder (B) wird vorzugsweise in einem organischen Lösungsmittel gelöst und die erhaltene Lösung wird zweckmässigerweise eingekapselt nach Verfahren, wie z.B. in den U.S. Patentschriften 2 712 507, 2 800 457, 3 016 308, 3 429 827, 4 100 103 und 3 578 605 oder in den britischen Patentschriften 989 264, 1 156 725, 1 301 052 oder 1 355 124 beschrieben werden. Ebenfalls geeignet sind Mikrokapseln, welche durch Grenzflächenpolymerisation gebildet werden, wie z.B. Kapseln aus Polyester, Polycarbonat, Polysulfonamid, Polysulfonat, besonders aber aus Polyamid, Polyharnstoff oder Polyurethan. In manchen Fällen wird lediglich das Lösungsmittel allein eingekapselt. Die Einkapselung ist in der Regel erforderlich, um eine frühzeitige Farbbildung zu verhindern. Letzteres kann auch erzielt werden, indem man z.B. Komponente (A) oder (B) in einer schaum-, schwamm- oder bienenwabenartigen Struktur einarbeitet.

Beispiele für geeignete Lösungsmittel sind vorzugsweise nichtflüchtige Lösungsmittel z.B. halogeniertes Benzol, Diphenyle oder Paraffin, wie z.B. Chlorparaffin, Trichlorbenzol, Monochlordiphenyl, Dichlordiphenyl, oder Trichlordiphenyl; Ester, wie z.B. Dibutyladipat, Dibutylphthalat, Dioctylphthalat, Butylbenzyladipat, Trichlorethylphosphat, Trioctylphosphat, Tricresylphosphat; aromatische Ether wie Benzylphenylether; Kohlenwasserstofföle, wie Paraffinöl oder Kerosin, aromatische Kohlenwasserstoffe z.B. mit Isopropyl, Isobutyl, sek.-Butyl oder tert.-Butyl alkylierte Derivate von Benzol, Diphenyl, Naphthalin oder Terphenyl, Dibenzyltoluol, partiell hydriertes Terphenyl, monobis tetra-C₁-C₃-alkylierte Diphenylalkane, Dodecylbenzol, benzylierte Xylole, Phenylxylylethan, oder weitere chlorierte oder hydrierte, kondensierte, aromatische Kohlenwasserstoffe. Oft werden Mischungen verschiedener Lösungsmittel, insbesondere Mischungen aus Paraffinölen oder Kerosin und Diisopropyl-naphthalin oder partiell hydriertem Terphenyl, eingesetzt, um eine optimale Löslichkeit für die Farbbildung, eine rasche und intensive Färbung und eine für die Mikroverkapselung günstige Viskosität zu erreichen.

Die Komponente (A) oder (B) oder nur das Lösungsmittel enthaltenden Mikrokapseln können zur Herstellung von druckempfindlichen Kopiermaterialien der verschiedensten Abbildungssysteme verwendet werden. Die verschiedenen Systeme unterscheiden sich im wesentlichen durch die Anordnung der Kapseln, der Farbreaktanten und durch das Trägermaterial voneinander.

Bevorzugt ist eine Anordnung, bei der die eingekapselte Komponente (A) in Form einer Schicht auf der Rückseite eines Uebertragungsblattes und Komponente (B) und der Elektronenakzeptor (Komponente (C)) in Form einer oder zwei Einzelschichten auf der Vorderseite eines Empfangsblattes vorhanden sind. Eine andere Anordnung der Bestandteile besteht darin, dass das Uebertragungsblatt Komponente (B) enthält und Komponente (A) und der Elektronenakzeptor (C) auf dem Empfangsblatt vorhanden sind. Beide Anordnungen können auch umgekehrt sein.

Das erfindungsgemässe Aufzeichnungsmaterial umfasst auch ein Trägerblatt, dessen Rückseite eingekapseltes Lösungsmittel für Komponenten (A) und (B) aufweist, sowie ein weiteres Blatt, dessen Oberfläche mit den Komponenten (A), (B) und (C) überzogen ist. Eine der Komponenten (A) und (B) oder beide können auch im unteren Blatt (Empfangsblatt) eingearbeitet sein.

Die die Komponente (A) oder (B) oder das Lösungsmittel enthaltenden Mikrokapseln werden bei der Herstellung der erfindungsgemässen Aufzeichnungsmaterialien auf die Oberfläche einer Trägerunterlage gebracht und vorzugsweise mit einem Bindemittel in einer ausreichenden Haftung an der Trägerunterlage sichernden Menge darauf gebunden. Da Papier das bevorzugte Trägermaterial ist, handelt es sich bei diesem Binder hauptsächlich um Papierbeschichtungsmittel, wie z.B. Gummiarabicum, Polyvinylalkohol, Hydroxymethylcellulose, Casein, Carboxymethylcellulose, Dextrin, Stärke, Stärkederivate oder Polymerlatices und Gemische dieser Substanzen. Latices sind beispielsweise Butadien-Styrolcopolymerisate oder Acrylhomopolymerisate oder -copolymere. Bevorzugt werden carboxylierte Latices verwendet.

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.

Die Trägerunterlage, wird vorzugsweise mit einer Bindemittel und Reaktionskomponente (A) oder (B) enthaltenden Streichmasse überzogen. Die Ueberzug bildende Streichmasse kann entweder in Form eines wässrigen oder nichtwässrigen Systems d.h. in einem organischen Lösungsmittel-System oder in einem Hotmelt-Wackssystem verwendet werden.

Um eine vorzeitige Zerstörung der Kapseln bei der Herstellung und Handhabung der Durchschreibepapiere vorzubeugen, werden vorzugsweise Abstandhalter in die Kapselstreichmasse eingearbeitet. Als Abstandhalter finden Cellulosepulver oder Cellulosemehl und/oder unlösliche Weizenstärke Verwendung. Es werden auch Mischungen von Cellulosepulver und Stärke eingesetzt.

Zur Erzielung der gewünschten Farbe, können Komponenten (A) und (B) einzeln oder beide mit einem oder

mehreren konventionellen Farbbildnern vermischt werden. Letztere können sowohl in den Kapselmassen getrennt oder gemeinsam eingekapselt als auch in den Dispersionen vorhanden sein.

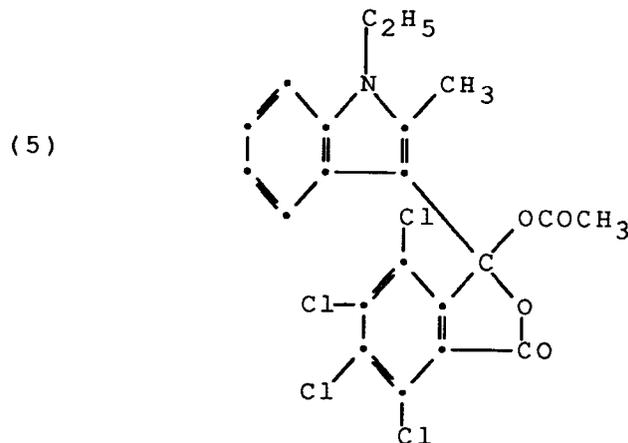
In den folgenden Herstellungsvorschriften und Beispielen beziehen sich die angegebenen Prozentsätze, wenn nichts anderes angegeben ist, auf das Gewicht. Teile sind Gewichtsteile.

5

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 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

15



20

25

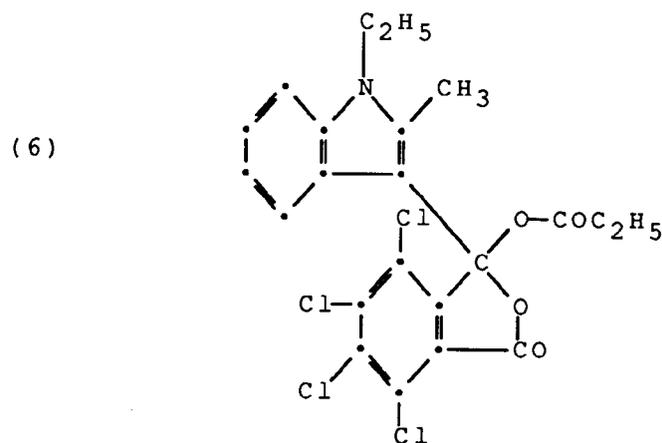
als weiße Kristalle. Nach Umkristallisation aus Toluol/Essigsäureanhydrid weist das reine Produkt einen Schmelzpunkt von 187-188°C (Zersetzung) auf.

Das IR-Spektrum 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 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

50

mit einem Schmelzpunkt von 197-198°C.

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

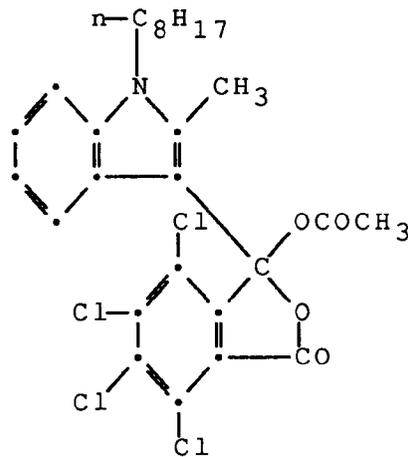
55

5

(7)

10

15



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

20 Vorschrift D: Verfährt 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

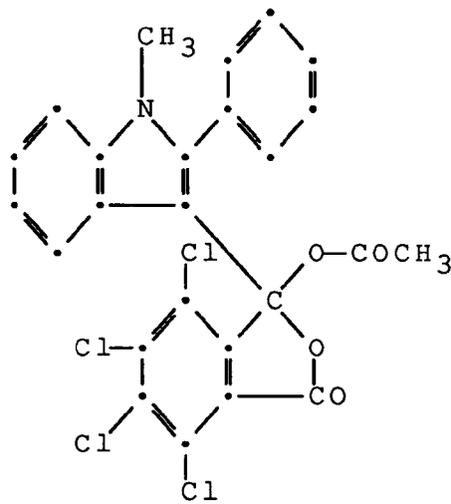
25

(8)

30

35

40



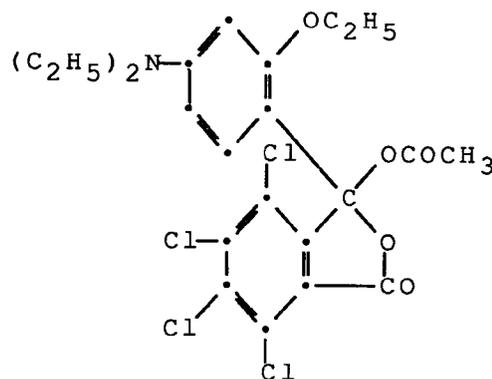
mit einem Schmelzpunkt von 220-221°C (Z).

45 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

50

(9)

55



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 (5) 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

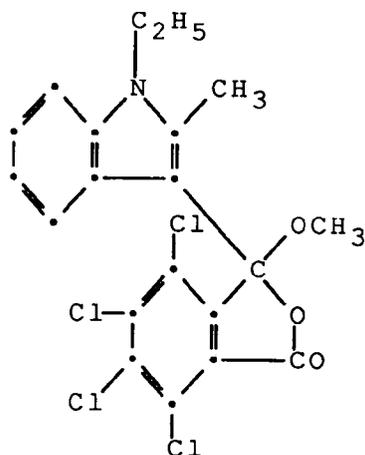
5

10

15

20

(10)



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

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

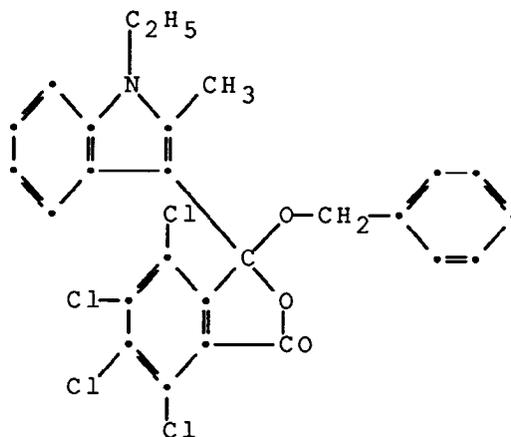
25

30

35

40

(11)



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

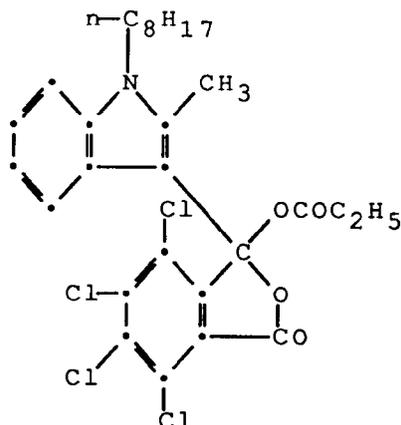
45

50

55

5

(12)



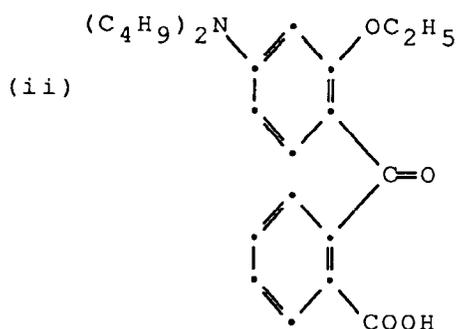
10

15

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

25



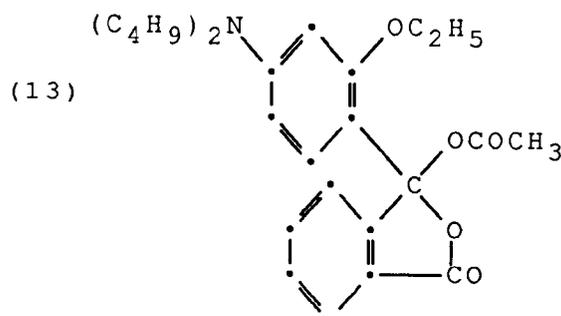
30

35

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

45



50

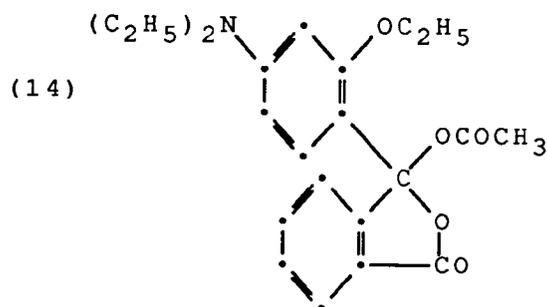
55

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

5



10

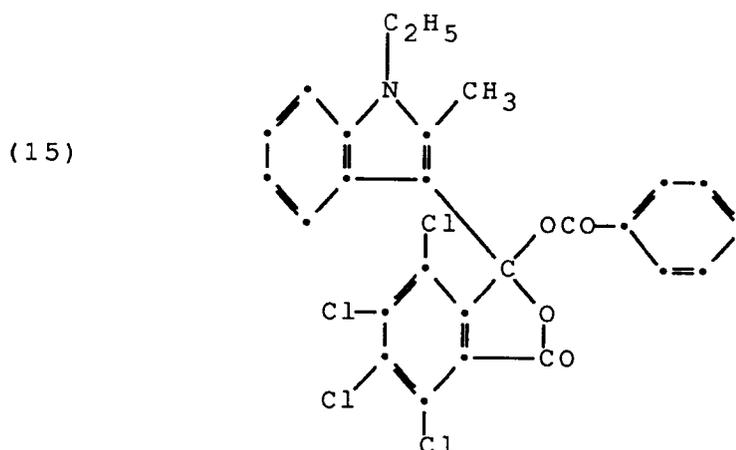
15

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 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

20

25



30

35

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

Beispiel 1: 3,25 g 3-(1'-Ethyl-2'-methylindol-3'-yl)-3-acetoxy-4,5,6,7-tetrachlorphthalid werden in 96,75 g Diisopropyl-naphthalin gelöst und auf bekannte Weise mit Gelatine und Carboxymethylcellulose durch Koazervation mikroverkapselt. Die Kapselmasse wird mit Stärkelösung und Cellulosemehl vermischt und auf ein Aufnahmepapier von 50 g/m² aufgetragen. Das Auftragsgewicht atro des erhaltenen CB-Blattes beträgt 7 g/m².

50 g 2-Phenylindol, 25 g Polyvinylalkohollösung (10%-ig) und 125 g Wasser werden mit Glasperlen in einer Kugelmühle bis auf eine mittlere Teilchengröße von 1,2 µm gemahlen. 5 g der Dispersion werden mit 15 g einer 20%-igen Anschlämmung von Zink-2,5-bis-α-methylbenzylsalicylat in Wasser gemischt, worauf die Mischung auf ein Streichroh-papier von 50 g/m² gestrichen wird. Das erhaltene CF-Blatt wird bei 40°C getrocknet. Das Auftragsgewicht atro beträgt 2,1 g/m².

Das CB-Blatt wird auf das CF-Blatt gelegt. Wird durch Schreiben mit der Hand oder mit der Schreibmaschine Druck auf das Papier ausgeübt, dann entsteht eine violette Druckschrift.

Beispiel 2: Wird in Beispiel 1 die Zinksalicylatanschlämmung durch 15 g einer 20%-igen Anschlämmung von Aktivton in Wasser ersetzt und verfährt im übrigen wie in Beispiel 1 beschrieben, so erhält man ebenfalls eine violette Durchschrift.

Beispiel 3: 1,22 g 1-n-Octyl-2-methylindol werden in 98,78 g Diisopropyl-naphthalin gelöst und auf bekannte Weise mit Gelatine und Carboxymethylcellulose durch Koazervation mikroverkapselt. Die Kapselmasse wird

55

mit Stärkelösung und Cellulosemehl vermischt und auf ein Aufnahmepapier von 50 g/m² aufgetragen. Das Auftragsgewicht atro des erhaltenen CB-Blattes beträgt 7 g/m².

50 g 3-(1'-Ethyl-2'-methylindol-3'-yl)-3-acetyloxy-4,5,6,7-tetrachlorphthalid, 25 g Polyvinylalkohollösung (10%-ig) und 125 g Wasser werden mit Glasperlen in einer Kugelmühle bis auf eine mittlere Teilchengrösse von 1,0 µm gemahlen. 5 g Dispersion werden mit 15 g einer 20%-igen Anschlämmung des Zinksalicylates gemäss EP-A-181 289, Beispiel 1 in Wasser gemischt, worauf die Mischung auf ein Streichroh papier von 50 g/m² gestrichen wird. Das erhaltene CF-Blatt wird bei 40°C getrocknet. Das Auftragsgewicht atro beträgt 1,6 g/m².

Das CB-Blatt wird auf das CF-Blatt gelegt. Wird durch Schreiben mit der Hand oder mit der Schreibmaschine Druck auf das Papier ausgeübt, dann entsteht eine violette Druckschrift.

Beispiel 4: Wird in Beispiel 3 die Zinksalicylatanschlammung durch 15 g einer 20%-igen Anschlämmung von Aktivton in Wasser ersetzt und verfährt im übrigen wie in Beispiel 3 beschrieben, so erhält man ebenfalls eine violette Durchschrift.

Beispiel 5: Diisopropyl-naphthalin wird auf bekannte Weise mit Gelatine und Carboxymethylcellulose durch Koazervation mikroverkapselt. Die Kapselmasse wird mit Stärkelösung und Cellulosemehl vermischt und auf ein Aufnahmepapier von 50 g/m² aufgetragen. Das Auftragsgewicht atro des CB-Blattes beträgt 7 g/m².

50 g 3-(1'-Ethyl-2'-methylindol-3'-yl)-3-acetyloxy-4,5,6,7-tetrachlorphthalid werden mit 25 g Polyvinylalkohollösung (10%-ig) und 125 g Wasser in einer Kugelmühle bis auf eine mittlere Teilchengrösse von 1 µm gemahlen (Dispersion A).

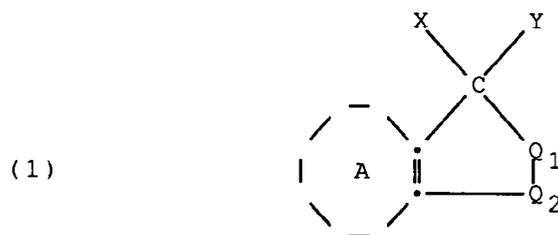
In analogen Weise werden 50 g 2-Phenylindol mit 25 g Polyvinylalkohollösung (10%-ig) und 125 g Wasser in eine Kugelmühle bis auf eine mittlere Teilchengrösse von 1,2 µm gemahlen (Dispersion B).

Je 5 cm³ der Dispersionen A und B und 15 cm³ einer 20%-igen Anschlämmung von Zink-3,5-bis-α-methylbenzylsalicylat in Wasser werden gemischt und mit einem Rakel auf ein Streichpapier von 51 g/m² gestrichen. Das erhaltene Papier (CF-Blatt) wird bei 40°C getrocknet. Das Auftragsgewicht atro beträgt 3 g/m².

Das CB-Blatt wird auf das CF-Blatt gelegt. Wird durch Schreiben mit der Hand oder mit der Schreibmaschine Druck auf das Papier ausgeübt, so entsteht eine violette Durchschrift.

Patentansprüche

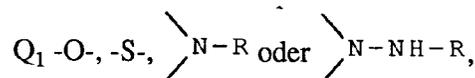
1. Druckempfindliches Aufzeichnungs- und Uebertragungsmaterial, welches in einem ersten Blatt einen Ueberzug enthaltend eine der Komponenten (A) und (B) oder ein Lösungsmittel für diese Komponenten aufweist und in einem zweiten Blatt die andere Komponente oder beide Komponenten (A) und (B) und ein elektronenanziehendes und farbenentwickelndes Material als Komponente (C) enthält, wobei (A) eine polycyclische Verbindung der Formel



ist, worin

X einen monocyclischen oder polycyclischen aromatischen oder heteroaromatischen Rest,

Y einen als Anion abspaltbaren Substituenten,

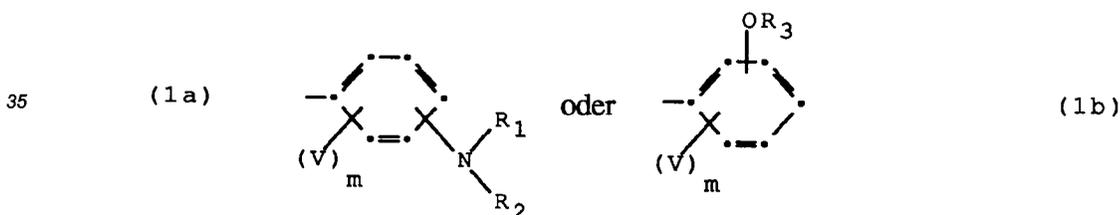


Q₂ -CH₂-, -CO-, -CS- oder -SO₂- und

R Wasserstoff, C₁-C₁₂-Alkyl, C₅-C₁₀-Cycloalkyl, Aryl oder Aralkyl bedeuten 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

(B) eine organische Kondensationskomponente darstellt.

2. Material gemäss Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass in Formel (1) X einen Pyrrolyl-, Thienyl-, Indolyl-, Carbazolyl-, Acridinyl-, Benzofuran-, Benzothienyl-, Naphthothienyl-, Phenothiazinyl-, Indolinyl-, Julolidinyl-, Kairolinyl-, Dihydrochinolinyl- oder Tetrahydrochinolinylrest darstellt.
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 substituierten 2-Pyrrolyl-, 3-Pyrrolyl- oder 3-Indolylrest bedeutet.
5. Material gemäss einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, dass in Formel (1) X einen 2-Methylindol-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-yl-rest 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 einen fünf- oder sechsgliedrigen, heterocyclischen Rest bedeuten.
7. Material gemäss Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass in Formel (1) X einen substituierten Phenylrest der Formel



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 Phenalkyl 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 1 oder 2 bedeuten.

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.

9. Material gemäss einem der Ansprüche 1 bis 8, 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.

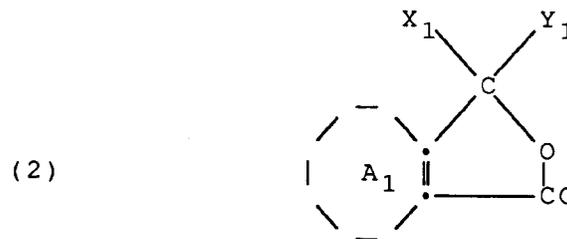
10. Material gemäss einem der Ansprüche 1 bis 9, dadurch gekennzeichnet, dass in Formel (1) Y eine Acyloxygruppe der Formel R''-CO-O- ist, worin R'' Niederalkyl oder Phenyl bedeutet.

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.

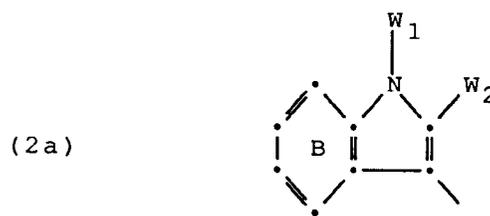
14. Material gemäss Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass Komponente (A) eine Laktoneverbindung der Formel



ist, worin A₁ einen gegebenenfalls durch Halogen, Cyano, Niederalkyl, Niederalkoxy oder Diniederalkylamino substituierten Benzol- oder Pyridinring,

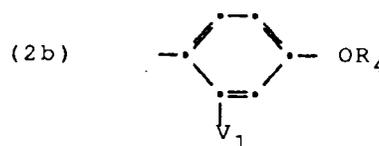
Y₁ Halogen oder Acyloxy und

X₁ einen 3-Indolylrest der Formel

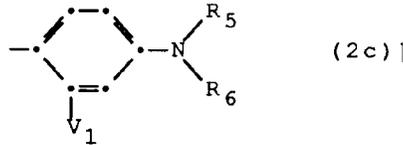


oder

einen substituierten Phenylrest der Formel



oder



5

bedeuten,

wobei W_1 Wasserstoff, unsubstituiertes oder durch Cyano oder Niederalkoxy substituiertes C_1 - C_8 -Alkyl, Acetyl, Propionyl oder Benzyl,

10

W_2 Wasserstoff, Niederalkyl 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, 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,

15

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 unsubstituiert oder durch Halogen, Niederalkyl oder Diniederalkylamino substituiert ist.

20

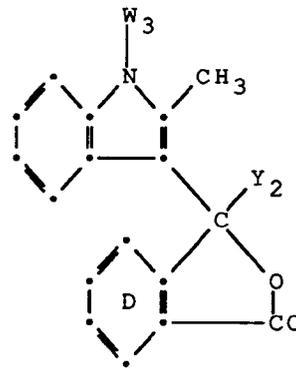
15. Material gemäss Anspruch 14, dadurch gekennzeichnet, dass in Formel (2) X_1 einen 3-Indolylrest der Formel 2(a) bedeutet, in der W_1 C_1 - C_8 -Alkyl, W_2 Methyl oder Phenyl darstellen, und Y_1 Niederalkylcarbonyloxy ist.

25

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

30

(3)



35

40

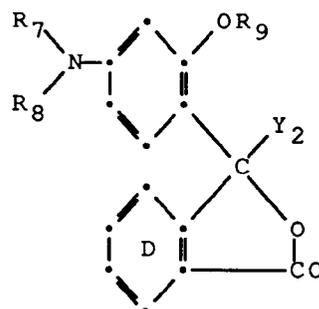
ist, worin der Ring D unsubstituiert oder durch 4 Chloratome substituiert ist, Y_2 Acetyloxy oder Benzoyloxy und W_3 C_1 - C_8 -Alkyl bedeuten.

45

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

50

(4)



55

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

- 5 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 mehwertige Phenol-, Phenoether-, 3-Aminophenoether-, Anilin-, Naphthylamin-, Diarylamin-, Naphthol-, Naphtholcarbonsäureanilid-, Aminopyrazol-, Pyrazolon-, Thiophen-, Thionaphthen-, Phenothiazin-, Aminothiazol-, Aminopyrimidin-, Acridin-, Pyridon-, Indol-, Carbazol-, Kairolin-, Indolizin-, Julolidin-, Morpholin-, Pyrrolidin-, Piperidin-, Piperazin-, Indolin-, Chinolon-, Pyrimidon-, Barbitursäure-, Benzomorpholin-, Dihydrochinolin- oder Tetrahydrochinolinverbindung ist.
- 10 19. Material gemäss einem der Ansprüche 1 bis 18, dadurch gekennzeichnet, dass die Kondensationskomponente (B) eine 5-Pyrazolonverbindung, eine Kresidin-, Phenetid- oder 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.
- 15 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.
- 20 21. Material gemäss einem der Ansprüche 1 bis 20, dadurch gekennzeichnet, dass die farbentwickelnde Komponente (C) eine Lewis-Säure, ein Sauerstoff, eine feste Carbonsäure oder eine Verbindung mit einer phenolischen Hydroxylgruppe ist.
- 25 22. Material gemäss einem der Ansprüche 1 bis 21, dadurch gekennzeichnet, dass die farbentwickelnde Komponente (C) ein Aktivton und/oder ein Zinksalicylat ist.
- 30 23. Material gemäss einem der Ansprüche 1 bis 22, dadurch gekennzeichnet, dass die sich im Uebertragungsblatt befindende Komponente (A) oder (B) in einem organischen Lösungsmittel gelöst ist.
- 35 24. Material gemäss Anspruch 23, dadurch gekennzeichnet, dass diese Komponente in Mikrokapseln eingekapselt ist.
- 40 25. Material gemäss Anspruch 24, dadurch gekennzeichnet, dass Komponente (A) eingekapselt und in Form einer Schicht auf der Rückseite eines Uebertragungsblattes vorhanden ist.
- 45 26. Material gemäss Anspruch 24, dadurch gekennzeichnet, dass Komponente (B) eingekapselt und in Form einer Schicht auf der Rückseite eines Uebertragungsblattes vorhanden ist.
- 50 27. Material gemäss einem der Ansprüche 1 bis 22, dadurch gekennzeichnet, dass es ein Trägerblatt, dessen Rückseite eingekapseltes Lösungsmittel für Komponenten (A) und (B) aufweist und ein weiteres Blatt, dessen Oberfläche mit den Komponenten (A), (B) und (C) überzogen ist, umfasst.
- 55 28. Material gemäss Anspruch 27, dadurch gekennzeichnet, dass Komponente (C) ein Aktivton und/oder ein Zinksalicylat 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 3,3-(Bis-aminophenyl)-phthalide, 3-Indolyl-3-aminophenylaza- oder -diazaphthalide, (3,3-Bis-indolyl)-phthalide, 3-Amino-2-fluorane, 6-Dialkylamino-2-dibenzylaminofluorane, 6-Dialkylamino-3-methyl-2-arylaminofluorane, 3,6-Bisalkoxyfluorane, 3,6-Bis-diarylamino-2-fluorane, Leukoauramine, Spiropyrane, Spirodipyrane, Chromenopyrazole, Chromenoindeole, Benzoxazine, Phenoxazine, Phenothiazine, Chinazoline, Rhodaminlaktame, Carbazolymethane oder Triarylmethane vorhanden sind.



Europäisches
Patentamt

EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

Nummer der Anmeldung

EP 91810368.0

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			EP 91810368.0
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, 18-30	B 41 M 5/145 B 41 M 5/155 B 41 M 5/165
P, X	<u>EP - A2/A3 - 0 373 110</u> (CIBA-GEIGY) * Ansprüche *	1-30	
A	<u>EP - A2/A3 - 0 082 822</u> (CIBA-GEIGY) * Zusammenfassung; Seite 8, Zeile 15 - Seite 12, linke Zeile *	1-7, 11-13, 18-30	
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</p> <p>Y : von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer anderen Veröffentlichung derselben Kategorie</p> <p>A : technologischer Hintergrund</p> <p>O : nichtschriftliche Offenbarung</p> <p>P : Zwischenliteratur</p> <p>T : der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze</p>			<p>E : älteres Patentdokument, das jedoch erst am oder nach dem Anmeldedatum veröffentlicht worden ist</p> <p>D : in der Anmeldung angeführtes Dokument</p> <p>L : aus andern Gründen angeführtes Dokument</p> <p>& : Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument</p>
			RECHERCHIERTER SACHGEBIETE (Int. Cl.) B 41 M