CH 634 259 A5

(19) SCHWEIZERISCHE EIDGENOSSENSCHAFT
BUNDESAMT FÜR GEISTIGES EIGENTUM

(51) Int. Cl.³: B 41 M 5/14

Erfindungspatent für die Schweiz und Liechtenstein
Schweizerisch-liechtensteinischer Patentschutzvertrag vom 22. Dezember 1978

ETH-BIBLIOTHEK ZÜRICH

(12) **PATENTSCHRIFT** A5

(11) **634 259**

(21) Gesuchsnummer: 4196/78

(22) Anmeldungsdatum: 19.04.1978

(24) Patent erteilt: 31.01.1983

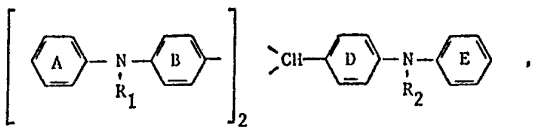
(45) Patentschrift veröffentlicht: 31.01.1983

(73) Inhaber:
CIBA-GEIGY AG, Basel

(72) Erfinder:
Dr. Peter Burri, Reinach BL

(54) Druck- oder wärmeempfindliches Aufzeichnungsmaterial.

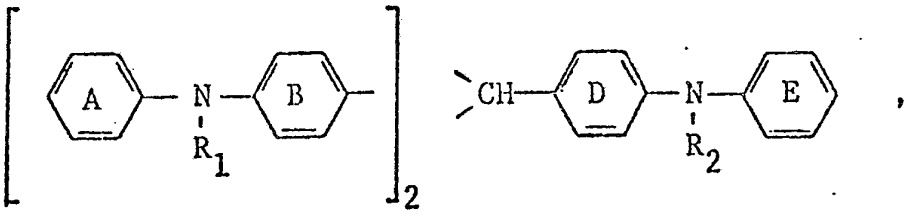
(57) Druck- oder wärmeempfindliches Aufzeichnungsmaterial, welches in seinem farbbildenden System als Farbbildner mindestens eine substituierte Tris-Aminophenyl-Methanverbindung der allgemeinen Formel



enthält, worin
R_1 und R_2 unabhängig voneinander Wasserstoff, Niederalkyl, Benzyl oder Phenyl bedeuten und die Ringe A, B, D und E unabhängig voneinander unsubstituiert oder durch Halogen, Nitro, Carboxy, Trifluormethyl, Niederalkyl, Niederalkoxy oder Niederalkoxycarbonyl substituiert sind.

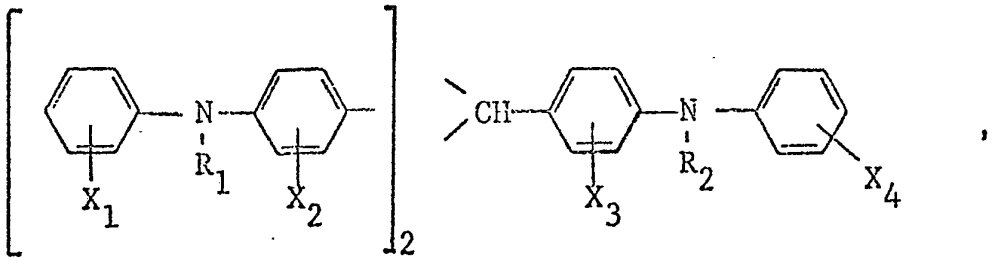
PATENTANSPRÜCHE

1. Druck- oder wärmeempfindliches Aufzeichnungsmaterial, dadurch gekennzeichnet, dass es in seinem farbbildenden System als Farbbildner mindestens eine substituierte Tris-Aminophenylmethanverbindung der allgemeinen Formel

(1) 

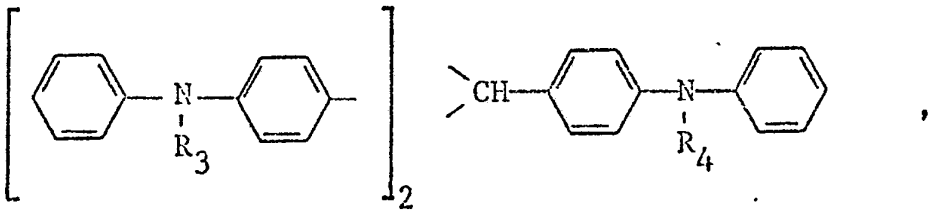
enthält, worin R_1 und R_2 unabhängig voneinander Wasserstoff, Niederalkyl, Benzyl oder Phenyl bedeuten und die Ringe A, B, D und E, unabhängig voneinander, unsubstituiert oder durch Halogen, Nitro, Carboxy, Trifluormethyl, Niederalkyl, Niederalkoxy oder Niederalkoxycarbonyl substituiert sind.

2. Aufzeichnungsmaterial gemäss Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass die Methanverbindung der allgemeinen Formel

(2) 

entspricht, worin R_1 und R_2 die im Anspruch 1 angegebene Bedeutung haben und X_1, X_2, X_3 und X_4, unabhängig voneinander, Wasserstoff oder Niederalkoxy bedeuten.

3. Aufzeichnungsmaterial gemäss Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, dass die Methanverbindung der allgemeinen Formel

(3) 

entspricht, worin R_3 und R_4, unabhängig voneinander, Methyl, Äthyl, Benzyl oder Phenyl bedeuten.

4. Aufzeichnungsmaterial nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, dass es druckempfindlich ist.

5. Druckempfindliches Aufzeichnungsmaterial nach Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, dass es die Methanverbindung gelöst in einem organischen Lösungsmittel und mindestens einen festen Elektronenakzeptor enthält.

6. Druckempfindliches Aufzeichnungsmaterial nach Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, dass der Elektronenakzeptor Attapulgus-Ton, Silton-Ton, ein Zinksalicylat oder ein Phenolformaldehydharz ist.

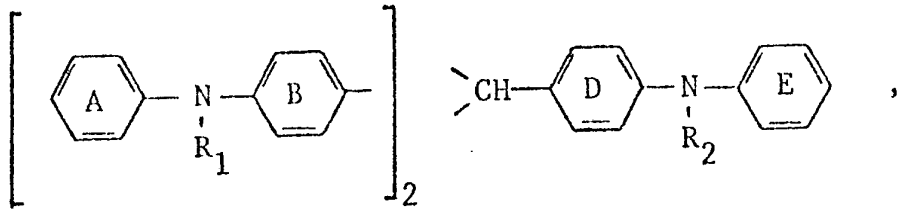
7. Druckempfindliches Aufzeichnungsmaterial nach einem der Ansprüche 4 bis 6, dadurch gekennzeichnet, dass die Methanverbindung in Mikrokapseln eingekapselt ist.

8. Druckempfindliches Aufzeichnungsmaterial nach Anspruch 7, dadurch gekennzeichnet, dass die eingekapselte Methanverbindung in Form einer Schicht auf der Rückseite eines Übertragungsblattes und der Elektronenakzeptor in Form einer Schicht auf der Vorderseite des Empfangblattes vorhanden sind.

9. Druckempfindliches Aufzeichnungsmaterial nach einem der Ansprüche 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, dass die Methanverbindung gemeinsam mit einem oder mehreren anderen Farbbildnern enthalten ist.

10. Wärmeempfindliches Aufzeichnungsmaterial gemäss Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass es in mindestens einer Schicht mindestens einen Farbbildner, einen Elektronenakzeptor und gegebenenfalls ein Bindemittel enthält, worin der Farbbildner die in einem der Ansprüche 1 bis 3 angegebene Formel hat.

Die vorliegende Erfindung betrifft ein druckempfindliches oder wärmeempfindliches Aufzeichnungsmaterial, welches in seinem farbbildenden System als Farbbildner mindestens eine substituierte Tris-Aminophenyl-methan-verbindung der allgemeinen Formel

(1) 

enthält, worin

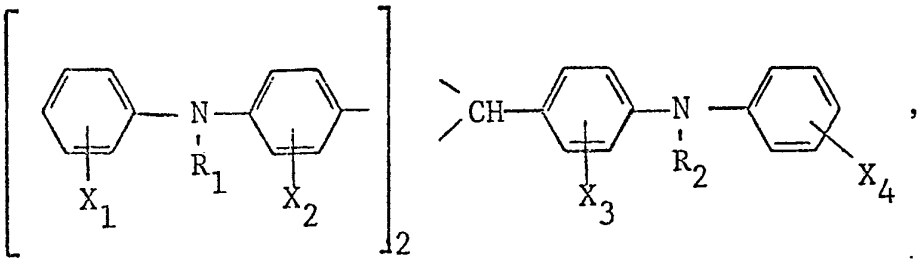
R_1 und R_2 unabhängig voneinander Wasserstoff, Niederalkyl, Benzyl oder Phenyl bedeuten und die Ringe A, B, D und E unabhängig voneinander unsubstituiert oder durch Halogen, Nitro, Carboxy, Trifluormethyl, Niederalkyl, Niederalkoxy oder Niederalkoxycarbonyl substituiert sind.

Niederalkyl und Niederalkoxy stellen bei der Definition der Reste der Methanverbindungen in der Regel solche Gruppen oder Gruppenbestandteile dar, die 1 bis 5, insbesondere 1 bis 3 Kohlenstoffatome aufweisen, wie z.B. Methyl, Äthyl, n-Propyl, Isopropyl, n-Butyl, sek.-Butyl oder Amyl bzw. Methoxy, Äthoxy oder Isopropoxy, Niederalkoxycarbonyl bedeutet, insbesondere Carbomethoxy oder Carbäthoxy, Halogen bedeutet beispielsweise Fluor, Brom oder vorzugsweise Chlor.

R_1 und R_2 bedeuten unabhängig voneinander vorzugsweise Niederalkyl, insbesondere Methyl oder Äthyl, Benzyl oder Phenyl.

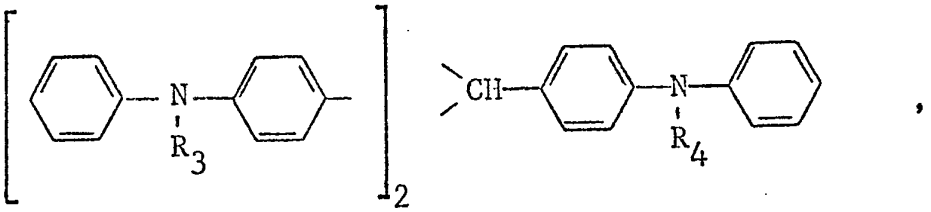
Die Benzolringe A, B, D und E sind vorzugsweise unsubstituiert oder, falls sie Substituenten aufweisen, sind unabhängig voneinander in erster Linie durch Halogen, Niederalkyl oder Niederalkoxy z.B. durch Chlor, Methyl, Methoxy oder Äthoxy substituiert. Pro Benzolring können vorteilhafterweise 1 oder 2 Substituenten vorhanden sein. Die Substituenten der Ringe A und E befinden sich vorzugsweise in p-Stellung zum Stickstoff.

Praktisch wichtige Farbbildner der Methanverbindungen der Formel 1 entsprechen der allgemeinen Formel

(2) 

worin R_1 und R_2 die angegebene Bedeutung haben und X_1, X_2, X_3 und X_4 unabhängig voneinander Wasserstoff oder Niederalkoxy bedeuten.

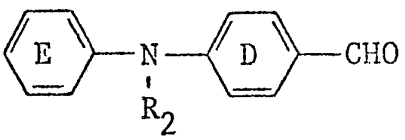
Von besonderem praktischen Interesse sind substituierte Methanverbindungen der allgemeinen Formel

(3) 

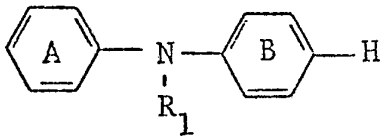
worin R_3 und R_4 unabhängig voneinander Methyl, Äthyl, Benzyl oder Phenyl bedeuten.

Unter diesen Verbindungen der Formel 3 sind diejenigen besonders bevorzugt, bei denen R_3 Methyl oder Benzyl und R_4 Phenyl bedeuten.

Die substituierten Methanverbindungen der Formel 1 werden dadurch hergestellt, dass man 1 Mol eines Aldehyds der Formel

(4) 

mit 2 Molen einer Diphenylaminverbindung der Formel

(5) 

umsetzt, worin A, B, D, E, R_1 und R_2 die angegebene Bedeutung haben.

Die Aldehyde der Formel 4 können gemäss DT-AS 1 060 375, dem U.S. Patent 2 558 285 oder nach J. Org. Chem. Vol 30 3714–3718 (1965) erhalten werden.

Die Kondensation erfolgt zweckmässig in einem organischen Lösungsmittel, besonders in halogenierten Kohlenwasserstoffen wie z.B. Äthylenchlorid, Tetrachlorkohlenstoff oder Chlorbenzole; Äther wie Dioxan, Diäthyläther oder Tetrahydrofuran, Tetramethylensulfon (Sulfolan), 3-

Methylsulfolan oder Dimethylsulfoxyd und vorzugsweise in Anwesenheit eines sauren Katalysators oder Entwässerungsmittels. Die Verwendung von Harnstoff ist in einigen Fällen günstig in bezug auf die Verkürzung der Reaktionszeit und die Erhöhung der Ausbeute.

Als saure Kondensationsmittel eignen sich z.B. Chlorwasserstoffsäure, Zinkchlorid, Aluminiumchlorid, Polyphosphorsäure, Thionylchlorid, Phosphorpentoxyd, Oleum und besonders Phosphoroxychlorid oder Schwefelsäure. Letztere ist vorzugsweise 70 bis 98%ig.

Die Umsetzung kann bei einer Temperatur von 20 bis 100 °C, vorzugsweise bei 40 bis 100 °C, vorgenommen werden. Die Reaktionsdauer hängt von der Temperatur ab und liegt in der Regel zwischen 1/2 Stunde und 15 Stunden.

Die Isolierung des Endproduktes der Formel 1 erfolgt in allgemein bekannter Weise, z.B. durch Eingiessen des Reaktionsgemisches in Eiswasser, gegebenenfalls unter Abstumpfen der Säuren mit einer alkalischen Verbindung, z.B. Ammoniak, Alkalimetallhydroxiden oder Alkalimetallcarbonaten, Abfiltrieren des gebildeten Niederschlags oder Abdampfen des in Wasser unlöslichen Lösungsmittels, Waschen und Trocknen des erhaltenen Produktes sowie gegebenenfalls durch Chromatographie oder Umkristallisieren des Produktes, das in gewissen Fällen geringe Mengen von Polykondensationsprodukten erhalten kann.

Die substituierten Methanverbindungen der Formeln 1 bis 3 sind normalerweise farblos oder schwach gefärbt. Wenn diese Farbbildner mit einem sauren Entwickler, d.h. einem Elektronenakzeptor, in Kontakt gebracht werden, so ergeben sie intensive violette, blaue und grüne Farbtöne, die ausgezeichnet lichtecht sind. Sie sind deshalb auch sehr wertvoll im Gemisch mit einem oder mehreren anderen Farbbildnern, z.B. 3,3-(Bis-aminophenyl)-phthaliden, 3,3-(Bis-indolyl-)phthaliden, 2,6-Diaminofluoranen oder Spyropyranen um blaue, marineblaue, graue oder schwarze Färbungen zu ergeben.

Die Methanverbindungen der Formel 1 bis 3 zeigen sowohl auf Ton als auch auf phenolischen Unterlagen eine verbesserte Farbintensität und Lichtechtheit. Sie eignen sich vor allem als sich langsam entwickelnde Farbbildner für die Verwendung in einem druckempfindlichen Aufzeichnungsmaterial, das sowohl Kopier- als auch Registriermaterial sein kann.

Ein druckempfindliches Material besteht aus beispielsweise mindestens einem Paar von Blättern, die mindestens einen Farbbildner der Formeln 1 bis 3 gelöst in einem organischen Lösungsmittel und einen festen Elektronenakzeptor als Entwickler enthalten. Der Farbbildner liefert an den Punkten, an denen er mit dem Elektronenakzeptor in Kontakt kommt, eine gefärbte Markierung.

Typische Beispiele für solche Entwickler sind Attapulgus-Ton, Silton-Ton, Siliciumdioxyd, Bentonit, Halloysit, Aluminiumoxyd, Aluminiumsulfat, Aluminiumphosphat, Zinkchlorid, Kaolin, Tone oder sauer reagierende, organische Verbindungen, wie z.B. gegebenenfalls ringsubstituierte Phenole, Salicylsäure, Salicylsäureester und deren Metallsalze, ferner ein sauer reagierendes, polymeres Material, wie z.B. ein phenolisches Polymerisat, ein Alkylphenol-acetylenharz, ein Maleinsäure/Rosin-Harz oder ein teilweise oder vollständig hydrolysiertes Polymerisat von Maleinsäureanhydrid mit Styrol, Äthylen, Vinylmethyläther oder Carboxy-Polymethylen. Bevorzugte Entwickler sind Attapulgus-Ton, Silton-Ton, Zinksalicylate oder Phenolformaldehydharze. Diese Elektronenakzeptoren werden vorzugsweise in Form einer Schicht auf die Vorderseite des Empfangsblattes aufgebracht.

Um zu verhindern, dass in dem druckempfindlichen Aufzeichnungsmaterial die Farbbildner frühzeitiv aktiv werden, trennt man sie in der Regel von dem Elektronenakzeptor. Dies kann zweckmässig erzielt werden, indem man die Farbbildner in schaum-, schwamm- oder bienenwabenartige Strukturen einarbeitet. Vorzugsweise sind die Farbbildner in Mikrokapseln eingeschlossen, die sich in der Regel durch Druck zerbrechen lassen.

Wenn die Kapseln durch Druck, beispielsweise mittels eines Bleistiftes, zerbrochen werden und dadurch die Farbbildnerlösung auf ein benachbartes Blatt übertragen wird, das mit einem Elektronenakzeptor beschichtet ist, wird eine farbige Stelle erzeugt. Diese Farbe ergibt sich aus dem dabei gebildeten Farbstoff, der im sichtbaren Bereich des elektromagnetischen Spektrums absorbiert.

Die Farbbildner werden in Form von Lösungen in organischen Lösungsmitteln eingekapselt. Beispiele für geeignete Lösungsmittel sind vorzugsweise nichtflüchtige Lösungsmittel, z.B. polyhalogeniertes Diphenyl, wie Trichlordiphenyl oder eine Mischung davon mit flüssigem Paraffin, ferner Tricresylphosphat, Di-n-butylnaphthalat, Dioctylphthalat, Trichlorbenzol, Nitrobenzol, Trichloräthylphosphat, Petroläther, Kohlenwasserstofföle wie Paraffin, alkylierte Derivate von Diphenyl, Naphthalin oder Triphenyl, Terphenyle, partiell hydriertes Terphenyl oder weitere chlorierte oder hydrierte, kondensierte, aromatische Kohlenwasserstoffe.

Die Kapselwände können durch Koazervationskräfte gleichmässig um die Tröpfchen der Farbbildnerlösung herum gebildet werden, wobei das Einkapselungsmaterial, z.B. aus Gelatine und Gummiarabikum bestehen kann, wie dies z.B. in der US-Patentschrift 2 800 457 beschrieben ist. Die Kapseln können vorzugsweise auch aus einem Aminoplast oder modifizierten Aminoplasten durch Polykondensation gebildet werden, wie dies in den britischen Patentschriften 989 264, 1 156 725, 1 301 052 und 1 355 124 beschrieben wird.

Die Farbbildner der Formel 1 enthaltenden Mikrokapseln können zur Herstellung von druckempfindlichen Kopiermaterialien der verschiedensten bekannten Arten verwendet werden. Die verschiedenen Systeme unterscheiden sich im wesentlichen voneinander durch die Anordnung der Kapseln, der Farbreaktanten und durch das Trägermaterial.

Bevorzugt wird eine Anordnung, bei der der eingekapselte Farbbildner in Form einer Schicht auf der Rückseite eines Übertragungsblattes und der Elektronenakzeptor in Form einer Schicht auf der Vorderseite eines Empfangsblattes vorhanden sind. Die Komponenten können aber auch in der Papierpulpe verwendet werden.

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

Solche druckempfindliche Kopiermaterialien sind beispielsweise in den US-Patentschriften 2 730 457, 2 932 582, 3 418 250, 3 427 180 und 3 516 846 beschrieben. Weitere Systeme sind in den britischen Patentschriften 1 042 596, 1 042 597, 1 042 598, 1 042 599 und 1 053 935 beschrieben. Mikrokapseln, welche die Farbbildner der Formel 1 enthalten, eignen sich für jedes dieser Systeme sowie für andere druckempfindliche Systeme.

Die Kapseln werden vorzugsweise mittels eines geeigneten Klebstoffes auf dem Träger befestigt. Da Papier das bevorzugte Trägermaterial ist, handelt es sich bei diesen Klebstoffen hauptsächlich um Papierbeschichtungsmittel, wie Gummiarabicum, Polyvinylalkohol, Hydroxymethylcellulose, Casein, Methylcellulose oder Dextrin.

Als Papier werden nicht nur normale Papiere aus Cellulosefasern, sondern auch Papiere, in denen die Cellulo-

sefasern (teilweise oder vollständig) durch Fasern aus synthetischen Polymerisaten ersetzt sind, verwendet.

Die Methanverbindungen der Formeln 1 bis 3 können auch als Farbbildner in einem thermoreaktiven Aufzeichnungsmaterial verwendet werden. Dieses enthält in der Regel mindestens einen Träger, einen Farbbildner, einen festen Elektronenakzeptor und gegebenenfalls auch ein Bindemittel. Thermoreaktive Aufzeichnungssysteme umfassen z.B. wärmeempfindliche Aufzeichnungs- und Kopiermaterialien und Papiere. Diese Systeme werden beispielsweise zum Aufzeichnen von Informationen, z.B. in elektronischen Rechnern, Ferndruckern, Fernschreibern oder in Messinstrumenten, verwendet. Die Bilderzeugung (Markierungserzeugung) kann auch manuell mit einer erhitzten Feder erfolgen. Eine weitere Einrichtung der Erzeugung von Markierungen mittels Wärme sind Laserstrahlen.

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

Als Entwickler eignen sich die gleichen Elektronenakzeptoren wie sie in druckempfindlichen Papieren verwendet werden. Beispiele für Entwickler sind die bereits erwähnten Tonminerale und Phenolharze oder auch phenolische Verbindungen, wie z.B. 4-tert.-Butylphenol, 4-Phenylphenol, 4-Hydroxydiphenyläther, α-Naphthol, β-Naphthol, 4-Hydroxybenzoesäuremethylester, 4-Hydroxyacetophenon, 2,2'-Dihydroxydiphenyl, 4,4'-Isopropylidenilphenol, 4,4'-Isopropyliden-bis-(2-methylphenol), 4,4'-Bis-(hydroxyphenyl)valeriansäure, Hydrochinon, Pyrogallol, Chloroglucin, p-, m-, o-Hydroxybenzoesäure, Gallussäure, 1-Hydroxy-2-naphthoesäure sowie Borsäure oder organische Säuren, vorzugsweise aliphatische Dicarbonsäuren, wie z.B. Weinsäure, Oxalsäure, Maleinsäure, Zitronensäure, Citraconsäure oder Bernsteinsäure.

Vorzugsweise werden zur Herstellung des thermoreaktiven Aufzeichnungsmaterials schmelzbare, filmbildende Bindemittel verwendet. Diese Bindemittel sind normalerweise wasserlöslich, während die Methanverbindung und der Entwickler in Wasser unlöslich sind. Das Bindemittel sollte in der Lage sein, den Farbbildner und den Entwickler bei Raumtemperatur zu dispergieren und zu fixieren. Bei Einwirkung von Wärme erweicht oder schmilzt das Bindemittel, so dass der Farbbildner mit dem Entwickler in Kontakt kommt und eine Farbe bilden kann. Wasserlösliche oder mindestens in Wasser quellbare Bindemittel sind z.B. hydrophile Polymerisate, wie Polyvinylalkohol, Polyacrylsäure, Hydroxyäthylcellulose, Methylcellulose, Carboxymethylcellulose, Polyacrylamid, Polyvinylpyrrolidon, Gelatine und Stärke.

Wenn der Farbbildner und der Entwickler in zwei getrennten Schichten vorliegen, können in Wasser unlösliche Bindemittel, d.h. in nichtpolaren oder nur schwach polaren Lösungsmitteln lösliche Bindemittel, z.B. Naturkautschuk, synthetischer Kautschuk, chlorierter Kautschuk, Alkydharze, Polystyrol, Styrol/Butadien-Mischpolymerisate, Polymethylmethacrylate, Äthylcellulose, Nitrocellulose und Polyvinylcarbazol, verwendet werden. Bevorzugt wird eine Anordnung, bei der der Farbbildner und der Entwickler in einer Schicht in einem wasserlöslichen Bindemittel enthalten sind.

Die thermoreaktiven Schichten können weitere Zusätze enthalten. Zur Verbesserung des Weissgrades, zur Erleichterung des Bedruckens der Papiere und zur Verhinderung des Festklebens der erhitzten Feder können diese Schichten, z.B. Talk, TiO_2, ZnO oder $CaCO_3$ 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, Acetanilid, Phthalsäurechlorid oder andere entsprechende schmelzbare Produkte, welche das gleichzeitige Schmelzen des Farbbildners und des Entwicklers induzieren, zugesetzt werden.

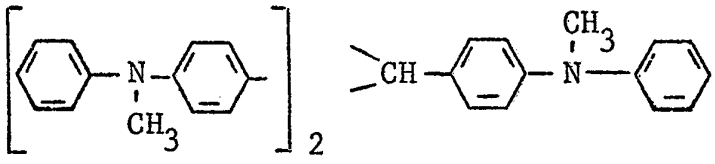
In den folgenden Herstellungsvorschriften und Beispielen beziehen sich die angegebenen Prozentsätze, wenn nichts anderes angegeben ist, auf das Gewicht.

Herstellungsvorschriften

A) 21,1 g N-Methyl-diphenylamin-4-aldehyd und 40,2 g diphenylamin werden in 150 ml Äthylenchlorid gelöst und auf 0 °C abgekühlt. Hierauf werden unter Stickstoff und unter Rühren bei 0 bis 5 °C 33,6 g Phosphoroxychlorid zutropfen gelassen. Anschliessend wird das Reaktionsgemisch innerhalb einer Stunde auf 50 °C aufgeheizt und zwei Stunden bei dieser Temperatur gehalten. Darauf giesst man die Äthylenchloridlösung in die fünffache Menge Wasser und neutralisiert sie mit einer 30%igen Ammoniaklösung. Nach zweistündigem Stehenlassen wird die organische Phase abgetrennt und mit Wasser einmal gewaschen.

Die Äthylenchloridlösung lässt man dann langsam in 1,5 Liter Methanol tropfen, wobei das Produkt in kristalliner Form ausfällt. Nach dem Abfiltrieren und Trocknen erhält man 27,8 g einer farblosen Verbindung der Formel

(11)

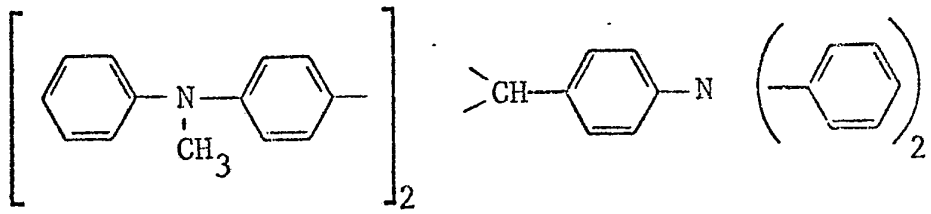


mit einem Schmelzpunkt von 82 bis 85 °C.

Auf Silton-Ton entwickelt dieser Farbbildner langsam eine intensive, lichtechte blaue Farbe von λmax. bei 605 nm.

B) 5,5 g Triphenylamin-4-aldehyd, 7,3 g N-Methyldiphenylamin und 0,7 g Harnstoff werden in 35 ml Sulfolan gelöst. Hierauf werden der Lösung 3,9 g 98%ige Schwefelsäure zugegeben, so dass die Temperatur nicht über 40 °C steigt. Die Reaktionslösung wird dann für 2½ Stunden bei 40 °C gerührt, anschliessend langsam in 350 ml Methanol eintropfen gelassen und mit 30%igem Ammoniak neutralisiert. Das Produkt fällt in kristalliner Form aus und wird abfiltriert, mit Wasser gewaschen und getrocknet.

Man erhält 9,7 g einer farblosen Verbindung der Formel

(12) 

mit einem Schmelzpunkt von 110 bis 112 °C.

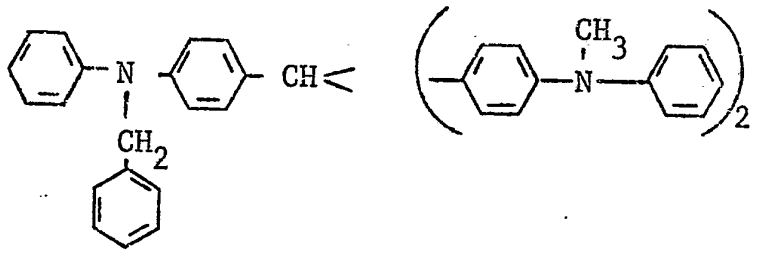
Auf Silton-Ton entwickelt dieser Farbbildner langsam eine intensive, lichtechte grünstichige blaue Farbe von λ max. bei 625 nm.

C) 5,8 g N-Benzyl-diphenylamin-4-aldehyd und 7,3 g N-Methyl-diphenylamin werden in 30 ml Äthylenchlorid gelöst. Hierauf lässt man unter Rühren und Stickstoff 6,1 g Phosphoroxychlorid zutropfen, so dass die Temperatur zwischen 15 °C und 20 °C bleibt.

Die Lösung wird während einer Stunde auf 65–70 °C erwärmt und 5 Stunden bei dieser Temperatur gehalten. Nach dem Abkühlen wird die Lösung auf 200 ml Wasser gegossen und mit 40%iger Natriumhydroxidlösung neutralisiert.

Die Äthylenchloridphase wird abgetrennt, mit 50 ml Aceton versetzt und in 500 ml Methanol eintropfen gelassen, wobei das Produkt ausfällt. Der weisse Niederschlag wird abfiltriert und bei 40–50 °C im Vakuum getrocknet.

Man erhält 7,8 g einer Verbindung der Formel

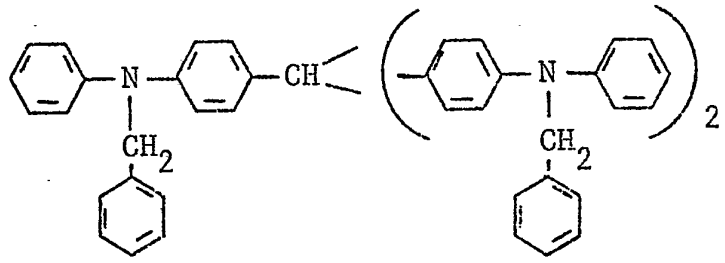
(13) 

mit einem Schmelzpunkt von 83–86 °C.

Auf Silton-Ton entwickelt dieser Farbbildner langsam eine intensive, blaue Farbe von λmax. bei 610 nm.

D) 5,8 g N-Benzyl-diphenylamin-4-aldehyd und 10,4 g N-Benzyl-diphenylamin werden in 35 ml Äthylenchlorid gelöst. Unter Stickstoff und Rühren lässt man 6,1 g Phosphoroxychlorid in die Lösung zutropfen, worauf das Gemisch, wie in Vorschrift C angegeben, zur Reaktion gebracht und das Reaktionsprodukt wie dort beschrieben, isoliert wird.

Man erhält 10,4 g einer farblosen Verbindung der Formel

(14) 

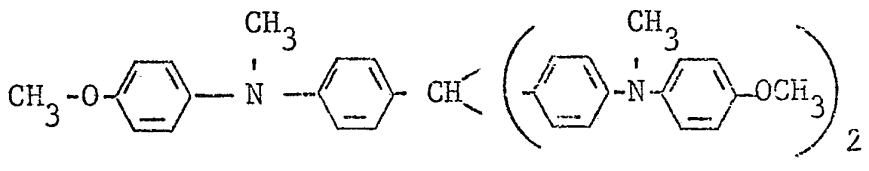
mit einem Schmelzpunkt von 86–89 °C.

Auf Silton-Ton entwickelt dieser Farbbildner langsam eine intensive, blaue Farbe von λ max. bei 615 nm.

E) 6,4 g 4-Methoxy-N-methyl-diphenyl-amin werden in 4,6 ml Dimethylformamid und 10 ml Äthylenchlorid gelöst. Unter Rühren mit Kühlung werden 6,9 g Phosphoroxychlorid in die Lösung zutropfen gelassen, so dass die Temperatur nicht über 20 °C steigt. Anschliessend wird das Reaktionsgemisch 4 Stunden bei Raumtemperatur nachgerührt. Hierauf gibt man 3,2 ml Wasser zu, wobei die Temperatur bis auf 50 °C steigt. Unter Einleitung von Stickstoff gibt man eine Lösung von 12,8 g 4-Methoxy-N-methyl-diphenylamin in 10 ml Äthylenchlorid zu und rührt das Gemisch während 15 Stunden bei 65 °C. Zur Vervollständigung der Kondensation lässt man 3 ml konzentrierte Salzsäure zutropfen und rührt das Reaktionsgemisch für weitere 3 Stunden.

Anschliessend wird das Gemisch auf 200 ml Wasser gegossen und mit 40%iger Natriumhydroxidlösung neutral gestellt, worauf die organische Phase abgetrennt und eingedampft wird.

Der Rückstand wird in 50 ml Aceton gelöst und die Lösung in 300 ml Methanol eintropfen gelassen. Das ausgefallene Produkt trennt man ab und löst es nochmals in 30 ml Aceton. Die Lösung lässt man erneut in 200 ml Methanol eintropfen. Nach dem Abfiltrieren und Trocknen des Niederschlags bei 40 °C im Vakuum erhält man 3,2 g einer kristallinen, farblosen Verbindung der Formel

(15) 

mit einem Schmelzpunkt von 64–65 °C.

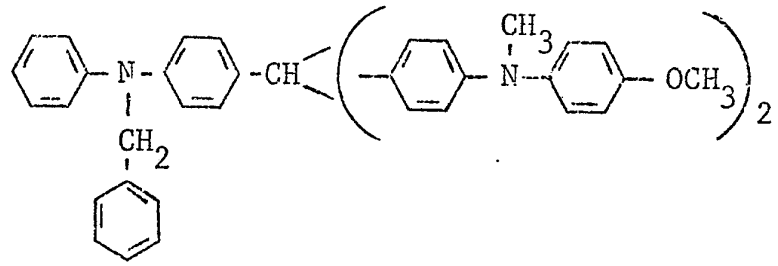
Auf Silton-Ton entwickelt dieser Farbbildner langsam eine intensive lichtechte blaue Farbe mit λ max. bei 612 nm.

F) 7,8 g N-Benzyl-diphenylamin werden in 4,6 ml Dimethylformamid und 15 ml Acetylenchlorid gelöst. Unter Kühlung mit Eiswasser werden 6,9 g Phosphoroxychlorid in die Lösung zutropfen gelassen, wobei die Temperatur von 20 °C nicht überstiegen werden darf.

Nach zweistündigem Rühren bei Raumtemperatur gibt man langsam 3,2 ml Wasser und 3 ml konzentrierte Salzsäure zu. Hierauf leitet man Stickstoff ein und gibt eine Lösung von 12,8 g 4-Methoxy-N-methyl-diphenylamin in 10 ml Äthylenchlorid zu.

Nach 8½ Stunden bei 65 °C ist die Kondensation beendet. Man arbeitet wie in Vorschrift E beschrieben auf und erhält 4,2 g einer farblosen kristallinen Verbindung der Formel

(16)



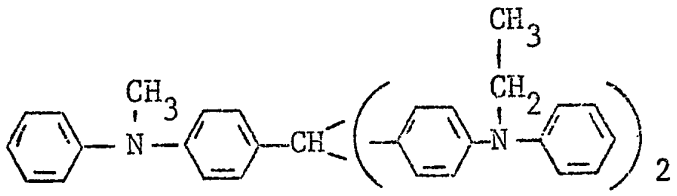
mit einem Schmelzpunkt von 70–72 °C.

Auf Silton-Ton entwickelt dieser Farbbildner langsam eine intensive, lichtechte blaue Farbe von λ max. bei 600 nm.

G) 5,8 g N-Methyl-diphenylamin-4-aldehyd und 8,2 g N-Äthyl-diphenylamin werden in 25 ml Äthylenchlorid gelöst. Unter Einleiten von Stickstoff und Rühren gibt man langsam 7,7 g Phorphoroxy-chlorid in die Lösung zu und erwärmt das Gemisch für 2 Stunden auf 60 °C.

Hierauf giesst man das Reaktionsprodukt in 200 ml Wasser, neutralisiert es mit 40%iger Natriumhydroxydlösung und trennt die organische Phase ab. Die Äthylenchlorid-Lösung wird mit 20 ml Aceton versetzt und in 300 ml Methanol eintropfen gelassen, wobei das Produkt in kristalliner Form ausfällt. Nach dem Abfiltrieren und Trocknen erhält man 7,0 g einer farblosen Verbindung der Formel

(17)



mit einem Schmelzpunkt von 74–76 °C.

Auf Silton-Ton entwickelt dieser Farbbildner langsam eine intensive, lichtechte blaue Farbe von λ max. bei 609 nm.

Beispiel 1

Herstellung eines druckempfindlichen Kopierpapiers

Eine Lösung von 3 g der Methanverbindung der Formel 11 in 97 g partiell hydriertem Terphenyl wird in einer Lösung von 12 g Schweinehautgelatine in 88 g Wasser von 50 °C emulgiert. Sodann wird eine Lösung von 12 g Gummiarabicum in 88 g Wasser von 50 °C zugegeben und hierauf 200 ml Wasser von 50 °C zugefügt. Die erhaltene Emulsion wird in 600 g Eiswasser eingegossen und gekühlt, wobei die Koazervation bewirkt wird. Mit der dabei erhaltenen Suspension der Mikrokapseln wird ein Blatt Papier beschichtet und getrocknet. Ein zweites Blatt Papier wird mit Silton-Ton beschichtet. Das erste Blatt und das mit Silton-Ton beschichtete Papier werden mit den Beschichtungen benachbart aufeinander gelegt.

Durch Schreiben mit der Hand oder mit der Schreibmaschine auf dem ersten Blatt wird Druck ausgeübt und es entwickelt sich langsam auf dem mit Ton beschichteten Blatt eine intensive blaue Kopie, die ausgezeichnet lichtecht ist. Auch eine intensive, lichtechte grünstichige blaue Kopie kann erhalten werden, wenn anstelle der Methanverbindung der Formel 11 die Farbbildner der Formeln 12 bis 17 eingesetzt werden.

Beispiel 2

Herstellung eines thermoreaktiven Papiers

6 g einer wässrigen Dispersion, die 1,57% der Methanverbindung der Formel 11 und 6,7% Polyvinylalkohol enthält, werden mit 134 g einer wässrigen Dispersion gemischt, die 14% 4,4-Isopropylidendiphenol, 8% Attapulgus-Ton und 6% Polyvinylalkohol enthält. Dieses Gemisch wird auf ein Papier aufgetragen und getrocknet. Durch Berührung des Papiers mit einem erhitzten Kugelschreiber wird eine stark blaugrüne Farbe erhalten, die eine ausgezeichnete Lichtechtheit hat.

Intensive und lichtechte blaue bzw. grüne Farben können auch bei Verwendung jedes der anderen Farbbildner der Formeln 12 bis 17 erhalten werden.