



(19)
Bundesrepublik Deutschland
Deutsches Patent- und Markenamt

(10) **DE 699 20 265 T2** 2005.12.22

(12)

Übersetzung der europäischen Patentschrift

(97) **EP 1 140 515 B1**

(21) Deutsches Aktenzeichen: **699 20 265.5**

(86) PCT-Aktenzeichen: **PCT/EP99/09473**

(96) Europäisches Aktenzeichen: **99 965 436.1**

(87) PCT-Veröffentlichungs-Nr.: **WO 00/35679**

(86) PCT-Anmeldetag: **03.12.1999**

(87) Veröffentlichungstag
der PCT-Anmeldung: **22.06.2000**

(97) Erstveröffentlichung durch das EPA: **10.10.2001**

(97) Veröffentlichungstag
der Patenterteilung beim EPA: **15.09.2004**

(47) Veröffentlichungstag im Patentblatt: **22.12.2005**

(51) Int Cl.⁷: **B41M 5/30**

**C07C 311/60, C07C 317/50, C07C 311/62,
C07C 311/51**

(30) Unionspriorität:

9827569 16.12.1998 GB

(73) Patentinhaber:

Ciba Speciality Chemicals Holding Inc., Basel, CH

(74) Vertreter:

**TER MEER STEINMEISTER & Partner GbR
Patentanwälte, 81679 München**

(84) Benannte Vertragsstaaten:

**AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT,
LI, LU, MC, NL, PT, SE**

(72) Erfinder:

**HENEGHAN, Michael, 79618
Rheinfelden-Adelhausen, DE; KIRK, Roy Alan,
Didsbury, Manchester M20 5NB, GB; TAYLOR,
James Philip, Macclesfield, Cheshire SK11 8JE,
GB; WHITWORTH, John, Audenshaw, Manchester
M34 5GG, GB; O'NEIL, Robert Montgomery,
Davyhulme, Manchester M41 5TE, GB;
HENSHALL, John Barry, Urmston, Manchester
M41 9HF, GB**

(54) Bezeichnung: **WÄRMEEMPFINDLICHES AUFZEICHNUNGSMATERIAL**

Anmerkung: Innerhalb von neun Monaten nach der Bekanntmachung des Hinweises auf die Erteilung des europäischen Patents kann jedermann beim Europäischen Patentamt gegen das erteilte europäische Patent Einspruch einlegen. Der Einspruch ist schriftlich einzureichen und zu begründen. Er gilt erst als eingelegt, wenn die Einspruchsgebühr entrichtet worden ist (Art. 99 (1) Europäisches Patentübereinkommen).

Die Übersetzung ist gemäß Artikel II § 3 Abs. 1 IntPatÜG 1991 vom Patentinhaber eingereicht worden. Sie wurde vom Deutschen Patent- und Markenamt inhaltlich nicht geprüft.

Beschreibung

[0001] Die vorliegenden Erfindung betrifft wärmeempfindliche Aufzeichnungsmaterialien. Insbesondere betrifft sie solche Aufzeichnungsmaterialien in der Form eines Trägersubstrats, beispielsweise eines Papierblatts, eines synthetischen Papierblatts oder einer Plastikharzfolie, beschichtet mit farbbildenden Systemen, umfassend eine farblose oder schwach gefärbte Elektronendonoverbindung (Farbgebungsverbindung) und einen organischen Elektronenakzeptor (Entwickler).

[0002] Die wärmeempfindliche Aufzeichnung wurde herkömmlich als ein System zum Aufnehmen/Aufzeichnen von übermittelter Information durch Wärmevermittlung unter Verwendung einer Farbreaktion zwischen einer farbgebenden Verbindung und einem Entwickler verwendet.

[0003] Die EP-A-0701905 beschreibt ein wärmeempfindliches Aufzeichnungsmaterial, umfassend mindestens eine farbgebende Verbindung und mindestens einen Entwickler, wobei der Entwickler die funktionelle Gruppe $-\text{SO}_2\text{NHC}(=\text{X})\text{NH}-$ umfasst, worin X für O oder S steht.

[0004] Die EP-A-0526072 beschreibt ein wärmeempfindliches Aufzeichnungsmaterial, umfassend mindestens eine farbgebende Verbindung und mindestens einen Entwickler, wobei der Entwickler unter anderem N-(p-Toluolsulfonyl)-N'-(pethoxycarbonylphenyl)harnstoff umfasst.

[0005] Die JP-A-08295081 beschreibt ein wärmeempfindliches Aufzeichnungsmaterial, umfassend mindestens eine farbgebende Verbindung und mindestens einen Entwickler, wobei der Entwickler die funktionelle Gruppe $-\text{SO}_2\text{NHC}(=\text{X})\text{NH}-$ umfasst, worin X für O oder S steht.

[0006] Die JP-A-10058836 beschreibt ein wärmeempfindliches Aufzeichnungsmaterial, umfassend mindestens eine farbgebende Verbindung und mindestens einen Entwickler, wobei der Entwickler die funktionelle Gruppe $-\text{SO}_2\text{NHC}(=\text{O})\text{NH}-$ umfasst.

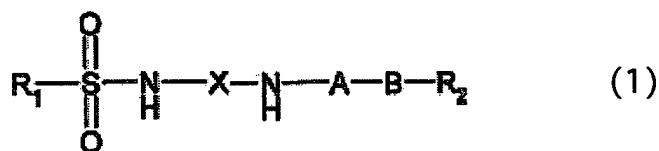
[0007] Die EP-A-0860738 beschreibt ein Verarbeitungsverfahren eines lichtempfindlichen fotografischen Silberhalogenid-Materials, umfassend unter anderem eine Verbindung H-42, welche eine Fluorgruppe und ein heterocyclisches System enthält.

[0008] Die Eigenschaften, welche in einem farbgebenden Material am meisten wünschenswert sind, zusätzlich zu der wirksamen Entwicklung der Farbe, sind die Temperaturanstiegsrate, die Hintergrundweiße und die Bildstabilität, insbesondere die Lichtbeständigkeit der entwickelten Farbe, die Wärme- und Feuchtigkeitsbeständigkeit der entwickelten Farbe, die Ölbeständigkeit der entwickelten Farbe, die Weißmacherfestigkeit der entwickelten Farbe und die Wasserbeständigkeit der entwickelten Farbe.

[0009] Es besteht ein Bedarf an der Verbesserung der oben genannten Eigenschaften und der Verbesserung der Archivierungsfähigkeiten solcher Aufzeichnungsmaterialien. Es ist ein Ziel der vorliegenden Erfindung, wärmeempfindliche Aufzeichnungsmaterialien mit verbesserten Eigenschaften vorzusehen, insbesondere eine Erhöhung in der Bildstabilität zu vermitteln, während die Hintergrundweiße des Papiers vor der Bildgebung und die Hintergrundweiße des unentwickelten Teils nach der Bildgebung verbessert wird.

[0010] Die vorliegende Erfindung betrifft ein wärmeempfindliches Aufzeichnungsmaterial, umfassend

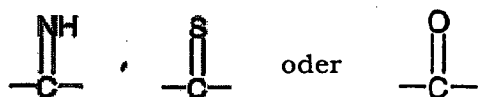
- a) mindestens eine farbgebende Verbindung und
- b) mindestens einen Entwickler der Formel



worin

R₁ Phenyl oder Naphthyl, welches unsubstituiert oder durch C₁-C₈-Alkyl, C₁-C₈-Alkoxy oder durch Halogen substituiert sein kann; oder C₁-C₂₀-Alkyl, welches unsubstituiert oder durch C₁-C₈-Alkoxy oder durch Halogen substituiert sein kann, darstellt,

X eine Gruppe der Formel



ist,

A unsubstituiertes oder substituiertes Phenylen, Naphthylen oder C₁-C₁₂-Alkylen ist oder eine unsubstituierte oder substituierte heterocyclische Gruppe darstellt,

B eine Linkergruppe der Formel -O-SO₂-, -SO₂-O-, -NH-SO₂-, -SO₂-NH-, -S-SO₂-, -O-CO-NH-, -NH-CO-, -NH-CO-O-, -S-CO-NH-, -S-CS-NH-, -CO-NH-SO₂-, -O-CO-NH-SO₂-, -NH=CH-, -CO-NH-CO-, -S-, -CO-, -O-, -SO₂-NH-CO-, -O-CO-O- und -O-PO-(OR₂)₂ darstellt und

R₂ Aryl, bevorzugt Phenyl oder Naphthyl, darstellt, welches unsubstituiert oder durch C₁-C₈-Alkyl, halogensubstituiertes C₁-C₈-Alkyl, C₁-C₈-alkoxysubstituiertes C₁-C₈-Alkyl, C₁-C₈-Alkoxy, halogensubstituiertes C₁-C₈-Alkoxy oder Halogen substituiert sein kann; oder Benzyl darstellt, welches durch C₁-C₈-Alkyl, halogensubstituiertes C₁-C₈-Alkyl, C₁-C₈-alkoxysubstituiertes C₁-C₈-Alkyl, C₁-C₈-Alkoxy, halogensubstituiertes C₁-C₈-Alkoxy oder Halogen substituiert sein kann; oder C₁-C₂₀-Alkyl darstellt, welches unsubstituiert oder durch C₁-C₈-Alkoxy, Halogen, Phenyl oder Naphthyl substituiert sein kann,

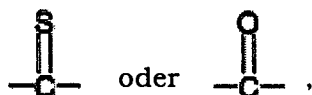
unter der Voraussetzung, dass R₂ unsubstituiertes oder substituiertes Phenyl, Naphthyl oder C₁-C₈-Alkyl darstellt, wenn B keine Linkergruppe der Formel -O-SO₂ ist, und dass R₂ nicht Alkyl ist, wenn B -O- darstellt, und unter der weiteren Voraussetzung, dass R₂ nicht C₁-C₂₀-Alkyl ist, wenn B -OSO₂- oder -SO₂O- bedeutet.

[0011] R₁ kann als Phenyl oder Naphthyl unsubstituiert oder durch beispielsweise C₁-C₈-Alkyl, C₁-C₈-Alkoxy oder Halogen substituiert sein. Bevorzugte Substituenten sind C₁-C₄-Alkyl, insbesondere Methyl oder Ethyl, C₁-C₄-Alkoxy, insbesondere Methoxy oder Ethoxy, oder Halogen, insbesondere Chlor. R₁ ist als Naphthyl bevorzugt unsubstituiert. R₁ ist als Phenyl bevorzugt substituiert, insbesondere durch einen der oben genannten Alkylsubstituenten.

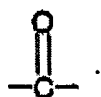
[0012] R₁ kann als C₁-C₂₀-Alkyl unsubstituiert oder durch beispielsweise C₁-C₈-Alkoxy oder Halogen substituiert sein. Bevorzugte Substituenten sind C₁-C₄-Alkoxy, insbesondere Methoxy oder Ethoxy, oder Halogen, insbesondere Chlor. R₁ ist als C₁-C₂₀-Alkyl bevorzugt unsubstituiert.

[0013] Bevorzugt ist R₁ Phenyl, welches unsubstituiert oder durch C₁-C₈-Alkyl, C₁-C₈-Alkoxy oder Halogen substituiert ist. Von größter Wichtigkeit sind die substituierten Phenylgruppen. Äußerst bevorzugt sind Phenylgruppen, welche durch C₁-C₄-Alkyl, bevorzugt durch Methyl, substituiert sind.

[0014] X ist bevorzugt eine Gruppe der Formel



insbesondere eine Gruppe der Formel



[0015] A kann als eine Phenylen- oder Naphthylengruppe unsubstituiert oder durch beispielsweise C₁-C₈-Alkyl, halogensubstituiertes C₁-C₈-Alkyl, C₁-C₈-alkoxysubstituiertes C₁-C₈-Alkyl, C₁-C₈-Alkoxy, halogensubstituiertes C₁-C₈-Alkoxy, C₁-C₈-Alkylsulfonyl, Halogen, Phenyl, Phenoxy oder Phenoxycarbonyl substituiert sein. Bevorzugte Alkyl- und Alkoxy-Substituenten sind jene, welche 1 bis 4 Kohlenstoffatome enthalten. Bevorzugte Substituenten sind C₁-C₈-Alkyl, halogensubstituiertes C₁-C₈-Alkyl, C₁-C₈-Alkylsulfonyl oder Halogen. A ist als eine Naphthylengruppe bevorzugt unsubstituiert.

[0016] A ist als eine heterocyclische Gruppe bevorzugt Pyrimidylen, welches unsubstituiert oder durch C₁-C₈-Alkyl, insbesondere durch C₁-C₄-Alkyl, substituiert ist.

[0017] A ist als eine C₁-C₁₂-Alkylengruppe bevorzugt C₁-C₈-Alkylen, insbesondere C₁-C₄-Alkylen.

[0018] Bevorzugte Gruppen A sind Phenylengruppen, welche unsubstituiert oder durch C₁-C₈-Alkyl, halogensubstituiertes C₁-C₈-Alkyl, C₁-C₈-alkoxysubstituiertes C₁-C₈-Alkyl, C₁-C₈-Alkoxy, halogensubstituiertes C₁-C₈-Alkoxy, C₁-C₈-Alkylsulfonyl, Halogen, Phenyl, Phenoxy oder Phenoxycarbonyl, insbesondere C₁-C₈-Al-

kyl, halogensubstituiertes C_1 - C_8 -Alkyl, C_1 - C_8 -Alkylsulfonyl oder Halogen substituiert sind.

[0019] Äußerst bevorzugte Gruppen A sind Phenylengruppen, welche unsubstituiert oder durch C_1 - C_4 -Alkyl oder Halogen substituiert sind, insbesondere unsubstituierte Phenylengruppen.

[0020] Bevorzugte Linkergruppen B sind jene der Formeln $-O-SO_2-$, $-SO_2-O-$, $-SO_2-NH-$, $-S-SO_2-$, $-O-$ und $-O-CO-NH-$, insbesondere Linkergruppen der Formeln $-O-SO_2-$, $-SO_2-O-$ und $-SO_2-NH-$. Äußerst bevorzugt sind die Linkergruppen B der Formel $-O-SO_2-$ und $-O-$.

[0021] R_2 ist als Aryl bevorzugt Phenyl oder Naphthyl, welches unsubstituiert oder durch beispielsweise C_1 - C_8 -Alkyl, halogensubstituiertes C_1 - C_8 -Alkyl, C_1 - C_8 -Alkoxy-substituiertes C_1 - C_8 -Alkyl, C_1 - C_8 -Alkoxy, halogen-substituiertes C_1 - C_8 -Alkoxy oder Halogen substituiert ist. Bevorzugte Alkyl- und Alkoxy-substituenten sind jene, welche 1 bis 4 Kohlenstoffatome enthalten. Bevorzugte Substituenten sind C_1 - C_4 -Alkyl und Halogen. R_2 ist als Naphthyl bevorzugt unsubstituiert.

[0022] R_2 kann als Benzyl durch die Substituenten, welche für R_2 als Phenyl oder Naphthyl angegeben sind, substituiert sein. Unsubstituiertes Benzyl ist bevorzugt.

[0023] R_2 ist als C_1 - C_{20} -Alkyl bevorzugt C_1 - C_8 -Alkyl, insbesondere C_1 - C_6 -Alkyl, und kann unsubstituiert oder beispielsweise durch C_1 - C_8 -Alkoxy, Halogen, Phenyl oder Naphthyl substituiert sein. Bevorzugt sind die unsubstituierten Alkylgruppen, insbesondere C_1 - C_4 -Alkyl.

[0024] Bevorzugte Gruppen R_2 sind C_1 - C_6 -Alkyl; halogensubstituiertes C_1 - C_6 -Alkyl; phenylsubstituiertes C_1 - C_6 -Alkyl; naphthylsubstituiertes C_1 - C_6 -Alkyl; Phenyl, welches unsubstituiert oder durch C_1 - C_8 -Alkyl, halogensubstituiertes C_1 - C_8 -Alkyl, C_1 - C_8 -alkoxy-substituiertes C_1 - C_8 -Alkyl, C_1 - C_8 -Alkoxy, halogensubstituiertes C_1 - C_8 -Alkoxy oder Halogen substituiert ist; Naphthyl und Benzyl, welches durch C_1 - C_4 -Alkyl oder Halogen substituiert ist.

[0025] Äußerst bevorzugte Gruppen R_2 sind C_1 - C_4 -Alkyl; halogensubstituiertes C_1 - C_4 -Alkyl; Phenyl, welches unsubstituiert oder durch C_1 - C_4 -Alkyl oder Halogen substituiert ist; Naphthyl und Benzyl, welches unsubstituiert oder durch C_1 - C_4 -Alkyl oder Halogen substituiert ist, insbesondere Phenyl, welches unsubstituiert oder durch C_1 - C_4 -Alkyl substituiert ist.

[0026] Bevorzugt sind Entwickler der Formel (1), worin R_1 Phenyl darstellt, welches durch C_1 - C_4 -Alkyl, bevorzugt durch Methyl, substituiert ist, X eine Gruppe der Formel



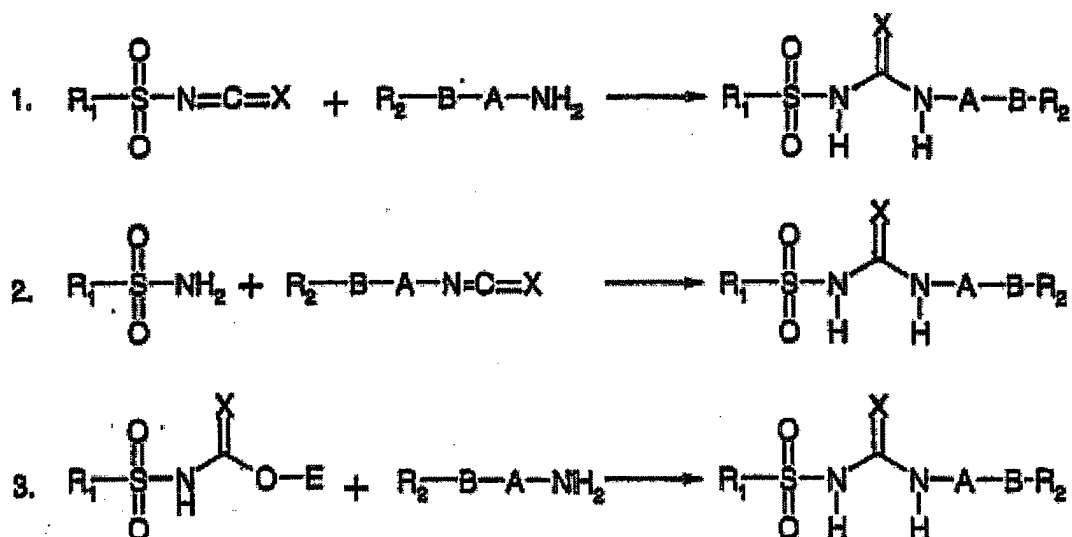
darstellt,

A Phenylen ist, welches unsubstituiert oder durch C_1 - C_4 -Alkyl oder Halogen substituiert ist, bevorzugt unsubstituiertes Phenylen, wie 1, 3-Phenylen,

B eine Linkergruppe der Formel $-O-SO_2-$ oder $-O-$ darstellt und

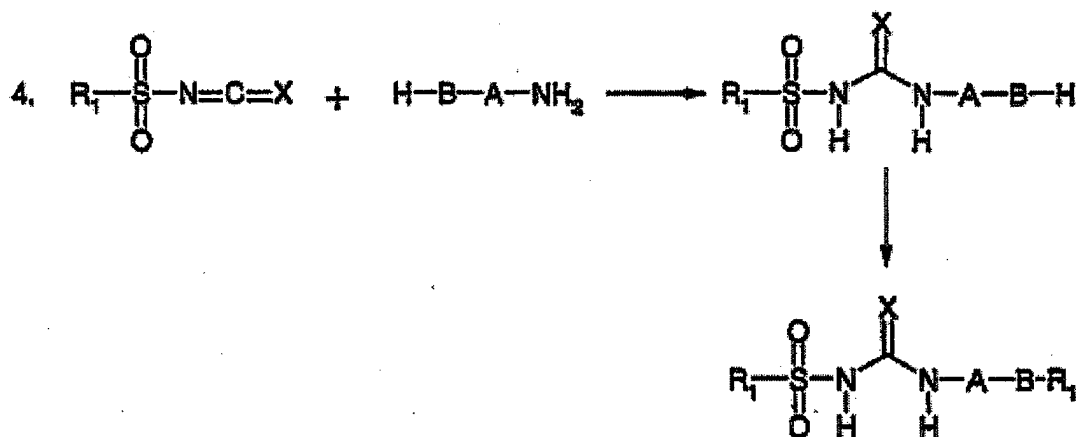
R_2 Phenyl, Naphthyl oder Benzyl ist, welches unsubstituiert oder durch C_1 - C_4 -Alkyl oder Halogen substituiert ist, insbesondere Phenyl, welches durch C_1 - C_4 -Alkyl substituiert ist.

[0027] Die Verbindungen der Formel (1) können hergestellt werden gemäß den Schemata 1–3, unten;



worin R_1 , R_2 , A, B und X wie oben definiert sind und E Alkyl oder Aryl darstellt.

[0028] Darüber hinaus können in dem Fall, in dem die Spezies $\text{H}_2\text{N}-\text{A}-\text{B}-\text{H}$ erhältlich ist, die Verbindungen der Formel (1) hergestellt werden gemäß dem Schema 4, unten;

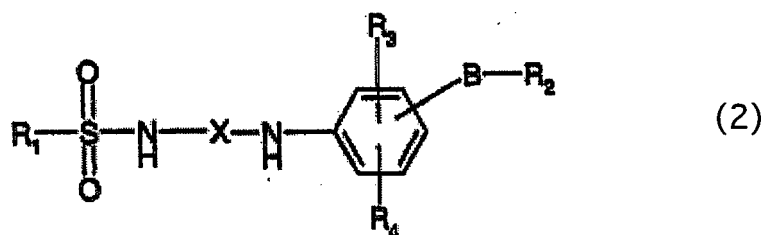


[0029] In dem Fall der Schemata 1, 2 und 4 wird das R_1 -Sulfonylisocyanat (oder R_1 -Sulfonamid) umgesetzt mit einem R_2 -Amin (oder R_2 -Isocyanat) in Anwesenheit oder Abwesenheit eines organischen Lösungsmittels. Bevorzugt in Anwesenheit eines (apolaren oder polaren) aprotischen Lösungsmittels, wie aromatischen Kohlenwasserstoffen, chlorierten aromatischen Kohlenwasserstoffen, aliphatischen oder alicyclischen Kohlenwasserstoffen, chlorierten Kohlenwasserstoffen, Dialkylacylamiden, aliphatischen Estern, aliphatischen Ketonen, alicyclischen Ketonen, aliphatischen Ethern, cyclischen Ethern, Alkylnitrilen sowie Mischungen davon. Am meisten bevorzugt sind Toluol, Xylol, Petroether, Cyclohexan, Dimethylformamid, Dimethylacetamid, Ethylacetat, Propylacetat, Butylacetat, Diethylether, Dibutylether, Tetrahydrofuran, Aceton, Butanon, Cyclohexanon, Nitromethan, Acetonitril, Propionitril, Nitromethan, Ethylenglykoldimethylether, Chloroform, Dichlormethan, Tetrachlorkohlenstoff, Chlorbenzol, Dichlorbenzol, Dioxan oder Mischungen davon. Polare protische Lösungsmittel, wie Alkohole, können ebenso verwendet werden. Die Reaktion wird bevorzugt bei 0–100°C, bevorzugt bei 0–40°C, innerhalb von bis zu 12 Stunden durchgeführt. Die Reaktion kann weiterhin durch tertiäre Amine, Carbonsäuren, Amide oder Harnstoffe katalysiert werden.

[0030] In dem Fall des Schemas 3 kann die Reaktion des Carbamats $\text{R}_1\text{SO}_2\text{NHCXOE}$ mit dem Amin R_2BANH_2 in einem Überschuss Amin, Wasser, organischem Lösungsmittel oder einer Mischung davon in Gegenwart oder Abwesenheit einer anorganischen oder organischen Base durchgeführt werden. Typische Lösungsmittel umfassen jene, welche vorstehend diskutiert wurden. Verwendete Basen umfassen Alkalimetallcarbonate (K_2CO_3 , Na_2CO_3), Alkalimetallhydroxide (NaOH , KOH), Alkalimetallalkoxide (Natriummethoxid), Pyridin, tertiäre Amine, wie Triethylamin, Diisopropylethylamin.

[0031] Viele Synthesen für Sulfonylharnstoffe sind bekannt und hierin durch Bezugnahme eingeschlossen (J. Med. Chem., 1990, (33), 9, 2393, Chem. Rev., 1952 (50), 1, Chem. Rev., 1965, (65), 365).

[0032] Zusätzlich betrifft die vorliegende Erfindung neue Verbindungen der Formel



worin

R_1 Phenyl oder Naphthyl darstellt, welches unsubstituiert oder durch C_1 - C_8 -Alkyl, C_1 - C_8 -Alkoxy oder Halogen substituiert sein kann; oder

C_1 - C_{20} -Alkyl bedeutet, welches unsubstituiert oder durch C_1 - C_8 -Alkoxy oder Halogen substituiert sein kann;

R_3 und R_4 unabhängig voneinander Wasserstoff, C_1 - C_8 -Alkyl, halogensubstituiertes C_1 - C_8 -Alkyl, C_1 - C_8 -alkoxy-substituiertes C_1 - C_8 -Alkyl, C_1 - C_8 -Alkoxy, halogensubstituiertes C_1 - C_8 -Alkoxy, C_1 - C_8 -Alkylsulfonyl, Halogen, Phenyl, Phenoxy oder Phenoxy-carbonyl darstellen,

X eine Gruppe der Formel



ist,

B eine Linkergruppe der Formel $-O-SO_2-$, SO_2-O- , $-SO_2-NH-$ oder $-CO-NH-SO_2-$ darstellt und

R_2 Phenyl oder Naphthyl ist, welches unsubstituiert oder durch C_1 - C_8 -Alkyl, halogensubstituiertes C_1 - C_8 -Alkyl, C_1 - C_8 -alkoxysubstituiertes C_1 - C_8 -Alkyl, C_1 - C_8 -Alkoxy, halogensubstituiertes C_1 - C_8 -Alkoxy oder Halogen substituiert sein kann;

oder

C_1 - C_{20} -Alkyl darstellt, welches unsubstituiert oder durch C_1 - C_8 -Alkoxy, Halogen, Phenyl oder Naphthyl substituiert sein kann,

unter der Voraussetzung, dass R_2 unsubstituiertes oder substituiertes Phenyl, Naphthyl oder C_1 - C_8 -Alkyl darstellt, wenn B nicht eine Linkergruppe der Formel $-O-SO_2-$ ist, und unter der weiteren Voraussetzung, dass R_2 nicht C_1 - C_{20} -Alkyl darstellt, wenn B $-OSO_2-$ oder $-SO_2O-$ bedeutet.

[0033] Für R_1 , R_2 , X und B gelten die oben gemachten Angaben.

[0034] Bevorzugt sind R_3 und R_4 Wasserstoff, C_1 - C_8 -Alkyl, halogensubstituiertes C_1 - C_8 -Alkyl, C_1 - C_8 -Alkylsulfonyl oder Halogen. Bevorzugte Alkyl- und Alkoxygruppen R_3 und R_4 enthalten 1 bis 4 Kohlenstoffatome. Äußerst bevorzugte Gruppen R_3 und R_4 sind Wasserstoff, C_1 - C_4 -Alkyl oder Halogen, insbesondere Wasserstoff.

[0035] Von Bedeutung sind Verbindungen der Formel (2), worin

R_1 Phenyl ist, welches durch C_1 - C_4 -Alkyl, bevorzugt durch Methyl, substituiert ist,

X eine Gruppe der Formel



ist,

R_3 und R_4 unabhängig voneinander Wasserstoff, C_1 - C_4 -Alkyl oder Halogen, bevorzugt Wasserstoff, darstellen, B eine Linkergruppe der Formel $-O-SO_2-$ darstellt, und

R_2 Phenyl ist, welches unsubstituiert oder durch C_1 - C_4 -Alkyl substituiert ist, insbesondere Phenyl, welches durch C_1 - C_4 -Alkyl substituiert ist.

[0036] Die Verbindungen der Formel (2) können wie oben für die Verbindungen der Formel (1) angegeben hergestellt werden.

[0037] Die farbgebenden Verbindungen sind beispielsweise Triphenylmethane, Lactone, Benzoxazine, Spiropyrane oder bevorzugt Fluorane.

[0038] Bevorzugte Farbbildner umfassen, allerdings ohne darauf begrenzt zu sein: 3-Diethylamino-6-methyl-

fluoran, 3-Dimethylamino-6-methyl-7-anilinofluoran, 3-Diethylamino-6-methyl-7-anilinofluoran, 3-Diethylamino-6-methyl-7-(2,4-dimethylanilino)fluoran, 3-Diethylamino-6-methyl-7-chlorfluoran, 3-Diethylamino-6-methyl-7-(3-trifluormethylanilino)fluoran, 3-Diethylamino-6-methyl-7-(2-chloranilino)fluoran, 3-Diethylamino-6-methyl-7-(4-chloranilino)fluoran, 3-Diethylamino-6-methyl-7-(2-fluoranilino)fluoran, 3-Diethylamino-6-methyl-7-(4-n-octylanilino)fluoran, 3-Diethylamino-7-(4-n-octylanilino)fluoran, 3-Diethylamino-7-(n-octylamino)fluoran, 3-Diethylamino-7-(dibenzylamino)fluoran, 3-Diethylamino-6-methyl-7-(dibenzylamino)fluoran, 3-Diethylamino-6-chlor-7-methylfluoran, 3-Diethylamino-7-tert.-butylfluoran, 3-Diethylamino-7-carboxyethylfluoran, 3-Diethylamino-6-chlor-7-anilinofluoran, 3-Diethylamino-6-methyl-7-(3-methylanilino)fluoran, 3-Diethylamino-6-methyl-7-(4-methylanilino)fluoran, 3-Diethylamino-6-ethoxyethyl-7-anilinofluoran, 3-Diethylamino-7-methylfluoran, 3-Diethylamino-7-chlorfluoran, 3-Diethylamino-7-(3-trifluormethylanilino)fluoran, 3-Diethylamino-7-(2-chloranilino)fluoran, 3-Diethylamino-7-(2-fluoranilino)fluoran, 3-Diethylamino-benzo[a]fluoran, 3-Diethylamino-benzo[c]fluoran, 3-Dibutylamino-7-dibenzylaminofluoran, 3-Dibutylamino-7-anilinofluoran, 3-Diethylamino-7-anilinofluoran, 3-Dibutylamino-6-methylfluoran, 3-Dibutylamino-6-methyl-7-anilinofluoran, 3-Dibutylamino-6-methyl-7-(2,4-dimethylanilino)fluoran, 3-Dibutylamino-6-methyl-7-(2-chloranilino)fluoran, 3-Dibutylamino-6-methyl-7-(4-chloranilino)fluoran, 3-Dibutylamino-6-methyl-7-(2-fluoranilino)fluoran, 3-Dibutylamino-6-methyl-7-(3-trifluormethylanilino)fluoran, 3-Dibutylamino-6-ethoxyethyl-7-anilinofluoran, 3-Dibutylamino-6-chloranilinofluoran, 3-Dibutylamino-6-methyl-7-(4-methylanilino)fluoran, 3-Dibutylamino-7-(2-chloranilino)fluoran, 3-Dibutylamino-7-(2-fluoranilino)fluoran, 3-Dibutylamino-7-(N-methyl-N-formylamino)fluoran, 3-Dipentylamino-6-methyl-7-anilinofluoran, 3-Dipentylamino-6-methyl-7-(4,2-chloranilino)fluoran, 3-Dipentylamino-7-(3-trifluormethylanilino)fluoran, 3-Dipentylamino-6-chlor-7-anilinofluoran, 3-Dipentylamino-7-(4-chloranilino)fluoran, 3-Pyrrolidino-6-methyl-7-anilinofluoran, 3-Piperidino-6-methyl-7-anilinofluoran, 3-(N-Methyl-N-propylamino)-6-methyl-7-anilinofluoran, 3-(N-Methyl-N-cyclohexylamino)-6-methyl-7-anilinofluoran, 3-(N-Ethyl-N-cyclohexylamino)-6-methyl-7-anilinofluoran, 3-(N-Ethyl-p-toluidino)-6-methyl-7-anilinofluoran, 3-(N-Ethyl-N-isoamylamino)-6-methyl-7-anilinofluoran, 3-(N-Ethyl-N-isoamylamino)-6-chlor-7-anilinofluoran, 3-(N-Ethyl-N-tetrahydrofurfurylamino)-6-methyl-7-anilinofluoran, 3-(N-Ethyl-N-isobutylamino)-6-methyl-7-anilinofluoran, 3-(N-Butyl-N-isoamylamino)-6-methyl-7-anilinofluoran, 3-(N-Isopropyl-N-3-pentylamino)-6-methyl-7-anilinofluoran, 3-(N-Ethyl-N-ethoxypropylamino)-6-methyl-7-anilinofluoran, 3-Cyclohexylamino-6-chlorfluoran, 2-Methyl-6-p-(p-dimethylaminophenyl)aminoanilinofluoran, 2-Methoxy-6-(p-dimethylaminophenyl)aminoanilinofluoran, 2-Chlor-3-methyl-6-p-(p-phenylaminophenyl)aminoanilinofluoran, 2-Diethylamino-6-p-(p-dimethylaminophenyl)aminoanilinofluoran, 2-Phenyl-6-methyl-6-p-(p-phenylaminophenyl)aminoanilinofluoran, 2-Benzyl-6-p-(p-phenylaminophenyl)aminoanilinofluoran, 3-Methyl-6-p-(p-dimethylaminophenyl)aminoanilinofluoran, 3-Diethylamino-6-p-(p-diethylaminophenyl)aminoanilinofluoran, 3-Diethylamino-6-p-(p-dibutylaminophenyl)aminoanilinofluoran, 2,4-Dimethyl-6-[(4-dimethylamino)-anilino]fluoran, 3-[(4-Dimethylaminophenyl)-amino]-5,7-dimethylfluoran, 3,6,6'-Tris(dimethylamino)spiro[fluoren-9,3'-phthalid], 3,6,6'-Tris(diethylamino)spiro[fluoren-9,3'-phthalid], 3,3-Bis(p-dimethylaminophenyl)-6-dimethylaminophthalid, 3,3-Bis(p-dimethylaminophenyl)phthalid, 3,3-Bis-[2-(p-dimethylaminophenyl)-2-(p-methoxyphenyl)ethenyl]-4,5,6,7-tetrabromphthalid, 3,3-Bis-[2-(p-dimethylaminophenyl)-2-(p-methoxyphenyl)ethenyl]-4,5,6,7-tetrachlorphthalid, 3,3-Bis[1,1-bis(4-pyrrolidinophenyl)ethylen-2-yl]-4,5,6,7-tetrabromphthalid, 3,3-Bis-[1-(4-methoxyphenyl)-1-(4-pyridinophenyl)ethylen-2-yl]-4,5,6,7-tetrachlorphthalid, 3-(4-Diethylamino-2-ethoxyphenyl)-3-(1-ethyl-2-methylindol-3-yl)-4-azaphthalid, 3-(4-Diethylamino-2-ethoxyphenyl)-3-(1-octyl-2-methylindol-3-yl)-4-azaphthalid, 3-(4-Cyclohexylethylamino-2-methoxyphenyl)-3-(1-ethyl-2-methylindol-3-yl)-4-azaphthalid, 3,3-Bis(1-ethyl-2-methylindol-3-yl)phthalid, 3,3-Bis(1-octyl-2-methylindol-3-yl)phthalid, eine Mischung von 2-Phenyl-4-(4-diethylaminophenyl)-4-(4-methoxyphenyl)-6-methyl-7-dimethylamino-3,1-benzoxazin und 2-Phenyl-4-(4-diethylaminophenyl)-4-(4-methoxyphenyl)-8-methyl-7-dimethylamino-3,1-benzoxazin, 4,4'-[1-(Methylethyliden)-bis(4,1-phenylenoxy-4,2-chinazolindyl)]bis[N,N-diethylbenzola-min], Bis(N-methyldiphenylamin)-4-yl-(N-butylcarbazol)-3-yl-methan und Mischungen davon.

[0039] Alle oben genannten farbbildenden Verbindungen können allein oder als eine Mischung mit anderen farbbegebenden Verbindungen verwendet werden; oder sie können ebenso zusammen mit weiteren Schwarzfärbungsverbindungen verwendet werden.

[0040] Besonders bevorzugt sind 3-Diethylamino-6-methyl-7-anilinofluoran, 3-Diethylamino-6-methyl-7-(3-methylanilino)fluoran, 3-Diethylamino-6-methyl-7-(2,4-dimethylanilino)fluoran, 3-Dibutylamino-6-methyl-7-anilinofluoran, 3-Dipentylamino-6-methyl-7-anilinofluoran, 3-(N-Methyl-N-propylamino)-6-methyl-7-anilinofluoran, 3-(N-Methyl-N-cyclohexylamino)-6-methyl-7-anilinofluoran, 3-(N-Ethyl-N-isoamylamino)-6-methyl-7-anilinofluoran, 3-Diethylamino-6-chlor-7-anilinofluoran, 3-Dibutylamino-7-(2-chloranilino)fluoran, 3-N-Ethyl-p-toluidino-6-methyl-7-anilinofluoran, 3-(N-Ethyl-N-tetrahydrofurfurylamino)-6-methyl-7-anilinofluoran, 3-(N-Ethyl-N-isobutylamino)-6-methyl-7-anilinofluoran, 3-N-Ethyl-N-ethoxypropylamino-6-methyl-7-anilinofluoran, 2,4-Dimethyl-6-[(4-dimethylamino)anilino]fluoran, 3-(4-Diethylamino-2-ethoxyphenyl)-3-(1-octyl-2-methylindol-3-yl)-4-azaphthalid, 3,3-Bis(p-dimethylaminophenyl)-6-dimethylaminophthalid und Mischun-

gen davon.

[0041] Es ist ebenso möglich, feste Lösungen, umfassend mindestens zwei farbgebende Verbindungen, zu verwenden.

[0042] Eine Monophasen- (oder Einzelphasen- oder Gast-Wirt-)-Feststofflösung weist ein Kristallgitter auf, welches mit dem Kristallgitter einer seiner Komponenten identisch ist. Eine Komponente ist als "Gast" in dem Kristallgitter der anderen Komponente, welche als "Wirt" dient, eingebettet. Das Röntgenbeugungsmuster solch einer Monophasen-Feststofflösung ist im wesentlichen identisch zu dem einer der Komponenten, welche als "Wirt" bezeichnet wird. Innerhalb bestimmter Grenzen liefern unterschiedliche Verhältnisse der Komponenten annähernd identische Ergebnisse.

[0043] In der Literatur sind die Definitionen für Feststofflösungen und Mischkristallen von verschiedenen Autoren, wie g.H. Van't Hoff, A.I. Kitaigorodsky und A. Whitacker, oftmals gegensätzlich (siehe z. B. "Analytical Chemistry of Synthetic Dyes", Kapitel 10/Seite 269, Herausgeber K. Venkataraman, J. Wiley, New York, 1977).

[0044] Der Begriff "Monophasen-Feststofflösung" oder "Multiphasen-Feststofflösung" oder "Mischkristall", wie er hierin definiert ist, sollte daher den folgenden Definitionen entnommen werden, welche an den momentanen verbesserten Wissensstand solcher Systeme angepasst worden sind:

Eine Monophasen- (oder Einzelphasen- oder Wirt-Gast-)-Feststofflösung weist ein Kristallgitter auf, welches mit dem Kristallgitter einer seiner Komponenten identisch ist. Eine Komponente ist als "Gast" in dem Kristallgitter der anderen Komponente, welche als "Wirt" dient, eingebettet. Das Röntgenbeugungsmuster einer solchen Monophasen-Feststofflösung ist im wesentlichen zu dem einer der Komponenten identisch, welche als "Wirt" bezeichnet wird. Innerhalb bestimmter Grenzen liefern unterschiedliche Verhältnisse der Komponenten annähernd identische Ergebnisse.

[0045] Eine Multiphasen-Feststofflösung zeigt keine präzisen einheitlichen Kristallgitter. Sie unterscheidet sich von einer physikalischen Mischung ihrer Komponenten darin, dass das Kristallgitter mindestens einer ihrer Komponenten teilweise oder vollständig verändert ist. Im Vergleich zu einer physikalischen Mischung der Komponenten, welche ein Röntgenbeugungsdiagramm liefert, welches als Summe der für die einzelnen Komponenten betrachteten Diagramme anzusehen ist. Die Signale des Röntgenbeugungsdiagramms einer Multiphasen-Feststofflösung sind aufgeweitet, verschoben oder in ihrer Intensität verändert. Im allgemeinen liefern unterschiedliche Verhältnisse der Komponenten verschiedene Ergebnisse.

[0046] Eine Mischkristall-Feststofflösung (oder vom Feststoff-Verbindungstyp) zeigt eine präzise Zusammensetzung und ein einheitliches Kristallgitter, welches sich von den Kristallgittern all ihrer Komponenten unterscheidet. Wenn unterschiedliche Verhältnisse der Komponenten innerhalb bestimmter Grenzen zu dem selben Ergebnis führen, liegt eine Feststofflösung vor, worin der Mischkristall als Wirt dient.

[0047] Zur Ausräumung jeglichen Zweifels sollte noch darauf hingewiesen werden, dass unter anderem ebenso amorphe Strukturen und Mischaggregate, welche aus unterschiedlichen Teilchen verschiedenen physikalischen Typs, wie beispielsweise ein Aggregat unterschiedlicher Komponenten, welche jeweils in reiner Kristallform vorliegen, vorliegen können. Solche amorphen Strukturen und Mischaggregate können nicht mit entweder Feststofflösungen oder Mischkristallen gleichgesetzt werden und zeigen unterschiedliche fundamentale Eigenschaften.

[0048] Wie vorstehend detailliert angegeben wurde, umfassen die Monophasen-Feststofflösungen eine Vielzahl von Farbstoffverbindungen. Geeignete farbgebende Materialien, welche in die Feststofflösungen eingeschlossen sein können, sind jene, welche oben angegeben wurden.

[0049] Von besonderem Interesse sind die folgenden Monophasen-Feststofflösungen:

3-Dibutylamino-6-methyl-7-anilinofluoran und 3-Dibutylamino-7-dibenzylaminofluoran;
 3-Dibutylamino-6-methyl-7-anilinofluoran und 3-Dibutylamino-7-anilinofluoran;
 3-Dibutylamino-6-methyl-7-anilinofluoran und 3-Diethylamino-7-anilinofluoran;
 3-Diethylamino-6-methyl-7-anilinofluoran und 3-Diethylamino-7-anilinofluoran;
 3-dibutylamino-6-methyl-7-anilinofluoran und 3-Diethylamino-6-methyl-7-anilinofluoran;
 3-Dibutylamino-6-methyl-7-anilinofluoran und 3-N-Isoamyl-N-ethylamino-6-methyl-7-anilinofluoran;
 3-Dibutylamino-6-methyl-7-anilinofluoran und 3-N-2-Pentyl-N-ethylamino-6-methyl-7-anilinofluoran;
 3-Dibutylamino-6-methyl-7-anilinofluoran und 3-N-Isopropyl-N-ethylamino-6-methyl-7-anilinofluoran;
 3-Dibutylamino-6-methyl-7-anilinofluoran und 3-N-Cyclohexylmethyl-N-ethylamino-6-methyl-7-anilinofluoran;

3-Dibutylamino-6-methyl-7-anilino-fluoran und 3-Dipropylamino-6-methyl-7-anilino-fluoran;
 3-Dibutylamino-6-methyl-7-anilino-fluoran und 3-N-2-Butyl-N-ethylamino-6-methyl-7-anilino-fluoran;
 3-dibutylamino-6-methyl-7-anilino-fluoran und 3-N-Cyclohexyl-N-methylamino-6-methyl-7-anilino-fluoran;
 3-Dibutylamino-6-methyl-7-anilino-fluoran und 3-Diethylamino-6-methyl-7-(3-methylanilino)fluoran;
 3-Dibutylamino-6-methyl-7-anilino-fluoran und 3-Diethylamino-6-methyl-7-(2,4-dimethylanilino)fluoran;
 3-Dibutylamino-6-methyl-7-anilino-fluoran und 3-Dipentylamino-6-methyl-7-anilino-fluoran;
 3-Dibutylamino-6-methyl-7-anilino-fluoran und 3-(N-Methyl-N-propylamino)-6-methyl-7-anilino-fluoran;
 3-Dibutylamino-6-methyl-7-anilino-fluoran und 3-Diethylamino-6-chlor-7-anilino-fluoran;
 3-dibutylamino-6-methyl-7-anilino-fluoran und 3-Dibutylamino-7-(2-chloranilino)fluoran;
 3-Dibutylamino-6-methyl-7-anilino-fluoran und 3-N-Ethyl-p-toluidino-6-methyl-7-anilino-fluoran;
 3-Dibutylamino-6-methyl-7-anilino-fluoran und 3-(N-Ethyl-N-tetrahydrofurfurylamino)-6-methyl-7-anilino-fluoran;
 3-Dibutylamino-6-methyl-7-anilino-fluoran und 3-(N-Ethyl-N-ibutylamino)-6-methyl-7-anilino-fluoran;
 3-Dibutylamino-6-methyl-7-anilino-fluoran und 3-N-Ethyl-N-ethoxypropylamino-6-methyl-7-anilino-fluoran;
 3-Dibutylamino-6-methyl-7-anilino-fluoran und 2,4-Dimethyl-6-[(4-dimethylamino)anilino]fluoran;
 3-N-Isoamyl-N-ethylamino-6-methyl-7-anilino-fluoran und 3-Diethylamino-6-methyl-7-anilino-fluoran;
 3-Diethylamino-6-methyl-7-anilino-fluoran und 3-N-Propyl-N-methylamino-6-methyl-7-anilino-fluoran;
 3-Diethylamino-6-methyl-7-(3-tolyl)aminofluoran und 3-Diethylamino-6-methyl-7-anilino-fluoran;
 3-Dibutylamino-6-methyl-7-anilino-fluoran und 3,3-Bis(1-octyl-2-methylindol-3-yl)phthalid;
 3-Dibutylamino-6-methyl-7-anilino-fluoran und eine Mischung aus 2-Phenyl-4-(4-diethylaminophenyl)-4-(4-methoxyphenyl)-6-methyl-7-dimethylamino-3,1-benzoxazin und 2-Phenyl-4-(4-diethylaminophenyl)-4-(4-methoxyphenyl)-8-methyl-7-dimethylamino-3,1-benzoxazin;
 3-Dibutylamino-6-methyl-7-anilino-fluoran und 4,4'-[1-Methylethyliden]bis(4,1-phenylenoxy-4,2-chinazolidinyl)]bis[N,N-diethylbenzolamin].

[0050] In den oben angegebenen Monophasen-Feststofflösungen liegt die erste Verbindung in einem Molverhältnis von 75 bis 99,9 Mol-% und die zweite Verbindung in einem Verhältnis von 25 bis 0,1 Mol-% vor.

[0051] Beispiele für Monophasen-Feststofflösungen, welche zwei Komponenten A und B in den angegebenen Verhältnissen umfassen, sind: 3-Dibutylamino-6-methyl-7-anilino-fluoran (99,9%), 3-Diethylamino-6-methyl-7-anilino-fluoran (0,1%);

3-Dibutylamino-6-methyl-7-anilino-fluoran (99%), 3-Diethylamino-6-methyl-7-anilino-fluoran (1%);
 3-Dibutylamino-6-methyl-7-anilino-fluoran (95%), 3-Diethylamino-6-methyl-7-anilino-fluoran (5%);
 3-Dibutylamino-6-methyl-7-anilino-fluoran (90%) und 3-N-2-Pentyl-N-ethylamino-6-methyl-7-anilino-fluoran (10%);
 3-Dibutylamino-6-methyl-7-anilino-fluoran (95%) und 3-N-2-Pentyl-N-ethylamino-6-methyl-anilino-fluoran (5%);
 3-dibutylamino-6-methyl-7-anilino-fluoran (90%) und 3-N-Isopropyl-N-ethylamino-6-methyl-7-anilino-fluoran (10%);
 3-Dibutylamino-6-methyl-7-anilino-fluoran (95%) und 3-N-Isopropyl-N-ethylamino-6-methyl-7-anilino-fluoran (5%);
 3-Dibutylamino-6-methyl-7-anilino-fluoran (90%) und 3-N-Cyclohexylmethyl-N-ethylamino-6-methyl-7-anilino-fluoran (10%);
 3-Dibutylamino-6-methyl-7-anilino-fluoran (95%) und 3-N-Cyclohexylmethyl-N-ethylamino-6-methyl-7-anilino-fluoran (5%);
 3-Dibutylamino-6-methyl-7-anilino-fluoran (90%) und 3-Dipropylamino-6-methyl-7-anilino-fluoran (10%);
 3-Dibutylamino-6-methyl-7-anilino-fluoran (95%) und 3-Dipropylamino-6-methyl-7-anilino-fluoran (5%);
 3-Dibutylamino-6-methyl-7-anilino-fluoran (90%) und 3-N-2-Butyl-N-ethylamino-6-methyl-7-anilino-fluoran (10%);
 3-Dibutylamino-6-methyl-7-anilino-fluoran (95%) und 3-N-2-Butyl-N-ethylamino-6-methyl-7-anilino-fluoran (5%);
 3-Dibutylamino-6-methyl-7-anilino-fluoran (90%), 3-Diethylamino-6-methyl-7-anilino-fluoran (10%);
 3-Dibutylamino-6-methyl-7-anilino-fluoran (85%), 3-Diethylamino-6-methyl-7-anilino-fluoran (15%);
 3-Dibutylamino-6-methyl-7-anilino-fluoran (80%), 3-Diethylamino-6-methyl-7-anilino-fluoran (20%);
 3-Dibutyl-6-methyl-7-anilino-fluoran (95%), 3-N-Isoamyl-N-ethylamino-6-methyl-7-anilino-fluoran (5%);
 3-Dibutylamino-6-methyl-7-anilino-fluoran (90%), 3-N-Isoamyl-N-ethylamino-6-methyl-7-anilino-fluoran (10%);
 3-Dibutylamino-6-methyl-7-anilino-fluoran (80%), 3-N-Isoamyl-N-ethylamino-6-methyl-7-anilino-fluoran (20%);
 3-Dibutylamino-6-methyl-7-anilino-fluoran (90%), 3-N-Cyclohexyl-N-methylamino-6-methyl-7-anilino-fluoran (10%);
 3-Diethylamino-6-methyl-7-anilino-fluoran (90%), 3-N-Isoamyl-N-ethylamino-6-methyl-7-anilino-fluoran (10%);
 3-Diethylamino-6-methyl-7-anilino-fluoran (80%), 3-N-Isoamyl-N-ethylamino-6-methyl-7-anilino-fluoran (20%);
 3-Diethylamino-6-methyl-7-anilino-fluoran (20%), 3-N-Isoamyl-N-ethylamino-6-methyl-7-anilino-fluoran (80%);
 3-Diethylamino-6-methyl-7-anilino-fluoran (10%), 3-N-Isoamyl-N-ethylamino-6-methyl-7-anilino-fluoran (90%);

3-Diethylamino-6-methyl-7-anilino-fluoran (90%), 3-N-Propyl-N-methylamino-6-methyl-7-anilino-fluoran (10%);
 3-Diethylamino-6-methyl-7-anilino-fluoran (80%), 3-N-Propyl-N-methylamino-6-methyl-7-anilino-fluoran (20%);
 3-Diethylamino-6-methyl-7-anilino-fluoran (20%), 3-N-Propyl-N-methylamino-6-methyl-7-anilino-fluoran (80%);
 3-Diethylamino-6-methyl-7-anilino-fluoran (10%), 3-N-Propyl-N-methylamino-6-methyl-7-anilino-fluoran (90%);
 3-Diethylamino-6-methyl-7-anilino-fluoran (10%), 3-Diethylamino-6-methyl-7-(3-tolyl)amino-fluoran (90%);
 3-Diethylamino-6-methyl-7-anilino-fluoran (20%), 3-Diethylamino-6-methyl-7-(3-tolyl)amino-fluoran (80%);
 3-Dibutylamino-6-methyl-7-anilino-fluoran (90%), 3,3-Bis(1-octyl-2-methylindol-3-yl)-phthalid (10%);
 3-Dibutylamino-6-methyl-7-anilino-fluoran (80%), 3,3-Bis(1-octyl-2-methylindol-3-yl)phthalid (20%);
 3-Dibutylamino-6-methyl-7-anilino-fluoran (90%), Mischung aus 2-Phenyl-4-(4-diethylaminophenyl)-4-(4-methoxyphenyl)-6-methyl-7-dimethylamino-3,l-benzoxazin und 2-Phenyl-4-(4-diethylaminophenyl)-4-(4-methoxyphenyl)-8-methyl-7-dimethylamino-3,l-benzoxazin (10%);
 3-Dibutylamino-6-methyl-7-anilino-fluoran (80%), Mischung aus 2-Phenyl-4-(4-diethylaminophenyl)-4-(4-methoxyphenyl)-6-methyl-7-dimethylamino-3,l-benzoxazin und 2-Phenyl-4-(4-diethylaminophenyl)-4-(4-methoxyphenyl)-8-methyl-7-dimethylamino-3,l-benzoxazin (20%);
 3-Dibutylamino-6-methyl-7-anilino-fluoran (90%), 4,4'-[1-(Methylethyliden)bis(4,1-phenylenoxy-4,2-chinazolidin-diyl)]bis[N,N-diethylbenzolamin] (10%);
 3-Dibutylamino-6-methyl-7-anilino-fluoran (80%), 4,4'-[1-(Methylethyliden)bis(4,1-phenylenoxy-4,2-chinazolidin-diyl)]bis[N,N-diethylbenzolamin] (20%).

[0052] Die Monophasen-Feststofflösungen können allein oder als eine Mischung mit anderen Farbgebungsverbindungen, wie Triphenylmethanen, Lactonen, Fluoranen, Benzoxazinen und Spiropyranen, verwendet werden; oder sie können ebenso zusammen mit weiteren Schwarzfärbungsverbindungen verwendet werden. Beispiele für solche weiteren Farbgebungsverbindungen sind vorstehend angegeben.

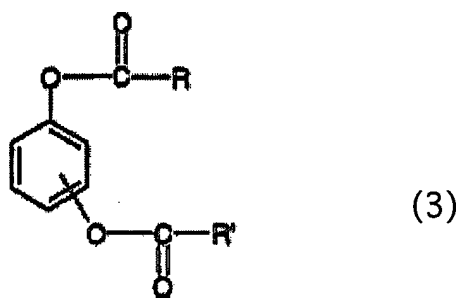
[0053] Die Monophasen-Feststofflösungen können durch eine Vielzahl von Verfahren hergestellt werden. Ein solches Verfahren ist das Umkristallisationsverfahren, worin eine physikalische Mischung der gewünschten Komponenten mit oder ohne Erwärmung in einem geeigneten Lösungsmittel oder einer Lösungsmittelmischung gelöst wird. Geeignete Lösungsmittel umfassen, allerdings ohne darauf begrenzt zu sein, Toluol, Benzol, Xylol, Dichlorbenzol, Chlorbenzol, 1,2-Dichlorethan, Methanol, Ethanol, Isopropanol, n-Butanol, Acetonitril, Dimethylformamid oder Mischungen dieser Lösungsmittel miteinander und mit Wasser. Die Monophasen-Feststofflösung wird anschließend durch Kristallisation von dem Lösungsmittel oder der Lösungsmittelmischung isoliert. Dieses kann durch Kühlen, Stehenlassen, Zugabe eines weiteren Lösungsmittels zur Förderung der Kristallisation oder durch Aufkonzentration mittels Standardverfahren, wie Destillation, Dampfdestillation und Vakuumdestillation, bewirkt werden. Wenn die Monophasen-Feststofflösung durch Aufkonzentrieren isoliert wird, kann dies vorteilhafterweise in Anwesenheit einer geringen Menge einer Base zur Verbesserung des visuellen Aspekts des isolierten Produkts erfolgen.

[0054] Alternativ kann die Monophasen-Feststofflösung aus Mischungen der geeigneten Ausgangsmaterialien hergestellt werden. Die Technik kann verwendet werden, um Mischungen von zwei oder mehreren Fluoranen oder Phthaliden herzustellen. Beispielsweise werden Mischungen von zwei Fluoranen durch Ersetzen eines einzelnen Ausgangsmaterials durch zwei analoge Materialien in der selben Gesamtmolarkonzentration in der Reaktion hergestellt. In dem Fall der Fluorane sind diese Ausgangsmaterialien Derivate von Aminophenolen, Phthalsäureanhydriden, Ketosäuren und Diphenylaminen.

[0055] Zusätzlich kann das wärmeempfindliche Aufzeichnungsmaterial einen bereits bekannten Entwickler enthalten, solange die Farbgebungsleistung des resultierenden wärmeempfindlichen Materials dadurch nicht gestört wird. Solche Entwickler sind beispielsweise, allerdings ohne darauf begrenzt zu sein: 4,4'-Isopropyliden-bisphenol, 4,4'-sec.-Butyliden-bisphenol, 4,4'-Cyclohexyliden-bisphenol, 2,2-Bis(4-hydroxyphenyl)-4-methylpentan, 2,2-Dimethyl-3,3-di(4-hydroxyphenyl)butan, 2,2'-Dihydroxydiphenyl, 1-Phenyl-1,1-bis(4-hydroxyphenyl)butan, 4-Phenyl-2,2-bis(4-hydroxyphenyl)butan, 1-Phenyl-2,2-bis(4-hydroxyphenyl)butan, 2,2-Bis(4'-hydroxy-3'-methylphenyl)-4-methylpentan, 2,2-Bis(4'-hydroxy-3'-tert.-butylphenyl)-4-methylpentan, 4,4'-sec.-Butyliden-bis(2-methylphenol), 4,4'-Isopropyliden-bis(2-tert.-butylphenol), 2,2-Bis(4'-hydroxy-3'-isopropylphenyl)-4-methylpentan, Allyl-4,4-bis(4'-hydroxyphenyl)pentanoat, Propargyl-4,4-bis(4'-hydroxyphenyl)pentanoat, n-Propyl-4,4-Bis(4'-hydroxyphenyl)pentanoat, 2,4-Bis(phenylsulfonyl)phenol, 2-(4-Methylsulfonyl)-4-(phenylsulfonyl)phenol, 2-(Phenylsulfonyl)-4-(4-methylsulfonyl)phenol, 2,4-Bis(4-Methylphenylsulfonyl)phenol, Pentamethylen-bis(4-hydroxybenzoat), 2,2-Dimethyl-3,3-di(4-hydroxyphenyl)pentan, 2,2-Di(4-hydroxyphenyl)hexan, 4,4'-Dihydroxydiphenylthioether, 1,7-Di(4-hydroxyphenylthio)-3,5-dioxaheptan, 2,2'-Bis(4-hydroxyphenylthio)diethylether, 4,4'-Dihydroxy-3,3'-dimethylphenylthioether; Benzyl-4-hydroxybenzoat, Ethyl-4-hydroxybenzoat, Propyl-4-hydroxybenzoat, Isopropyl-4-hydroxybenzoat, Butyl-4-hydroxybenzoat, Isobutyl-4-hydroxybenzoat, 4,4'-Dihydroxydiphenylsulfon, 2,4'-Dihydroxydiphenylsulfon, 4-Hydroxy-4'-me-

thylidiphenylsulfon, 4-Hydroxy-4'-isopropoxydiphenylsulfon, 4-Hydroxy-4'-butoxydiphenylsulfon, 4,4'-Dihydroxy-3,3'-diallyldiphenylsulfon, 3,4-Dihydroxy-4'-methyldiphenylsulfon, 4,4'-Dihydroxy-3,3',5,5'-tetrabromdiphenylsulfon, 4,4'-Bis(p-Toluolsulfonylamino)carbonylamino)diphenylmethan, N-p-Toluolsulfonyl-N'-phenylharnstoff, Dimethyl-4-hydroxyphthalat, Dicyclohexyl-4-hydroxyphthalat, Diphenyl-4-hydroxyphthalat, 4-[2-(4-Methoxyphenoxy)ethoxy]salicylat, 3,5-Di-tert.-butylsalicylsäure, 3-Benzylsalicylsäure, 3-(α -Methylbenzyl)salicylsäure, 3-Phenyl-5-(α , α -dimethylbenzyl)salicylsäure, 3,5-Di- α -methylbenzylsalicylsäure; Metallsalze von Salicylsäure, 2-Benzylsulfonylbenzoesäure, 3-Cyclohexyl-4-hydroxybenzoesäure, Zinkbenzoat, Zink-4-nitrobenzoat, 4-(4'-Phenoxybutoxy)phthalsäure, 4-(2'-Phenoxyethoxy)phthalsäure, 4-(3'-Phenylpropyloxy)phthalsäure, Mono(2-hydroxyethyl)-5-nitro-isophthalsäure, 5-Benzoyloxycarbonylisophthalsäure, 5-(1'-Phenylethansulfonyl)isophthalsäure, Bis(1,2-dihydro-1,5-dimethyl-2-phenyl-3H-pyrazol-3-on-O)bis(thiocyanato-N)zink und Mischungen davon.

[0056] Zusätzlich kann das wärmeempfindliche Aufzeichnungsmaterial der vorliegenden Erfindung einen Sensibilisator enthalten. Repräsentative Beispiele für Sensibilisatoren sind: Stearamid, Methylolstearamid, p-Benzylbiphenyl, m-Terphenyl, 2-Benzoyloxynaphthalin, 4-Methoxybiphenyl, Dibenzyloxalat, Di(4-methylbenzyl)oxalat, Di(4-chlorbenzyl)oxalat, Dimethylphthalat, Dibenzylterephthalat, Dibenzylisophthalat, 1,2-Diphenoxyethan, 1,2-Bis(4-methylphenoxy)ethan, 1,2-Bis(3-methylphenoxy)ethan, 4,4'-Dimethylbiphenyl, Phenyl-1-hydroxy-2-naphthoat, 4-Methylphenylbiphenylether, 1,2-Bis(3,4-dimethylphenyl)ethan, 2,3,5,6,4'-Methyldiphenylmethan, 1,4-Diethoxynaphthalin, 1,4-Diacetoxybenzol, 1,4-Dipropionybenzol, o-Xylylen-bis(phenylether), 4-(m-Methylphenoxy)methylbiphenyl, p-Hydroxyacetanilid, p-Hydroxybutyranilid, p-Hydroxynonanilid, p-Hydroxylauranilid, p-Hydroxyoctadecanilid, N-Phenyl-phenylsulfonamid und Sensibilisatoren der Formel



worin R und R' identisch oder unterschiedlich voneinander sind und jeweils C₁-C₆-Alkyl darstellen.

[0057] Beispiele für R und R' sind Methyl, Ethyl, n- oder Isopropyl und n-, sec.- oder tert.-Butyl.

[0058] Die Substituenten R und R' sind identisch oder unterschiedlich voneinander und sind jeweils bevorzugt C₁-C₄-Alkyl, insbesondere Methyl oder Ethyl, insbesondere Ethyl.

[0059] Die oben angegebenen Sensibilisatoren sind bekannt oder können gemäß bekannten Verfahren hergestellt werden.

[0060] Zusätzlich kann das wärmeempfindliche Aufzeichnungsmaterial der vorliegenden Erfindung einen Stabilisator enthalten.

[0061] Repräsentative Stabilisatoren zur Verwendung in wärmeempfindlichen Aufzeichnungsmaterialien umfassen: 2,2'-Methylen-bis(4-methyl-6-tert.-butylphenol), 2,2'-Methylen-bis(4-ethyl-6-tert.-butylphenol), 4,4'-Butyriden-bis(3-methyl-6-tert.-butylphenol), 4,4'-Thio-bis(2-tert.-butyl-5-methylphenol), 1,1,3-Tris(2-methyl-4-hydroxy-5-tert.-butylphenyl)butan, 1,1,3-Tris(2-methyl-4-hydroxy-5-cyclohexylphenyl)butan, Bis(3-tert.-butyl-4-hydroxy-6-methylphenyl)sulfon, Bis(3,5-dibrom-4-hydroxyphenyl)sulfon, 4,4'-Sulfinyl-bis(2-tert.-butyl-5-methylphenol), 2,2'-Methylen-bis(4,6-di-tert.-butylphenyl)-phosphat und Alkalimetall-, Ammonium- und mehrwertige Metallsalze davon, 4-Benzoyloxy-4'-(2-methylglycidyoxy)diphenylsulfon, 4,4'-Diglycidyoxydiphenylsulfon, 1,4-Diglycidyoxybenzol, 4-[α (Hydroxymethyl)benzyloxy]-4-hydroxydiphenylsulfon, Metallsalze von p-Nitrobenzoesäure, Metallsalze von Phthalsäuremonobenzylester, Metallsalze von Zimtsäure und Mischungen davon.

[0062] Bevorzugte Stabilisatoren sind 4,4'-Butyriden-bis(3-methyl-6-tert.-butylphenol), 4,4'-Thio-bis(2-tert.-butyl-5-methylphenol), 1,1,3-Tris(2-methyl-4-hydroxy-5-tert.-butylphenyl)butan, 1,1,3-Tris(2-methyl-4-hydroxy-5-cyclohexylphenyl)butan, 4-Benzoyloxy-4'-(2-methylglycidyoxy)diphenylsulfon und Mischungen davon.

[0063] Das wärmeempfindliche Aufzeichnungsmaterial der vorliegenden Erfindung kann gemäß herkömmlichen Verfahren hergestellt werden. Beispielsweise werden mindestens eine farbgebende Verbindung, mindestens ein Entwickler und, wenn erwünscht, mindestens ein Sensibilisator separat in Wasser oder einem geeigneten Dispergierungsmedium, wie einem wässrigen Polyvinylalkohol, unter Bildung einer wässrigen oder anderen Dispersion pulverisiert. Wenn erwünscht, wird ein Stabilisator in derselben Weise behandelt. Die Dispersionen der feinen Teilchen, welche auf diese Weise erhalten werden, werden kombiniert und anschließend mit herkömmlichen Mengen an Bindemittel, Füllstoff und Schmiermittel gemischt.

[0064] Repräsentative Bindemittel, welche für die wärmeempfindlichen Aufzeichnungsmaterialien verwendet werden, umfassen Polyvinylalkohol (vollständig oder teilweise hydrolysiert), Carboxy-, Amid-, Sulfonsäure- und Butyral-modifizierte Polyvinylalkohole, Derivate von Cellulose, wie Hydroxyethylcellulose, Methylcellulose, Ethylcellulose, Carboxymethylcellulose und Acetylcellulose, Copolymer aus Styrol-Maleinsäureanhydrid, Copolymer aus Styrol-Butadien, Polyvinylchlorid, Polyvinylacetat, Polyacrylamid, Polyamidharz, und Mischungen davon.

[0065] Beispielhafte Füllstoffe, welche verwendet werden können, umfassen Calciumcarbonat, Kaolin, calciniertes Kaolin, Aluminiumhydroxid, Talk, Titandioxid, Zinkoxid, Silica, Polystyrolharz, Harnstoffformaldehydharz, Hohlkunststoffpigment (hollow plastic pigment) und Mischungen davon.

[0066] Repräsentative Schmiermittel zur Verwendung in den wärmeempfindlichen Aufzeichnungsmaterialien umfassen Dispersionen oder Emulsionen von Stearamid, Methylenbisstearamid, Polyethylen, Carnaubawachs, Paraffinwachs, Zinkstearat oder Calciumstearat sowie Mischungen davon.

[0067] Andere Additive können ebenso eingesetzt werden, wenn dies notwendig ist. Solche Additive sind beispielsweise fluoreszierende Weißmacher und Ultraviolettabsorber.

[0068] Die Beschichtungszusammensetzung, welche auf diese Weise erhalten wird, kann auf ein geeignetes Substrat, wie Papier, Kunststoffblätter und harzbeschichtetes Papier, aufgetragen werden und als das wärmeempfindliche Aufzeichnungsmaterial verwendet werden. Das System der vorliegenden Erfindung kann für andere Endanwendungen unter Verwendung von Farbgebungsmaterialien, beispielsweise für ein Temperatur anzeigendes Material, eingesetzt werden.

[0069] Die Menge der Beschichtung liegt gewöhnlich im Bereich von 2 bis 10 g/m², insbesondere im Bereich von 4 bis 8 g/m².

[0070] Das Aufzeichnungsmaterial, welches solch eine thermoempfindliche Farbstoffschicht enthält, kann zusätzlich eine Schutzschicht und, wenn dies erwünscht ist, eine Grundierungsschicht enthalten. Die Grundierungsschicht kann zwischen dem Substrat und der thermoempfindlichen Farbstoffschicht angeordnet sein.

[0071] Die Schutzschicht umfasst gewöhnlich ein wasserlösliches Harz, um die thermoempfindliche Farbstoffschicht zu schützen. Wenn dies erwünscht ist, kann die Schutzschicht wasserlösliche Harze in Kombination mit wasserunlöslichen Harzen enthalten.

[0072] Als solche Harze können konventionelle Harze eingesetzt werden. Spezifische Beispiele sind: Polyvinylalkohol, Stärke und Stärkederivate; Cellulosederivate, wie Methoxycellulose, Hydroxyethylcellulose, Carboxymethylcellulose, Methylcellulose und Ethylcellulose; Natriumpolyacrylat; Polyvinylpyrrolidon; Polyacrylamid/Acrylsäureester-Copolymere; Acrylamid/Acrylsäureester/Methacrylsäure-Copolymere; Alkalimetallsalze von Styrol/Maleinsäureanhydrid-Copolymeren; Alkalimetallsalze von Isobutylen/Maleinsäureanhydrid-Copolymeren; Polyacrylamid; Natriumalginat; Gelatine; Casein; wasserlösliche Polyester und Carboxylgruppenmodifizierte Polyvinylalkohole.

[0073] Die Schutzschicht kann ebenso ein wasserbeständiges Mittel, wie ein Polyamidharz, Melaminharz, Formaldehyd, Glyoxal oder Chromalaun, enthalten. Darüber hinaus kann die Schutzschicht Füllstoffe, wie feinverteilte anorganische Pulver, z. B. Calciumcarbonat, Silica, Zinkoxid, Titanoxid, Aluminiumhydroxid, Zinkhydroxid, Bariumsulfat, Ton, Talk, oberflächenbehandeltes Calcium oder Silica, oder ein feinverteiltes organisches Pulver, z. B. ein Harnstoff-Formaldehyd-Harz, ein Styrol/Methacrylsäure-Copolymer oder Polystyrol, enthalten.

[0074] Die Grundierungsschicht enthält gewöhnlich als Hauptkomponenten ein Bindemittelharz und einen Füllstoff.

[0075] Spezifische Beispiele für Bindemittelharze zur Verwendung in der Grundierungsschicht sind: Polyvinylalkohol; Stärke und Stärkederivate; Cellulosederivate, wie Methoxycellulose, Hydroxyethylcellulose, Carboxymethylcellulose, Methylcellulose und Ethylcellulose; Natriumpolyacrylat; Polyvinylpyrrolidon; Polyacrylamid/Acrylsäureester-Copolymere; Acrylamid/Acrylsäureester/Methacrylsäure-Copolymere; Alkalimetallsalze von Styrol/Maleinsäureanhydrid-Copolymeren; Alkalimetallsalze von Isobutylen/Maleinsäureanhydrid-Copolymeren; Polyacrylamid; Natriumalginat; Gelatine; Casein; wasserlösliche Polymere, wie wasserlösliche Polyester und Carboxylgruppen-modifizierte Polyvinylalkohole; Polyvinylacetat; Polyurethane; Styrol/Butadien-Copolymere; Polyacrylsäure; Polyacrylsäureester; Vinylchlorid/Vinylacetat-Copolymere; Polybutylmethacrylat; Ethylen/Vinylacetat-Copolymere und Styrol/Butadienacrylderivat-Copolymere.

[0076] Spezifische Beispiele für Füllstoffe zur Verwendung in der Grundierungsschicht sind: feinverteilte anorganische Pulver, wie Calciumcarbonat, Silica, Zinkoxid, Titanoxid, Aluminiumhydroxid, Zinkhydroxid, Bariumsulfat, Ton, Talk, oberflächenbehandeltes Calcium, Silica oder calcinierter Ton (z. B. Ansilex, Engelhard Corp.), und feinverteilte anorganische Pulver von z. B. Harnstoff-Formaldehyd-Harzen, Styrol/Methacrylsäure-Copolymeren und Polystyrol.

[0077] Zusätzlich kann die Grundierungsschicht ein wasserbeständiges Mittel enthalten. Beispiele solcher Mittel sind oben angegeben.

[0078] Insbesondere liefert die vorliegende Erfindung eine ausgezeichnete Beständigkeit gegenüber Weichmachern, Öl und Wärmealterung, während eine verbesserte Hintergrundweiße gezeigt wird.

[0079] Die folgenden, nicht begrenzenden Beispiele verdeutlichen die neuen Materialien der vorliegenden Erfindung.

Synthesebeispiel 1

Herstellung von N-(p-Toluolsulfonyl)-N'-(3-n-butylaminosulfonylphenyl)harnstoff

[0080] Zu einer gerührten Lösung von 4,6 g Aminobutylbenzolsulfonamid in 10 g Dimethylformamid bei Raumtemperatur wurden 4,14 g Toluolsulfonylisocyanat gegeben. Nach drei Stunden bei Raumtemperatur wurden 0,65 g Toluolsulfonylisocyanat zugesetzt, und das Rühren wurde eine Stunde lang fortgesetzt. Zu der Reaktionsmischung wurden Wasser und Methanol zugegeben, um das Produkt als weißen Feststoff auszufällen, welcher durch Filtration isoliert und mit Methanol gewaschen wurde. Nach dem Trocknen unter Vakuum bei 80°C wurde das Produkt in 8,1 g Ausbeute erhalten mit einem Schmelzpunkt von 153–153,3°C.

Synthesebeispiel 2

Herstellung von N-(p-Toluolsulfonyl)-N'-(4-trimethylacetophenyl)harnstoff

[0081] Eine Mischung von 22,3 g 4-Nitrophenyltrimethylacetat und 300 g Isopropanol wurde in einen Büchi-Katalyse-Hydrogenator mit 2 g 5% Pd-C gegeben. Die Mischung wurde anschließend bei 60°C und 10 bar hydriert, bis die Wasserstoffaufnahme aufhörte. Die Reaktionsmischung wurde gekühlt, filtriert und das Lösungsmittel unter Erhalt von 18,7 g 4-Aminophenyltrimethylacetat als ein weißer Feststoff mit einem Schmelzpunkt von 56,2–56,5°C entfernt.

[0082] Das 4-Aminophenyltrimethylacetat (15,4 g) wurde anschließend in das Produkt unter Verwendung des in Beispiel 1 beschriebenen Verfahrens unter Erhalt von 27 g eines weißen Feststoffs umgewandelt, welcher durch Filtration isoliert und mit Isopropanol gewaschen wurde, Schmelzpunkt 177,8–178,3°C.

Synthesebeispiel 3

Herstellung von N-(Benzolsulfonyl)-N'-(3-p-toluolsulfonyloxyphenyl)harnstoff

[0083] Zu eine gerührten Lösung von 5,65 g m-Aminophenol in 45 ml Acetonitril wurden tropfenweise 9,5 g Benzolsulfonylisocyanat in der Weise zugesetzt, dass die Temperatur bei <40°C gehalten wurde. Die Mischung wurde eine Stunde lang bei Raumtemperatur gerührt und über Nacht stehen gelassen. Zu der Reaktion wurden anschließend 25 ml Wasser und 5,35 g 47%-ige kaustische Soda zugegeben, und die Reaktion wurde auf 55–60°C erwärmt. Dieser wurden 9,93 g p-Toluolsulfonylchlorid unter gleichzeitiger Zugabe von 47%-iger kaustischer Soda innerhalb von zwei Stunden zugegeben, so daß der pH zwischen 10 und 11 gehalten wurde.

Nach zwei Stunden bei 60°C wurde die Reaktionsmischung mit Salzsäure neutralisiert, so dass ein dickes weißes Präzipitat des gewünschten Produkts gebildet wurde. Dieses wurde durch Filtration isoliert und mit Wasser gewaschen, so dass nach dem Trocknen 21,1 g Produkt mit einem Schmelzpunkt von 162–170°C erhalten wurden.

Synthesebeispiel 4

Herstellung von N-(p-Toluolsulfonyl)-N'-(3-p-toluolsulfonyloxyphenyl)harnstoff

[0084] Zu einer Lösung von 81,75 g m-Aminophenol in 77,4 g 47%-iger kaustischer Soda und 44,3 g Wasser wurden bei 65°C tropfenweise innerhalb von drei Stunden 143,7 g p-Toluolsulfonylchlorid zugesetzt. Das während des Verlaufs der Zugabe ausgefällte m-Toluolsulfonyloxyanilin wurde durch Filtration isoliert und alkalifrei mit Wasser unter Erhalt von 101,4 g Feststoff gewaschen.

[0085] Das m-Toluolsulfonyloxyanilin wurde anschließend in das Produkt unter Anwendung des in Beispiel 1 beschriebenen Verfahrens umgewandelt, wobei ein weißer Feststoff mit einem Schmelzpunkt von 155–159°C erhalten wurde.

Synthesebeispiel 5

Herstellung von N-(p-Toluolsulfonyl)-N'-(3-phenylsulfonyloxyphenyl)harnstoff

[0086] Eine gerührte Lösung von N-Toluolsulfonylethylcarbammat (1,21 g), 3-Phenylsulfonyloxyanilin (1,24 g) und Triethylamin (0,55 g) in Acetonitril (25 ml) wurde 22 Stunden lang unter Rückfluß erwärmt. Man ließ die Reaktionsmasse abkühlen und verdünnte mit Wasser, so dass das Produkt als weißer Feststoff ausgefällt wurde.

Synthesebeispiele 5a bis 44

[0087] Gemäß den oben angegebenen Synthesemethoden können die N,N'-disubstituierten Harnstoffe, welche in der folgenden Tabelle 1 angegeben sind, hergestellt werden.

Tabelle 1

Synthesebeispiel	N	N'	Schmelzpunkt (°C)	Synthesemethode nach Beispiel
5a	p-Toluolsulfonyl	3-Phenylsulfonyloxyphenyl	149,5-153	4
6	p-Toluolsulfonyl	2-p-Toluolsulfonyloxyphenyl	149,8-152,5	4
7	p-Toluolsulfonyl	2-Phenylsulfonyloxyphenyl	156-160,4	4
8	p-Toluolsulfonyl	4-Benzoyloxyphenyl	229-231	2
9	p-Toluolsulfonyl	4-Phenylsulfonyloxyphenyl	161-163	4
10	p-Toluolsulfonyl	4-Acetoxyphenyl	etwa 200	2

Synthesebeispiel	N	N'	Schmelzpunkt (°C)	Synthesemethode nach Beispiel
11	p-Toluolsulfonyl	2-p-Toluolsulfonyloxy-5-ethylsulfonylphenyl	167-169	4
12	p-Toluolsulfonyl	3-p-Toluolsulfonyloxyphenyl	178-183	4
13	4-Chlorbenzolsulfonyl	3-p-Toluolsulfonyloxyphenyl	144-151	4
14	p-Toluolsulfonyl	4-p-Toluolsulfonyloxyphenyl	190-193	2
15	p-Toluolsulfonyl	3-Butylsulfonyloxyphenyl	158-163	3
16	p-Toluolsulfonyl	2-Methyl-4-p-toluolsulfonyloxyphenyl	176-180	4
17	p-Toluolsulfonyl	5-Methyl-3-p-toluolsulfonyloxy-2-pyrimidyl	169-171	4
18	p-Toluolsulfonyl	5-p-Toluolsulfonyloxy-naphthyl	145-148	4
19	p-Toluolsulfonyl	4-p-Tolyloxysulfonylphenyl	168-169	3
20	p-Toluolsulfonyl	3-Octylsulfonyloxyphenyl		3
21	p-Toluolsulfonyl	3-Hexadecylsulfonyloxyphenyl	153-159	3
22	Octylsulfonyl	3-p-Toluolsulfonyloxyphenyl	118 -120	5
23	p-Toluolsulfonyl	4-Phenylsulfonyloxyphenyl	161-163	4
24	Phenylsulfonyl	3-(p-Toluolsulfonyloxy)-phenyl	149 - 151,6	4
25	p-Toluolsulfonyl	3-Trimethylacetoxyphenyl		3
26	4-Chlorphenylsulfonyl	4-(p-Toluolsulfonyloxy)-phenyl	177,8 - 179	4
27	p-Toluolsulfonyl	4-Acetophenyl	184,5 - 185,5	1
28	p-Toluolsulfonyl	4-Acetamidosulfonylphenyl	192,8 - 193,2	1
29	p-Toluolsulfonyl	3-(Ethoxycarbonyloxy)-phenyl	186,8 - 188	3
30	p-Toluolsulfonyl	3-(Ethoxycarbamyl)-phenyl	139,8 - 141	2

Synthesebeispiel	N	N'	Schmelzpunkt (°C)	Synthesemethode nach Beispiel
31	p-Toluolsulfonyl	3-(2-Naphthylsulfonyloxy)phenyl	151,2-152	3
32	p-Toluolsulfonyl	4-Benzoylphenyl	185-187	1
33	p-Toluolsulfonyl	3-(4-Toluolsulfonylamino)phenyl	193,5-195,3	2
34	p-Toluolsulfonyl	3-Acetaminophenyl	192,8-193,7	2
35	4-Chlorphenylsulfonyl	4-Trimethylacetamidophenyl	187-189,4	2
36	Benzolsulfonyl	4-Trimethylacetamidophenyl	159-167	2
37	4-Chlorphenylsulfonyl	2-(p-Toluolsulfonyloxy)phenyl	161-164	4
38	p-Toluolsulfonyl	3-(N,N-Di-p-toluolsulfonyl)aminophenyl	162,5-165	1
39	Benzolsulfonyl	2-(p-Toluolsulfonyloxy)phenyl	157-160	4
40	4-Chlorphenylsulfonyl	4-Acetamidosulfonylphenyl	187-188	1
41	p-Toluolsulfonyl	3-(Diphenylphosphinyl)phenyl	140-141,5	3
42	p-Toluolsulfonyl	4-Benzoyloxyphenyl	154-155,3	1
43	p-Toluolsulfonyl	3-Benzoyloxyphenyl	153,9-155,3	1
44	p-Toluolsulfonyl	3-Phenylloxyphenyl	166,5-168,5	1

Synthesebeispiel 45

Herstellung einer Monophasen-Feststofflösung aus 2'-Carboxy-4-dibutylamino-2-hydroxybenzophenon (90 Mol-%) und 2'-Carboxy-4-diethylamino-2-hydroxybenzophenon (10 Mol-%)

[0088] Zu 249,5 g 98%-iger Schwefelsäure und 61,2 g Oleum wurden 78,97 g 2'-Carboxy-4-dibutylamino-2-hydroxybenzophenon und 7,44 g 2'-Carboxy-4-diethylamino-2-hydroxybenzophenon innerhalb von ungefähr 2 Stunden bei einer Temperatur, welche durch Verwendung eines Eisbades unterhalb von ungefähr 25°C gehalten wurde, zugesetzt. Sobald sich eine Lösung gebildet hatte, wurden 50,7 g 4-Methoxy-2-methyldiphenylamin zugesetzt, und die Mischung wurde ungefähr 3 Stunden lang bei 30°C gerührt. Die Reaktionsmasse wurde anschließend innerhalb eines Zeitraums von 30 Minuten unter Rühren zu einer Mischung von 135 g Toluol/45 g Wasser bei 85°C zugegeben. Anschließend wurden innerhalb von 30 Minuten 135,7 g Wasser zugesetzt. Das Rühren wurde beendet, und die abgetrennte wässrige Phase wurde entfernt. Zu der verbleibenden organischen Phase wurden 244 g Natriumhydroxid 100° TW, 199 g Toluol und 387 g Wasser zugegeben, und die Reaktion wurde 2 Stunden lang bei 85°C gerührt. Die Reaktion wurde auf 25°C gekühlt, und das ausgefällte Produkt wurde durch Filtration isoliert.

[0089] Das Produkt wurde mit heißem Wasser (ungefähr 60°C) und anschließend mit Methanol gewaschen und getrocknet, wobei eine Monophasen-Feststofflösung (Schmelzpunkt 179,9–181,4°C) in einer Ausbeute von 106,2 g erhalten wurde.

Beispiel 1

Herstellung von wärmeempfindlichen Beschichtungsformulierungen, enthaltend N-(p-Toluolsulfonyl)-N'-(3-p-toluolsulfonyloxyphenyl)harnstoff

[0090] Die Dispersionen A bis C wurden durch Mahlen der Zusammensetzungen, welche unten angegeben sind, in einer Reibmühle (Attritor), bis eine mittlere Teilchengröße von 1–1,5 µm erreicht wurde, hergestellt.

Dispersion A (Farbbildner)

3-Dibutylamino-6-methyl-7-anilino-fluoran	3,01 Teile
Polyvinylalkohol (10%-ige wässrige Lösung)	10,50 Teile
Wasser	6,49 Teile

Dispersion B (Farbentwickler)

N-(p-Toluolsulfonyl)-N'-(3-p-toluolsulfonyloxy-phenyl)harnstoff	7,5 Teile
Polyvinylalkohol (10%-ige wässrige Lösung)	7,5 Teile
Wasser	22,5 Teile

Dispersion C (Sensibilisierungsmittel)

Parabenzylbiphenyl	10,0 Teile
Polyvinylalkohol (10%-ige wässrige Lösung)	10,0 Teile
Wasser	20,0 Teile

[0091] Eine thermische Beschichtungsmischung wurde anschließend durch Kombinieren der folgenden Komponenten hergestellt:

	Gew.-Teile
Dispersion A	6,6
Dispersion B	10,0
Dispersion C	6,0
Calciumcarbonat (25%-ige wässrige Dispersion)	12,0
Zinkstearat (33%-ige wässrige Dispersion)	0,9
Polyvinylalkohol (10%-ige wässrige Lösung)	4,5
Tinopal® ABP-X (fluoreszierender Weißmacher)	0,12
Wasser	2,48

[0092] Diese Beschichtungsmischung wurde auf eine Seite eines Basispapiers mit einem Gewicht von 50 g/m² in einem Beschichtungsgewicht von ungefähr 5,0 g/m² aufgetragen und anschließend getrocknet. Das resultierende Blatt wurde mittels eines Laborkalanders unter Bildung eines Aufzeichnungsblatts mit ausgezeichneter Hintergrundweiße kalandriert.

[0093] Das erhaltene wärmeempfindliche Aufzeichnungspapier zeigt eine ausgezeichnete Hintergrundweiße des Papiers nach der Auftragung der Beschichtungsflüssigkeit und in der Lagerungsstabilität, d. h. der Licht-, Wärme- und Feuchtigkeitsbeständigkeit, des ungefärbten Teils des beschichteten Papiers sowie ausgezeichnete Beständigkeit des Bildes gegenüber Baumwollsaamenöl, Weichmacher, Wärme, Wärme und Feuchtigkeit, Wasser. Zusätzlich zeigt das erhaltene Aufzeichnungspapier eine hohe dynamische Empfindlichkeit.

BESCHREIBUNG DER TESTVERFAHREN:

Hintergrundweiße vor und nach dem Altern:

[0094] Dieser Test bestimmt die Wirkungen von Wärme und Feuchtigkeit auf unbedrucktes Thermopapier.

[0095] Die Weiße von unbedrucktem Papier wird unter Verwendung eines Densitometers der Macbeth 1200-Reihe vor und nach dem Altern innerhalb einer Stunde bei 60°C und 50% Luftfeuchtigkeit gemessen.

Dynamische Empfindlichkeit bei verschiedenen Impulsbreiten:

[0096] Dieser Test bestimmt die Empfindlichkeit und Intensität des auf dem Thermopapier hergestellten Bildes.

[0097] Zehn einzelne Druckflächen wurden mit ansteigenden Energieanteilen unter Verwendung eines Atlantek-Thermoantwort-Testapparats, Modell 200, bedruckt. Die optische Dichte eines jeden Bildes wurde unter Verwendung eines Densitometers der Macbeth 1200-Reihe gemessen.

Lichtbeständigkeitstests (120 Stunden Bestrahlung):

[0098] Dieser Test bestimmt die Stabilität des Thermopapiers, einschließlich des Bildes, nach der Bestrahlung mit Sonnenlicht.

[0099] Ein Bild wurde unter Verwendung eines Atlantek-Thermoantwort-Testapparats, Modell 200, hergestellt. Das Bild, einschließlich des Hintergrunds, wird mit einem Abstand von 8 cm unter eine 40 W-Leuchtstoffröhre, welche künstliches Sonnenlicht (ungefähr 1200 Lux) emittiert, 120 Stunden lang gelegt. Die optische Dichte des Bildes und der Hintergrundweiße des Papiers wurde vor und nach der Bestrahlung mit einem Densitometer der Macbeth 1200-Reihe gemessen.

Beständigkeit des Bildes gegenüber Baumwollsaamenöl:

[0100] Dieser Test bestimmt die Stabilität des Bildes bei Aussetzung gegenüber Baumwollsaamenöl.

[0101] Ein Bild wird unter Verwendung eines Atlantek-Thermoantwort-Testgeräts, Modell 200, gebildet. Baumwollsaamenöl wird anschließend auf das Bild tiefgedruckt, welches anschließend 24 Stunden lang bei 40°C gelagert wurde. Die optische Dichte des Bildes wird unter Verwendung eines Densitometers der Macbeth 1200-Reihe vor und nach der Aussetzung gemessen.

Beständigkeit des Bildes und des Hintergrunds gegenüber Weichmacher:

[0102] Dieser Test bestimmt die Stabilität des Bildes und des Hintergrunds bei Aussetzung gegenüber PVC, enthaltend 20–25% Weichmacher vom Phthalatester-Typ.

[0103] Ein Bild wird unter Verwendung eines Atlantek-Thermoantwort-Testgeräts, Modell 200, hergestellt. Dieses Bild wird mit dem PVC unter einem Druck von 107 g cm^{-2} innerhalb von 24 Stunden bei 50°C in Kontakt gebracht. Die optische Dichte des Bildes und des Hintergrunds wird unter Verwendung eines Densitometers der Macbeth 1200-Reihe vor und nach der Aussetzung gemessen.

Wasserbeständigkeit des Bildes:

[0104] Dieser Test bestimmt die Stabilität des Bildes nach dem Eintauchen in Wasser.

[0105] Ein Bild wird unter Verwendung eines Atlantek-Thermoantwort-Testgeräts, Modell 200, hergestellt. Das Bild wird in entionisiertes Wasser bei Raumtemperatur 24 Stunden lang eingetaucht. Die optische Dichte des Bildes wird unter Verwendung eines Densitometers der Macbeth 1200-Reihe vor und nach dem Eintauchen gemessen.

Wärme- und Feuchtigkeitsbeständigkeit des Bildes:

[0106] Dieser Test bestimmt die Wirkungen von Wärme und Feuchtigkeit auf das Bild.

[0107] Ein Bild wird unter Verwendung eines Atlantek-Thermoantwort-Testgeräts, Modell 200, hergestellt. Das Bild wird bei 60°C und 70%-iger Luftfeuchtigkeit 24 Stunden lang altern gelassen. Die optische Dichte des Bildes wird unter Verwendung eines Densitometers der Macbeth 1200-Reihe vor und nach der Aussetzung gemessen.

Wärmebeständigkeit des Bildes und des Hintergrunds bei 80°C:

[0108] Dieser Test bestimmt die Wirkung von Wärme sowohl auf das Bild als auch auf den Hintergrund des

Thermopapiers.

[0109] Ein Bild wird unter Verwendung eines Atlantek-Thermoantwort-Testgeräts, Modell 200, hergestellt. Das Bild wird bei 80°C 24 Stunden lang altern gelassen.

[0110] Die optische Dichte des Bildes und des Hintergrunds wurde unter Verwendung eines Densitometers der Macbeth 1200-Reihe vor und nach der Aussetzung gemessen.

Stationäre Empfindlichkeit und Hintergrundlagerungsstabilität:

[0111] Dieser Test bestimmt die thermische Empfindlichkeit des Thermopapiers. Thermopapier wird einem Bereich von Temperaturen innerhalb einer festgesetzten Zeitdauer von 1 Sekunde ausgesetzt. Zwölf getrennt erwärmte Blöcke bei 50°, 60°, 70°, 75°, 80°, 85°, 90°, 95°, 100°, 110°, 120° und 150°C werden auf das Papier unter Herstellung eines Bildes angewendet. Die optische Dichte eines jeden Bildes wird unter Verwendung eines Densitometers der Macbeth 1200-Reihe gemessen.

[0112] Aus der stationären Empfindlichkeit wird die Temperatur, bei welcher eine Dichte von 0,2 auftritt, berechnet. Diese Temperatur gibt einen Hinweis auf die Hintergrundlagerungsstabilität des Papiers.

Beispiele 2 bis 48

[0113] Die folgende Tabelle 2 zeigt die Kombinationen der Farbbildner/Entwickler/Sensibilisatoren, welche in dem jeweiligen Beispiel verwendet wurden. Das wärmeempfindliche Aufzeichnungsmaterial wurde nach dem in Beispiel 1 beschriebenen Verfahren hergestellt. In allen Fällen zeigt das so erhaltene wärmeempfindliche Aufzeichnungspapier eine ausgezeichnete Hintergrundweiße des Papiers nach der Auftragung der Beschichtungsflüssigkeit sowie eine Lagerungsstabilität, d. h. Licht-, Wärme- und Feuchtigkeitsbeständigkeit des ungefärbten Teils des beschichteten Papiers sowie eine ausgezeichnete Beständigkeit des Bildes gegenüber Baumwollsaamenöl, Weichmacher, Wärme, Wärme und Feuchtigkeit, Wasser.

Tabelle 2

Beispiel	Farbbildner	Sensibilisator	Entwickler
2	3-Dibutylamino-6-methyl-7-anilino-fluoran	Parabenzylbiphenyl	Synthese-beispiel 4
3	3-Diethylamino-6-methyl-7-anilino-fluoran	Parabenzylbiphenyl	Synthese-beispiel 4
4	3-(N-Ethyl-N-isoamylamino)-6-methyl-7-anilino-fluoran	Parabenzylbiphenyl	Synthese-beispiel 4
5	3-(N-Cyclohexyl-N-methyl-amino)-6-methyl-7-anilino-fluoran	Parabenzylbiphenyl	Synthese-beispiel 4
6	3-(N-Propyl-N-methylamino)-6-methyl-7-anilino-fluoran	Parabenzylbiphenyl	Synthese-beispiel 4

Beispiel	Farbbildner	Sensibilisator	Entwickler
7	Monophasen-Feststofflösung von 3-Dibutylamino-6-methyl-7-anilinofluoran (9 Teile) und 3-Diethylamino-6-methyl-7-anilinofluoran (1 Teil)	Parabenzylbiphenyl	Synthesebeispiel 4
8	3-Dibutylamino-6-methyl-7-anilinofluoran	2-Benzylloxynaphthalin	Synthesebeispiel 4
9	3-Dibutylamino-6-methyl-7-anilinofluoran	Ethylenglykolbis-m-tolyether	Synthesebeispiel 4
10	3-Dibutylamino-6-methyl-7-anilinofluoran	Di-(p-Methylbenzyl)-oxalat	Synthesebeispiel 4
11	3-Dibutylamino-6-methyl-7-anilinofluoran	1,4-Dipropionyloxybenzol	Synthesebeispiel 4
12	3-Dibutylamino-6-methyl-7-anilinofluoran	Parabenzylbiphenyl	Synthesebeispiel 5
13	3-Dibutylamino-6-methyl-7-anilinofluoran	Parabenzylbiphenyl	Synthesebeispiel 6
14	3-Dibutylamino-6-methyl-7-anilinofluoran	Prabenzylbiphenyl	Synthesebeispiel 7
15	3-Dibutylamino-6-methyl-7-anilinofluoran	Parabenzylbiphenyl	Synthesebeispiel 8
16	3-Dibutylamino-6-methyl-7-anilinofluoran	Parabenzylbiphenyl	Synthesebeispiel 9
17	3-Dibutylamino-6-methyl-7-anilinofluoran	Parabenzylbiphenyl	Synthesebeispiel 10
18	3-Dibutylamino-6-methyl-7-anilinofluoran	Parabenzylbiphenyl	Synthesebeispiel 11
19	3-Dibutylamino-6-methyl-7-anilinofluoran	Parabenzylbiphenyl	Synthesebeispiel 12
20	3-Dibutylamino-6-methyl-7-anilinofluoran	Parabenzylbiphenyl	Synthesebeispiel 2
21	3-Dibutylamino-6-methyl-7-anilinofluoran	Parabenzylbiphenyl	Synthesebeispiel 13
22	3-Dibutylamino-6-methyl-7-anilinofluoran	Parabenzylbiphenyl	Synthesebeispiel 14
23	3-Dibutylamino-6-methyl-7-anilinofluoran	Parabenzylbiphenyl	Synthesebeispiel 1
24	3-Dibutylamino-6-methyl-7-anilinofluoran	Parabenzylbiphenyl	Synthesebeispiel 15
25	3-Dibutylamino-6-methyl-7-anilinofluoran (75 Teile) und 3-Diethylamino-6-methyl-7-anilinofluoran (25 Teile)	Parabenzylbiphenyl	Synthesebeispiel 4

Beispiel	Farbbildner	Sensibilisator	Entwickler
26	3-Dibutylamino-6-methyl-7-anilinofluoran (50 Teile) und 3-Diethylamino-6-methyl-7-anilinofluoran (50 Teile)	Parabenzylbiphenyl	Synthesebeispiel 4
27	3-Dibutylamino-6-methyl-7-anilinofluoran (25 Teile) und 3-Diethylamino-6-methyl-7-anilinofluoran (75 Teile)	2-Benzyloxynaphthalin	Synthesebeispiel 4
28	3-Dibutylamino-6-methyl-7-anilinofluoran	1,4-Dipropionyloxybenzol	Synthesebeispiel 5a
29	3-Dibutylamino-6-methyl-7-anilinofluoran	keiner	Synthesebeispiel 4
30	3-Dibutylamino-6-methyl-7-anilinofluoran	1,2-Bis(3,4-dimethylphenyl)ethan	Synthesebeispiel 4
31	3-Dibutylamino-6-methyl-7-anilinofluoran	1,2-Diphenoxyethan	Synthesebeispiel 4
32	3-Dipentylamino-6-methyl-7-anilinofluoran	Di-(p-Methylbenzyl)-oxalat	Synthesebeispiel 4
33	3-(N-Ethyl-N-isoamylamino)-6-methyl-7-anilinofluoran	1,2-Diphenoxyethan	Synthesebeispiel 4
34	3-(N-Ethyl-N-isoamylamino)-6-methyl-7-anilinofluoran	Di-(p-Methylbenzyl)-oxalat	Synthesebeispiel 4
35	3-(N-Propyl-N-methylamino)-6-methyl-7-anilinofluoran	2-Benzyloxy-naphthalin	Synthesebeispiel 4
36	3-Dibutylamino-6-methyl-7-anilinofluoran	p-Tolylbiphenylether	Synthesebeispiel 4
37	3-(N-Ethyl-N-isoamylamino)-6-methyl-7-anilinofluoran	2-Benzyloxy-naphthalin	Synthesebeispiel 4
38	3-Dibutylamino-6-methyl-7-anilinofluoran	Parabenzylbiphenyl	*
39	3-Dibutylamino-6-methyl-7-anilinofluoran	2-Benzyloxy-naphthalin	*
40	3-(N-Ethyl-N-isoamylamino)-6-methyl-7-anilinofluoran	2-Benzyloxy-naphthalin	*
41	3-Dipentylamino-6-methyl-7-anilinofluoran	Di-(p-Methylbenzyl)-oxalat	*
42	3-(4-Diethylamino-2-ethoxyphenyl)-3-(1-octyl-2-methylindol-3-yl)-4-azaphthalid	Di-(p-Methylbenzyl)-oxalat	*
43	3-(4-Diethylamino-2-ethoxyphenyl)-3-(1-octyl-2-methylindol-3-yl)-4-azaphthalid	Parabenzylbiphenyl	4

Beispiel	Farbbildner	Sensibilisator	Entwickler
44	3-(4-Diethylamino-2-ethoxyphenyl)-3-(1-octyl-2-methylindol-3-yl)-azaphthalid	1,2-Diphenoxyethan	4
45	3-(4-Diethylamino-2-ethoxyphenyl)-3-(1-octyl-2-methylindol-3-yl)-4-azaphthalid	Ethylenglykolbis-m-tolyether	4
46	3-(4-Diethylamino-2-ethoxyphenyl)-3-(1-octyl-2-methylindol-3-yl)-4-azaphthalid	Di-(p-Methylbenzyl)-oxalat	4
47	3,3-Bis(p-dimethylaminophenyl)-6-dimethylaminophthalid	Parabenzylbiphenyl	4
48	3-Dibutylamino-6-methyl-7-anilinofluoran	N-Phenylphenyl-sulfonamid	4

Entwickler wurde zusammen mit einem Stabilisator verwendet, die Formulierung wird unten beschrieben.

Beispiel 49

Herstellung einer wärmeempfindlichen Beschichtungsformulierung, enthaltend N-(p-Toluolsulfonyl)-N'-(3-p-toluolsulfonyloxyphenyl)harnstoff und einen Stabilisator

[0114] Die Dispersionen A bis D wurden durch Mahlen der Zusammensetzungen, welche unten angegeben sind, in einer Reibmühle (Attritor), bis eine mittlere Teilchengröße von 1–1,5 µm erhalten wurde, hergestellt.

Dispersion A (Farbbildner)

3-Dibutylamino-6-methyl-7-anilinofluoran	3,01 Teile
Polyvinylalkohol (10%-ige wässrige Lösung)	10,50 Teile
Wasser	6,49 Teile

Dispersion B (Farbentwickler)

N-(p-Toluolsulfonyl)-N'-(3-p-toluolsulfonyloxyphenyl)harnstoff	7,5 Teile
Polyvinylalkohol (10%-ige wässrige Lösung)	7,5 Teile
Wasser	22,5 Teile

Dispersion C (Sensibilisator)

Parabenzylbiphenyl	10,0 Teile
Polyvinylalkohol (10%-ige wässrige Lösung)	10,0 Teile
Wasser	20,0 Teile

Dispersion D (Stabilisator)

1,1,3-Tris(3'-cyclohexyl-4'-hydroxy-6'-methylphenyl)butan	7,5 Teile
Polyvinylalkohol (10%-ige wässrige Lösung)	7,5 Teile
Wasser	22,5 Teile

[0115] Eine thermische Beschichtungsmischung wurde anschließend durch Kombinieren der folgenden Komponenten hergestellt:

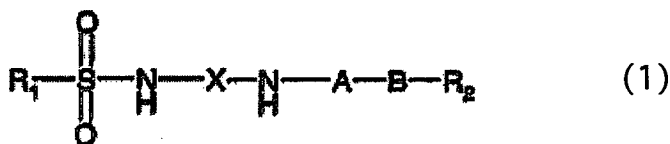
	Gew.-Teile
Dispersion A	6,6
Dispersion B	10,0
Dispersion C	6,0
Dispersion D	2,5
Calciumcarbonat (25%-ige wässrige Dispersion)	12,0
Zinkstearat (33%-ige wässrige Dispersion)	0,9
Polyvinylalkohol (10%-ige wässrige Lösung)	4,5
Tinopal® ABP-X (fluoreszierender Weißmacher)	0,12
Wasser	2,48

[0116] Die Beschichtungsmischung wurde auf eine Seite des Basispapiers mit einem Gewicht von 50 g/m² mit einem Beschichtungsgewicht von ungefähr 5,0 g/m² aufgetragen und anschließend getrocknet. Das resultierende Blatt wurde mittels eines Laborkalanders unter Bildung eines Aufnahmeblatts mit ausgezeichneter Hintergrundweiße kalandriert.

Patentansprüche

1. Wärmeempfindliches Aufzeichnungsmaterial, umfassend

- a) mindestens eine farbbildende Verbindung und
- b) mindestens einen Entwickler der Formel



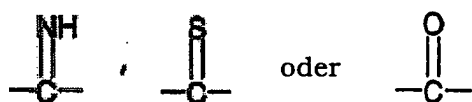
worin

R₁ Phenyl oder Naphthyl darstellt, welches unsubstituiert oder durch C₁-C₈-Alkyl,

C₁-C₈-Alkoxy oder Halogen substituiert sein kann; oder

C₁-C₂₀-Alkyl ist, welches unsubstituiert oder durch C₁-C₈-Alkoxy oder Halogen substituiert sein kann,

X eine Gruppe der Formel



ist,

A unsubstituiertes oder substituiertes Phenylen, Naphthylen oder C₁-C₁₂-Alkylen ist oder eine unsubstituierte oder substituierte heterocyclische Gruppe darstellt,

B eine Linkergruppe der Formel -O-SO₂-, -SO₂-O-, -NH-SO₂-, -SO₂-NH-, -S-SO₂-, -O-CO-NH-, -NH-CO-, -NH-CO-O-, -S-CO-NH-, -S-CS-NH-, -CO-NH-SO₂-, -O-CO-NH-SO₂-, -NH=CH-, -CO-NH-CO-, -S-, -CO-, -O-, -SO₂-NH-CO-, -O-CO-O- und -O-PO-(OR₂)₂ darstellt und

R₂ Aryl, bevorzugt Phenyl oder Naphthyl, darstellt, welches unsubstituiert oder durch C₁-C₈-Alkyl, halogensubstituiertes C₁-C₈-Alkyl, C₁-C₈-alkoxysubstituiertes C₁-C₈-Alkyl, C₁-C₈-Alkoxy, halogensubstituiertes C₁-C₈-Alkoxy oder Halogen substituiert sein kann; oder

Benzyl darstellt, welches durch C₁-C₈-Alkyl, halogensubstituiertes C₁-C₈-Alkyl, C₁-C₈-alkoxysubstituiertes C₁-C₈-Alkyl, C₁-C₈-Alkoxy, halogensubstituiertes C₁-C₈-Alkoxy oder Halogen substituiert sein kann;

oder C₁-C₂₀-Alkyl darstellt, welches unsubstituiert oder durch C₁-C₈-Alkoxy, Halogen, Phenyl oder Naphthyl substituiert sein kann,

unter der Voraussetzung, dass R₂ unsubstituiertes oder substituiertes Phenyl, Naphthyl oder C₁-C₈-Alkyl darstellt, wenn B keine Linkergruppe der Formel -O-SO₂ ist, und dass R₂ nicht Alkyl ist, wenn B -O- darstellt, und unter der weiteren Voraussetzung, dass R₂ nicht C₁-C₂₀-Alkyl ist, wenn B -OSO₂- oder -SO₂O- bedeutet.

2. Aufzeichnungsmaterial nach Anspruch 1, worin R₁ Phenyl darstellt, welches unsubstituiert oder durch C₁-C₈-Alkyl, C₁-C₈-Alkoxy oder Halogen substituiert ist.

3. Aufzeichnungsmaterial nach Anspruch 1 oder 2, worin R₁ Phenyl darstellt, welches durch C₁-C₈-Alkyl, C₁-C₈-Alkoxy oder Halogen substituiert ist.

4. Aufzeichnungsmaterial nach einem der Ansprüche 1 bis 3, worin R₁ Phenyl darstellt, welches durch

C₁-C₄-Alkyl, bevorzugt Methyl, substituiert ist.

5. Aufzeichnungsmaterial nach einem der Ansprüche 1 bis 4, worin X eine Gruppe der Formel



darstellt.

6. Aufzeichnungsmaterial nach einem der Ansprüche 1 bis 5, worin A Phenylen darstellt, welches unsubstituiert oder durch C₁-C₈-Alkyl, halogensubstituiertes C₁-C₈-Alkyl, C₁-C₈-alkoxysubstituiertes C₁-C₈-Alkyl, C₁-C₈-Alkoxy, halogensubstituiertes C₁-C₈-Alkoxy, C₁-C₈-Alkylsulfonyl, Halogen, Phenyl, Phenoxy oder Phenoxy-carbonyl substituiert ist; oder Naphthylen darstellt; oder C₁-C₁₂-Alkylen ist; oder Pyrimidylen darstellt, welches unsubstituiert oder durch C₁-C₈-Alkyl substituiert ist.

7. Aufzeichnungsmaterial nach einem der Ansprüche 1 bis 6, worin A Phenylen darstellt, welches unsubstituiert oder durch C₁-C₈-Alkyl, halogensubstituiertes C₁-C₈-Alkyl, C₁-C₈-alkoxysubstituiertes C₁-C₈-Alkyl, C₁-C₈-Alkoxy, halogensubstituiertes C₁-C₈-Alkoxy, C₁-C₈-Alkylsulfonyl, Halogen, Phenyl, Phenoxy oder Phenoxy-carbonyl substituiert ist.

8. Aufzeichnungsmaterial nach einem der Ansprüche 1 bis 7, worin A Phenylen darstellt, welches unsubstituiert oder durch C₁-C₈-Alkyl, halogensubstituiertes C₁-C₈-Alkyl, C₁-C₈-Alkylsulfonyl oder Halogen substituiert ist.

9. Aufzeichnungsmaterial nach einem der Ansprüche 1 bis 8, worin A Phenylen darstellt, welches unsubstituiert oder durch C₁-C₄-Alkyl oder Halogen substituiert ist, bevorzugt unsubstituiertes Phenylen darstellt.

10. Aufzeichnungsmaterial nach einem der Ansprüche 1 bis 9, worin B eine Linkergruppe der Formel -O-SO₂-, -SO₂-O-, -SO₂-NH-, -S-SO₂-, -O-, -O-CO-NH-, -SO₂-NH-CO-, -O-CO-O- oder -O-PO-(OR₂)₂, bevorzugt eine Linkergruppe der Formel -O-, -O-SO₂-, -SO₂-O- oder -SO₂-NH- ist.

11. Aufzeichnungsmaterial nach einem der Ansprüche 1 bis 10, worin B eine Linkergruppe der Formel -O-SO₂- darstellt.

12. Aufzeichnungsmaterial nach einem der Ansprüche 1 bis 10, worin B eine Linkergruppe der Formel -O- ist und R₂ unsubstituiertes oder substituiertes Aryl oder Benzyl darstellt.

13. Aufzeichnungsmaterial nach einem der Ansprüche 1 bis 12, worin R₂ C₁-C₆-Alkyl; halogensubstituiertes C₁-C₆-Alkyl; phenylsubstituiertes C₁-C₆-Alkyl; naphthylsubstituiertes C₁-C₆-Alkyl; Phenyl, welches unsubstituiert oder durch C₁-C₈-Alkyl, halogensubstituiertes C₁-C₈-Alkyl, C₁-C₈-alkoxysubstituiertes C₁-C₈-Alkyl, C₁-C₈-Alkoxy, halogensubstituiertes C₁-C₈-Alkoxy oder Halogen substituiert ist; Naphthyl und Benzyl, welches durch C₁-C₄-Alkyl oder Halogen substituiert ist, darstellt.

14. Aufzeichnungsmaterial nach einem der Ansprüche 1 bis 12, worin R₂ C₁-C₄-Alkyl; halogensubstituiertes C₁-C₄-Alkyl; Phenyl, welches unsubstituiert oder durch C₁-C₄-Alkyl oder Halogen substituiert ist; Naphthyl oder Benzyl, welches unsubstituiert oder durch C₁-C₄-Alkyl oder Halogen substituiert ist, darstellt.

15. Aufzeichnungsmaterial nach einem der Ansprüche 1 bis 12, worin R₂ Phenyl darstellt, welches unsubstituiert oder durch C₁-C₄-Alkyl substituiert ist.

16. Aufzeichnungsmaterial nach einem der Ansprüche 1 bis 15, worin R₁ Phenyl darstellt, welches durch C₁-C₄-Alkyl, bevorzugt Methyl, substituiert ist, X eine Gruppe der Formel



darstellt,

A Phenylen ist, welches unsubstituiert oder durch C₁-C₄-Alkyl oder Halogen substituiert ist, bevorzugt unsub-

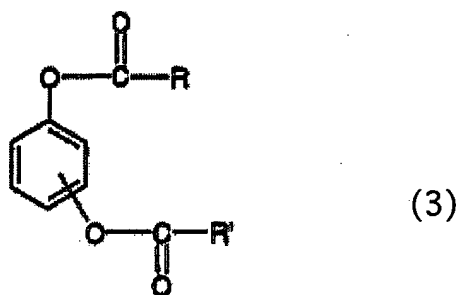
tituiertes Phenylen darstellt,

B eine Linkergruppe der Formel $-O-SO_2-$ oder $-O-$ ist und

R_2 Phenyl oder Benzyl darstellt, welches unsubstituiert oder durch C_1 - C_4 -Alkyl substituiert ist.

17. Aufzeichnungsmaterial nach einem der Ansprüche 1 bis 16, worin das Aufzeichnungsmaterial mindestens einen Sensibilisator umfaßt.

18. Aufzeichnungsmaterial nach Anspruch 17, worin das Aufzeichnungsmaterial mindestens einen Sensibilisator umfaßt, ausgewählt aus der Gruppe, bestehend aus Stearamid, Methylolstearamid, p-Benzylbiphenyl, m-Terphenyl, 2-Benzoyloxynaphthalin, 4-Methoxybiphenyl, Dibenzoyloxalat, Di(4-methylbenzyl)oxalat, Di(4-chlorbenzyl)oxalat, Dimethylphthalat, Dibenzylterephthalat, Dibenzylisophthalat, 1,2-Diphenoxyethan, 1,2-Bis(4-methylphenoxy)ethan, 1,2-Bis(3-methylphenoxy)ethan, 4,4'-Dimethylbiphenyl, Phenyl-1-hydroxy-2-naphthoat, 4-Methylphenylbiphenylether, 1,2-Bis(3,4-dimethylphenyl)ethan, 2,3,5,6'-Methyldiphenylmethan, 1,4-Diethoxynaphthalin, 1,4-Diacetoxybenzol, 1,4-Dipropionoxybenzol, o-Xylylen-bis(phenylether), 4-(m-Methylphenoxyethyl)biphenyl, p-Hydroxyacetanilid, p-Hydroxybutyranilid, p-Hydroxynonanilid, p-Hydroxylauranilid, p-Hydroxyoctadecanilid, N-Phenyl-phenylsulfonamid und Sensibilisatoren der Formel

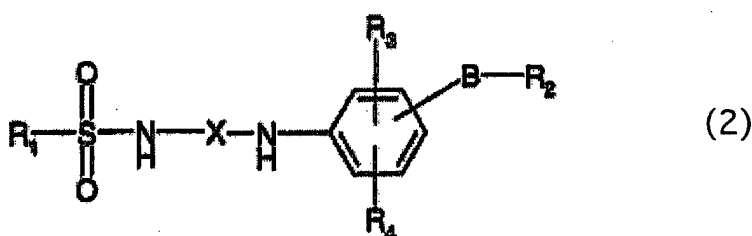


worin R und R' identisch oder unterschiedlich voneinander sind und jeweils C_1 - C_6 -Alkyl darstellen.

19. Aufzeichnungsmaterial nach einem der Ansprüche 1 bis 18, worin das Aufzeichnungsmaterial mindestens einen Stabilisator umfaßt.

20. Aufzeichnungsmaterial nach Anspruch 18, worin das Aufzeichnungsmaterial mindestens einen Stabilisator umfaßt, ausgewählt aus der Gruppe, bestehend aus 2,2'-Methylen-bis(4-methyl-6-tert.-butylphenol), 2,2'-Methylen-bis(4-ethyl-6-tert.-butylphenol), 4,4'-Butyriden-bis(3-methyl-6-tert.-butylphenol), 4,4'-Thio-bis(2-tert.-butyl-5-methylphenol), 1,1,3-Tris(2-methyl-4-hydroxy-5-tert.-butylphenyl)butan, 1,1,3-Tris(2-methyl-4-hydroxy-5-cyclohexylphenyl)butan, Bis(3-tert.-butyl-4-hydroxy-6-methylphenyl)sulfon, Bis(3,5-dibrom-4-hydroxyphenyl)sulfon, 4,4'-Sulfinyl-bis(2-tert.-butyl-5-methylphenol), 2,2'-Methylen-bis(4,6-di-tert.-butylphenyl)-phosphat und Alkalimetall-, Ammonium- und mehrwertigen Metallsalzen davon, 4-Benzoyloxy-4'-(2-methylglycidyl)oxydiphenylsulfon, 4,4'-Diglycidyloxydiphenylsulfon, 1,4-Diglycidyloxybenzol, 4-[α -(Hydroxymethyl)benzyloxy]-4-hydroxydiphenylsulfon, Metallsalzen von p-Nitrobenzoesäure, Metallsalzen von Phthalsäuremonobenzylestern, Metallsalzen von Zimtsäure und Mischungen davon.

21. Verbindung der Formel



worin

R_1 Phenyl oder Naphthyl darstellt, welches unsubstituiert oder durch C_1 - C_8 -Alkyl, C_1 - C_8 -Alkoxy oder Halogen substituiert sein kann; oder

C_1 - C_{20} -Alkyl bedeutet, welches unsubstituiert oder durch C_1 - C_8 -Alkoxy oder Halogen substituiert sein kann;

R_3 und R_4 unabhängig voneinander Wasserstoff, C_1 - C_8 -Alkyl, halogensubstituiertes C_1 - C_8 -Alkyl, C_1 - C_8 -alkoxy-substituiertes C_1 - C_8 -Alkyl, C_1 - C_8 -Alkoxy, halogensubstituiertes C_1 - C_8 -Alkoxy, C_1 - C_8 -Alkylsulfonyl, Halogen, Phenyl, Phenoxy oder Phenoxy-carbonyl darstellen,

X eine Gruppe der Formel



ist,

B eine Linkergruppe der Formel $-O-SO_2-$, SO_2-O- , $-SO_2-NH-$ oder $-CO-NH-SO_2-$ darstellt und

R_2 Phenyl oder Naphthyl ist, welches unsubstituiert oder durch C_1-C_8 -Alkyl, halogensubstituiertes C_1-C_8 -Alkyl, C_1-C_8 -alkoxysubstituiertes C_1-C_8 -Alkyl, C_1-C_8 -Alkoxy, halogensubstituiertes C_1-C_8 -Alkoxy oder Halogen substituiert sein kann;

oder

C_1-C_{20} -Alkyl darstellt, welches unsubstituiert oder durch C_1-C_8 -Alkoxy, Halogen, Phenyl oder Naphthyl substituiert sein kann,

unter der Voraussetzung, dass R_2 unsubstituiertes oder substituiertes Phenyl, Naphthyl oder C_1-C_8 -Alkyl darstellt, wenn B nicht eine Linkergruppe der Formel $-O-SO_2-$ ist, und unter der weiteren Voraussetzung, dass R_2 nicht C_1-C_{20} -Alkyl darstellt, wenn B $-OSO_2-$ oder $-SO_2O-$ bedeutet.

22. Verbindung nach Anspruch 21, worin

R_1 Phenyl darstellt, welches durch C_1-C_4 -Alkyl, bevorzugt Methyl, substituiert ist,

X eine Gruppe der Formel



ist,

R_3 und R_4 unabhängig voneinander Wasserstoff, C_1-C_4 -Alkyl oder Halogen, bevorzugt Wasserstoff, darstellen,

B eine Linkergruppe der Formel $-O-SO_2-$ ist und

R_2 Phenyl darstellt, welches unsubstituiert oder durch C_1-C_4 -Alkyl substituiert ist.

Es folgt kein Blatt Zeichnungen