



SCHWEIZERISCHE EIDGENOSSENSCHAFT
BUNDESAMT FÜR GEISTIGES EIGENTUM

① CH 653 353 A5

⑤ Int. Cl. 4: C 09 B 11/26
B 41 M 5/14

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

⑫ PATENTSCHRIFT A5

⑳ Gesuchsnummer: 2524/83

⑦ Inhaber:
CIBA-GEIGY AG, Basel

㉒ Anmeldungsdatum: 09.05.1983

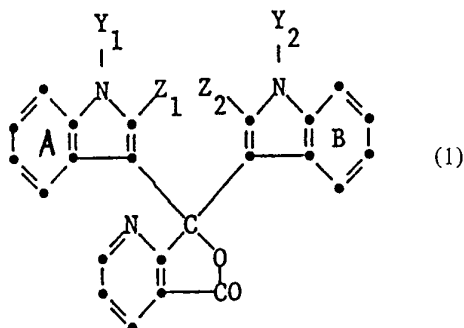
㉔ Patent erteilt: 31.12.1985

④ Patentschrift
veröffentlicht: 31.12.1985

⑦ Erfinder:
Bedeckovic, Davor, Dr., Therwil
Fletcher, Ian John, Dr., Magden

⑤ Chromogene 3,3-Bisindolyl-4-azaphthalide.

⑥ Die neuen chromogenen 3,3-Bisindolyl-4-azaphthalide entsprechen der allgemeinen Formel



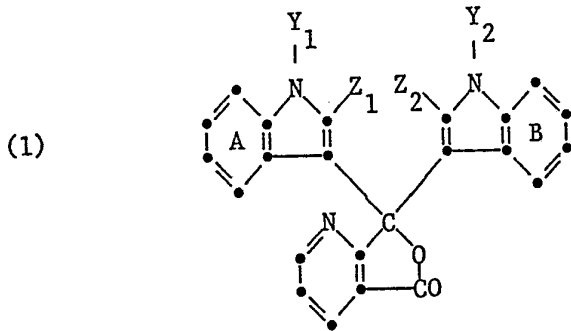
5 bis 12, vorzugsweise 6 bis 9 Kohlenstoffatomen und
Z₁ und Z₂, unabhängig voneinander, Wasserstoff, Niederalkyl oder Phenyl bedeuten und die Ringe A und B, unabhängig voneinander, unsubstituiert oder durch Halogen, Nitro, Cyano, Niederalkyl, Niederalkoxy, Niederalkoxycarbonyl, Amino, Mononiederalkylamino oder Diniederalkylamino substituiert sind.
Diese Verbindungen eignen sich insbesondere als Farbbildner in druck- oder wärmeempfindlichen Aufzeichnungsmaterialien und ergeben lichtechte, farbstarke rote oder violette Färbungen.

worin

Y₁ Wasserstoff, unsubstituiertes oder durch Halogen, Hydroxyl, Cyano oder Niederalkoxy substituiertes Alkyl mit höchstens 12 Kohlenstoffatomen, Acyl mit 1 bis 12 Kohlenstoffatomen oder unsubstituiertes oder durch Halogen, Nitro, Niederalkyl oder Niederalkoxy substituiertes Benzyl,
Y₂ unsubstituiertes oder durch Halogen, Hydroxyl, Cyano oder Niederalkoxy substituiertes Alkyl mit

PATENTANSPRÜCHE

1. Chromogene 3,3-Bisindolyl-4-azaphthalide, dadurch gekennzeichnet, dass sie der allgemeinen Formel



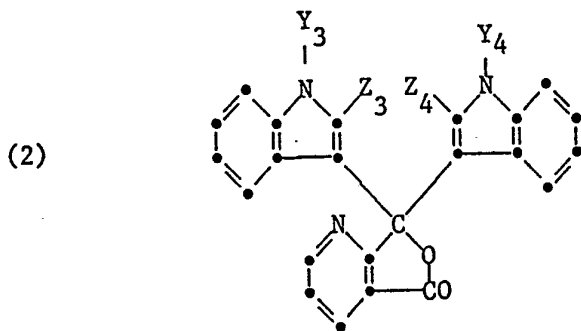
entsprechen, worin

Y₁ Wasserstoff, unsubstituiertes oder durch Halogen, Hydroxyl, Cyano oder Niederalkoxy substituiertes Alkyl mit höchstens 12 Kohlenstoffatomen, Acyl mit 1 bis 12 Kohlenstoffatomen oder unsubstituiertes oder durch Halogen, Nitro, Niederalkyl oder Niederalkoxy substituiertes Benzyl, Y₂ unsubstituiertes oder durch Halogen, Hydroxyl, Cyano oder Niederalkoxy substituiertes Alkyl mit 5 bis 12 Kohlenstoffatomen und

Z₁ und Z₂, unabhängig voneinander, Wasserstoff, Niederalkyl oder Phenyl bedeuten und die Ringe A und B, unabhängig voneinander, unsubstituiert oder durch Halogen, Nitro, Cyano, Niederalkyl, Niederalkoxy, Niederalkoxycarbonyl, Amino, Mononiederalkylamino oder Diniederalkylamino substituiert sind.

2. 3,3-Bisindolyl-4-azaphthalide gemäss Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass in Formel (1) Y₁ und Y₂ jeweils Alkyl mit 6 bis 9 Kohlenstoffatomen darstellen.

3. 3,3-Bisindolyl-4-azaphthalide gemäss Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass sie der Formel



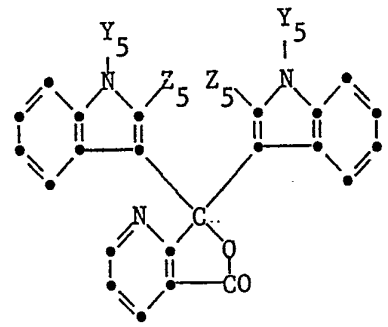
entsprechen worin

Y₃ Wasserstoff, Alkyl mit 1 bis 9 Kohlenstoffatomen, Acetyl, Propionyl oder unsubstituiertes oder durch Halogen, Methyl oder Methoxy substituiertes Benzyl, Y₄ Alkyl mit 6 bis 9 Kohlenstoffatomen, Z₃ und Z₄, unabhängig voneinander, jeweils Methyl oder Phenyl bedeuten.

4. 3,3-Bisindolyl-4-azaphthalide gemäss Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet, dass in Formel (2) Y₃ Alkyl mit 6 bis 9 Kohlenstoffatomen bedeutet.

5. 3,3-Bisindolyl-4-azaphthalide gemäss Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, dass sie der Formel

(3)



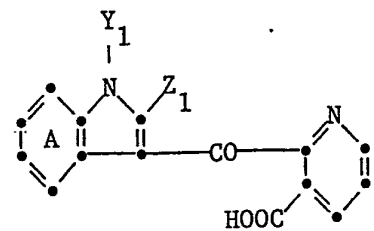
10

entsprechen, worin

Y₅ n-Hexyl oder n-Octyl und Z₅ Methyl oder Phenyl bedeuten.

6. Verfahren zur Herstellung von 3,3-Bisindolyl-4-azaphthalide gemäss Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass man eine Verbindung der Formel

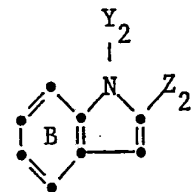
20



25

mit einer Indolverbindung der Formel

30



35

(5)

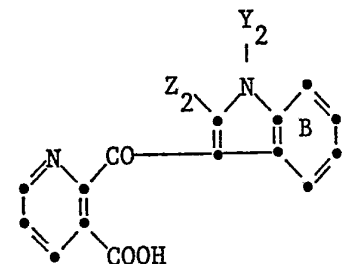
40

umsetzt, worin A, B, Y₁, Y₂, Z₁ und Z₂ die im Anspruch 1 angegebene Bedeutung haben.

7. Verfahren zur Herstellung von 3,3-Bisindolyl-4-azaphthalide gemäss Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass man eine Verbindung der Formel

45

(6)

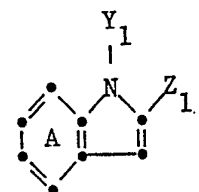


50

55

mit einer Indolverbindung der Formel

60



(7)

umsetzt, worin A, B, Y₁, Y₂, Z₁ und Z₂ die im Anspruch 1 angegebene Bedeutung haben.

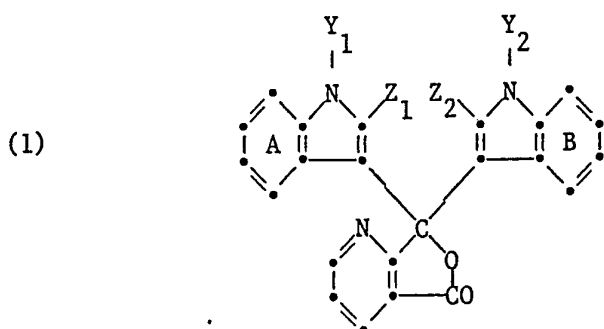
8. Druck- oder wärmeempfindliches Aufzeichnungsmaterial, dadurch gekennzeichnet, dass es in seinem Farbreaktantensystem als Farbbildner mindestens eine 3,3-Bisindolyl-4-azaphthalidverbindung der in einem der Ansprüche 1 bis 5 angegebenen Formel enthält.

9. Druckempfindliches Aufzeichnungsmaterial gemäss Anspruch 8, dadurch gekennzeichnet, dass es die 4-Azaphthalidverbindung, gelöst in einem organischen Lösungsmittel, und mindestens einen festen Elektronenakzeptor als Entwickler enthält.

10. Druckempfindliches Aufzeichnungsmaterial gemäss einem der Ansprüche 8 und 9, dadurch gekennzeichnet, dass die 4-Azaphthalidverbindung in Mikrokapseln eingekapselt ist.

Die vorliegende Erfindung betrifft chromogene 3,3-Bisindolyl-4-azaphthalide, Verfahren zu ihrer Herstellung und ihre Verwendung als Farbbildner in druckempfindlichen oder wärmeempfindlichen Aufzeichnungsmaterialien.

Die 3,3-Bisindolyl-4-azaphthalide entsprechen der allgemeinen Formel



worin

Y₁ Wasserstoff, unsubstituiertes oder durch Halogen, Hydroxyl, Cyano oder Niederalkoxy substituiertes Alkyl mit höchstens 12 Kohlenstoffatomen, Acyl mit 1 bis 12 Kohlenstoffatomen oder unsubstituiertes oder durch Halogen, Nitro, Niederalkyl oder Niederalkoxy substituiertes Benzyl, Y₂ unsubstituiertes oder durch Halogen, Hydroxyl, Cyano oder Niederalkoxy substituiertes Alkyl mit 5 bis 12, vorzugsweise 6 bis 9 Kohlenstoffatomen und Z₁ und Z₂, unabhängig voneinander, Wasserstoff, Niederalkyl oder Phenyl bedeuten und die Ringe A und B, unabhängig voneinander unsubstituiertes oder durch Halogen, Nitro, Cyano, Niederalkyl, Niederalkoxy, Niederalkoxycarbonyl, Amino, Mononiederalkylamino oder Diniederalkylamino substituiert sind.

Niederalkyl und Niederalkoxy stellen bei der Definition der Reste der Azaphthalide (Dihydrofuropyridinone) in der Regel solche Gruppen oder Gruppenbestandteile dar, die 1 bis 5, insbesondere 1 bis 3 Kohlenstoffatome aufweisen, wie z.B. Methyl, Ethyl, n-Propyl, Isopropyl, n-Butyl, sek.-Butyl oder Amyl bzw. Methoxy, Ethoxy oder Isopropoxy.

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

Stellt der Substituent Y₁ eine Alkylgruppe dar, so kann sie geradkettig oder verzweigt sein. Beispiele für solche Alkylreste sind Methyl, Ethyl, n-Propyl, Isopropyl, n-Butyl, sek.-Butyl, Amyl, n-Hexyl, 2-Ethylhexyl, n-Heptyl, n-Octyl, Isooctyl, n-Nonyl, Isononyl oder n-Dodecyl.

Ist der Alkylrest in Y₁ substituiert, so handelt es sich vor allem um Cyanoalkyl, Halogenalkyl, Hydroxyalkyl, Alkoxyalkyl jeweils vorzugsweise mit insgesamt 2 bis 4 Kohlenstoffatomen, wie z.B. β-Cyanoethyl, β-Chlorethyl, β-Hydroxyethyl, β-Methoxyethyl oder β-Ethoxyethyl.

Bevorzugte Substituenten in der Benzylgruppe von Y₁ sind Halogene, Methyl oder Methoxy. Beispiele für derartige substituierte Benzylreste sind p-Methylbenzyl, o- oder p-Chlorbenzyl oder p-Methoxybenzyl.

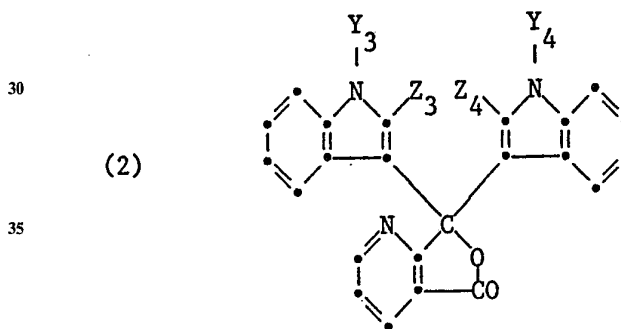
Der höhere Alkylrest Y₂ ist beispielsweise Amyl, n-Hexyl, 2-Ethylhexyl, n-Heptyl, n-Octyl, Isooctyl, tert.-Octyl, n-Nonyl, Isononyl, n-Decyl oder n-Dodecyl.

Die N-Substituenten Y₁ und Y₂ sind vorzugsweise jeweils Alkyl mit 6 bis 9 Kohlenstoffatomen, wie z.B. n-Hexyl, n-Heptyl, n-Nonyl oder vor allem n-Octyl.

Z₁ und Z₂ sind vorzugsweise je Phenyl oder insbesondere jeweils Methyl.

Die Ringe A und B sind vorzugsweise nicht weiter substituiert.

25 Praktisch wichtige erfindungsgemässe 4-Azaphthalide entsprechen der Formel



worin

Y₃ Wasserstoff, Alkyl mit 1 bis 9 Kohlenstoffatomen, Acetyl, Propionyl oder unsubstituiertes oder durch Halogen, Methyl oder Methoxy substituiertes Benzyl,

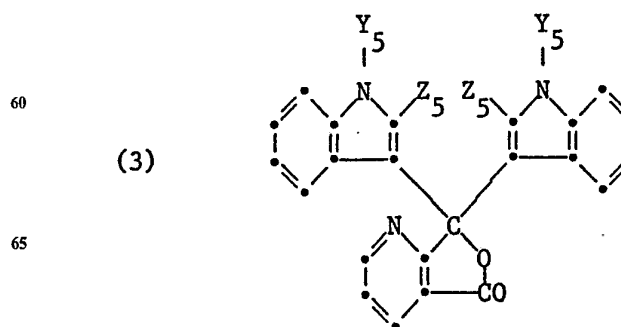
45 Y₄ Alkyl mit 6 bis 9 Kohlenstoffatomen,

Z₃ und Z₄, unabhängig voneinander, jeweils Phenyl oder vorzugsweise Methyl bedeuten.

Halogen in Verbindung mit den vorstehenden Substituenten in Formeln (1) und (2) bedeutet beispielsweise Fluor, 50 Brom oder vorzugsweise Chlor.

Unter den 4-Azaphthaliden der Formel (2) sind diejenigen, in denen Y₃ Alkyl mit 6 bis 9 Kohlenstoffatomen und vor allem n-Octyl bedeutet, bevorzugt.

55 Von ganz besonderem Interesse sind 3,3-Bisindolyl-4-azaphthalide der Formel

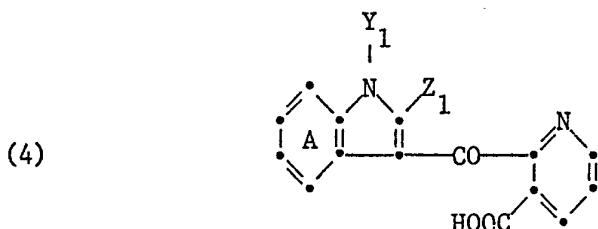


worin

Ys n-Hexyl oder vor allem n-Octyl und

Zs Phenyl oder vorzugsweise Methyl bedeuten.

Die erfindungsgemässen 4-Azaphthalide der Formeln (1) bis (3) stellen neue Verbindungen dar und können nach an sich bekannten Methoden hergestellt werden. Ein Verfahren zur Herstellung der Azaphthalide der Formel (1) besteht darin, dass man eine Verbindung der Formel

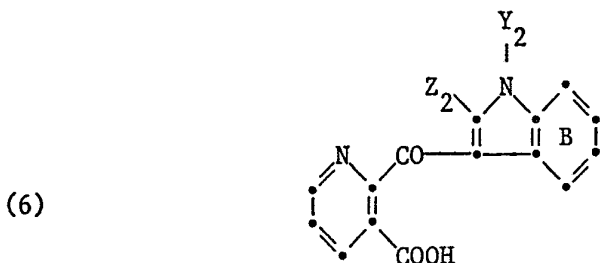


mit einer Verbindung der Formel



umsetzt, worin A, B, Y₁, Y₂, Z₁ und Z₂ die angegebene Bedeutung haben.

Andererseits können die erfindungsgemässen Azaphthalide auch dadurch hergestellt werden, dass man eine Verbindung der Formel



mit einer Indolverbindung der Formel



umsetzt, worin A, B, Y₁, Y₂, Z₁ und Z₂ die angegebene Bedeutung haben.

Die Umsetzungen werden vorzugsweise so durchgeführt, dass man die Reaktionskomponenten in Anwesenheit eines sauren Entwässerungsmittels bei einer Temperatur von 20 bis 140°C zur Reaktion bringt.

Beispiele für derartige Kondensationsmittel sind Schwefelsäure, Zinkchlorid, Phosphorsäure, Phosphoroxychlorid und vor allem Essigsäureanhydrid.

Nach den Umsetzungen wird das Reaktionsgemisch auf einen pH-Wert von mindestens 6 gestellt. Dafür eignen sich zweckmässigerweise Alkalien, wie Alkalimetallhydroxide,

z.B. Natrium- oder Kaliumhydroxid, Ammoniak oder Alkalimetallcarbonate oder -bicarbonate sowie Gemische dieser Verbindungen. Bevorzugt stellt man einen pH-Wert von 7 bis 11 ein.

Die Isolierung des Endproduktes der Formel (1) erfolgt in allgemein bekannter Weise durch Abtrennen des gebildeten Niederschlages, Waschen und Trocknen oder durch Behandeln mit geeigneten organischen Lösungsmitteln, wie z.B. Ligroin, Methanol oder Isopropanol, worauf das Produkt vorzugsweise umkristallisiert wird.

Die Ausgangsstoffe der Formeln (4) und (6) werden in der Regel durch Umsetzung von Chinolinsäureanhydrid mit einer Indolverbindung der Formel (7) bzw. der Formel (5) erhalten, wobei die Reaktion gewünschtenfalls in einem organischen Lösungsmittel und gegebenenfalls in Anwesenheit eines anorganischen oder organischen Metallsalzes eines mehrwertigen Metalles z.B. Zinkchlorid oder Aluminiumchlorid, durchgeführt wird. Geeignete organische Lösungsmittel sind z.B. Dimethylformamid, Acetonitril, niedere aliphatische Carbonsäuren, wie z.B. Essigsäure oder Propionsäure, Benzol, Toluol, Xylol oder Chlorbenzol. Die Reaktion wird vorzugsweise bei Temperaturen von 15°C bis zum Siedepunkt des eingesetzten Lösungsmittels durchgeführt. Die erhaltenen Verbindungen der Formel (4) oder (6) können, ohne isoliert zu werden zur Umsetzung mit der Indolverbindung der Formel (5) bzw. (7) weiterverwendet werden. Vorzugsweise werden die erhaltenen Ketosäuren der Formeln (4) und (6) durch Umkristallisieren z.B. aus den obgenannten geeigneten organischen Lösungsmitteln gereinigt.

Die Azaphthalide der Formeln (1) bis (3) sind normalerweise farblos oder höchstens schwach gefärbt. Wenn diese Farbbildner mit einem vorzugsweise sauren Entwickler, d.h. einem Elektronenakzeptor, in Kontakt gebracht werden, so erleben sie je nach dem verwendeten Entwickler intensive rote oder violette Farbtöne, die ausgezeichnet sublimations- und lichtecht sind. Sie sind deshalb auch sehr wertvoll im Gemisch mit einem oder mehreren anderen bekannten Farbbildnern, z.B. 3,3-(Bis-aminophenyl)-phthaliden, 3,3-(Bis-indolyl)-phthaliden, 3-Aminophenyl-3-indolylazaphthaliden, 3-Aminofluoranen, 2,6-Diaminofluoranen, Leukoauraminen, Spiropyranen, Spirodipyranen, Chromenoindolen, Chromenopyrazolen, Phenoxazinen, Phenothiazinen, Carbazolylmethanen oder weiteren Triarylmethanleukofarbstoffen, um blaue, marine-blaue, graue oder schwarze Färbungen zu ergeben.

Die Azaphthalide der Formeln (1) bis (3) zeigen sowohl auf aktivierten Tönen, wie auch besonders auf phenolischen Unterlagen eine verbesserte Farbtintensität und Lichtehtheit. Sie eignen sich vor allem als sich schnell entwickelnde Farbbildner für die Verwendung in einem wärmeempfindlichen oder insbesondere druckempfindlichen Aufzeichnungsmaterial, das sowohl Kopier- als auch Registriermaterial sein kann. Sie zeichnen sich dadurch aus, dass sie nur eine sehr geringfügige Rohpapierentwicklung aufweisen.

Ein druckempfindliches Material besteht beispielsweise aus mindestens einem Paar von Blättern, die mindestens einen Farbbildner der Formeln (1) bis (3) gelöst in einem organischen Lösungsmittel und einen Elektronenakzeptor als Entwickler enthalten.

Typische Beispiele für solche Entwickler sind Aktivton-Substanzen, wie Attapulgus-Ton, Säureton, Bentonit, Montmorillonit, aktivierter Ton, wie z.B. säureaktiviertes Bentonit oder Montmorillonit, ferner Zeolith, Halloysit, Siliciumdioxid, Aluminiumoxid, Aluminiumsulfat, Aluminiumphosphat, Zinkchlorid, aktiviertes Kaolin oder irgendein beliebiger Ton. Bevorzugter Entwickler sind sauer reagierende, organische Verbindungen, wie z.B. gegebenenfalls ringsubstituierte Phenole, Salicylsäure oder Salicylsäureester und

deren Metallsalze, ferner ein sauer reagierendes, polymeres Material, wie z.B. ein phenolisches Polymerisat, ein Alkylphenolacetylenharz, ein Maleinsäure-Kolophonium-Harz, oder ein teilweise oder vollständig hydrolysiertes Polymerisat von Maleinsäureanhydrid mit Styrol, Ethylen oder Vinylmethylether, oder Carboxypolymeren. Es können auch Mischungen der genannten polymeren Verbindungen eingesetzt werden. Besonders bevorzugte Entwickler sind Zinksalicylate oder die Kondensationsprodukte von p-substituierten Phenolen mit Formaldehyd. Die letzteren können auch Zink enthalten.

Die Entwickler können zusätzlich auch im Gemisch mit anderen, an sich unreaktiven oder wenig reaktiven Pigmenten eingesetzt werden. Beispiele für solche Pigmente sind: Talk, Titandioxid, Zinkoxid, Kreide, Tone wie Kaolin sowie organische Pigmente, wie z.B. Harnstoff-Formaldehyd- oder Melamin-Formaldehyd-Kondensationsprodukte.

Der Farbbildner liefert an den Punkten, an denen er mit dem Elektronenakzeptor in Kontakt kommt, eine gefärbte Markierung. Um eine frühzeitige Aktivierung der in dem druckempfindlichen Aufzeichnungsmaterial vorhandenen Farbbildner zu verhindern, werden diese in der Regel von dem Elektronenakzeptor getrennt. Dies kann zweckmässig erzielt werden, indem man die Farbbildner in schaum-, schwamm- oder bienenwabenartigen Strukturen einarbeitet. Vorzugsweise sind die Farbbildner in Mikrokapseln eingeschlossen, die sich in der Regel durch Druck zerbrechen lassen.

Beim Zerbrechen der Kapseln durch Druck beispielsweise mittels eines Bleistiftes, wird die Farbbildnerlösung auf ein benachbartes, mit einem Elektronenakzeptor beschichtetes Blatt übertragen, wodurch eine farbige Stelle erzeugt wird. Die Farbe resultiert aus dem dabei gebildeten Farbstoff, der im sichtbaren Bereich des elektromagnetischen Spektrums absorbiert.

Die Farbbildner werden vorzugsweise in Form von Lösungen in organischen Lösungsmitteln eingekapselt. Beispiele für geeignete Lösungsmittel sind vorzugsweise nichtflüchtige Lösungsmittel, z.B. polyhalogeniertes Paraffin oder Diphenyl, wie Chlorparaffin, Monochlordiphenyl oder Trichlordiphenyl, ferner Tricresylphosphat, Di-n-butylphthalat, Dioctylphthalat, Trichlorbenzol, Trichlorethylphosphat, aromatische Ether, wie Benzylphenylether, Kohlenwasserstofföle, wie Paraffin oder Kerosin, z.B. mit Isopropyl, Isobutyl, sek.-Butyl oder tert.-Butyl alkylierte Derivate von Diphenyl, Diphenylalkane, Naphthalin oder Terphenyl, Dibenzyltoluol, Terphenyl, partiell hydriertes Terphenyl, mono- bis tetramethylierte Diphenylalkane, benzylierte Xylole, oder weitere chlorierte oder hydrierte, kondensierte, aromatische Kohlenwasserstoffe. Oft werden Mischungen verschiedener Lösungsmittel, insbesondere Mischungen aus Paraffinölen oder Kerosin und Diisopropyl-naphthalin oder partiell hydriertem Terphenyl, eingesetzt, um eine optimale Löslichkeit für die Farbbildung, eine rasche und intensive Färbung und eine für die Mikroverkapselung günstige Viskosität zu erreichen. Bei der Einkapselung zeichnen sich die erfindungsgemässen 3,3-Bisindolyl-4-azaphthalide dadurch aus, dass sie eine ausserordentliche pH-Beständigkeit zeigen.

Die Kapselwände können durch Koazervationskräfte gleichmässig um die Tröpfchen der Farbbildnerlösung herum gebildet werden, wobei das Einkapselungsmaterial z.B. aus Gelatine und Gummi arabicum 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 es in den britischen Patentschriften 989 264, 1 156 725, 1 301 052 und 1 355 124 beschrieben ist. Ebenfalls geeignet sind Mikrokapseln, welche durch Grenz-

flächenpolymerisation gebildet werden, wie z.B. Kapseln aus Polyester, Polycarbonat, Polysulfonamid, Polysulfonat, besonders aber aus Polyamid oder Polyurethan.

Die Farbbildner der Formeln (1) bis (3) 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. Eine andere Anordnung der Bestandteile besteht darin, dass die den Farbbildner enthaltenden Mikrokapseln und der Entwickler in oder auf dem gleichen Blatt in Form einer oder mehrerer Einzelschichten oder in der Papierpulpe vorliegen.

Die Kapseln werden vorzugsweise mittels eines geeigneten Binders auf dem Träger befestigt. Da Papier das bevorzugte Trägermaterial ist, handelt es sich bei diesem Binder hauptsächlich um Papierbeschichtungsmittel, wie Gummi arabicum, Polyvinylalkohol, Hydroxymethylcellulose, Casein, Methylcellulose, Dextrin, Stärke oder Stärkederivate oder Polymerlatices. Letztere sind beispielsweise Butadien-Styrol-copolymerisate oder Acrylhomomonomere oder -copolymer.

Als Papier werden nicht nur normale Papiere aus Cellulosefasern, sondern auch Papiere, in denen die Cellulosefasern (teilweise oder vollständig) durch Fasern aus synthetischen Polymerisaten ersetzt sind, verwendet.

Die Verbindungen der Formeln (1) bis (3) können auch als Farbbildner in einem thermoreaktiven Aufzeichnungsmaterial verwendet werden. Dieses enthält in der Regel mindestens einen Schichtträger, einen Farbbildner, einen 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 Aufzeichnungsgaräten und Messinstrumenten, wie z.B. Elektrokardiographen, verwendet. Die Bilderzeugung (Markierung) 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 Bereichen mittels Wärme erweicht und an diesen Stellen, 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 besonders Phenolharze, oder auch phenolische Verbindungen, wie sie beispielsweise in der DE-PS 12 51 348 beschrieben sind, z.B. 4-tert.-Butylphenol, 4-Phenylphenol, 4-Hydroxydiphenylether, α -Naphthol, β -Naphthol, 4-Hydroxybenzoesäuremethylester, 4-Hydroxyacetophenon, 2,2'-Dihydroxydiphenyl, 4,4'-Isopropylidendi-phenol, 4,4'-Isopropyliden-bis-(2-methylphenol), 4,4'-Bis-(hydroxyphenyl)-valeriansäure, Hydrochinon, Pyrogallol, Phloroglycin, p-, m-, o-Hydroxybenzoesäure, Gallussäure,

1-Hydroxy-2-naphthoesäure sowie Borsäure oder organische, 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 Azaphthalide und der Entwickler in Wasser schwer löslich oder 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 sich eine Farbe bilden kann. Wasserlösliche oder mindestens in Wasser quellbare Bindemittel sind z.B. hydrophile Polymerisate, wie Polyvinylalkohol, Polyacrylsäure, Hydroxyethylcellulose, Methylcellulose, Carboxymethylcellulose, Polyacrylamid, Polyvinylpyrrolidon, Gelatine, Stärke oder veretherte Maisstärke.

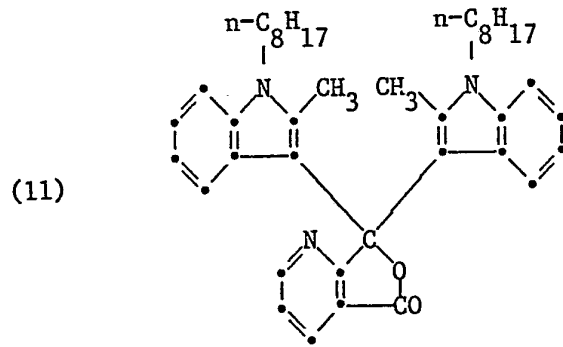
Wenn der Farbbildner und der Entwickler in zwei getrennten Schichten vorliegen, können in Wasser unlösliche Bindemittel, d.h. in nichtpolaren oder nur schwach polaren Lösungsmitteln lösliche Bindemittel, wie z.B. Naturkautschuk, synthetischer Kautschuk, chlorierter Kautschuk, Alkydharze, Polystyrol, Styrol/Butadien-Mischpolymerisate, Polymethylacrylate, Ethylcellulose, Nitrocellulose und Polyvinylcarbazol, verwendet werden. Die bevorzugte Anordnung ist jedoch diejenige, 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, Titandioxyd, Zinkoxyd, Aluminiumhydroxyd, Calciumcarbonat (z.B. Kreide), Tone oder auch organische Pigmente, wie z.B. Harnstoff-Formaldehydpolymerisate, enthalten. Um zu bewirken, dass nur innerhalb eines begrenzten Temperaturbereichs die Farbe gebildet wird, können Substanzen, wie Harnstoff, Thioharnstoff, Diphenylthioharnstoff, Acetamid, Acetanilid, Stearinsäureamid, Phthalsäureanhydrid, Metallstearate, Phthalsäurenitril oder andere entsprechende, schmelzbare Produkte, welche das gleichzeitige Schmelzen des Farbbildners und des Entwicklers induzieren, zugesetzt werden. Bevorzugt ent-

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

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

Beispiel 1

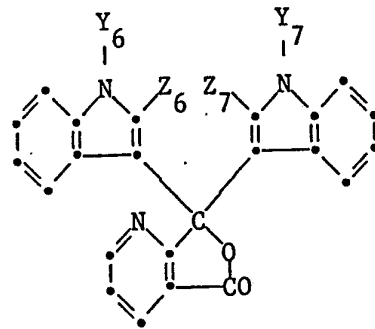
9,8 g 2-(N-Octyl-2'-methylindol-3'-yl)-carbonylnicotinsäure und 7,0 g N-Octyl-2-methylindol werden in 50 ml Essigsäureanhydrid während 2 Stunden bei 60-65°C verrührt. Alsdann wird das Reaktionsgemisch auf Raumtemperatur abgekühlt und auf 100 ml Wasser gegossen. Hierauf werden 100 ml 30%iges wässriges Ammoniak zugegeben. Die gebildete Suspension wird 2 Stunden gerührt, worauf das Produkt abfiltriert, mit Wasser gewaschen und unter Vakuum bei 70-80°C getrocknet wird. Nach Umkristallisieren aus Ligroin erhält man 11,6 g (75% der Theorie) der Verbindung der Formel



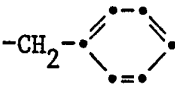
mit einem Schmelzpunkt von 128-129°C. Auf Phenolharz entwickelt dieser Farbbildner eine violette Farbe.

Gegenüber der bekannten 3,3-Bis-(N-ethyl-2'-methylindol-3'-yl)-4-azaphthalidverbindung zeichnet sich die Verbindung der Formel (11) durch ein wesentlich günstigeres Verhalten bezüglich der Rohpapierentwicklung und pH-Stabilität aus.

Auf die gleiche Art und Weise wie in Beispiel 1 beschrieben erhält man unter Verwendung der entsprechenden Ausgangsstoffe die in der folgenden Tabelle aufgeführten 3,3-Bisindolyl-4-azaphthalide der Formel



Bsp.	Y ₆	Z ₆	Y ₇	Z ₇	Farbe auf Phenolharz
2	n-C ₆ H ₁₃		n-C ₆ H ₁₃		violett
3	n-C ₆ H ₁₃	-CH ₃	n-C ₆ H ₁₃	-CH ₃	violett

Bsp.	Y ₆	Z ₆	Y ₇	Z ₇	Farbe auf Phenolharz
4	n-C ₅ H ₁₁	-CH ₃	n-C ₅ H ₁₃	-CH ₃	violett
5	n-C ₈ H ₁₇	-CH ₃	-CH ₃	-CH ₃	violett
6	n-C ₈ H ₁₇	-CH ₃		-CH ₃	violett
7	n-C ₉ H ₁₉	-CH ₃	n-C ₉ H ₁₉	-CH ₃	violett

Herstellung eines druckempfindlichen Kopierpapiers

Beispiel 8

Eine Lösung von 3 g der 3,3-Bisindolyl-4-azaphthalidverbindung der Formel (11) (Beispiel 1) in 80 g Diisopropyl-naphthalin und 17 g Kerosin wird auf an sich bekannte Weise mit Gelatine und Gummi arabicum durch Koazavation mikroverkapselt, mit Stärkelösung vermischt und auf ein Blatt Papier gestrichen. Ein zweites Blatt Papier wird auf der Frontseite mit Phenolharz als Farbentwickler beschichtet. Das erste Blatt und das mit Farbentwickler beschichtete Papier werden mit den Beschichtungen benachbart aufeinandergelegt. Durch Schreiben mit der Hand oder mit der Schreibmaschine auf dem ersten Blatt wird Druck ausgeübt, und es entwickelt sich sofort auf dem mit dem Entwickler beschichteten Blatt eine intensive violette Kopie, die ausgezeichnet lichtecht ist.

Entsprechende intensive und lichtechte violette Kopien werden auch bei Verwendung jedes der anderen in den Herstellungs-Beispielen 2 bis 7 angegebenen Farbbildner erzielt.

Beispiel 9

1 g der 3,3-Bisindolyl-4-azaphthalidverbindung der Formel (11) wird in 17 g Toluol gelöst. Zu dieser Lösung gibt man unter Rühren 12 g Polyvinylacetat, 8 g Calciumcarbonat und 2 g Titandioxid. Die erhaltene Suspension wird im Gewichtsverhältnis 1:1 mit Toluol verdünnt und mit einem 10 µm Rakel auf ein Blatt Papier gestrichen. Auf dieses Blatt Papier wird ein zweites Blatt Papier gelegt, dessen Unterseite bei einem Auftragsgewicht von 3 g/m² mit einer Mischung bestehend aus 1 Teil eines Amidwachses, 1 Teil eines Stearinwachses und 1 Teil Zinkchlorid beschichtet ist. Durch Schreiben mit der Hand oder mit der Schreibmaschine auf dem oberen Blatt wird Druck ausgeübt, und es entwickelt sich sofort auf dem mit dem Farbbildner beschichteten Blatt eine intensive und lichtechte violette Farbe.

Beispiel 10

Eine Lösung von 0,6 g der 3,3-Bisindolyl-4-azaphthalidverbindung der Formel (11) und 2,4 g der 3-(4'-Diethylamino-2'-ethoxyphenyl)-3-(N-n-octyl-2''-methyl-indol-3''-yl)-4-azaphthalidverbindung in 80 g Diisopropyl-naphthalin und 17 g Kerosin wird auf an sich bekannte Weise mit Gelatine und Gummi arabicum durch Koazervation mikrover-

kapselt, mit Stärkelösung vermischt und auf ein Blatt Papier gestrichen. Ein zweites Blatt Papier wird auf der Frontseite mit Phenolharz als Farbentwickler beschichtet. Das erste, das Farbbildnergemisch enthaltende Blatt und das mit Farbentwickler beschichtete Papier werden mit den Beschichtungen benachbart aufeinandergelegt. Durch Schreiben mit der Hand oder mit der Schreibmaschine auf dem ersten Blatt wird Druck ausgeübt, und es entwickelt sich sofort auf dem mit dem Entwickler beschichteten Blatt eine intensive rotstichig blaue Kopie, die ausgezeichnet lichtecht ist.

Herstellung eines wärmeempfindlichen Aufzeichnungsmaterials

Beispiel 11

In einer Kugelmühle werden 32 g 4,4'-Isopropylidendi-phenol (Bisphenol A), 3,8 g Distearylamid des Ethylendi-amins, 39 g Kaolin 20 g eines zu 88% hydrolysierten Polyvinylalkohols und 500 ml Wasser gemahlen bis die Teilchengrösse ca. 5 µm beträgt. In einer zweiten Kugelmühle werden 6 g der 3,3-Bisindolyl-4-azaphthalidverbindung der Formel (11) (Beispiel 1), 3 g eines zu 88% hydrolysierten Polyvinylalkohols und 60 ml Wasser zu einer Teilchengrösse von ca. 3 µm gemahlen. Die beiden Dispersionen werden zusammengegeben und mit einem Trockenauftragsgewicht von 5,5 g/m² auf ein Papier gestrichen. Durch Berührung des Papiers mit einem erhitzten Kugelschreiber wird eine intensive violette Farbe erhalten, die eine ausgezeichnete Licht- und Sublimierechtheit hat.

Intensive und lichtechte violette Farben können auch bei Verwendung jeder der anderen Farbbildner gemäss Beispielen 2 bis 7 erhalten werden.

Beispiel 12

In einer Kugelmühle werden 2,7 g der 3,3-Bisindolyl-4-azaphthalidverbindung der Formel (11), 24 g N-Phenyl-N'-(1-hydroxy-2,2,2-trichlorethyl)-harnstoff, 16 g Stearinsäureamid, 59 g eines zu 88% hydrolysierten Polyvinylalkohols und 58 ml Wasser gemahlen bis die Teilchengrösse 2-5 µm beträgt. Diese Suspension wird bei einem Trockenauftragsgewicht von 5,5 g/m² auf ein Blatt Papier gestrichen. Durch Berührung des Papiers mit einem erhitzten Kugelschreiber wird eine intensive und lichtechte violette Farbe erhalten.