



S U O M I - F I N L A N D

(FI)

Patentti- ja rekisterihallitus
Patent- och registerstyrelsen

(B) (11) KUULUTUSJULKAISU
UTLAGGNINGSSKRIFT

82256

C (15) 1.11.1977, 107
Patent 57/00 och 07D 491/048

(51) Kv.1k.5 - Int.cl.5

C 09B 57/00, C 07D 491/048

(21) Patentihakemus - Patentansökning 843570

(22) Hakemispäivä - Ansökningsdag 12.09.84

(24) Alkuperä - Löpdag 12.09.84

(41) Tullut julkiseksi - Blivit offentlig 16.03.85

(44) Nähtäväksipanon ja kuul.julkaisun pvm. -
Ansökan utlagd och utl.skriften publicerad 31.10.90

(32) (33) (31) Etuoikeus - Prioritet

15.09.83 CH 5030/83 P

(71) Hakija - Sökande

1. Ciba-Geigy AG, Basel, Switzerland, (CH)

(72) Keksijä - Uppfinnare

1. Bedekovic, Davor, Stefanstrasse 12, Therwil, Switzerland, (CH)
2. Fletcher, Ian John, Bürgenstal 27, Magden, Switzerland, (CH)

(74) Asiamies - Ombud: Oy Jalo Ant-Wuorinen Ab

(54) Keksinnön nimitys - Uppfinningens benämning

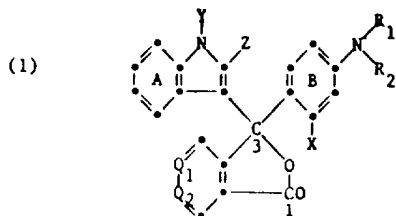
5- ja 6-atsaftalidit ja niiden isomeeriseokset
5- och 6-azafthalider och deras isomerblandningar

(56) Viitejulkaisut - Anförda publikationer

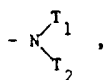
FI C 74963 (C 07D 491/048), DE A 2842263 (C 07D 491/04), DE A 3116815 (C 09B 57/00)

(57) Tiivistelmä - Sammandrag

Kaavan (1)



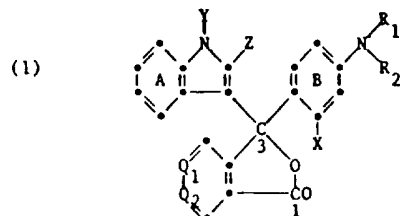
mukaiset 5- ja 6-atsaftalidit ja niiden isomeeriseokset, jossa kaavassa Q₁:stä ja Q₂:sta toinen on N ja toinen CH, Y on vety, substituotaton tai substituoitu alkyyl, asyyli, tai substituotaton tai substituoitu bentsyyli, Z on vety, alempialkyyl tai fenyyl, R₁ ja R₂ ovat vety, substituotaton tai substituoitu alkyyl, sykloalkyyli tai substituotaton tai substituoitu bentsyyli tai fenyyl, tai R₁ ja R₂ muodostavat yhdessä niitä sitovan typpiätoimin kanssa heterosyklisen ryhmän, X on vety, halogeeni, alempialkyyl, alkoksi, asyylioksi, bentsyyli, fenyyl, bentsyylioksi, fenylioksi, substituoitu bentsyyli tai bentsyylioksi tai ryhmä



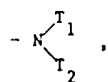
T₁ ja T₂ on vety, alempialkyyl, asyyli, sykloalkyyli, substituotaton tai substituoitu bentsyyli ja T₁ voi olla substituotaton tai substituoitu fenyyl ja renkaat A ja B ovat substituotattomat tai substituidut.

Nämä yhdisteet soveltuvat erityisesti värinmuodostajiksi paino- tai lämpöherkkiin merkintäaineisiin ja antavat valonkestäviä ja voimakasvärisiä sinisiä värisävyjä.

5- och 6-azafthalider med formeln I, och deras isomerblandningar i vilken formel den ena av Q₁ och Q₂ är N och den



andra CH, Y är väte, osubstituerad eller substituerad alkyl, acyl eller osubstituerad eller substituerad bensyl, Z är väte, lågalkyl eller fenyl, R₁ och R₂ är väte, osubstituerad eller substituerad alkyl, cykloalkyl eller osubstituerad eller substituerad bensyl eller fenyl, eller R₁ och R₂, tillsammans med kväveatomen till vilken de är bundna bildar en heterocyklisk grupp, X är väte, halogen, lågalkyl, alkoxi, acyloxi, bensyl, fenyl, bensyloxi, fenyloxi, substituerad bensyl eller bensyloxi eller gruppen



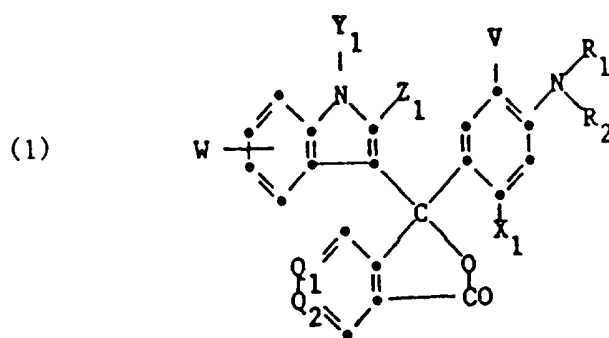
T₁ och T₂ är väte, lågalkyl, acyl, cykloalkyl, osubstituerad eller substituerad bensyl och T₁ kan vara också osubstituerad eller substituerad fenyl och ringarna A och B är osubstituerade eller substituerade.

Dessa föreningar lämpar sig speciellt som färgbildare vid tryck- eller värmekänsliga uppteckningsmaterial och ger ljusstabila och intensiva blåa toner.

5- ja 6-atsaftalidit ja niiden isomeeriseokset -
5-och 6-azaftalider och deras isomerblandningar

Keksinnön kohteena ovat 5- ja 6-atsaftalidit ja niiden isomeeriseokset sekä menetelmät niiden valmistamiseksi ja niiden käyttö värinmuodostajina paino- tai lämpöherkissä merkintäaineissa.

Keksinnön mukaiset atsaftalidit ovat yleisen kaavan (1) mukaisia yhdisteitä



jossa kaavassa Q₁:stä ja Q₂:sta toinen on N ja toinen CH,

W on vety,

Y₁ on vety tai 1-8 hiiliatomia sisältävä alkyyli,

Z₁ on alempialkyyli,

V on vety,

R₁ ja R₂ ovat toisistaan riippumatta kumpikin alempialkyyli tai sykloheksyyli,

R₁ ja R₂ muodostavat yhdessä niihin sitoutuneen typpi-atomin kanssa pyrrolidinon,

X₁ on vety, alempialkyyli, C₁-C₈-alkoksi, bentsyylioksi tai asetyyliamino.

Alempialkyyli- ja alempialkoksit ovat atsaftalidissa esiintyvien ryhmien määritelmässä tavallisesti sellaisia ryhmiä tai ryhmien perusosia, joissa on 1-5, erityisesti 1-3 hiiliatomia, kuten esim. metyyli, etyyli, n-propyyli, isopropyyli, n-butyli, sek.-butyyli tai amyli tai metoksi, etoksi, isopropoksi tai tert.butoksi.

C_1 - C_8 -alkoksiryhmänä X_1 voi olla suora- tai haaraketjuinen ryhmä, kuten esim. metoksi, etoksi, isopropoksi, tert.butoksi, n-heksyylioksi tai oktyylioksi.

Jos substituentti Y_1 on alkyyliryhmä, niin se voi olla suora- tai haaraketjuinen alkyyliryhmä. Esimerkkejä sellaista alkyyliryhmistä ovat metyyli, etyyli, n-propyyli, isopropyyli, n-butyli, sek.-butyyli, tert.butyyli, amyli, isoamyli, n-heksyyli, 2-etyyli-heksyyli, n-heptyyli, n-oktyyli tai iso-oktyyli.

Substituentit R_1 ja R_2 ovat lähinnä sykloheksyyli, tai ensi sijassa alempialkyli, kuten esim. metyyli tai ennen kaikkea etyyli. $-NR_1R_2$:na on myös pyrrolidinyli edullinen.

X_1 voi olla edullisesti alempialkyli, kuten esim. metyyli; bentsyylioksi, C_1 - C_8 -alkoksi, ensi sijassa alempialkoksi, kuten esim. metoksi, etoksi, isopropoksi tai tert.butoksi, tai asetyyliamino. X_1 on lähinnä asetyyliamino, metyyli, bentsyylioksi tai erityisesti alempialkoksi ja ennen kaikkea etoksi.

N-substituentti Y_1 on lähinnä alkyli, jossa on 1-8 hiili-atomia, kuten esim. metyyli, etyyli, n-butyli tai ennen kaikkea n-oktyli.

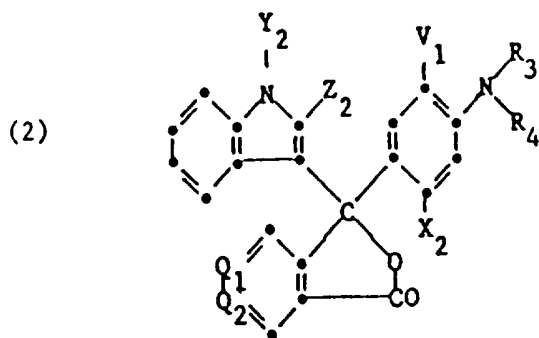
Z_1 on ennen kaikkea metyyli.

Keksinnön mukaiset atsaftalidit esiintyvät ensi sijassa isomeeriseoksina. Nämä seokset ovat pääsääntöisesti suurimmalta osaltaan 6-atsaftalidihdisteitä. Isomeerien suhteet seoksessa ovat yleensä 20:1 - 1,1:1, erityisesti 10:1 - 1,5:1.

Kaavan (1) mukaisista atsaftalideista, jotka esiintyvät lähinnä isomeeriseoksina, ovat sellaiset suosittuja, joissa X_1 on alempialkyli, C_1 - C_8 -alkoksi, ennen kaikkea alempialkok-

si, bentsyylioksi tai asetyyliamino. Y_1 on lähinnä C_1-C_8 -alkyyli.

Erityisen mielenkiintoisia ovat atsaftalidien isomeeriseokset, jotka ovat kaavan (2) mukaisia,



jossa kaavassa Q_1 :llä ja Q_2 :lla on annetut merkitykset ja Y_2 on vety tai alkyyli, jossa on 1-8 hiiliatomia,

Z_2 on metyyli,

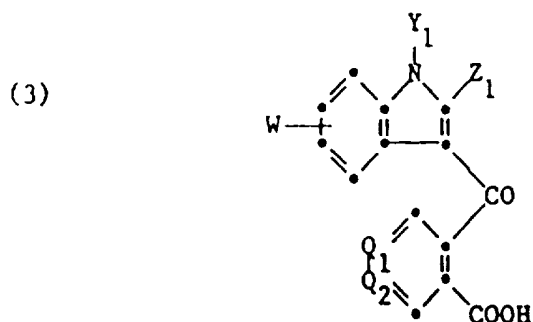
R_3 ja R_4 ovat toisistaan riippumatta kumpikin joko alempialkyyli, sykloheksyyli tai $-NR_3R_4$ on pyrrolidino,

V_1 on vety ja

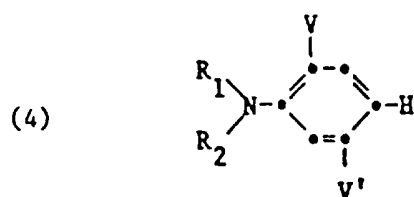
X_2 on metyyli, alempialkoksi, bentsyylioksi tai asetyyliamino.

Näistä kaavan (2) mukaisista yhdisteistä ovat erityisen edullisia sellaiset, joissa R_3 on metyyli, etyyli tai sykloheksyyli, R_4 on metyyli tai etyyli tai $-NR_3R_4$ on pyrrolidinyyli, X_2 alempialkoksi, ennen kaikkea etoksi tai asetyyliamino, ja Y_2 on metyyli, etyyli, n-butyli tai ennen kaikkea n-oktyyli.

Keksinnön mukaiset, kaavojen (1) ja (2) mukaiset atsaftalidit ovat uusia kromogeenisiä yhdisteitä ja niitä voidaan valmistaa sinänsä tunnetuilla menetelmillä. Menetelmä kaavan (1) mukaisen atsaftalidin valmistamiseksi on sellainen, että kaavan (3) mukainen yhdiste

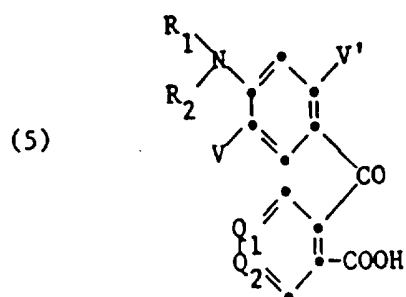


saatetaan reagoimaan kaavan (4) mukaisen yhdisteen kanssa,

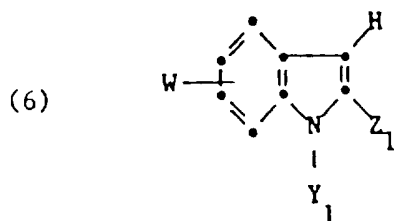


joissa kaavoissa V, W, Q₁, Q₂, Y₁, Z₁, R₁ ja R₂ ovat kuten edellä on esitetty ja V' on kuten X₁ tai se on hydroksi tai -NH₂. Jos V' on hydroksiryhmä tai -NH₂, niin voidaan reaktiotuotteen hydroksiryhmä vielä jälkikäteen määritelmän mukaisesti alkyloida tai aralkyloida ja aminoryhmä asetyloida.

Toisaalta voidaan keksinnön mukaisia atsaftalideja valmistaa myös siten, että kaavan (5) mukainen yhdiste



saatetaan reagoimaan kaavan (6) mukaisen indoliyhdisteen kanssa,



joissa kaavoissa V, W, Q₁, Q₂, R₁, R₂, Y₁ ja Z₁ ovat kuten edellä on esitetty ja V' on kuten X₁ tai se on hydroksi tai -NH₂ ja kun V' on hydroksi, voidaan reaktiotuote vielä alkyloida tai aralkyloida tai kun V' on -NH₂, se voidaan asetyloida.

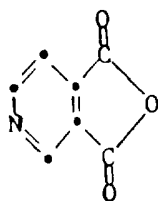
Reaktiot voidaan suorittaa esim. siten, että reaktiokomponentit saatetaan reagoimaan keskenään 20° - 140°C:n lämpötilassa happamen vedenpoistoreagenssin läsnäollessa. Esimerkeinä sellaisista kondensointiaineista ovat etikkahappoanhydridi, rikkihappo, fosforihappo ja fosforioksidikloridi.

Kaavan (1) mukaisen lopputuotteen eristäminen tapahtuu yleisesti tunnettujen menetelmien mukaisesti säätämällä reaktioseoksen pH vähintään arvoon 6, mieluiten välille 7-11, esim. alkalisilla yhdisteillä, kuten alkalimetallihydroksideilla, ammoniakilla, alkalimetallikarbonaateilla tai -bikarbonaateilla ja erottamalla muodostuva sakka, pesemällä ja kuivamalla se tai käsittelemällä sitä sopivilla orgaanisilla liuottimilla, kuten esim. metanolilla, isopropanolilla, bentseenillä, klooribentseenillä tai ennen kaikkea tolueenilla. Näin saadaan yleensä isomeeriseos, josta yksittäiset 5- ja 6-atsaftalidit voidaan erottaa kromatografoimalla ja/tai uudelleenkiteyttämällä.

Sellaisen reaktiotuotteen, jossa V' on hydroksiryhmä tai $-NH_2$, alkylointi tai aralkylointi tai vastaavasti asetylointi suoritetaan yleensä tunnettujen menetelmien mukaisesti. Esimerkiksi suoritetaan reaktio happoa sitovan yhdisteen läsnäollessa, kuten esim. alkalikarbonaatin tai tertiäärisen typpiemäksen, kuten esim. trietyyliamiinin läsnäollessa ja mahdollisesti inertin, organisen liuottimen, kuten esim. asetonin, isopropyylialkoholien, klooribentseenin tai nitrobentseenin läsnäollessa. Sopivia asetylointireagensseja ovat esim. etikkahapon reaktiokykyiset, funktionaaliset johdannaiset, kuten esim. asetyyli-bromidi, asetyylikloridi tai etikkahappoanhydridi. Sopivia alkylointireagensseja ovat alkyylihalogenidit, kuten esim. metyyli- tai etyylijodidi tai -kloridi tai dialkyylisulfaatit, kuten esim. dimetyyli- tai dietyylisulfaatti. Aralkylointireagenssiksi soveltuu erityisesti bentsyylikloridi, jota käytetään mieluiten ei-polaarisissa orgaanisissa liuotteissa, kuten esim. bentseenissä, tolueenissa tai ksyleenissä.

Kaavojen (3) ja (5) mukaiset lähtöaineet saadaan yleensä saattamalla pyridiini-3,4-dikarboksyylihaposta saatava kaavan (7) mukainen anhydridi

(7)



reagoimaan kaavan (6) mukaisen yhdisteen tai kaavan (4) mukaisen yhdisteen kanssa, jolloin reaktio mieluiten suoritetaan orgaanisessa liuotteissa ja mahdollisesti orgaanisen tai epäorgaanisen metallisuolan läsnäollessa, esim. sinkki- tai aluminiumkloridin läsnäollessa. Sopivia orgaa-

5 nisia liuottimia ovat esim. dimetyyliformamidi, asetonit-
riili, propionitriili, alemmat alifaattiset karboksyyli-
hapot, kuten esim. etikkahappo tai propionihappo, bentsee-
ni, tolueeni, ksyleeni tai klooribentseeni. Reaktio tapah-
tuu edullisesti lämpötilassa, joka on välillä 5°C - käy-
tetyt liuottimen kiehumispiste. Saadut kaavojen (3) ja
(5) mukaiset yhdisteet saatetaan edullisesti reagoimaan
ilman eristämistä edelleen kaavan (4) mukaisten aniliini-
yhdisteiden kanssa tai kaavan (6) mukaisten indoliyhdistei-
10 den kanssa.

Pyridiini-3,4-dikarboksyylihapon (cinchomeronihappo) muut-
taminen anhydridissä tapahtuu parhaiten kuten kinoliini-
haponkin muuttaminen kuumentamalla happoa etikkahappoan-
hydridissä, haihduttamalla seos kuivaksi ja liuottamalla
15 tai suspendoimalla jäännös alempaan karboksyylihappoon,
kuten esim. etikkahappoon, minkä jälkeen saatu liuos tai
suspensio voidaan käyttää suoraan edelleen.

Kaavan (3) mukaiset yhdisteet, joissa Y on mahdollisesti
substituoitu alkyyli- tai bentsyyli-ryhmä, voidaan samoin
20 valmistaa asyloimalla, alkyloimalla tai aralkyloimalla
välituote yleisten menetelmien mukaisesti, mikä välituote
saadaan saattamalla kaavan (7) mukainen anhydridi reagoi-
maan kaavan (6) mukaisen indoliyhdisteen kanssa, jossa
Y on vety. Asylointi-, alkylointi- ja aralkylointireagens-
25 sina voivat olla samat reagenssit kuin mitkä on annettu
kaavojen (1) - (2) mukaisten yhdisteiden valmistamiseksi.

Kaavojen (1) - (2) mukaiset atsaftalidit ovat normaalisti
värittömiä tai korkeintaan heikosti värillisiä. Kun nämä
värinmuodostajat saatetaan yhteen esim. edullisesti kehit-
30 täjän kanssa, so. elektroniakseptorin kanssa, niin ne an-
tavat X:n merkityksen ja käytetyn kehittäjän mukaan inten-
siivisiä vihreänsinisiä, sinisiä tai violetinsinisiä väri-
sävyjä, jotka ovat erittäin sublimaation- ja valonkestäviä.

Ne ovat siksi erittäin arvokkaita seoksena yhdessä yhden tai useamman tunnetun värinmuodostajan kanssa, kuten esim. sellaista kuin 3,3-(bis-aminofenyyl-)-ftalidien, (3,3-bis-indolyyl-)-ftalidien, 3-indolyyl-3-aminofenyyl-4-
5 atsaftalidien, 3-amino-fluoraanien, 2,6-diaminofluoraanien, 2,6-diamino-3-metyyli-fluoraanien, leukoauramiinien, spiro-pyraanien, spirodipyraanien, kromenoindolien, fenoksatsiinien, fenotiatsiinien, karbatsoyylimetaanien tai muiden triaryylimetaani-leukoväriaineiden kanssa, antamaan sini-
10 sen, mariininsinisen, harmaan tai mustan värin.

Kaavojen (1) - (2) mukaiset atsaftalidit omaavat myös fenolisilla alustoilla kuin myös erityisesti aktivoiduilla savilla erinomaista väri-intensiteettiä ja valonkestävyyttä. Ne soveltuvat ennen kaikkea nopeasti kehittyvinä värin-
15 muodostajina käytettäväksi lämpöherkissä tai erityisesti painoherkissä merkintäaineissa, joka voi olla joko kopiointi- tai myös rekisteröintiainetta. Ne ovat merkittäviä myös siksi, että ne liukenevat erittäin hyvin kapselointi-öljyihin ja että niiden värinvoimakkuus vähenee vain erittäin vähän valotettaessa niitä CB-arkilla (CB-deaktivoitu-
20 minen).

Painoherkkä materiaali koostuu esim. vähintään yhdestä parista, jotka sisältävät vähintään yhden kaavojen (1) - (2) mukaisen värinmuodostajan liuotettuna orgaaniseen
25 liuottimeen ja yhden elektroniakseptorin kehittimenä.

Tyypillisiä esimerkkejä sellaisista kehittimistä ovat aktiivisaviyhdisteet, kuten attapulgussavi, hapansavi, bentoniitti, montmorilloniitti, aktivoitu savi, kuten esim. happoaktivoitu bentoniitti tai montmorilloniitti, edelleen
30 zeoliitti, halloysiitti, piidioksidi, aluminiumoksidi, aluminiumsulfaatti, aluminiumfosfaatti, sinkkikloridi, sinkkinitraatti, aktivoitu kaoliini tai mikä tahansa sopiva savi. Kehittiminä voidaan käyttää myös happamasti rea-

goivia orgaanisia yhdisteitä, kuten esim. mahdollisesti rengassubstituoituja fenoleita, resorsiineja, salisyylihappoja tai salisyylihappoestereitä ja niiden metallisuoloja, sekä happamasti reagoivaa polymeeristä materiaalia, kuten
5 esim. fenolista polymeraattia, alkyylifenoliasetyleenihartsia, maleiinihappo-kolofonihartsia tai osittain tai täysin hydrolysoitua maleiinihappoanhydridin polymeraattia styreenin, etyleenin tai vinyylimetyylieetterin kanssa tai karboksipolymetyleeninä. Sitä voidaan lisätä myös mainittujen
10 monomeeristen ja polymeeristen yhdisteiden seoksiin. Erittäin edullisia kehittäjiä ovat happoaktivoitu bentoniitti, sinkkisalisylaatti tai p-substituoitujen fenolien ja formaldehydin kondensaatiotuotteet. Viimeksi mainitut voivat olla myös sinkkimodifioituja.

15 Kehittimet voidaan lisätä myös seoksena yhdessä ei-reagoivien pigmenttien tai vähemmän reagoivien pigmenttien kanssa tai muiden apuaineiden kanssa kuten piihappogeelin tai UV-absorbenttien kanssa, kuten esim. 2-(2-hydroksifenyyli)-bentsotriatsolien kanssa. Esimerkkejä sellaisista pigmen-
20 teistä ovat: talkki, titaanidioksidi, alumiiniumoksidi, sinkkioksidi, liitu, savi kuten kaoliini, sekä orgaaniset pigmentit, esim. ureaformaldehydikondensaatit (BET-yläpinta $2 - 75 \text{ m}^2/\text{g}$) tai melamiini-formaldehydi-kondensaatiotuotteet.

Värimuodostaja aiheuttaa kohtiin, joissa se joutuu kontaktiin elektroniakseptorin kanssa, värillisen merkin.
25 Painoherkässä merkintäaineessa olevien värimuodostajien ennenaikaisen aktivoitumisen estämiseksi erotetaan ne yleensä elektroniakseptorista. Tämä tapahtuu tarkoituksenmukaisesti siten, että värimuodostaja saatetaan rakenteeltaan
30 vaaho-, sieni- tai mehiläiskennorakenteiseksi. Tarkoituksen mukaisinta on imeyttää värimuodostajat mikrokapseleihin, jotka tavallisesti rikkoutuvat paineessa.

Rikkomalla kapseli paineella, esim. lyijykynän avulla,

siirtyy värinmuodostajaliuos viereiselle arkille, johon elektroniakseptori on imeytetty, jolloin syntyy värillinen kohta. Väri aiheutuu tällöin muodostuneesta väriaineesta, joka absorboi valoa elektromagneettisen spektrin näkyvällä alueella.

Värinmuodostajat kapseloidaan lähinnä liuosmuotoon orgaanisiin liuottimiin. Esimerkkeinä sopivista liuottimista ovat lähinnä ei-juoksevat liuottimet, esim. polyhalogenoitu parafiini tai difenyyli, kuten klooriparafiini, monoklooridifenyyli tai triklooridifenyyli, edelleen trikresyyli-
fosfaatti, di-n-butyyliftalaatti, dioktyyliftalaatti, triklooribentseeni, trikloorietyyli-
fosfaatti, aromaattiset eetterit, kuten bentsyyli-
fenyylieetteri, hiilivetyöljyt, kuten parafiini tai kerosiini, esim. isopropyylillä, isobutyylillä, sek.-butyyllillä tai tert.-butyyllillä alkyloidut difenyylin, naftaliinin tai terfenyylin johdannaiset, dibentsyyli-
tolueeni, osittain hydrolysoitu terfenyyli, mono-tetra-C₁-C₃-alkyloidut difenyyli-
alkaanit, bentsyloitu ksyleeni, tai edelleen klooratut tai hydratat, kondensoidut
aromaattiset hiilivedyt. Usein käytetään eri liuottimien seoksia, erityisesti parafiiniöljyjen tai kerosiinin ja di-isopropyylinaftaliinin tai osittain hydratur-
terfenyylin seoksia, jotta saataisiin värinmuodostukselle optimaalinen liukeneminen, nopea ja tehokas värjäytyminen ja mikrokapseloinnille sopiva viskositeetti.

Kapselien seinät voidaan muodostaa koaservaatiovoimien avulla tasaisesti värinmuodostajaliuoksen pisaroiden ympärille; tällöin käytetty kapselointimateriaali on esitetty esim. US-patenttijulkaisussa 2 800 457. Kapselit voidaan tehdä myös aminomuovista tai modifioiduista aminomuoveista polykondensaation avulla kuten GB-patenttijulkaisuis-
sa 989,264, 1 156 725, 1 301 052 ja 1 355 124 on esitetty. Samoin sopivat sellaiset mikrokapselit, jotka on tehty rajapintapolymeroinnin avulla, kuten esim. polyesteristä,

polykarbonaatista, polysulfonamidista, polysulfonaatista, ja erityisesti polyamidista tai polyuretaanista.

5 Kaavojen (1) - (2) mukaisia värinmuodostajia sisältäviä mikrokapseleita voidaan käyttää mitä erilaisimpien tunnet-
tujen painoherkkien kopiointiaineiden valmistukseen. Eri
menetelmät eroavat toisistaan olennaisesti kapselien järjes-
telyssä, värireaktanteiltaan ja kantajamateriaaliltaan.
Sellainen järjestys on edullinen, jossa kapseloitu värin-
muodostaja on kerroksena yläpuolella olevan arkin alapin-
10 nalla ja elektroniakseptori on kerroksena ala-arkin ylä-
pinnalla.

Toinen aineosien järjestys on sellainen, että värinmuodos-
tajaa sisältävät mikrokapselit ja kehittäjä ovat saman ar-
kin sisällä tai pinnalla yhtenä tai useampana yksittäis-
15 kerroksena tai paperimassassa.

Kapselit kiinnitetään edullisesti sopivan sidonta-aineen
avulla kantajaan. Silloin kun paperia käytetään edullisena
kantajana, on sidonta-aine pääasiassa paperin päällystys-
aine, kuten arabikumi, polyvinyylialkoholi, hydroksimetyyli-
20 selluloosa, kaseiini, metyyli-selluloosa, dekstriini, tärk-
kelys, tärkkelysjohdannaiset tai polymeerilateksit. Viimek-
simainitut ovat esim. butadieeni-styreeni-kopolymeraatte-
ja tai akryylihomo- tai -kopolymeerejä.

Paperina ei käytetä ainoastaan tavallista selluloosakui-
25 tuista paperia, vaan myös papereita, joissa selluloosakui-
dut (osittain tai täysin) on korvattu synteettisten poly-
meraattien kuiduilla.

Kaavojen (1) - (2) mukaisia yhdisteitä voidaan käyttää
myös värinmuodostajina lämpöreaktiivisissa merkintäaineis-
30 sa. Näissä on tavallisesti vähintään yksi kantajakerros,
värinmuodostaja, elektroniakseptori ja mahdollisesti myös
sidonta-ainetta ja/tai vahaa.

Lämpöreaktiivisia merkintäjärjestelmiä ovat esim. lämpöherkät merkintä- ja kopiointiaineet ja -paperit. Näitä järjestelmiä käytetään esim. tietojen tallentamiseen esim. elektronisissa laskimissa, erityyppisissä kaukokirjoitin- ja telex-laitteissa tai rekisteröintilaitteissa ja mittausinstrumenteissa, kuten elektrokardiografeissa. Kuvanteko (merkintä) voi tapahtua myös manuaalisesti kuumennetulla kynällä. Toinen tapa saada merkintä tehtyä lämmön avulla on lasersäteet.

- 10 Lämpöreaktiivinen merkintäaine voi olla siten valmistettu, että värinmuodostaja on liuotettu tai dispergoitu sidosainerokkseen ja toiseen kerrokseen on sidosaineeseen liuotettu tai dispergoitu kehittäjä. Toinen mahdollisuus on sellainen, että sekä värinmuodostaja että kehittäjä on
- 15 dispergoitu yhteen kerrokseen. Sidosaine pehmennetään tietyillä alueilla lämmöllä ja näissä pisteissä, joissa lämpöä on käytetty, tulee värinmuodostaja kontaktiin elektroniakseptorin kanssa ja tällöin muodostuu heti haluttu väri.

- Kehittäjäksi soveltuvat samat elektroniakseptorit, joita
- 20 käytetään painoherkissä papereissa. Esimerkkejä kehittäjistä ovat jo mainitut savimineraalit ja fenolihartsit, tai myös fenoliset yhdisteet kuten esim. DE-patenttijulkaisussa 12 51 348 on esitetty, esim. 4-tert.-butyylifenoli, 4-fenyylifenoli, metyleeni-bis-(p-fenyylifenoli),
- 25 4-hydroksidifenyylietteri, α -naftoli, β -naftoli, 4-hydroksibentsoehappometyyliesteri tai -bentsyyliesteri, 4-hydroksidifenyyლისulfony, 4'-hydroksi-4-metyylidifenyyლისulfony, 4-hydroksiasetofenoni, 2,2'-dihydroksidifenyyli, 4,4'-isopropylideenidifenoli, 4,4'-isopropylideeni-bis-
- 30 (2-metyylifenoli), 4,4'-bis-(hydroksifenyyli)valeriaanahappo, hydrokinoni, pyrogalloli, floroglusiini, p-, m-, o-hydroksibentsoehappo, gallushappo, 1-hydroksi-2-naftoe-happo sekä boorihappo ja orgaaniset, lähinnä alifaattiset dikarboksyylihapot, kuten esim. viinihappo, oksaalihappo,

maleiinihappo, sitruunahappo ja meripihkahappo.

5 Lämpöreaktiivisten merkintäaineiden valmistukseen käytetään lähinnä sulavia, filmiämuodostavia sidosaineita. Nämä sidosaineet ovat normaalisti vesiliukoisia, kun taas atsaftalidit ja kehittäjät liukenevat veteen heikosti tai eivät lainkaan. Sidosaineen tulee olla sellainen, että se dispergoi ja sitoo värinmuodostajan ja kehittäjän huoneenlämmössä.

10 Lämmön vaikutuksesta sidosaine pehmenee tai sulaa, niin että värinmuodostaja ja kehittäjä pääsevät kontaktiin keskenään ja väri voi muodostua. Veteen liukenemattomia tai vähintään veteen sekoittuvia sidosaineita ovat esim. hydrofiiliset polymeraatit, kuten polyvinyylialkoholi, polyakryylihappo, hydroksietyyyliselluloosa, metyyyliselluloosa, 15 karboksimetyyyliselluloosa, polyakryyliamidi, polyvinyyli-pyrrolidoni, liivate, tärkkelys tai eetteröity maissitärkkelys.

Kun värinmuodostaja ja kehittäjä ovat kahdessa eri kerroksessa, voidaan käyttää veteen liukenematonta sidosainetta, 20 so. ei-polaariseen tai vain heikosti polaariseen liuottimeen liukoista sidosainetta, kuten esim. luonnon kautsua, synteettistä kautsua, kloorattua kautsua, alkydihartseja, polystyreeniä, styreeni/butadieeni-seospolymeraattia, polymetyyliakrylaattia, etyyyliselluloosaa, nitroselluloosaa ja polyvinyylikarbatsolia. Edullinen menetelmä on kuitenkin sellainen, jossa värinmuodostaja ja kehittäjä ovat 25 samassa kerroksessa vesiliukoisessa sidosaineessa.

30 Lämpöreaktiiviset kerrokset voivat sisältää myös muita lisäaineita. Valkoisuusasteen parantamiseksi, paperin painamisen helpottamiseksi ja kuumennetun kynän kiinnijuuttumisen estämiseksi voivat nämä kerrokset sisältää esim. talkkia, titaanidioksidia, sinkkioksidia, aluminiumhydrok-

sidia, kalsiumkarbonaattia (esim. liitua), savea tai myös orgaanisia pigmenttejä, kuten esim. urea-formaldehydipoly-
meraatteja. Jotta värinmuodostus tapahtuisi vain tietyllä
5 rajatulla lämpötilavälillä, voidaan lisätä sellaisia ai-
neita kuten ureaa, tioureaa, difenyyliitioureaa, asetamidia,
asetanilidiä, steariinihappoamidia, ftaalihappoanhydridiä,
metallistearaatteja, ftaalihaponitriiliä, dimetyyliterefta-
laattia, tai muita vastaavia, sulavia yhdisteitä, jotka
indusoivat värinmuodostajan ja kehittäjän samanaikaisen
10 sulamisen. Lämpöherkät merkintäaineet sisältävät edullises-
ti vahoja, esim. karnaubavahaa, montanavahaa, parafiiniva-
haa, polyetyleenivahaa, korkeampien rasvahappoamidien kon-
densaatteja ja formaldehydiä ja korkeampien rasvahappojen
ja etyleenidiamidin kondensaatteja.

15 Verrattuna DE-patenttijulkaisuissa 2 842 263, 3 116 815
tai Eurooppalaisessa patenttijulkaisussa 0082 822 esitet-
tyihin 4- ja 7-atsaftalidien isomeeriseoksiin, omaavat
keksinnönmukaiset 5- ja 6-atsaftalidit sen edun, että nii-
tä voidaan käyttää erityisesti lämpöherkissä ja ennen kaik-
20 kea paineherkissä merkintäjärjestelmissä joissa värinke-
hittäjänä on Lewis-happo-tyyppinen, kuten esim. aktiivisavi.

Seuraavissa esimerkeissä tarkoittavat annetut prosenttiset
pitoisuudet, ellei toisin ole mainittu, painoprosenttisia
pitoisuuksia.

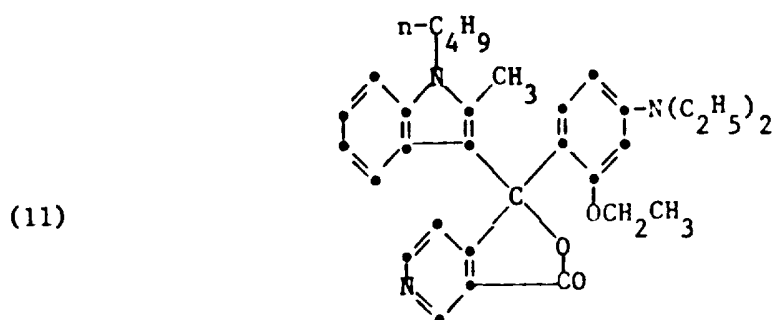
25 Esimerkki 1:

5,0 g pyridiini-3,4-dikarboksyylimahappoa (cinchomerohappoa)
ja 5,6 g etikkahappoanhydridiä kuumennetaan kahden tunnin
ajan 100°C:ssa. Tämän jälkeen seos haihdutetaan kuiviin ja
jäännös otetaan 20 ml:aan jääetikkaa. Sitten lisätään 7,2 g
30 N-butyylimidi-2-metyylimidi-indolia. Reaktioseosta sekoitetaan
viiden tunnin ajan huoneenlämmössä, sitten lisätään 20 ml
jääetikkaa, 5,0 g N,N-dimetyylimidi-amino-fenetolia ja 5,6 g

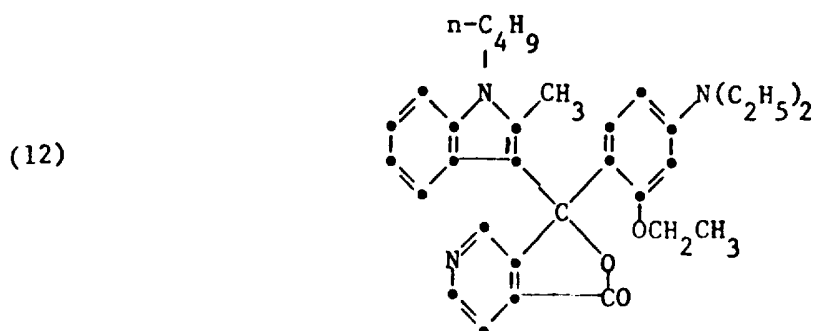
- etikkahappoanhydridiä ja edelleen sekoitetaan kolmen tunnin ajan $70 - 80^{\circ}\text{C}$:ssa. Reaktiotuote tehdään alkaliseksi natriumhydroksidin vesiliuoksella ja uutetaan tolueenilla. Tämän jälkeen tolueenifaasi erotetaan, pestään vedellä, kuivataan natriumsulfaatin päällä ja haihdutetaan kuiviin.
- 5 Näin saadaan 14 g isomeeriseosta ruskeana öljymäisenä tuotteena.

Happamalla savella päällystetyllä paperilla muodostaa isomeeriseos sinisen värin, joka on erittäin valonkestävä.

- 10 Kromatografoimalla 9 g isomeeriseosta piihappogeelipylväässä kloroformi/asetoni-eluantilla saadaan 5,5 g kaavan 11 mukaista 6-atsaftalidiiyhdistettä



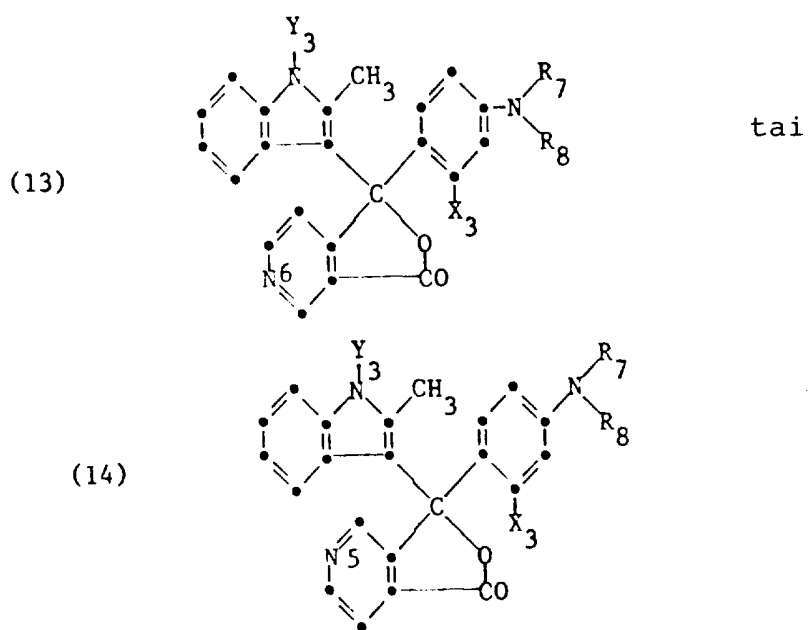
ja 0,9 g kaavan (12) mukaista 5-atsaftalidiiyhdistettä.



- Eetteristä tehdyn uudelleenkiteyttämisen jälkeen sulaa
- 15 6-atsaftalidiiyhdiste (kaava (11)) $131-132^{\circ}\text{C}$:ssa ja 5-atsaftalidiiyhdiste (kaava (12)) $146-148^{\circ}\text{C}$:ssa.

Samoin työvaihein kuin esimerkissä 1 on esitetty saadaan, käyttämällä vastaavia lähtöaineita, isomeeriseoksia, jotka yllä mainitussa kromatografisessa erotuksessa antavat seuraavassa taulukossa esitettyjä atsaftalideja, jotka ovat

5 kaavojen (13) tai (14) mukaisia.



Taulukko

Esi- mer- kin n:o	Atsa	Y_3	$\begin{array}{c} R_7 \\ \diagup \\ N \\ \diagdown \\ R_8 \end{array}$	X_3	sula- mispis- te $^{\circ}C$	Väri happamalla savella
2	6-atsa	$-C_2H_5$	$-N(C_2H_5)_2$	$-OC_2H_5$	182-184	sininen
3	5- atsa	$-C_2H_5$	$-N(C_2H_5)_2$	$-OC_2H_5$	164-166	sininen
4	6-atsa	$-n-C_8H_{17}$	$-N(C_2H_5)_2$	$-OC_2H_5$	118-119	sininen
5	5- atsa	$-n-C_8H_{17}$	$-N(C_2H_5)_2$	$-OC_2H_5$	85-87	sininen
6	6- atsa	$-n-C_8H_{17}$	$-N(C_2H_5)_2$	$-NHCOCH_3$	131-132	turkin sininen
7	6-atsa	$-n-C_8H_{17}$	$\begin{array}{c} \cdot \cdot \\ \diagup \quad \diagdown \\ N \quad H \\ \diagdown \quad \diagup \\ \cdot \cdot \end{array}$	$-OC_2H_5$	158-159	sininen
8	6-atsa	$-n-C_8H_{17}$	$-N(CH_3)_2$	$-CH_3$	151-152	sininen
9	6-atsa	$-n-C_8H_{17}$	$\begin{array}{c} \cdot \cdot \\ \diagup \quad \diagdown \\ N \quad H \\ \diagdown \quad \diagup \\ \cdot \cdot \\ CH_3 \end{array}$	$-OC_2H_5$	78-82	sininen
10	6-atsa	$-n-C_8H_{17}$	$-N(C_2H_5)_2$	$-O-CH_2-\begin{array}{c} \cdot \cdot \\ \diagup \quad \diagdown \\ \cdot \cdot \end{array}$	129-131	sininen
11	6-atsa	H	$-N(C_2H_5)_2$	$-OC_2H_5$	185-187	sininen
12	6- atsa	$-CH_3$	$-N(C_2H_5)_2$	$-OC_2H_5$	205-206	sininen
13	6- atsa	H	$-N(C_2H_5)_2$	$-O-n-C_8H_{17}$	80-90	sininen
14	6- atsa	$-C_2H_5$	$-N(C_2H_5)_2$	$-O-n-C_8H_{17}$	107-108	sininen

Esimerkki 15:Painoherkän kopiointipaperin valmistaminen

Liuos, jossa on 3 g kaavojen (11) ja (12) mukaisten atsaftalidien (esimerkki 1) isomeeriseosta mikrokapseloidaan
5 koaservaation avulla tunnetuin menetelmin liivatteella
ja arabikumilla 80 g:aan osittain hydrattua terfenyyliä ja
17 g:aan kerosiinia, saatu seos sekoitetaan tärkkelysliuokseen ja kerrostetaan paperiarkille. Toinen paperiarkki
päällystetään etupuoleltaan happoaktivoitulla betoniitilla,
10 la, joka toimii värinkehittäjänä. Ensimmäinen värinmuodostajaa sisältävä paperiarkki ja värinkehittäjällä pinnoitettu paperiarkki asetetaan nämä pinna vastakkain. Kirjoittamalla käsin tai kirjoituskoneella syntyy ensimmäiselle
arkille paine ja se aikaansaa heti värinkehittäjällä pinnoitetulle
15 arkille voimakkaan sinisen kopion, joka on erittäin sublimaation- ja valonkestävä.

Vastaava voimakas, sublimaation- ja valonkestävä sininen tai turkinsininen kopio saadaan aikaan käyttämällä mitä tahansa muuta valmistusesimerkeissä 2 - 14 esitettyä värinmuodostajaa.
20

Esimerkki 16:

1 g esimerkkien 4 ja 5 mukaisten atsaftalidien isomeeriseosta liuotetaan 17 g:aan tolueenia. Tähän liuokseen lisätään sekoittaen 12 g polyvinyyliasetaattia, 8 g kalsiumkarbonaattia ja 2 g titaanioksidia. Saatu suspensio laimennetaan tolueenilla painosuhteessa 1:1 ja sillä 10 µm raakelilla pinnoitetaan paperiarkki. Tämän paperin päälle asetetaan toinen paperiarkki, jonka alapinta on pinnoitettu (pintapaino 3 g/m²) seoksella, jossa on yksi osa
25 amidivahaa, yksi osa steariinivahaa ja yksi osa sinkkikloridia. Kirjoitettaessa käsin tai kirjoituskoneella aiheutetaan paine ylemmälle paperille ja välittömästi syn-
30

tyy värinmuodostajalla pinnoitetulle paperiarkille voimakas ja valoakestävä sininen väri.

Esimerkki 17:

Lämpöherkän merkintäaineen valmistaminen

- 5 Kuulamyyllyssä jauhetaan 32 g 4,4'-isopropylideenifenolia (bisfenoli A), 3,8 g etyleenidiamidin distearyyliamidia, 39 g kaoliinia, 20 g 88%:sesti hydrolysoitua polyvinyylialkoholia ja 500 ml vettä, kunnes saavutetaan 5 μm :n raekoko. Toisessa kuulamyyllyssä jauhetaan 6 g esimerkkien 4 ja
- 10 5 mukaisten atsaftalidien isomeeriseosta ja 5,3 g 88 %:sesti hydrolysoitua polyvinyylialkoholia ja 60 ml vettä, kunnes saavutetaan 3 μm :n raekoko. Dispersiot yhdistetään ja sillä pinnoitetaan paperi (pintapaino 5,5 g/m^2 kuiva-ainepainona). Kosketettaessa paperia kuumennetulla kuulakärkikynällä syntyy voimakas sininen väri, jolla on erinomainen valon- ja sublimaationkestävyys.
- 15

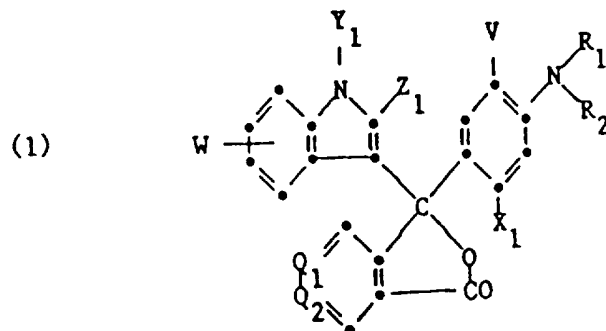
Voimakkaita ja valonkestäviä sinisiä tai turkinsinisiä värejä saadaan aikaan myös käyttämällä mitä tahansa esimerkeissä 2 - 14 esitettyä värinmuodostajaa.

20 Esimerkki 18:

- Kuulamyyllyssä jauhetaan 2,7 g esimerkkien 4 ja 5 mukaisten atsaftalidien isomeeriseosta, 24 g N-fenyyli-N'-(1-hydroksi-2,2,2-trikloorietyyli)-ureaa, 16 g steariinihappoamia, 59 g 88%:sesti hydrolysoitua polyvinyylialkoholia ja 58 ml
- 25 vettä, kunnes saavutetaan 2 - 5 μm :n raekoko. Tällä suspensiolla pinnoitetaan paperiarkki (kuivapintapaino 5,5 g/m^2). Kosketettaessa paperia kuumennetulla kuulakärkikynällä syntyy voimakas ja valonkestävä sininen väri.

Patenttivaatimukset:

1. 5- ja 6-atsaftalidit tai niiden isomeeriseokset, t u n -
n e t u t siitä, että ne ovat kaavan (1) mukaisia



jossa kaavassa Q₁:stä ja Q₂:sta toinen on N ja toinen CH,
W on vety,

Y₁ on vety tai 1-8 hiiliatomia sisältävä alkyylili,

Z₁ on alempialkyylili,

V on vety,

R₁ ja R₂ ovat toisistaan riippumatta kumpikin alempialkyylili
tai sykloheksyyli,

R₁ ja R₂ muodostavat yhdessä niihin sitoutuneen typpiatomin
kanssa pyrrolidinon,

X₁ on vety, alempialkyylili, C₁-C₈-alkoksi, bentsyylioksi tai
asetyyliamino.

2. Patenttivaatimuksen 1 mukaiset atsaftalidit, t u n n e -
t u t siitä, että kaavassa (1) X₁ on alempialkyylili, C₁-C₈-
alkoksi, bentsyylioksi tai asetyyliamino.

3. Patenttivaatimuksen 1 mukaiset atsaftalidit, t u n n e -
t u t siitä, että kaavassa (1)

W on vety,

Y₁ on vety tai C₁-C₈-alkyyli,

Z₁ on metyyli,

R₁ ja R₂ ovat toisistaan riippumatta kumpikin alempialkyylili
tai sykloheksyyli, tai

-NR₁R₂ on pyrrolidino,

V on vety ja

X₁ on metyyli, alempialkoksi, bentsyylioksi tai asetyyliamino.

4. Patenttivaatimuksen 3 mukaiset atsaftalidit, t u n n e -
t u t siitä, että

Y₁ on metyyli, etyyli, n-butyylili tai n-oktyyli,

R₁ on metyyli, etyyli tai sykloheksyyli,

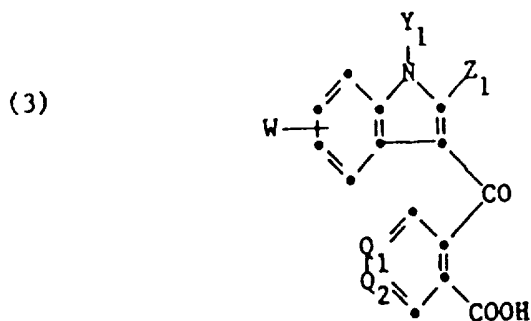
R₂ on metyyli tai etyyli tai

-NR₁R₂ on pyrrolidino, ja

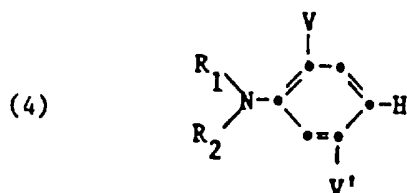
X₁ on alempialkoksi tai asetyyliamino.

5. Jonkin patenttivaatimuksista 1-4 mukaiset atsaftalidit,
t u n n e t u t siitä, että ne esiintyvät isomeeriseoksina,
joissa 6- ja 5-atsaftalidien suhde on 20:1 - 1,1:1, mielui-
ten 10:1 - 1,5:1.

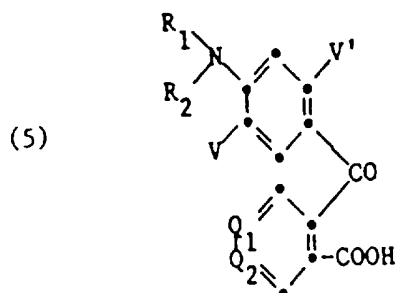
6. Menetelmä patenttivaatimuksessa 1 annetun kaavan (1) mu-
kaisten 5- ja 6-atsaftalidien valmistamiseksi, t u n n e t -
t u siitä, että kaavan (3) mukainen yhdiste



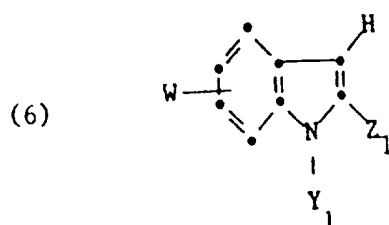
saatetaan reagoimaan kaavan (4) mukaisen yhdisteen kanssa



tai, että kaavan (5) mukainen yhdiste



saatetaan reagoimaan kaavan (6) mukaisen indolijyhdisteen kanssa



joissa kaavoissa V, W, Q₁, Q₂, Y₁, Z₁, R₁ ja R₂ ovat kuten patenttivaatimuksessa 1 on esitetty ja V' kuten patenttivaatimuksessa 1 on esitetty X₁:lle tai se on hydroksiryhmä tai -NH₂, ja että reaktiotuote vielä alkyloidaan tai aralkyloidaan määritelmän mukaisesti, jos V' on hydroksiryhmä, tai asetyloidaan, jos V' on -NH₂.

7. Paino- tai lämpöherkkä merkintäaine, t u n n e t t u siitä, että sen värinmuodostusjärjestelmässä on värinmuodostajana vähintään yksi patenttivaatimusten 1-5 mukaisista atsaftalidijyhdisteistä.

8. Patenttivaatimuksen 7 mukainen painoherkkä merkintäaine, t u n n e t t u siitä, että se sisältää atsaftalidijyhdisteet liuotettuna orgaaniseen liuottimeen ja vähintään yhden kiinteään elektroniakseptorin.

9. Patenttivaatimuksen 7 tai 8 mukainen painoherkkä merkintäaine, t u n n e t t u siitä, että atsaftalidijyhdisteet ovat mikrokapseloituja.

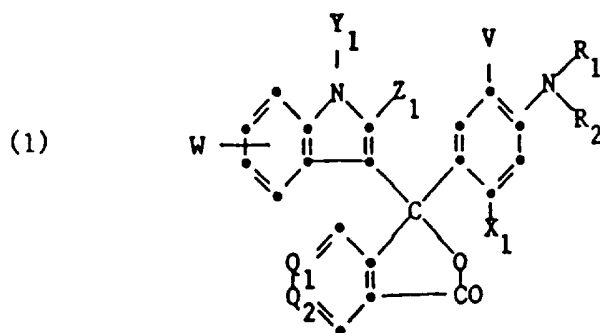
10. Patenttivaatimuksen 9 mukainen painoherkkä merkintäaine, tunnettu siitä, että kapseloidut atsaftalidiyhdisteet on pinnoitettu kerrokseksi siirtoarkin alapinnalle ja elektroniakseptori on pinnoitettu kerrokseksi vastaanottavan arkin yläpinnalle.

11. Jonkin patenttivaatimuksista 7-10 mukainen merkintäaine, tunnettu siitä, että siinä on atsaftalidiyhdiste yhdessä yhden tai useamman värinmuodostajan kanssa.

12. Patenttivaatimuksen 7 mukainen lämpöherkkä merkintäaine, tunnettu siitä, että siinä on vähintään yhdessä kerroksessa vähintään yksi patenttivaatimuksissa 1-5 esitettyjen kaavojen mukaisista atsaftalidiyhdisteistä, elektroniakseptori ja mahdollisesti sidosaine ja/tai vahaa.

Patenttkrav:

1. 5- och 6-azaftalider eller deras isomerblandningar, k ä n n e t e c k n a d e d ä r a v , a t t d e h a r f o r m e l n (1)



i vilken formel den ena av Q_1 och Q_2 är N och den andra är CH,

W är väte

Y_1 är väte eller alkyl med 1-8 kolatomer,

Z_1 är lågalkyl,

V är väte,

R_1 och R_2 är oberoende av varandra båda lågalkyl eller cyk-

lohexyl eller

R_1 och R_2 bildar tillsammans med en i dem bunden kväveatom pyrrolidino,

X_1 är väte, lågalkyl, C_1 - C_8 -alkoxi, bensyloxi eller acetyl-amino.

2. Azaftalider enligt patentkravet 1, k ä n n e t e c k - n a d e därav, att i formeln (1) är X_1 lågalkyl, C_1 - C_8 -alkoxi, bensyloxi eller acetylamino.

3. Azaftalider enligt patentkravet 1, k ä n n e t e c k - n a d e därav, att

W är väte

Y_1 är väte eller C_1 - C_8 -alkyl,

Z_1 är metyl,

R_1 och R_2 är oberoende av varandra båda lågalkyl eller cyklohexyl, eller

$-NR_1R_2$ är pyrrolidino,

V är väte och

X_1 är metyl, lågalkoxi, bensyloxi eller acetylamino i formeln (1).

4. Azaftalider enligt patentkravet 3, k ä n n e t e c k - n a d e därav, att

Y_1 är metyl, etyl, n-butyl eller n-oktyl,

R_1 är metyl, etyl eller cyklohexyl,

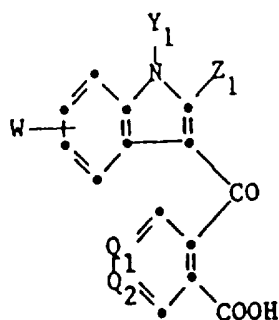
R_2 är metyl eller etyl eller $-NR_1R_2$ är pyrrolidino, och

X_1 är lågalkoxi eller acetylamino.

5. Azaftalider enligt något av patentkraven 1-4, k ä n n e t e c k n a d e därav, att de framstår såsom isomerblandningar, i vilka förhållandet mellan 6- och 5-azaftalider är 20:1 - 1,1:1, helst 10:1 - 1,5:1.

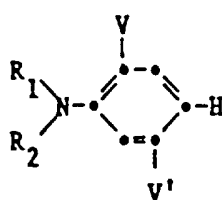
6. Förfarande för framställning av 5- och 6-azaftalider enligt den i patentkravet 1 angivna formeln (1), k ä n n e t e c k n a t därav, att en förening med formeln (3)

(3)



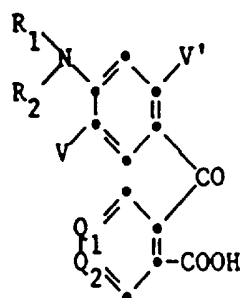
omsätts med en förening med formeln (4)

(4)



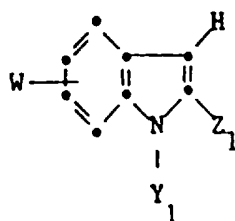
eller att en förening med formeln (5)

(5)



omsätts med en indolförening med formeln (6)

(6)



i vilka formler V, W, Q₁, Q₂, Y₁, Z₁, R₁ och R₂ är som angivna i patentkravet 1 och V' som angiven i patentkravet 1 för X₁ eller den är en hydroxigrupp eller -NH₂, och att reaktionsprodukten ytterligare alkyleras eller aralkyleras enligt definitionen, om V' är en hydroxigrupp, eller acetyleras, om V' är -NH₂.

7. Tryck- eller värmekänsligt uppteckningsmaterial, k ä n n e t e c k n a t därav, att i dess färgbildningssystem minst en azaftalidförening enligt patentkraven 1-5 är såsom färgbildare.

8. Tryckkänsligt uppteckningsmaterial enligt patentkravet 7, k ä n n e t e c k n a t därav, att det innehåller azaftalidföreningarna upplösta i ett organiskt lösningsmedel och minst en fast elektronacceptor.

9. Tryckkänsligt uppteckningsmaterial enligt patentkravet 7 eller 8, k ä n n e t e c k n a t därav, att azaftalidföreningarna är mikrokapslade.

10. Tryckkänsligt uppteckningsmaterial enligt patentkravet 9, k ä n n e t e c k n a t därav, att de kapslade azaftalidföreningarna är belagda såsom ett lager på nedre ytan av ett överföringsark och elektronacceptorn är belagd såsom ett lager på övre ytan av mottagningsarket.

11. Uppteckningsmaterial enligt något av patentkraven 7-10, k ä n n e t e c k n a t därav, att det innehåller en azaftalidförening tillsammans med en eller flera färgbildare.

12. Värmekänsligt uppteckningsmaterial enligt patentkravet 7, k ä n n e t e c k n a t därav, att det innehåller i minst ett lager åtminstone en av de azaftalidföreningar, som angivits i formlerna i patentkraven 1-5, en elektronacceptor och eventuellt ett bindämne och/eller vax.