



SCHWEIZERISCHE EIDGENOSSENSCHAFT
BUNDESAMT FÜR GEISTIGES EIGENTUM

Int. Cl.³: B 41 M 5/12
C 09 B 11/00

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



PATENTSCHRIFT A5

11

628 290

21 Gesuchsnummer: 10668/77

73 Inhaber:
CIBA-GEIGY AG, Basel

22 Anmeldungsdatum: 01.09.1977

30 Priorität(en): 26.10.1976 LU 76073

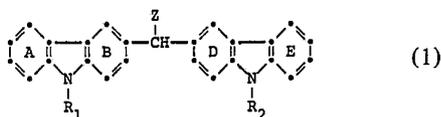
24 Patent erteilt: 26.02.1982

45 Patentschrift
veröffentlicht: 26.02.1982

72 Erfinder:
Dr. Peter Burri, Reinach BL

54 Druck- oder wärmeempfindliches Aufzeichnungsmaterial.

57 Druck- oder wärmeempfindliches Aufzeichnungsmaterial, welches in seinem farbbildenden System als Farbbildner mindestens eine Carbazolylmethanverbindung der allgemeinen Formel



enthält, worin

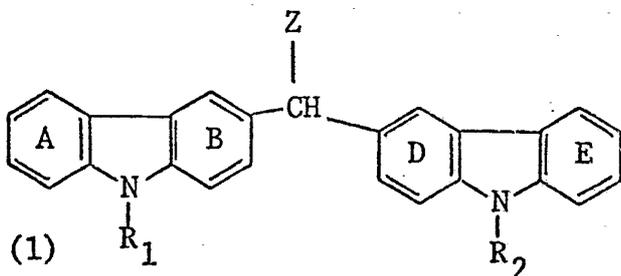
R₁ und R₂ unabhängig voneinander Wasserstoff, unsubstituiertes oder durch Halogen, Hydroxyl, Cyano oder Niederalkoxy substituiertes Alkyl mit höchstens 12 Kohlenstoffatomen, Alkenyl mit höchstens 12 Kohlenstoffatomen, Acyl mit 1 bis 12 Kohlenstoffatomen, Phenyl, Benzyl oder durch Halogen, Niederalkyl, Niederalkoxy oder Nitro substituiertes Phenyl oder Benzyl und

Z Alkyl mit 1 bis 12 Kohlenstoffatomen, Alkenyl mit höchstens 12 Kohlenstoffatomen, Aryl, Aralkyl oder einen heterocyclischen Rest bedeuten und

die Ringe A, B, D und E unabhängig voneinander durch Cyano, Nitro, Halogen, Niederalkyl, Niederalkoxy oder Niederalkylcarbonyl substituiert sein können.

PATENTANSPRÜCHE

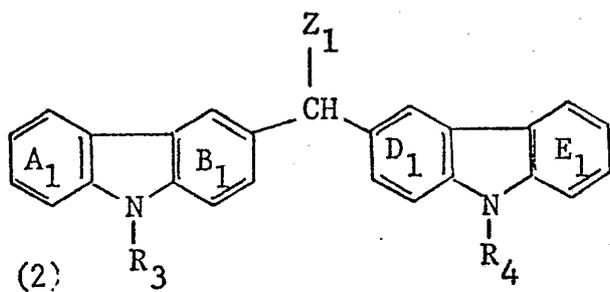
1. Druck- oder wärmeempfindliches Aufzeichnungsmaterial, dadurch gekennzeichnet, dass es in seinem farbbildenden System als Farbbildner mindestens eine Carbazolylmethanverbindung der allgemeinen Formel



enthält, worin

R₁ und R₂ unabhängig voneinander Wasserstoff, unsubstituiertes oder durch Halogen, Hydroxyl, Cyano oder Niederalkoxy substituiertes Alkyl mit höchstens 12 Kohlenstoffatomen, Alkenyl mit höchstens 12 Kohlenstoffatomen, Acyl mit 1 bis 12 Kohlenstoffatomen, Phenyl, Benzyl oder durch Halogen, Niederalkyl, Niederalkoxy oder Nitro substituiertes Phenyl oder Benzyl und Z Alkyl mit 1 bis 12 Kohlenstoffatomen, Alkenyl mit höchstens 12 Kohlenstoffatomen, Aryl, Aralkyl oder einen heterocyclischen Rest bedeuten und die Ringe A, B, D und E unabhängig voneinander durch Cyano, Nitro, Halogen, Niederalkyl, Niederalkoxy oder Niederalkylcarbonyl substituiert sein können.

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



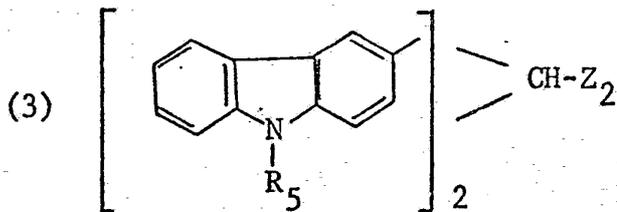
entspricht, worin

R₃ und R₄ unabhängig voneinander Wasserstoff, unsubstituiertes oder durch Halogen, Cyano oder Niederalkoxy substituiertes Alkyl mit höchstens 12 Kohlenstoffatomen, Phenyl oder unsubstituiertes oder durch Halogen, Niederalkyl oder Niederalkoxy substituiertes Benzyl und Z₁ Aryl oder einen heterocyclischen Rest bedeuten und die Ringe A₁, B₁, D₁ und E₁ unabhängig voneinander durch Cyano, Halogen, Niederalkyl oder Niederalkoxy substituiert sein können.

3. Aufzeichnungsmaterial gemäss einem der Ansprüche 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass in den Formeln (1) und (2) die beiden Carbazolylreste identisch sind.

4. Aufzeichnungsmaterial gemäss Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet, dass die Carbazolylmethanverbindung der allgemeinen Formel

2



10 entspricht, worin

R₅ Alkyl mit 1 bis 12 Kohlenstoffatomen, Phenyl oder Benzyl, Z₂ einen Arylrest aus der Gruppe Phenyl, Diphenyl und Naphthyl, der durch Halogen, Nitro, Niederalkyl, Niederalkoxy oder die Aminogruppe

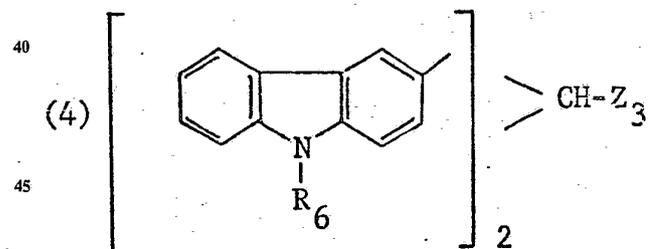


20

substituiert sein kann, wobei T₁ und T₂ unabhängig voneinander Wasserstoff, Phenyl, Niederalkoxyphenyl, Niederalkyl oder Niederalkyl-carbonyl oder T₁ und T₂ zusammen mit dem sie verbindenden Stickstoffatom einen 5- oder 6-gliedrigen heterocyclischen Rest darstellen, oder Z₂ einen heterocyclischen Rest aus der Gruppe Furyl, Thienyl, Pyrrolyl, Pyrazolyl, Amino-pyrazolyl, Pyrazolonyl, Pyridyl, Pyridonyl, Thiazinyl, Oxazinyl, Indolyl, Indazolyl, Benzothienyl, Benzothiazolyl, Benzotriazolyl, Naphthotriazolyl, Chinolonyl, Carbazolyl, Phenothiazinyl oder Phenoxazinyl bedeuten, wobei die ein- oder mehrker-nigen Heterocyclen durch Halogen, Hydroxyl, Cyano, Nitro, Alkyl mit 1 bis 8 Kohlenstoffatomen, Niederalkoxy, Benzyl oder Phenyl substituiert sein können.

35

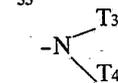
5. Aufzeichnungsmaterial gemäss Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, dass die Carbazolylmethanverbindung der allgemeinen Formel



50 entspricht, worin

R₆ Alkyl mit 1 bis 8 Kohlenstoffatomen oder Benzyl und Z₃ Phenyl oder durch Halogen, Niederalkyl, Niederalkoxy oder die Aminogruppe

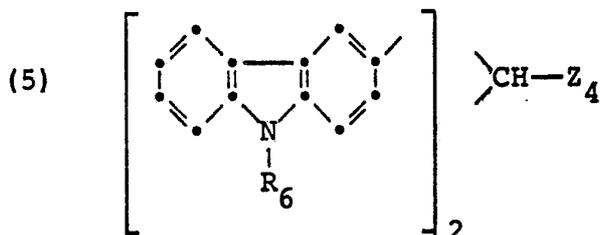
55



60 substituiertes Phenyl bedeuten, wobei T₃ Niederalkyl, Phenyl oder Niederalkoxyphenyl und T₄ Wasserstoff oder Niederalkyl darstellen.

6. Aufzeichnungsmaterial gemäss Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, dass in der Formel (4) Z₃ Phenyl, Halogenphenyl, Methylphenyl, Methoxyphenyl, Di-(Niederalkyl)-aminophenyl, N-Phenyl-N-niederalkylaminophenyl, N-Methoxyphenyl-N-niederalkylaminophenyl oder N-Äthoxyphenyl-N-niederalkylaminophenyl bedeutet.

7. Aufzeichnungsmaterial gemäss Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, dass die Carbazolymethanverbindung der allgemeinen Formel



entspricht, worin

R₆ Alkyl mit 1 bis 8 Kohlenstoffatomen oder Benzyl und Z₄ Furyl, Thienyl, Pyrazolonyl, Pyridyl, Pyrrolyl, Indolyl oder Carbazolyl bedeutet, wobei der Pyrrolyl-, Indolyl- und Carbazolylrest durch Niederalkyl, Niederalkylcarbonyl, Phenyl oder Benzyl und der Pyrazolonylrest durch Niederalkyl und/oder Phenyl weiter substituiert sein können.

8. Aufzeichnungsmaterial gemäss Anspruch 7, dadurch gekennzeichnet, dass in der Formel (5) R₆ C₁-C₈-Alkyl oder Benzyl und Z₄ Carbazolyl, N-C₁-C₈-Alkyl-carbazolyl oder N-Benzyl-carbazolyl bedeuten.

9. Druckempfindliches Aufzeichnungsmaterial gemäss einem der Ansprüche 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, dass es die Carbazolymethanverbindung gelöst in einem organischen Lösungsmittel und einen festen Elektronenakzeptor enthält.

10. Druckempfindliches Aufzeichnungsmaterial gemäss einem der Ansprüche 1 bis 9, dadurch gekennzeichnet, dass die Carbazolymethanverbindung in Mikrokapseln eingekapselt ist.

11. Druckempfindliches Aufzeichnungsmaterial gemäss Anspruch 10, dadurch gekennzeichnet, dass die eingekapselte Carbazolymethanverbindung in Form einer Schicht auf der Rückseite eines Übertragungsblattes und die Elektronenakzeptorsubstanz in Form einer Schicht auf der Vorderseite des Empfangsblattes vorhanden sind.

12. Druckempfindliches Aufzeichnungsmaterial gemäss einem der Ansprüche 1 bis 11, dadurch gekennzeichnet, dass die Carbazolymethanverbindung gemeinsam mit einem oder mehreren anderen Farbbildnern enthalten ist.

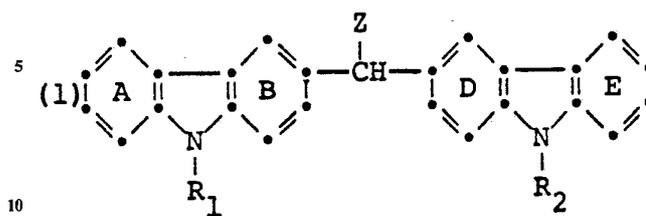
13. Thermoreaktives Aufzeichnungsmaterial gemäss einem der Ansprüche 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, dass es mindestens einen Träger, die Carbazolymethanverbindung, einen festen Elektronenakzeptor und gegebenenfalls ein Bindemittel enthält.

In den französischen Patentschriften FR-PS 2 259 701, 2 225 827 und 2 298 442 werden als Farbbildner für Aufzeichnungsmaterialien Bis-Aminophenylmethanverbindungen oder Bis-Indolylmethanverbindungen beschrieben, welche am zentralen Kohlenstoffatom unter anderem auch einen Carbazolrest aufweisen können.

Es wurde nun gefunden, dass in Aufzeichnungsmaterialien Bis- oder Triscarbazolymethanverbindungen verwendet werden können, welche sich als Farbbildner sowohl auf Ton als auch auf phenolischen Unterlagen durch eine verbesserte Farbintensität und Lichtechtheit der damit erhaltenen Bilder auszeichnen.

Die vorliegende Erfindung betrifft ein druckempfindliches oder wärmeempfindliches Aufzeichnungsmaterial, welches

in seinem farbbildenden System als Farbbildner mindestens eine Carbazolymethanverbindung der allgemeinen Formel



enthält, worin

R₁ und R₂ unabhängig voneinander Wasserstoff, unsubstituiertes oder durch Halogen, Hydroxyl, Cyano oder Niederalkoxy substituiertes Alkyl mit höchstens 12 Kohlenstoffatomen, Alkenyl mit höchstens 12 Kohlenstoffatomen, Acyl mit 1 bis 12 Kohlenstoffatomen, Phenyl, Benzyl oder durch Halogen, Niederalkyl, Niederalkoxy oder Nitro substituiertes Phenyl oder Benzyl und

Z Alkyl mit 1 bis 12 Kohlenstoffatomen, Alkenyl mit höchstens 12 Kohlenstoffatomen, Aryl, Aralkyl oder einen heterocyclischen Rest bedeuten und die Ringe, A, B, D und E unabhängig voneinander durch Cyano, Nitro, Halogen, Niederalkyl, Niederalkoxy oder Niederalkylcarbonyl substituiert sein können.

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

Stellen die Substituenten R₁ und R₂ Alkylgruppen dar, so können sie geradkettige oder verzweigte Alkylreste sein. Beispiele für solche Alkylreste sind Methyl, Äthyl, n-Propyl, Isopropyl, n-Butyl, sek.-Butyl, n-Hexyl, n-Octyl oder n-Dodecyl.

Sind die Alkylreste in R₁ und R₂ substituiert, so handelt es sich vor allem um Cyanoalkyl, Halogenalkyl, Hydroxyalkyl, Alkoxyalkyl, jeweils mit 2 bis 4 Kohlenstoffatomen, wie z.B. β-Cyanoäthyl, β-Chloräthyl, β-Hydroxyäthyl, β-Methoxyäthyl oder β-Äthoxyäthyl.

Alkenyl in R₁ und R₂ steht beispielsweise für Allyl, 2-Methylallyl, 2-Äthallyl, 2-Butenyl oder Octenyl.

Der Acylrest in R₁ und R₂ ist besonders Niederalkylcarbonyl wie z.B. Formyl, Acetyl oder Propionyl, oder Benzoyl. Benzoyl kann im Benzolring durch Halogen, Methyl oder Methoxy substituiert sein.

Bevorzugte Substituenten in der Benzyl- und Phenylgruppe der R-Reste sind z.B. Halogene, Methyl oder Methoxy. Beispiele für derartige araliphatische bzw. aromatische Reste sind p-Methylbenzyl, o- oder p-Chlorbenzyl, o- oder p-Tolyl, Xyllyl, o-, m- oder p-Chlorphenyl oder o- oder p-Methoxyphenyl.

Die Substituenten R₁ und R₂ sind vorzugsweise C₁-C₁₂-Alkyl, besonders C₁-C₅-Alkyl, Phenyl oder Benzyl.

Als Alkyl- oder Alkenylrest kann Z die gleichen Bedeutungen haben, wie sie für die R-Reste angegeben worden sind, von denen jeder vorzugsweise durch einen Arylrest, z.B. Phenyl substituiert ist unter Bildung einer Aralkylgruppe bzw. Aralkenylgruppe mit vorzugsweise 1 bis 4 Kohlenstoffatomen in dem aliphatischen Anteil wie z.B. in den Benzyl-, Piperonyl- oder Styrylgruppen.

Wenn Z einen Arylrest bedeutet, so kann es sich um Phenyl, Diphenyl oder Naphthyl handeln. Diese aromatischen Carbocyclen und besonders Phenyl können Halogen, Cyano, Nitro, Niederalkyl, Niederalkoxy, Methylendioxy,

Diniederalkylamino, N-Phenyl-N-Niederalkylamino, N,N-Diphenylamino oder Acyl mit 1 bis 8 Kohlenstoffatomen enthalten, wobei die Benzolkerne in den Aminogruppen ihrerseits durch Niederalkyl, Niederalkoxy oder Halogen substituiert sein können. Unter den Acylgruppen sind Alkanoylgruppen mit 2 bis 4 Kohlenstoffatomen wie Acetyl oder Propionyl, besonders bemerkenswert.

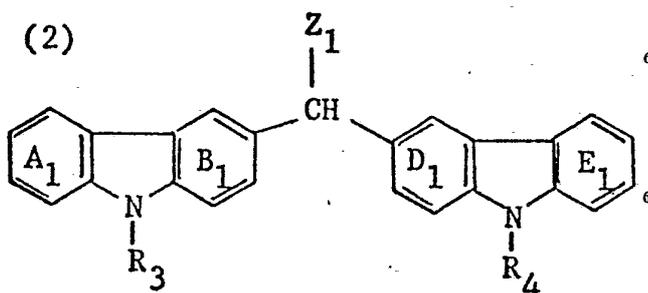
Als Arylrest bedeutet Z bevorzugt Phenyl oder durch Halogen, Methoxy, Methyl, Di-niederalkyl-amino, N-Phenyl-N-niederalkyl-amino, N-Niederalkoxyphenyl-N-niederalkyl-amino oder N,N-Diphenylamino substituiertes Phenyl. Zu Beispielen für diese Arylreste gehören Phenyl, o-, m- oder p-Methylphenyl, o-, m- oder p-Methoxyphenyl, o-, m- oder p-Chlor-, -Brom- oder -Fluorphenyl, 3,4-Dimethoxyphenyl, 3,4-Dichlorophenyl, 4-Dimethylaminophenyl, 4-Diäthylaminophenyl, 4-(N-p-Methoxyphenyl-N-methyl-amino)-phenyl, 4-(N-p-Äthoxyphenyl-N-methyl-amino)-phenyl, 4-(N-Phenyl-N-methylamino)-phenyl, 4-(N,N-Diphenylamino)-phenyl sowie Naphthyl.

Wenn Z für einen heterocyclischen Rest steht, so handelt es sich dabei zweckmässig um einen 5- oder 6-gliedrigen, insbesondere Sauerstoff, Schwefel oder Stickstoff enthaltenden Heterocyclus mit aromatischem Charakter. Beispiele für solche Heterocyclus sind Thienyl, Furyl, Pyrrolyl, Pyrazolyl, Pyrazolonyl, Triazolyl, Pyridyl, Thiazinyl und Oxazinyl. Diesbezüglich kann Z auch einen von mehrkernigen kondensierten Heterocyclus abgeleiteten Rest darstellen, die vorzugsweise einen kondensierten Benzol- oder Naphthalinring aufweisen wie z.B. ein gegebenenfalls substituiertes Benzothiofphen-, Indol-, Indazol-, Benzothiazol-, Benzotriazol-, Naphthotriazol-, Carbazol-, Chinolin-, Phenothiazin- oder Phenoxazinrest. Diese einkernigen oder mehrkernigen heterocyclischen Reste können die oben aufgezählten Substituenten enthalten, insbesondere Halogene, Hydroxyl, Cyano, Amino, Nitro, C₁-C₈-Alkyl, Niederalkoxy, Niederalkylcarbonyl, Phenyl oder Benzyl.

Bevorzugte heterocyclische Reste für Z sind 3-Carbazolyl, N-Benzyl-3-carbazolyl oder N-Niederalkyl-3-carbazolyl, wie z.B. N-Methyl-3-carbazolyl, N-n-Butyl-3-carbazolyl oder besonders N-Äthyl-3-carbazolyl. Weitere vorteilhafte Beispiele für heterocyclische Reste von Z sind 2-Furyl, 2-Thienyl, 4-Pyridyl, 2-N-Methylpyrrolyl, 3-Indolyl, 2-Niederalkyl-3-indolyl, 2-Phenyl-3-indolyl, 1-Acetyl-3-indolyl, 1-Niederalkyl-2-methyl-indolyl, wie 1-Äthyl-2-methylindolyl, 1-Phenyl-3-methyl-5-pyrazolon-4-yl, 1-Phenyl-3-methyl-5-amino-pyrazol-4-yl und 1-Methyl-2,4-dioxochinolinyl.

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

Praktisch wichtige Carbazolymethanverbindungen entsprechen der allgemeinen Formel



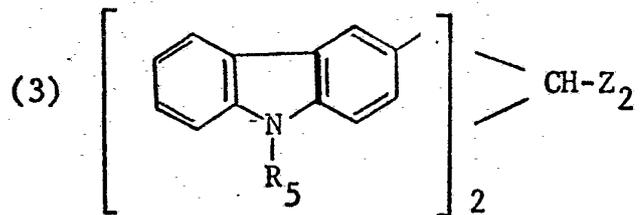
4

worin,

R₃ und R₄ unabhängig voneinander Wasserstoff, unsubstituiertes oder durch Halogen, Cyano oder Niederalkoxy substituiertes Alkyl mit höchstens 12 Kohlenstoffatomen, Phenyl oder unsubstituiertes oder durch Halogen, Niederalkyl oder Niederalkoxy substituiertes Benzyl und Z₁ Aryl oder einen heterocyclischen Rest bedeuten und die Ringe A₁, B₁, D₁ und E₁ unabhängig voneinander durch Cyano, Halogen, Niederalkyl oder Niederalkoxy substituiert sein können.

Unter den Carbazolymethanen der angegebenen Formeln (1) und (2) sind diejenigen, in denen beide Carbazolreste identisch sind, bevorzugt.

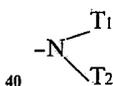
Von grossem Interesse sind Carbazolymethanverbindungen der allgemeinen Formel



worin

R₁ Alkyl mit 1 bis 12 Kohlenstoffatomen, Phenyl oder Benzyl,

Z₂ einen Arylrest aus der Gruppe Phenyl, Diphenyl und Naphthyl, der durch Halogen, Nitro, Niederalkyl, Niederalkoxy oder die Aminogruppe



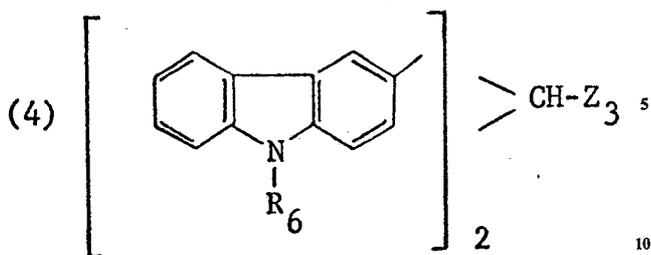
substituiert sein kann, wobei T₁ und T₂ unabhängig voneinander Wasserstoff, Phenyl, Niederalkoxyphenyl, Niederalkyl oder Niederalkyl-carbonyl oder T₁ und T₂ zusammen mit dem sie verbindenden Stickstoffatom einen 5- oder 6-gliedrigen, vorzugsweise gesättigten, heterocyclischen Rest darstellen, oder

Z₂ einen heterocyclischen Rest aus der Gruppe Furyl, Thienyl, Pyrrolyl, Pyrazolyl, Amino-pyrazolyl, Pyrazolonyl, Pyridyl, Pyridonyl, Thiazinyl, Oxazinyl, Indolyl, Indazolyl, Benzothienyl, Benzothiazolyl, Benzotriazolyl, Naphthotriazolyl, Chinolonyl, Carbazolyl, Phenothiazinyl oder Phenoxazinyl bedeuten, wobei die ein- oder mehrkernigen Heterocyclus durch Halogen, Hydroxyl, Cyano, Nitro, Alkyl mit 1 bis 8 Kohlenstoffatomen, Niederalkoxy, Benzyl oder Phenyl substituiert sein können.

Wenn die Substituenten T₁ und T₂ zusammen mit dem gemeinsamen Stickstoffatom einen heterocyclischen Rest darstellen, so ist dieser beispielsweise Pyrrolidino, Piperidino, Picecolino, Morpholino, Thiomorpholino oder Piperazino.

Besonders wertvolle Carbazolymethanverbindungen der oben angegebenen Formeln (1) bis (3) sind diejenigen Bis-Carbazolymethanverbindungen wie sie nachfolgend unter A und B aufgezählt werden:

A. Bis-Carbazolymethanverbindungen der allgemeinen Formel



worin

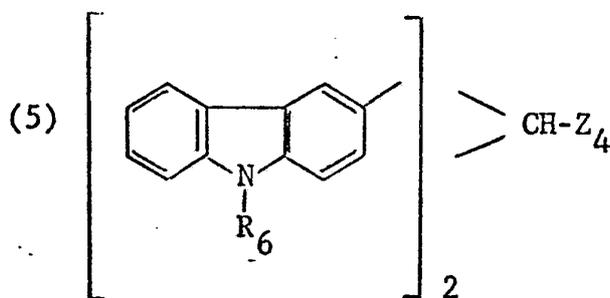
R₆ Alkyl mit 1 bis 8 Kohlenstoffatomen oder Benzyl und Z₃ Phenyl oder durch Halogen, Niederalkyl, Niederalkoxy oder die Aminogruppe



substituiertes Phenyl bedeuten, wobei T₃ Niederalkyl, Phenyl oder Niederalkoxyphenyl und T₄ Wasserstoff oder Niederalkyl darstellen.

Unter diesen Verbindungen der Formel (4) sind diejenigen besonders bevorzugt, bei denen Z₃ Phenyl, Halogenphenyl, Methylphenyl, Methoxyphenyl, Di-(Niederalkyl)-aminophenyl, N-Phenyl-N-niederalkylaminophenyl, N-Methoxyphenyl-N-niederalkylaminophenyl oder N-Äthoxyphenyl-N-niederalkylaminophenyl bedeuten.

B. Bis-Carbazolymethanverbindungen der allgemeinen Formel

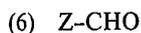


worin

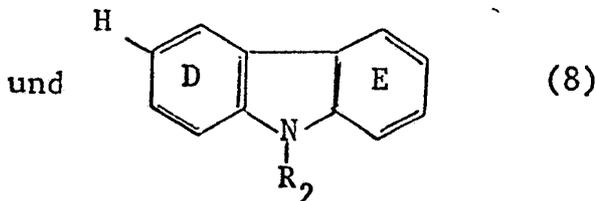
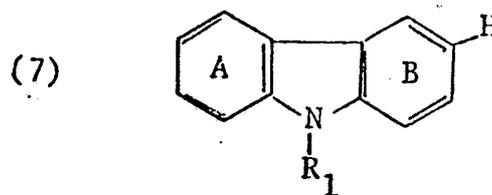
R₆ die angegebene Bedeutung hat und Z₄ Furyl, Thienyl, Pyrazolonyl, Pyridyl, Pyrrolyl, Indolyl oder Carbazolyl bedeutet, wobei der Pyrrolyl-, Indolyl- und Carbazolylrest durch Niederalkyl, Niederalkylcarbonyl, Phenyl oder Benzyl und der Pyrazolonylrest durch Niederalkyl und/oder Phenyl substituiert sein können.

In diesem Falle bedeutet R₆ vorzugsweise C₁-C₈-Alkyl, besonders Niederalkyl oder Benzyl und Z₄ ist insbesondere Carbazolyl oder N-C₁-C₈-Alkyl-carbazolyl oder N-Benzyl-carbazolyl, vor allem N-Niederalkylcarbazolyl wie N-Äthylcarbazolyl und N-Butylcarbazolyl.

Die erfindungsgemäss verwendeten Carbazolymethane der Formel (1) werden dadurch hergestellt, dass man gleichzeitig oder nacheinander 1 Mol eines Aldehyds der Formel



mit 1 Mol jeder der Carbazolverbindungen der Formeln



umsetzt, worin A, B, D, E, R₁, R₂ und Z die angegebene Bedeutung haben.

Die Umsetzung wird zweckmässig bei einer Temperatur von 20 bis 130°C, vorzugsweise bei 70 bis 115°C und in Gegenwart von Schwefelsäure durchgeführt, die vorzugsweise 70- bis 98°ig ist. Die Reaktionszeit hängt von der angewendeten Temperatur ab und sie beträgt in der Regel 1 bis 8 Stunden. Dem Reaktionsgemisch können niedere aliphatische Carbonsäuren oder Alkohole, z.B. Essigsäure oder Isopropylalkohol, zugesetzt werden, um die Löslichkeit der Reagentien und des Produkts zu fördern, wobei in diesem Falle die Reaktionstemperatur zwischen 20°C und der Rückflusstemperatur der Mischung liegt. Die Verwendung von Harnstoff ist in einigen Fällen günstig in bezug auf die Verkürzung der Reaktionszeit und die Erhöhung der Ausbeute. Anstelle von Schwefelsäure kann Chlorwasserstoffsäure, Zinkchlorid, Eisen(III)chlorid, Aluminiumchlorid, Polyphosphorsäure, Phosphoroxchlorid, Thionylchlorid oder Phosphorpentoxid verwendet werden. Die Verwendung von Essigsäureanhydrid sowohl als Reagens als auch als Lösungsmittel ist in vielen Fällen vorteilhaft. In diesem Fall, kann, wenn beispielsweise Z einen am Stickstoff unsubstituierten Indolyl- oder Carbazolylrest bedeutet, während der Umsetzung eine Acetylgruppe an das Stickstoffatom eingeführt werden. Die Umsetzung kann auch in einem in Wasser unlöslichen Lösungsmittel unter Verwendung von z.B. Phosphoroxchlorid oder katalytischer Mengen einer organischen Sulfonsäure, z.B. von p-Toluolsulfonsäure, durchgeführt werden.

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

Ein bevorzugtes Verfahren zur Herstellung von symmetrischen Verbindungen der Formel (1), worin die Carbazolylreste identisch sind, besteht darin, dass man 1 Mol des Aldehyds der Formel (6) mit 2 Molen einer Carbazolverbindung der Formel (7) oder (8) umsetzt.

Die Aldehyde der Formel (6) können gemäss der DT-AS 1 060 375, dem US Patent 2 558 285 oder nach J. Org. Chem. Vol 30, 3714-3718, (1965) durch Formylierung der Verbindungen Z-H mit Dialkylformamiden in Gegenwart eines Säurehalogenids erhalten und auch direkt, ohne isoliert zu werden, eingesetzt werden.

Die Carbazolymethanverbindungen der Formel (1) bis (5) sind normalerweise farblos oder schwach gefärbt. Wenn diese Farbbildner mit einem sauren Entwickler, d.h. einem Elektronenakzeptor, in Kontakt gebracht werden, so ergeben sie intensive rote bis blaue und grüne Farbtöne, die ausgezeichnet 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, 2,6-Diaminofluoranen oder Spiropyranen, um blaue, marineblaue, graue oder schwarze Färbungen zu ergeben.

Die Carbazolymethanverbindungen der Formel (1) bis (5) zeigen sowohl auf Ton als auch auf phenolischen Unterlagen eine verbesserte Farbtintensität und Lichtechtheit. Sie eignen sich vor allem als sich langsam entwickelnde Farbbildner für die Verwendung in einem druckempfindlichen Aufzeichnungsmaterial, das sowohl Kopier- als auch Registriermaterial sein kann.

Ein druckempfindliches Material besteht beispielsweise aus mindestens einem Paar von Blättern, die mindestens einen Farbbildner der Formeln (1) bis (5) gelöst in einem organischen Lösungsmittel und einen festen Elektronenakzeptor als Entwickler enthalten. Der Farbbildner liefert an den Punkten, an denen er mit dem Elektronenakzeptor in Kontakt kommt, eine gefärbte Markierung.

Typische Beispiele für solche Entwickler sind Attapulgu-Ton, Silton-Ton, Siliciumdioxid, Bentonit, Halloysit, Aluminiumoxid, Aluminiumsulfat, Aluminiumphosphat, Zinkchlorid, Kaolin oder irgendein beliebiger Ton oder sauer reagierende, organische Verbindung, 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/Rosin-Harz oder ein teilweise oder vollständig hydrolysiertes Polymerisat von Maleinsäureanhydrid mit Styrol, Äthylen, Vinylmethyläther oder Carboxypolymermethylen. Bevorzugte Entwickler sind Attapulgu-Ton, Silton-Ton, Zinksalicylate oder ein Phenolformaldehydharz. Diese Elektronenakzeptoren werden vorzugsweise in Form einer Schicht auf die Vorderseite des Empfangsblattes aufgebracht. Erfindungsgemäss können diese Entwickler und insbesondere Attapulgu-Ton und Silton-Ton nicht nur im üblichen alkalischen bis neutralen Bereich z.B. bei pH-Werten von 7 bis 12, vorzugsweise 8 bis 10, sondern auch im sauren Bereich z.B. bei pH-Werten von 3 bis 6,9, vorzugsweise 4 bis 6, auf Papier appliziert werden, wobei sich die Carbazolymethanverbindungen in saurem Bereich sogar durch eine höhere Geschwindigkeit und Farbtintensität bei der Farbenentwicklung auszeichnen.

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

Wenn die Kapseln durch Druck, beispielsweise mittels eines Bleistiftes, zerbrochen werden und wenn die Farbbildnerlösung auf diese Weise auf ein benachbartes Blatt übertragen wird, das mit einem Elektronenakzeptor beschichtet ist, wird eine farbige Stelle erzeugt. Diese 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 Diphenyl,

wie Trichlordiphenyl oder eine Mischung davon mit flüssigem Paraffin, ferner Tricresylphosphat, Di-n-butylphthalat, Dioctylphthalat, Trichlorbenzol, Nitrobenzol, Trichloräthylphosphat, Petroläther, Kohlenwasserstofföle, wie Paraffin, alkylierte Derivate von Diphenyl, Naphthalin oder Triphenyl, Terphenyle, partiell hydriertes Terphenyl oder weitere chlorierte oder hydrierte, kondensierte, aromatische Kohlenwasserstoffe.

Die Kapselwände können durch Koazervationskräfte gleichmässig um die Tröpfchen der Farbbildnerlösung herum gebildet werden, wobei das Einkapselungsmaterial z.B. aus Gelatine und Gummiarabicum 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.

Die Farbbildner der Formel (1) enthaltenden Mikrokapseln können zur Herstellung von druckempfindlichen Kopiermaterialien der verschiedensten bekannten Arten verwendet werden. Die verschiedenen Systeme unterscheiden sich im wesentlichen von einander 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 die Elektronenakzeptorsubstanz in Form einer Schicht auf der Vorderseite eines Empfangsblattes vorhanden sind. Die Komponenten können aber auch in der Papierpulpe verwendet werden.

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.

Solche druckempfindliche Kopiermaterialien sind beispielsweise in den US-Patentschriften 2 730 457, 2 932 582, 3 418 250, 3 418 656, 3 427 180 und 3 516 846 beschrieben. Weitere Systeme sind in den britischen Patentschriften 1 042 596, 1 042 597, 1 042 598, 1 042 599 und 1 053 935 beschrieben. Mikrokapseln, welche die Farbbildner der Formel (1) enthalten, eignen sich für jedes dieser Systeme sowie für andere druckempfindliche Systeme.

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

Der hier verwendete Ausdruck «Papier» umfasst nicht nur normale Papiere aus Cellulosefasern, sondern auch Papiere, in denen die Cellulosefasern (teilweise oder vollständig) durch Fasern aus synthetischen Polymerisaten ersetzt sind.

Die Carbazolymethanverbindungen der Formeln (1) bis (5) können auch als Farbbildner in einem thermoreaktiven Aufzeichnungsmaterial verwendet werden. Dieses enthält in der Regel mindestens einen Träger, einen Farbbildner, einen festen Elektronenakzeptor und gegebenenfalls auch ein Bindemittel.

Thermoreaktive Aufzeichnungssysteme umfassen z.B. wärmeempfindliche Aufzeichnungs- und Kopiermaterialien und -papiere. Diese Systeme werden beispielsweise zum Aufzeichnen von Informationen, z.B. in elektronischen Rechnern, Ferndruckern, Fernschreibern oder in Messinstrumenten, verwendet. Die Bilderzeugung (Markierungserzeugung) kann auch manuell mit einer erhitzten Feder erfolgen. Eine weitere Einrichtung der Erzeugung von Markierungen mittels Wärme sind Laserstrahlen.

Das thermoreaktive Aufzeichnungsmaterial kann so aufgebaut sein, dass der Farbbildner in einer Bindemittelschicht

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

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

Vorzugsweise werden zur Herstellung des thermoreaktiven Aufzeichnungsmaterials schmelzbare, filmbildende Bindemittel verwendet. Diese Bindemittel sind normalerweise wasserlöslich, während die Carbazolymethanverbindungen und der Entwickler in Wasser unlöslich sind. Das Bindemittel sollte in der Lage sein, den Farbbildner und den Entwickler bei Raumtemperatur zu dispergieren und zu fixieren.

Bei Einwirkung von Wärme erweicht oder schmilzt das Bindemittel, so dass der Farbbildner mit dem Entwickler in Kontakt kommt und eine Farbe bilden kann. Wasserlösliche oder mindestens in Wasser quellbare Bindemittel sind z.B. hydrophile Polymerisate, wie Polyvinylalkohol, Polyacrylsäure, Hydroxyäthylcellulose, Methylcellulose, Carboxymethylcellulose, Polyacrylamid, Polyvinylpyrrolidon, Gelatine und Stärke.

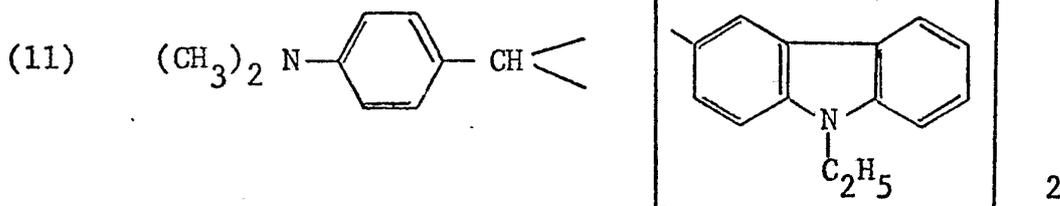
Wenn der Farbbildner und der Entwickler in zwei getrennten Schichten vorliegen, können in Wasser unlösliche Bindemittel, d. h. in nicht-polaren oder nur schwach polaren Lösungsmitteln lösliche Bindemittel, wie z.B. Naturkautschuk, synthetischer Kautschuk, chlorierter Kautschuk, Alkydharze, Polystyrol, Styrol/Butadien-Mischpolymerisate, Polymethylmethacrylate, Äthylcellulose, 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, TiO_2 , UnO oder CaCO_3 oder auch organische Pigmente, wie z.B. Harnstoff-Formaldehydpolymerisate enthalten. Um zu bewirken, dass nur innerhalb eines begrenzten Temperaturbereiches die Farbe gebildet wird, können Substanzen, wie Harnstoff, Thioharnstoff, Acetanilid, Phthalsäureanhydrid oder andere entsprechende, schmelzbare Produkte, welche das gleichzeitige Schmelzen des Farbbildners und des Entwicklers induzieren, zugesetzt werden.

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

Herstellungsvorschriften

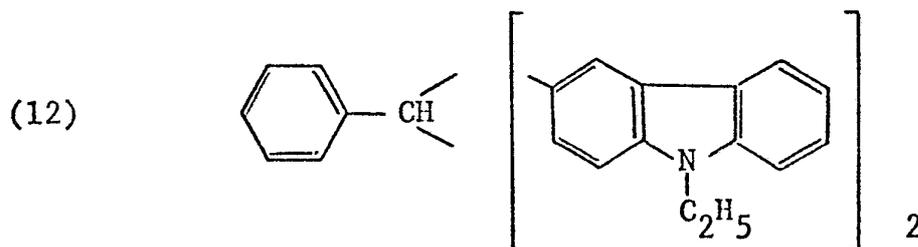
A. 7,5 g p-Dimethylaminobenzaldehyd und 20,0 g N-Äthylcarbazol werden in 40 ml Isopropanol gelöst. Sodann lässt man in die Lösung bei 25°C 7,0 ml 98%iger Schwefelsäure langsam zutropfen und gibt 5,0 g Harnstoff zu. Die Reaktionsmischung wird auf 75°C erwärmt und 4 Stunden bei dieser Temperatur gehalten. Hierauf gisst man unter Rühren die Reaktionslösung in 400 ml Eiswasser und stellt sie mit einer konzentrierten Natriumhydroxydlösung auf pH 9–10 ein. Der erhaltene Niederschlag wird dann abfiltriert und aus Aceton/Methanol umkristallisiert. Man erhält 17 g einer farblosen Verbindung der Formel



Diese Verbindung schmilzt bei $149\text{--}153^\circ\text{C}$. Auf Silton-Ton entwickelt dieser Farbbildner langsam eine intensive lichtechte blaue Farbe von λ_{max} 595 nm.

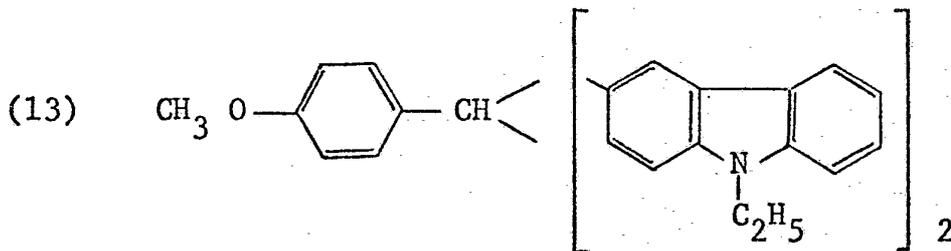
B. 3 g Benzaldehyd und 12,3 g N-Äthylcarbazol werden in 30 ml Isopropanol bei 45°C gelöst. Hierauf lässt man in die Lösung 5,9 g 98%ige Schwefelsäure zutropfen und gibt dann 2,7 g Harnstoff zu. Das Reaktionsgemisch wird auf $75\text{--}80^\circ\text{C}$

erhitzt und 5 Stunden bei dieser Temperatur gehalten. Nach der Kondensation giesst man die Lösung unter Rühren in eine Mischung aus 50 ml Äthanol und 150 ml Eiswasser und neutralisiert sie mit einer konzentrierten Natriumhydroxydlösung. Der erhaltene Niederschlag wird abfiltriert und aus Aceton/Äthanol umkristallisiert. Man erhält 9,6 g einer farblosen Verbindung der Formel



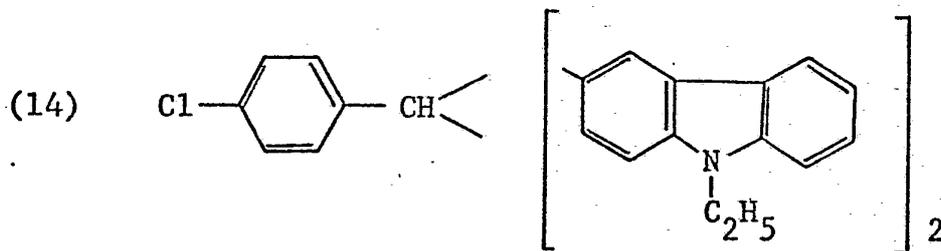
Diese Verbindung schmilzt bei 204–206°C. Auf Silton-Ton entwickelt dieser Farbbildner langsam eine intensive, lichte grüne Farbe von λ max. 638 nm und 460 nm.

C. 4,1 g p-Methoxybenzaldehyd und 12,3 g N-Äthylcar-



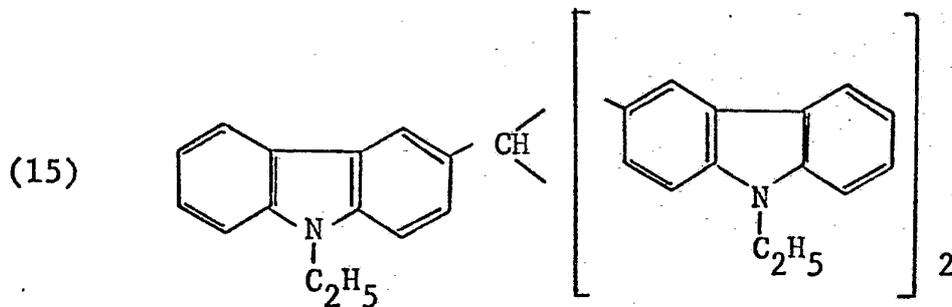
Diese Verbindung schmilzt bei 121–124°C. Auf Silton-Ton entwickelt diese Carbazolylmethanverbindung eine intensive, lichte blaue Farbe von λ max. 610 nm und 520 nm.

D. 4,2 g p-Chlorbenzaldehyd und 12,3 g N-Äthylcarbazol



Diese Verbindung schmilzt bei 128–131°C. Auf Silton-Ton entwickelt diese Carbazolylmethanverbindung eine intensive, lichte grüne Farbe von λ max. 655 nm und 460 nm.

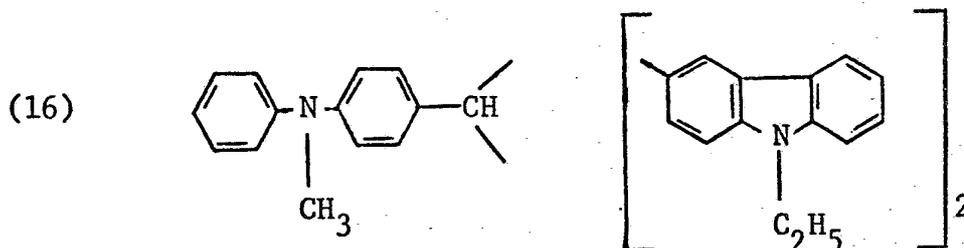
E. 5 g N-Äthylcarbazol-aldehyd und 8,4 g N-Äthylcarbazol werden in 25 ml Eisessig, 3,8 g Wasser und 1,5 g Harnstoff suspendiert. Zu dieser Suspension lässt man bei 60°C 2



die bei 205–210°C schmilzt.

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

F. 4,2 g 4-N-Methylanilino-benzaldehyd und 7,8 g N-Äthylcarbazol werden in 40 ml Äthylchlorid gelöst. Zu dieser Lösung gibt man 3,1 g Phosphoroxchlorid und rührt während 3 Stunden unter Stickstoff bei 40°C. Anschliessend



bazol werden auf gleiche Art und Weise wie in Vorschrift B angegeben zur Reaktion gebracht und das Reaktionsprodukt wie dort beschrieben isoliert. Man erhält 6,9 g einer farblosen Verbindung der Formel

werden auf gleiche Art und Weise wie in Vorschrift B angegeben zur Reaktion gebracht und das Reaktionsprodukt wie dort beschrieben isoliert. Man erhält 11,1 g einer farblosen Verbindung der Formel

ml 37%ige Salzsäure zutropfen und erhöht danach die Temperatur auf 110°C, worauf die Reaktionsmischung eine Stunde bei dieser Temperatur gehalten wird. Nach dem Abkühlen wird das ausgefallene Produkt abfiltriert und aus Aceton/Äthanol umkristallisiert. Man erhält 7,1 g einer farblosen Verbindung der Formel

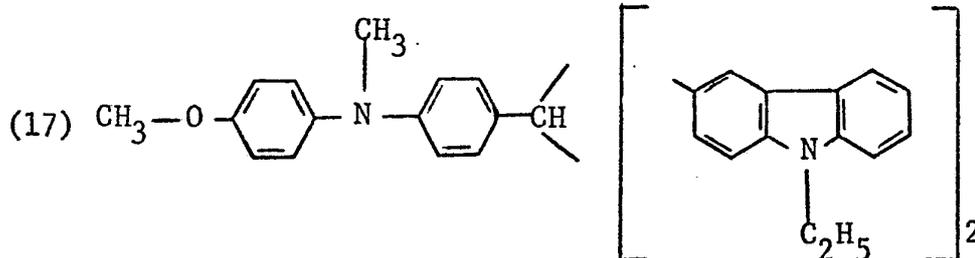
wird die Reaktionsmischung auf Wasser gegossen, mit 30%iger Ammoniaklösung neutralisiert und die Äthylchloridphase abgetrennt. Beim Abgiessen der Äthylchloridlösung in Methanol fällt das Produkt kristallin aus. Es wird abfiltriert und im Vakuum bei 50°C getrocknet.

Man erhält 4,3 g einer farblosen Verbindung der Formel

Die Verbindung schmilzt bei 165–169°C. Auf Silton-Ton entwickelt dieser Farbbildner eine lichtechte, blaue Farbe.

G. 4,8 g 4-[N-Methyl-N(p-methoxyphenyl)]-aminobenzaldehyd und 7,8 g N-Äthylcarbazol werden in 30 ml Äthylchlorid gelöst. Zu dieser Lösung gibt man 6,1 g Phosphoroxo-

chlorid und rührt unter Stickstoff während 6 Stunden bei 70°C. Anschliessend wird das Reaktionsprodukt wie in Vorschrift F beschrieben aufgearbeitet. Man erhält 9,3 g einer farblosen Verbindung der Formel

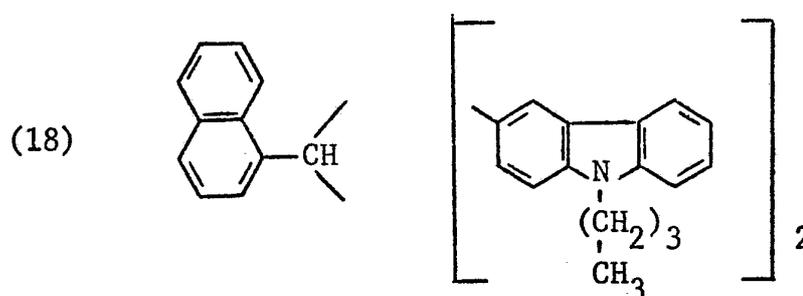


Die Verbindung schmilzt bei 145–148°C.

Auf Silton-Ton entwickelt dieser Farbbildner langsam eine intensive, lichtechte blaue Farbe mit λ max. bei 610 nm.

H. 4,7 g 1-Naphthaldehyd und 13,4 g N-Butylcarbazol werden in 30 ml Äthylchlorid gelöst. Zu dieser Lösung gibt

20 man 9,2 g Phosphoroxychlorid und rührt unter Stickstoff während 5 Stunden bei 65°C. Anschliessend wird das Reaktionsgemisch wie in Vorschrift F beschrieben aufgearbeitet. Man erhält 13,0 g einer farblosen Verbindung der Formel

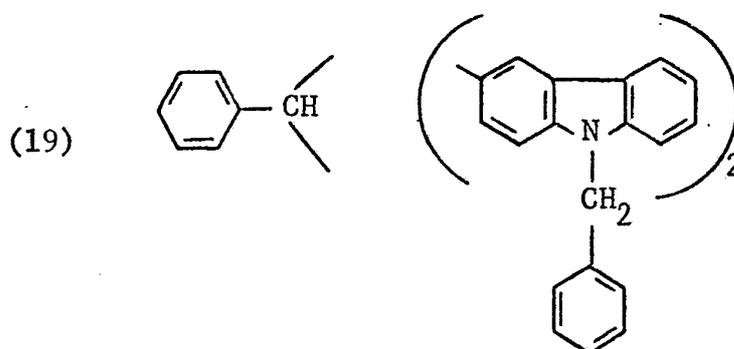


Die Verbindung schmilzt bei 179–182°C.

Auf Silton-Ton entwickelt dieser Farbbildner eine intensive, lichtechte grüne Farbe mit λ max. bei 660 nm.

I. 2,15 g Benzaldehyd und 10,3 g N-Benzylcarbazol werden in 30 ml Äthylchlorid gelöst. Zu dieser Lösung gibt 45

man 6,1 g Phosphoroxychlorid und rührt unter Stickstoff während 5 Stunden bei 45°C. Darauf wird das Reaktionsprodukt wie in Vorschrift F beschrieben aufgearbeitet. Man erhält 9,2 g einer farblosen Verbindung der Formel



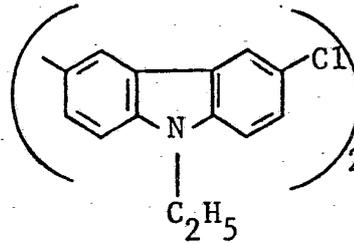
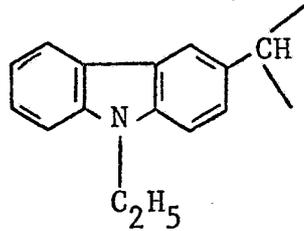
Die Verbindung schmilzt bei 118–121°C.

Auf Silton-Ton entwickelt dieser Farbbildner langsam eine intensive, lichtechte grüne Farbe mit λ max. bei 635 nm.

J. 3,2 g N-Äthyl-carbazol-3-aldehyd, 6,9 g 3-Chlor-N-äthylcarbazol und 0,9 g Harnstoff werden in 30 ml Eisessig gelöst. Dazu gibt man langsam 3,0 g 98%ige Schwefelsäure

und rührt die Lösung während 6 Stunden bei 60°C. Anschliessend wird die Reaktionsmischung auf Wasser 65 gegossen mit 30%iger Ammoniaklösung neutralisiert und der erhaltene Niederschlag abfiltriert. Durch Lösen des Produktes in heissem Aceton und Eingiessen in Methanol erhält man 3,0 g einer farblosen Verbindung der Formel

(20)



Die Verbindung schmilzt bei 147–150°C.

Auf Silton-Ton entwickelt dieser Farbbildner eine intensive, lichtechte blaue Farbe mit λ max. bei 618 nm.

K. 36,6 g N-Methyl-diphenylamin werden in 29,2 g Dimethylformamid und 50 ml Äthylenchlorid gelöst. Zu dieser Lösung lässt man unter Rühren und Kühlen 46,0 g Phosphoroxychlorid so zutropfen, dass die Temperatur über 15°C steigt. Hierauf wird die Reaktionsmischung 4 Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Man gibt dann 14,4 ml Wasser zu, wobei die Temperatur schnell auf 50°C steigt. Danach wird Stickstoff eingeleitet, worauf 75 ml Äthylenchlorid und 78,0 g N-Äthylcarbazol zugegeben werden. Nach 5 Stunden bei 65–70°C unter Stickstoff wird das Reaktionsgemisch abgekühlt und mit 20%iger Natriumhydroxidlösung auf pH 7 gestellt. Die Äthylenchlorid-Phase wird dann abgetrennt, mit Wasser gewaschen und mit Magnesiumsulfat getrocknet. Hierauf wird sie mit 100 ml Aceton versetzt. Beim Eingießen dieser Mischung in 2000 ml Methanol fällt das Produkt kristallin aus. Nach dem Abfiltrieren und Trocknen des kristallinen Niederschlages im Vakuum bei 60°C erhält man 63,4 g der Verbindung der Formel (16). Der Schmelzpunkt, sowie die Eigenschaften als Farbbildner sind mit den Angaben in der Vorschrift F identisch.

Beispiel 1

Herstellung eines druckempfindlichen Kopierpapiers

Eine Lösung von 3 g der Carbazoylmethanverbindung der Formel (15) in 97 g partiell hydriertem Terphenyl wird in einer Lösung von 12 g Schweinehautgelatine in 88 g Wasser von 50°C emulgiert. Sodann wird eine Lösung von 12 g Gummiarabicum in 88 g Wasser von 50°C zugegeben und hierauf 200 ml Wasser von 50°C zugefügt. Die erhaltene Emulsion wird in 600 g Eiswasser eingegossen und gekühlt, wobei die Koazervation bewirkt wird. Mit der dabei erhaltenen Suspension der Mikrokapseln wird ein Blatt Papier beschichtet und getrocknet.

Ein zweites Blatt wird wie folgt mit Silton-Ton beschichtet:

25,0 g Silton-Ton werden in 42,0 g Wasser suspendiert und unter heftigem Rühren mit 30%iger Natriumhydroxidlösung auf pH 10 gestellt. Nach der Zugabe von 7,5 g eines Binders, z.B. Lates, wird die Suspension auf Papier gestrichen und getrocknet. Das erste Blatt und das mit Silton-Ton beschichtete Papier werden mit den Beschichtungen benachbart aufeinander gelegt. Durch Schreiben mit der Hand oder mit der Schreibmaschine auf dem ersten Blatt wird Druck ausgeübt und es entwickelt sich langsam auf dem mit Ton beschichteten Blatt eine intensive blaue Kopie, die ausgezeichnet lichteicht ist.

Wird das zweite Blatt mit Silton-Ton beschichtet, indem man eine Suspension von 25,0 g Silton-Ton und 42,0 g Wasser mit 30%iger Natriumhydroxidlösung auf pH 5 stellt, 7,5 g eines Binders versetzt, auf das Papier streicht und trocknet und verfährt man sonst wie oben beschrieben, so entwickelt der Farbbildner der Formel (15) seine intensive, lichtechte blaue Farbe deutlich schneller.

Entsprechende intensive und lichtechte blaue bzw. grüne Kopien werden auch bei Verwendung jedes der anderen in den Herstellungsvorschriften angegebenen Farbbildner der Formeln (11) bis (14) und (16) bis (20) erzielt.

Beispiel 2

Herstellung eines thermoreaktiven Papiers

6 g einer wässrigen Dispersion, die 1,57% der Carbazoylmethanverbindung der Formel (15) und 6,7% Polyvinylalkohol enthält, werden mit 134 g einer wässrigen Dispersion gemischt, die 14% 4,4-Isopropylidendiphenol, 8% Attapul-gus-Ton und 6% Polyvinylalkohol enthält. Dieses Gemisch wird auf ein Papier aufgetragen und getrocknet. Durch Berührung des Papiers mit einem erhitzten Kugelschreiber wird eine intensive blaue Farbe erhalten, die eine ausgezeichnete Lichtechtheit hat.

Intensive und lichtechte blaue bzw. grüne Farben können auch bei Verwendung jedes der anderen Farbbildner der Formeln (11) bis (14) und (16) bis (20) erhalten werden.