

⑫ **EUROPÄISCHE PATENTSCHRIFT**

④ Veröffentlichungstag der Patentschrift :  
**30.10.85**

⑤ Int. Cl.<sup>4</sup> : **D 06 P 5/00, B 41 M 5/025//**  
**D06P1/18, D06P5/13**

② Anmeldenummer : **82104697.6**

③ Anmeldetag : **28.05.82**

④ **Transferdruckträger, Verfahren zu seiner Herstellung und seine Verwendung.**

③ Priorität : **03.06.81 DE 3121981**

④ Veröffentlichungstag der Anmeldung :  
**08.12.82 Patentblatt 82/49**

④ Bekanntmachung des Hinweises auf die Patenterteilung : **30.10.85 Patentblatt 85/44**

④ Benannte Vertragsstaaten :  
**CH DE FR GB IT LI**

⑥ Entgegenhaltungen :  
**EP-A- 0 025 903**  
**EP-A- 0 044 131**  
**EP-A- 0 045 479**  
**DE-A- 2 832 179**  
**DE-A- 2 834 386**  
**GB-A- 1 385 934**  
**US-A- 4 185 957**

**Die Akte enthält technische Angaben, die nach dem Eingang der Anmeldung eingereicht wurden und die nicht in dieser Patentschrift enthalten sind.**

⑦ Patentinhaber : **HOECHST AKTIENGESELLSCHAFT**  
**Postfach 80 03 20**  
**D-6230 Frankfurt am Main 80 (DE)**

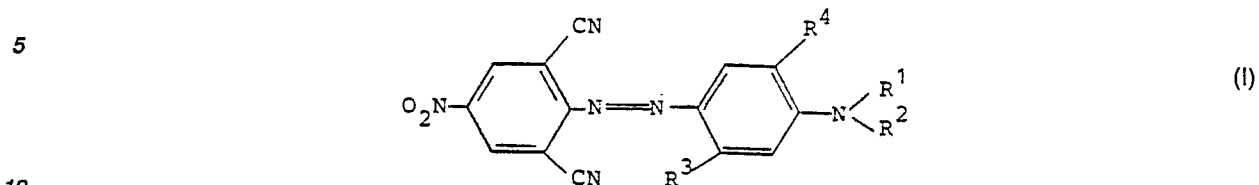
⑦ Erfinder : **Hähnle, Reinhard, Dr.**  
**Kastanienweg 7a**  
**D-6240 Königstein/Taunus (DE)**  
Erfinder : **Schneider, Manfred**  
**Cuntzstrasse 1**  
**D-6239 Eppstein/Taunus (DE)**  
Erfinder : **Schuster, Claus**  
**Ulmenstrasse 30**  
**D-6238 Hofheim am Taunus (DE)**  
Erfinder : **Schickfluss, Rudolf, Dr.**  
**Luisenstrasse 37**  
**D-6233 Kelkheim (Taunus) (DE)**

**EP 0 066 278 B1**

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

## Beschreibung

Die Erfindung betrifft Transferdruckträger, die dadurch gekennzeichnet sind, daß sie mit einer Zubereitung imprägniert oder bedruckt sind, die einen Farbstoff der allgemeinen Formel I



in der R<sup>1</sup> Alkyl mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen ist, R<sup>2</sup> Wasserstoff ist oder die Bedeutung von R<sup>1</sup> hat, R<sup>3</sup> Methyl, Methoxy oder Ethoxy und R<sup>4</sup> Methyl, Methoxy oder Ethoxy bedeuten, oder Mischungen solcher Farbstoffe enthalten.

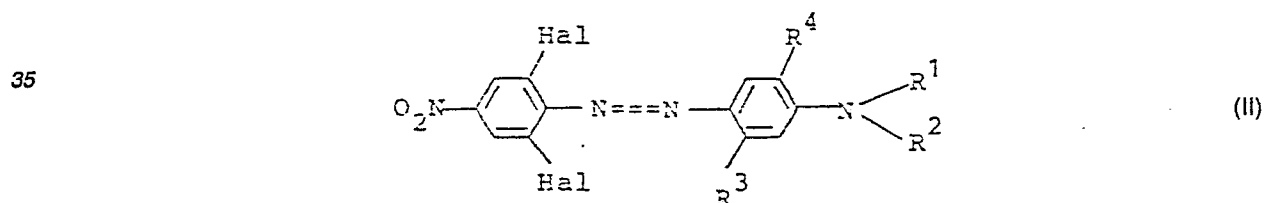
15 Bevorzugte erfindungsgemäße Transferdruckträger sind mit Zubereitungen imprägniert oder bedruckt, die Farbstoffe der Formel I enthalten, in der R<sup>1</sup> und R<sup>2</sup> für Alkyl mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen stehen, sowie solche, in denen R<sup>3</sup> Methyl bedeutet, oder Mischungen solcher Farbstoffe.

Die Erfindung bezieht sich weiterhin auf ein Verfahren zur Herstellung der erfindungsgemäßen Träger, das dadurch gekennzeichnet ist, daß das Trägermaterial mit Zubereitungen imprägniert oder bedruckt wird, die einen Farbstoff der Formel I oder Gemische solcher Farbstoffe enthalten.

20 Die Erfindung betrifft außerdem die Verwendung der erfindungsgemäßen Träger zum Färben und Bedrucken von flächenförmigen Gebilden nach dem Thermotransferdruckverfahren. Bevorzugt bestehen diese flächenförmigen Gebilde aus synthetischen oder teilsynthetischen polymeren Materialien oder aus Materialien, die mit solchen synthetischen oder teilsynthetischen polymeren Materialien präpariert wurden. Die flächenförmigen Gebilde können auch aus natürlichen Fasermaterialien bestehen oder solche enthalten, sind dann aber mit Präparationen behandelt, die diesen natürlichen Materialien eine Affinität für die Farbstoffe der Formel I verleihen.

Die Farbstoffe der Formel I sind bekannt und nach den für diesen Typ von Azofarbstoffen üblichen Methoden zugänglich.

30 Die Herstellung der hier verwendeten Azofarbstoffe der Formel I erfolgt dadurch, daß man Azofarbstoffe der Formel II



in welcher R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup>, R<sup>3</sup> und R<sup>4</sup> die vorstehenden Bedeutungen haben und Hal Chlor oder Brom bedeutet, in an sich bekannter Weise, z. B. nach den Angaben der DE-A-1 809 920 oder 1 809 921 oder der GB-A-1 184 825, einer nukleophilen Austauschreaktion unterwirft, wobei als nukleophiles Agens das Cyanidion eingesetzt wird. Weitere Verfahren zur Herstellung der Farbstoffe der Formel I werden z. B. in der DE-A-2 834 386 und in der US-A-4 105 655 beschrieben.

45 Die erfindungsgemäß zu verwendenden Farbstoffe zeigen nicht nur ausgesprochene gute Transferieigenschaften, sondern liefern auch farbtiefe Drucke mit punktscharfem Druckbild. Sie eignen sich deshalb auch gut in Kombination mit anderen Transferdruckfarbstoffen, wofür bekanntermaßen vorausgesetzt wird, daß alle Farbstoffe unter den angewandten Bedingungen eine weitgehend ähnliche Transfercharakteristik zeigen.

Die Farbstoffe der Formel I weisen gute Lichtechtheiten auf und haben gegenüber den im Transferdruck verwendeten blauen Anthrachinon-Farbstoffen deutlich höhere Farbstärken.

55 Die Farbstoffe der Formel I zeigen weiterhin den Vorzug, daß mit ihnen leicht gießbare elektrolyt- und dispergiermittelarmer Druckpasten mit hoher Farbstoffkonzentration hergestellt werden können, die wegen des geringen Druckpastenauftrags auf Papier sehr gesucht sind.

Als Trägermaterial für die erfindungsgemäßen Transferdruckträger eignen sich bekanntermaßen alle flächenförmigen Gebilde, die inert gegenüber den aufgeführten Farbstoffen sind und die Sublimation nicht behindern. In Betracht kommen Flächengebilde aus Metall, wie Aluminiumfolie, oder aus natürlichen oder regenerierten Cellulosematerialien, wie Folien, Gewebe, Gewirke oder vorzugsweise Papierbahnen.

60 Die Zubereitungen, die die Farbstoffe der Formel I enthalten, und mit denen die Trägermaterialien imprägniert oder bedruckt werden, können wäßrige Druckpasten sein, wie sie im Textildruck üblich sind,

oder organische Drucktinten, wie sie im graphischen Druck verwendet werden.

Wäßrige Druckfarben enthalten die üblichen natürlichen oder synthetischen Verdicker, beispielsweise Polyvinylalkohole, Methylcellulose oder Carboxygruppen enthaltende Polymerisationsprodukte, beispielsweise Polyacrylate.

5 Die Zusammensetzung der organischen Drucktinten richtet sich nach der Art des Substrats, des Trägermaterials, des Druckverfahrens und der zur Verfügung stehenden Anlagen. Im allgemeinen bestehen solche Drucktinten aus einem oder mehreren Farbstoffen der Formel I, einem Bindemittel, einem Dispergiermittel und gegebenenfalls Lösemitteln, Füllstoffen und Konservierungsmitteln.

10 Als Bindemittel eignen sich natürliche, halbsynthetische und synthetische Harze, d. h. Polymerisations-, Polykondensations- und Polyadditionsprodukte. Als geeignete Harze seien beispielsweise genannt: Kolophonium und seine Derivate, Maleinatharze, ölfreie Alkydharze, Alkydharze aus synthetischen und natürlichen Fettsäuren und arylierte Alkydharze. Geeignet sind auch Terpenharze, Polyvinylharze wie Polyvinylacetat und Polyvinylchlorid, Copolymere und Ppropolymere mit verschiedenen Vinylmonomeren, Acrylatharze, Naphthalin-Formaldehydharze, Ketonharze, Siliconharze und Cellulose-derivate wie Celluloseester, beispielsweise Nitrocellulose oder Celluloseacetate, und Celluloseether, wie beispielsweise Methylcellulose, und andere Derivate anderer Polysaccharide.

15 Als Dispergiermittel kommen nichtionogene und anionogene Produkte zur Anwendung. Als nichtionogene Produkte seien beispielsweise genannt: Anlagerungsprodukte von etwa 5-100 Mol Alkylenoxid an höhere Fettsäuren, Fettalkoholpolyglykolether, Phenol- und Alkylphenolpolyglykolether, aber auch Oxalkylate von mit mehrwertigen Alkoholen veresterten Fettsäuren oder von Harzderivaten wie Hydroxyäthylalkohol. Als anionische Dispergiermittel sind geeignet: Naphthalinsulfonsäure-Formaldehydkondensate, Ligninsulfonate und Sulfita blaue Produkte.

20 Die Art der Lösemittel hängt von der Art des Druckverfahrens ab. Besonders bevorzugt sind Ester, Ketone oder Alkohole, beispielsweise Butylacetat, Aceton, Methyläthylketon, Ethanol, Isopropanol oder Butanol.

Die Druckfarben können nach allen üblichen Druckverfahren also Hoch-, Flach-, Tief- oder Siebdruck verdruckt werden. Besonders geeignete Druckverfahren zur Herstellung von bedruckten Papierhilfsträgern sind der Tiefdruck und der Rotationsfilmdruck.

30 Geeignete Substrate sind flächenförmige Gebilde wie Vliese, Filze, Pelze, Teppiche, Folien und vor allem Gewebe und Gewirke aus synthetischen oder teilsynthetischen Materialien, insbesondere aus aromatischen Polyestern wie Polyethylenglykolterephthalat oder Celluloseacetaten wie Cellulose-triacetat und Cellulose-2 1/2-acetat oder Polyamiden. Diese synthetischen und teilsynthetischen Materialien zeigen eine Affinität für die Farbstoffe der Formel I. Es ist jedoch auch möglich, andere Substrate nach dem Thermotransferdruck zu färben und zu bedrucken, die an sich keine Affinität zu diesen Farbstoffen besitzen, indem man nämlich solche Substrate mit den genannten synthetischen oder teilsynthetischen Materialien präpariert, also beispielsweise mit einem entsprechenden Überzug an solchen Kunststoffen umhüllt. Es ist auch möglich, natürliche Fasermaterialien, die keine Affinität für die Farbstoffe der Formel I aufweisen, mit geeigneten Präparationen zu behandeln und diese Stoffe so gegenüber diesen Farbstoffen affin zu machen. Entsprechende Verfahren sind beispielsweise aus der DE-C-2 551 410, der DE-B-2 436 783 oder der DE-A-2 045 465 bekannt.

35 Der Thermotransferdruck ist allgemein bekannt und beispielsweise in den FR-A-1 223 330, 1 334 829 und 1 585 119 eingehend beschrieben. Hierbei werden die Hilfsträger, die mit den geeigneten Zubereitungen imprägniert oder bedruckt sind, in engen Kontakt mit dem zu färbenden oder bedruckenden Substrat gebracht, worauf unter Wärme- und gegebenenfalls Druck oder Vakuumeinwirkung der Farbstoff von dem Träger auf das Substrat transferiert und dort fixiert wird.

Mit den Farbstoffen der Formel I erhält man bei deren erfindungsgemäßer Verwendung auf den Substraten grünstichigblaue, farbstarke Färbungen und Drucke mit guten Gebrauchsechtheiten.

40 Aus den Tabellenbeispielen a und e der EP-A1-0 025 903 und aus Tabellenbeispiel 14 und aus Beispiel 31 der DE-A-2 832 179 sind Farbstoffe ähnlicher Struktur bekannt, die nicht die Eigenschaften « grünstichig-blau », « brillant » und « gut sublimierbar » in sich vereinigen und dadurch nicht optimal geeignete Farbstoffmischungen im Thermotransferdruck, insbesondere für die Trichromie, ergeben.

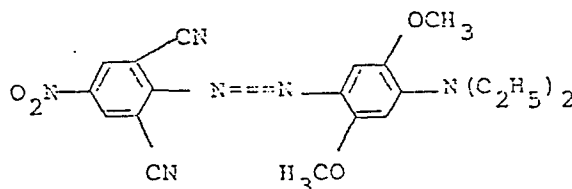
45 In den folgenden Beispielen wird die Erfindung näher erläutert. Angaben über Teile und Prozente beziehen sich hierbei, sofern nichts anderes vermerkt ist, auf das Gewicht.

55

## Beispiel 1

350 Teile des getrockneten Farbstoffes der Formel

60



65

werden mit 100 Teilen eines nicht-ionogenen Dispergiermittels (Essigsäureester eines ethoxylierten Nonylphenols, Molgewicht 4 700, Ethylenoxidanteil 94 %) und 26 Teilen eines anionischen Dispergiermittels (neutralisiertes Di-methylnaphthalin-methansulfonat) sowie 180 Teilen Ethylenglykol, 300 Teilen Wasser und 5 Teilen Chloracetamid als Konservierungsmittel unter intensivem Rühren an einem Dissolver homogenisiert.

Die ca. 36,4 %ige Farbstoffmischung wird in eine Perlmühle gegeben und mit Siliciumdioxidperlen unter Wasserkühlung gemahlen. Nach 5 Stunden erhält man eine Dispersion, deren Teilchen zu über 90 % kleiner als 3 µm sind. Die Dispersion wird mit Wasser auf 1 000 Teile aufgefüllt und von den Perlen abgetrennt. Die 35 % Farbstoff enthaltende Präparation ist sowohl bei 50 °C als auch bei Raumtemperatur gut lagerstabil. Sie läßt sich in eine konventionelle Druckverdickung auf Alginat-Basis genauso gut einrühren und homogenisieren wie in eine synthetische auf Polyacrylsäure-Basis.

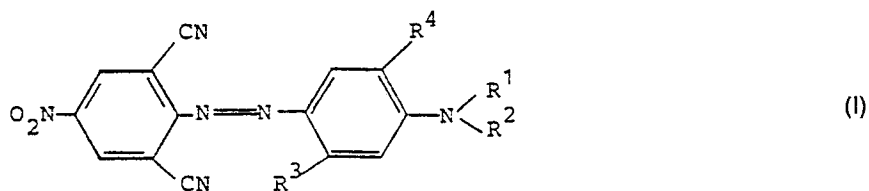
Mit der Druckfarbe bedruckte Transferpapiere ergeben nach dem Transfer auf Polyester (ca. 25 Sekunden bei 200 °C) einen kräftigen, grünstichig-blauen Druck. Ebenso gut kann man Polyester-Baumwoll-Materialien (80 : 20) bedrucken.

In der folgenden Tabelle sind weitere Farbstoffe der Formel I angegeben sowie die damit nach dem in Beispiel 1 angegebenen Verfahren erhältlichen Nuancen. Statt der einzelnen reinen Farbstoffe können auch Mischungen derselben eingesetzt werden.

Beispiel	R <sup>1</sup>	R <sup>2</sup>	R <sup>3</sup>	R <sup>4</sup>	Nuance
2	CH(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	H	OCH <sub>3</sub>	OCH <sub>3</sub>	grünstichig-blau
3	n-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	H	OC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	OC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	grünstichig-blau
4	n-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	n-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	OCH <sub>3</sub>	OCH <sub>3</sub>	grünstichig-blau
5	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	blau
6	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	CH <sub>3</sub>	OCH <sub>3</sub>	blau

**Patentansprüche**

1. Transferdruckträger, dadurch gekennzeichnet, daß er mit einer Zubereitung imprägniert oder bedruckt ist, die einen Farbstoff der Formel I



in der R<sup>1</sup> Alkyl mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen ist, R<sup>2</sup> Wasserstoff ist oder die Bedeutung von R<sup>1</sup> hat, R<sup>3</sup> Methyl, Methoxy oder Ethoxy und R<sup>4</sup> Methyl, Methoxy oder Ethoxy bedeuten, oder Mischungen solcher Farbstoffe enthält.

2. Träger nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß sie mit Zubereitungen imprägniert oder bedruckt sind, die Farbstoffe der Formel I enthalten, in der R<sup>1</sup> und R<sup>2</sup> für Alkyl mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen stehen, oder Mischungen solcher Farbstoffe enthalten.

3. Träger nach Anspruch 1 und 2, dadurch gekennzeichnet, daß sie mit Zubereitungen imprägniert oder bedruckt sind, die Farbstoffe der Formel I enthalten, in der R<sup>3</sup> Methyl bedeutet, oder Mischungen solcher Farbstoffe enthalten.

4. Verfahren zur Herstellung der Träger nach Anspruch 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß das Trägermaterial mit Zubereitungen imprägniert oder bedruckt wird, die einen Farbstoff der Formel I oder Gemische solcher Farbstoffe enthalten.

5. Verwendung der Träger nach Anspruch 1 bis 3 zum Färben und Bedrucken von flächenförmigen Gebilden nach dem Thermotransferdruckverfahren.

6. Verwendung der Träger nach Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, daß die flächenförmigen Gebilde aus synthetischen oder teilsynthetischen polymeren Materialien bestehen oder damit präpariert wurden.

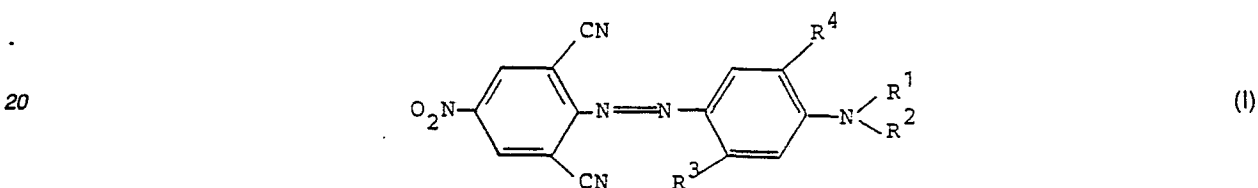
7. Verwendung der Träger nach Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, daß die flächenförmigen Gebilde aus natürlichen Fasermaterialien bestehen oder solche enthalten und die mit Präparationen behandelt wurden, die diesen Materialien eine Affinität für die Farbstoffe der Formel I von Anspruch 1 verleihen.

10

### Claims

1. Transfer printing support impregnated or printed with a formulation containing a dyestuff of the formula I

15



25 in which R<sup>1</sup> is alkyl having from 1 to 4 carbon atoms, R<sup>2</sup> is hydrogen or has the meaning of R<sup>1</sup>, R<sup>3</sup> is methyl, methoxy or ethoxy, and R<sup>4</sup> is methyl, methoxy or ethoxy, or containing mixtures of such dyestuffs.

2. Support as claimed in Claim 1 impregnated or printed with formulations containing dyestuffs of the formula I in which R<sup>1</sup> and R<sup>2</sup> each are alkyl having from 1 to 4 carbon atoms, or containing mixtures of such dyestuffs.

30 3. Support as claimed in Claims 1 and 2, impregnated or printed with formulations containing dyestuffs of the formula I in which R<sup>3</sup> is methyl, or containing mixtures of such dyestuffs.

4. Process for the manufacture of supports as claimed in Claims 1 to 3, which comprises impregnating or printing the support material with formulations containing a dyestuff of the formula I or mixtures of such dyestuffs.

35 5. Use of the supports as claimed in Claims 1 to 3 for the dyeing and printing of flat web and sheet structures according to the heat transfer printing process.

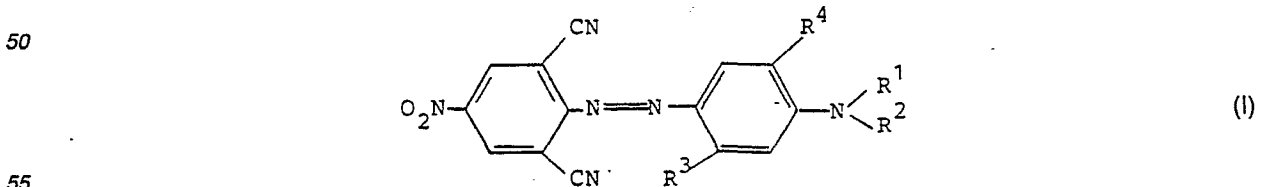
6. Use of the supports as claimed in Claim 5, wherein the flat web and sheet structures consist of synthetic or partially synthetic polymer materials of have been treated threewith.

40 7. Use of the supports as claimed in Claim 5, wherein the flat web and sheet structures consist of natural fiber materials or contain same, and have been treated with formulations imparting these materials an affinity for the dyestuffs of the formula I of Claim 1.

### Revendications

45

1. Support pour impression par transfert, support caractérisé en ce qu'il est imprégné ou imprimé avec une composition qui renferme un colorant répondant à la formule I :



dans laquelle R<sup>1</sup> représente un alkyle contenant de 1 à 4 atomes de carbone, R<sup>2</sup> représente l'hydrogène ou a la signification de R<sup>1</sup>, R<sup>3</sup> représente un radical méthyle, méthoxy ou éthoxy et R<sup>4</sup> représente un radical méthyle, méthoxy ou éthoxy, ou des mélanges de tels colorants.

60 2. Supports selon la revendication 1 caractérisés en ce qu'ils sont imprégnés ou imprimés avec des compositions renfermant des colorants de formule I dans lesquels R<sup>1</sup> et R<sup>2</sup> représentent chacun un radical alkyle contenant de 1 à 4 atomes de carbone, ou des mélanges de tels colorants.

3. Supports selon l'une des revendications 1 et 2, caractérisés en ce qu'ils sont imprégnés ou imprimés avec des compositions renfermant des colorants de formule I dans lesquels R<sup>3</sup> représente un radical méthyle, ou des mélanges de tels colorants.

65

## 0 066 278

4. Procédé de fabrication de supports selon l'une quelconque des revendications 1 à 3, procédé caractérisé en ce qu'on imprègne ou imprime la matière support avec des compositions qui contiennent un colorant de formule I ou des mélanges de tels colorants.

5. Application de supports selon l'une quelconque des revendications 1 à 3 à la teinture et à l'impression d'objets planiformes par le procédé d'impression par thermotransfert.

6. Application de supports selon la revendication 5, caractérisée en ce que les objets planiformes sont en polymères synthétiques ou partiellement synthétiques ou ont été traités par de tels polymères.

7. Application de supports selon la revendication 5, caractérisée en ce que les objets planiformes sont en matières fibreuses naturelles, ou en contiennent, et ont été traités par des compositions conférant à ces matières une affinité pour les colorants de formule I selon la revendication 1.

15

20

25

30

35

40

45

50

55

60

65