

12 **EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG**

21 Anmeldenummer: **87116299.6**

51 Int. Cl. 4: **B41M 5/26**

22 Anmeldetag: **05.11.87**

30 Priorität: **13.11.86 DE 3638756**

43 Veröffentlichungstag der Anmeldung:
27.07.88 Patentblatt 88/30

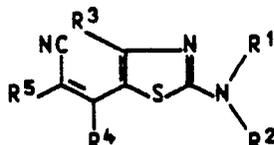
84 Benannte Vertragsstaaten:
CH DE FR GB IT LI SE

71 Anmelder: **BASF Aktiengesellschaft**
Carl-Bosch-Strasse 38
D-6700 Ludwigshafen(DE)

72 Erfinder: **Etzbach, Karl-Heinz, Dr.**
Carl-Bosch-Ring 55
D-6710 Frankenthal(DE)
Erfinder: **Sens, Rüdiger, Dr.**
Medicusstrasse 12
D-6800 Mannheim1(DE)

54 **Verfahren zur Übertragung von Farbstoffen.**

57 Verfahren zur Übertragung von Farbstoffen von einem Träger auf ein mit Kunststoff beschichtetes Papier durch Sublimation oder Verdampfung mit Hilfe eines Thermokopfes, wobei man einen Träger verwendet auf dem sich Farbstoffe der Formel



befinden, in der R¹, R², R³, R⁴ und R⁵ jeweils die in der Beschreibung genannte Bedeutung besitzen.

EP 0 275 381 A2

Verfahren zur Übertragung von Farbstoffen

Die vorliegende Erfindung betrifft ein neues Verfahren zur Übertragung von Cyanovinylfarbstoffen von einem Träger auf ein mit Kunststoff beschichtetes Papier durch Sublimation oder Verdampfung mit Hilfe eines Thermokopfes.

Beim Sublimations-Transferverfahren wird ein Transferblatt, welches einen sublimierbaren Farbstoff, gegebenenfalls zusammen mit einem Bindemittel, auf einem Träger enthält, mit einem Heizkopf mit kurzen Heizimpulsen (Dauer: Bruchteile einer Sekunde) von der Rückseite erhitzt, wobei der Farbstoff sublimiert oder verdampft und auf ein Aufnahme-medium transferiert wird. Der wesentliche Vorteil dieses Verfahrens besteht darin, daß die Steuerung der zu übertragenden Farbstoffmenge (und damit die Farbabstufung) durch Einstellung der an den Heizkopf abzugebenden Energie leicht möglich ist.

Allgemein wird die Farbaufzeichnung unter Verwendung der drei subtraktiven Grundfarben Gelb, Magenta und Cyan (und gegebenenfalls Schwarz) durchgeführt. Um eine optimale Farbaufzeichnung zu ermöglichen, sollten die dabei verwendeten Farbstoffe folgende Eigenschaften besitzen:

- leichte Sublimier- oder Verdampfbarkeit (im allgemeinen ist diese Anforderung bei den Cyanfarbstoffen am schwierigsten zu erfüllen);

- hohe thermische und photochemische Stabilität sowie Resistenz gegen Feuchtigkeit und chemische Stoffe;

- geeignete Farbtöne für die subtraktive Farbmischung aufweisen;

- einen hohen molekularen Absorptionskoeffizienten aufweisen;

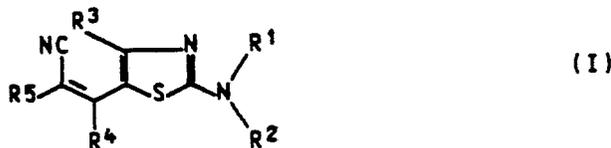
- leicht technisch zugänglich sein.

Die meisten der bekannten, für den thermischen Transferdruck verwendeten Farbstoffe erfüllen diese Forderungen jedoch nicht in ausreichendem Maße.

Aus dem Stand der Technik sind für diesen Zweck bereits Farbstoffe bekannt. So sind beispielsweise in der JP-A-229 786/1985 Dicyano- und Tricyanovinylfarbstoffe beschrieben, wobei die Dicyano- bzw. Tricyanovinylgruppe jeweils an einen Dialkylaminophenylrest gebunden ist.

Der Erfindung lag die Aufgabe zugrunde, ein Verfahren zur Übertragung von Farbstoffen bereitzustellen, wobei die Farbstoffe unter den Anwendungsbedingungen eines Thermokopfes leicht sublimier- oder verdampfbar, keine thermische und photochemische Zersetzung erleiden, sich zu Druckfarben verarbeiten lassen und den koloristischen Anforderungen genügen sollten. Außerdem sollten die sie technisch leicht zugänglich sein.

Es wurde nun gefunden, daß die Übertragung von Farbstoffen von einem Träger auf ein mit Kunststoff beschichtetes Papier durch Sublimation oder Verdampfung mit Hilfe eines Thermokopfes vorteilhaft gelingt, wenn man einen Träger verwendet, auf dem sich Farbstoffe der Formel I



45 befinden, in der

R¹ und R² gleich oder verschieden sind und unabhängig voneinander jeweils Wasserstoff, C₁-C₄-Alkyl, das gegebenenfalls durch Fluor, Chlor, Brom oder C₁-C₄-Alkoxy substituiert ist, C₂-C₄-Alkenyl, Benzyl, Phenyl, Cyclohexyl oder zusammen mit dem Stickstoffatom einen fünf- oder sechsgliedrigen gesättigten heterocyclischen Rest,

R³ Wasserstoff, C₁-C₄-Alkyl, Benzyl, Phenyl, C₁-C₆-Alkoxyphenyl, C₁-C₄-Dialkylaminophenyl, Halogen oder jeweils gegebenenfalls durch C₁-C₄-Alkyl, Fluor, Chlor oder Brom substituiertes Furyl oder Thienyl,

R⁴ Wasserstoff oder Cyano und

R₅ Cyano oder den Rest COOR⁶, in dem R⁶ für C₁-C₄-Alkyl, das gegebenenfalls durch Fluor, Chlor, Brom, Hydroxy, C₁-C₄-Alkoxy, C₅-C₇-Cycloalkyl oder Phenyl substituiert ist, oder für C₅-C₇-Cycloalkyl steht, bedeuten.

5 R¹ und R² in Formel I stehen beispielsweise für Wasserstoff; Methyl, Ethyl, Propyl, Isopropyl, Butyl, Isobutyl, sec-Butyl, tert-Butyl, Fluormethyl, Chlormethyl, Difluormethyl, Trifluormethyl, 2-Fluorethyl, 2-Chlorethyl, 2-Bromethyl, Pentafluorethyl, 2-Chlor-1.1.1.2.2-tetrafluoroethyl, Nonafluorbutyl; 2-Methoxyethyl, 2-Ethoxyethyl, 2-Propoxyethyl, 2-Isopropoxyethyl, 2-Butoxyethyl, 2-sec-Butoxyethyl, 2-Methoxypropyl, 1-Methoxyprop-2-yl, 2-Methoxybutyl, 2-Ethoxybutyl, 4-Methoxybutyl, 4-Isopropoxybutyl; Ethenyl, Prop-2-en-1-yl, But-2-en-1-yl, 2-Methylprop-2-en-1-yl; Phenyl; Benzyl oder Cyclohexyl.

10 R¹ und R² in Formel I stehen außerdem zusammen mit dem Stickstoffatom beispielsweise für folgende heterocyclischen Reste: Pyrrolidino, Piperidino, Morpholino, N-Methylpiperazino, N-Ethylpiperazino, N-Propylpiperazino, N-Isopropylpiperazino, N-Butylpiperazino, N-Isobutylpiperazino oder N-sec-Butylpiperazino.

15 R³ in Formel I steht beispielsweise für Wasserstoff; Methyl, Ethyl, Propyl, Isopropyl, Butyl, Isobutyl, sec-Butyl, tert-Butyl; Benzyl; Phenyl; 2-Methoxyphenyl, 4-Methoxyphenyl, 2-Ethoxyphenyl, 4-Ethoxyphenyl, 4-Propoxyphenyl, 4-Isopropoxyphenyl, 4-Butoxyphenyl, 4-Isobutoxyphenyl, 4-sec-Butoxyphenyl, 4-tert-Butoxyphenyl, 4-Pentyloxyphenyl, 4-Isopentyloxyphenyl, 4-Hexyloxyphenyl; 2-Dimethylaminophenyl, 4-Dimethylaminophenyl, 4-Diethylaminophenyl, 4-Dipropylaminophenyl, 4-Diisopropylaminophenyl, 4-Dibutylaminophenyl, 4-(N-Methyl-N-ethylamino)phenyl; Fluor, Chlor, Brom; Fur-2-yl, 5-Methylfur-2-yl, 5-Ethylfur-2-yl, 5-Propylfur-2-yl, 5-Isopropylfur-2-yl, 5-Butylfur-2-yl, 2,5-Dimethylfur-3-yl, 2,4,5-Trimethylfur-3-yl; 5-Fluorfur-2-yl, 5-Chlorfur-2-yl, 5-Bromfur-2-yl; Thien-2-yl, 5-Methylthien-2-yl, 5-Ethylthien-2-yl, 5-Propylthien-2-yl, 2,5-Dimethylthien-3-yl, 5-Fluorthien-2-yl, 5-Chlorthien-2-yl oder 5-Bromthien-2-yl.

R⁴ in Formel I steht für Wasserstoff oder Cyano.

25 R⁵ in Formel I steht beispielsweise für Cyano; Methoxycarbonyl, Ethoxycarbonyl, Propoxycarbonyl, Isopropoxycarbonyl, Butoxycarbonyl, sec-Butoxycarbonyl, tert-Butoxycarbonyl, Fluormethoxycarbonyl, Chlormethoxycarbonyl, Difluormethoxycarbonyl, Trifluormethoxycarbonyl, 2-Fluorethoxycarbonyl, 2-Chlorethoxycarbonyl, 2-Bromethoxycarbonyl, Pentafluorethoxycarbonyl, 2-Chlor-1.1.1.2.2-Tetrafluorethoxycarbonyl, Nonafluorbutoxycarbonyl; 2-Hydroxyethoxycarbonyl, 2-Hydroxypropoxycarbonyl, 3-Hydroxypropoxycarbonyl, 2-Hydroxybutoxycarbonyl, 4-Hydroxybutoxycarbonyl; 2-Methoxyethoxycarbonyl, 2-Ethoxyethoxycarbonyl, 2-Propoxyethoxycarbonyl, 2-Isopropoxyethoxycarbonyl, 2-Butoxyethoxycarbonyl, 2-sec-Butoxyethoxycarbonyl, 2-Methoxypropoxycarbonyl, 3-Methoxypropoxycarbonyl, 1-Methoxyprop-2-oxycarbonyl, 2-Methoxybutoxycarbonyl, 2-Ethoxybutoxycarbonyl, 4-Methoxybutoxycarbonyl, 4-Isopropoxybutoxycarbonyl; Cyclopentylmethoxycarbonyl, Cyclohexylmethoxycarbonyl, Cycloheptylmethoxycarbonyl, 2-Cyclohexylethoxycarbonyl, Benzylloxycarbonyl, 2-Phenylethoxycarbonyl; Cyclopentylloxycarbonyl, Cyclohexylloxycarbonyl oder Cycloheptyloxycarbonyl.

40 Vorzugsweise führt man das erfindungsgemäße Verfahren so durch, daß man einen Träger verwendet, auf dem sich Farbstoffe der Formel I befinden, in der R¹ und R² unabhängig voneinander Wasserstoff, C₁-C₄-Alkyl, Benzyl, Phenyl oder zusammen mit dem Stickstoffatom einen fünf- oder sechsgliedrigen gesättigten heterocyclischen Rest und R³ Wasserstoff, C₁-C₄-Alkyl, Benzyl, Phenyl, 4-(C₁-C₄-Alkoxy)phenyl, 4-(C₁-C₄-Dialkylamino)phenyl oder jeweils gegebenenfalls durch Methyl oder Chlor substituiertes Furyl oder Thienyl bedeuten.

Die Farbstoffe der Formel I sind an sich bekannt oder können nach an sich bekannten Methoden erhalten werden.

45 So erhält man beispielsweise diejenigen Farbstoffe der Formel I, in denen R⁴ Wasserstoff bedeutet, indem man die entsprechenden in Ringposition 5 unsubstituierten Thiazole einer Vilsmyer-Formylierung unterwirft und resultierenden 5-Formylthiazole mit Malondinitril oder den jeweils entsprechenden Cyanessigsäureestern umsetzt.

50 Weitere Herstellungsmethoden sind in der DE-A-3 227 329 sowie in Ann. Chem. Band 250 (1889), S. 265, beschrieben.

Die Tricyanovinylfarbstoffe (R⁴ = Cyano) wurden analog dem in J. Amer. Chem. Soc. Band 80 (1958), S. 2806, beschriebenen Verfahren durch Umsetzung der entsprechenden Thiazolderivate mit Tetracyanoethylen hergestellt.

55 Im Vergleich zu den bei den bekannten Verfahren verwendeten Farbstoffen zeichnen sich die bei dem erfindungsgemäßen Verfahren übertragenen Farbstoffe im allgemeinen durch bessere Sublimierfähigkeit, höhere Lichtechtheiten, höhere Resistenz gegen chemische Stoffe sowie geringere Resublimation aus dem Papier aus.

Zur Herstellung der für das Verfahren benötigten Farbstoffträger werden die Farbstoffe in einem

geeigneten Lösungsmittel, z.B. Chlorbenzol oder Isobutanol mit einem Bindemittel zu einer Druckfarbe verarbeitet. Diese enthält den Farbstoff in gelöster oder dispergierter Form. Die Druckfarbe wird mittels einer Rakel auf den inerten Träger aufgetragen und die Färbung an der Luft getrocknet.

Als Bindemittel kommen z.B. Ethylcellulose, Polysulfone oder Polyethersulfone in Betracht. Inerte Träger sind z.B. Seidenpapier, Löschpapier, Pergaminpapier oder Kunststofffolien mit guter Wärmebeständigkeit, z.B. gegebenenfalls metallbeschichteter Polyester, Polyamid oder Polyimid. Die Dicke des Trägers beträgt vorzugsweise 3 bis 30 μm . Weitere für das erfindungsgemäße Verfahren geeignete Trägermaterialien, Bindemittel sowie Lösungsmittel zur Herstellung der Druckfarben sind in der DE-A-3 524 519 beschrieben.

Als Farbstoffnehmerschicht kommen prinzipiell alle temperaturstabilen Kunststoffschichten, die eine Affinität zu den zu transferierenden Farbstoffen aufweisen, z.B. Polyester, in Betracht.

Die Übertragung erfolgt mittels eines Thermokopfs, der genügend Heizleistung abgeben muß, damit innerhalb weniger Millisekunden der Farbstoff übertragen wird.

Die Erfindung soll durch die folgenden Beispiele näher erläutert werden:

Um das Transferverhalten der Farbstoffe quantitativ und in einfacher Weise prüfen zu können, wurde der Thermotransfer mit großflächigen Heizbacken anstelle eines Thermokopfes durchgeführt. Außerdem wurde bei der Herstellung der zu prüfenden Farbstoffträger auf ein Bindemittel verzichtet.

A) Allgemeines Rezept für die Beschichtung der Träger mit Farbstoff:

1 g Ethylenglykol, 1 g Dispergiermittel auf der Basis eines Kondensationsproduktes aus Phenol, Formaldehyd und Natriumhydrogensulfit, 7,5 g Wasser und 0,5 g Farbstoff der Formel I werden zusammen mit 10 g Glaskugeln (2 mm \varnothing) in Gefäße gefüllt und nach dem Verschließen auf einem Schüttelgerät (Red Devil®) geschüttelt, bis die mittlere Teilchengröße des Farbstoffs $\leq 1 \mu\text{m}$ ist (Dauer: je nach Farbstoff 8 bis 12 Std.). Die Glaskugeln werden abgesiebt, die so erhaltene Farbstoffdispersion, die gegebenenfalls mit Wasser auf das doppelte Volumen verdünnt wird, mit einer 6 μm -Rakel auf Papier abgezogen und an der Luft getrocknet.

30

B) Prüfung auf Sublimations-oder Verdampfungs-Verhalten

Die mit dem zu prüfenden Farbstoff beschichtete Papierschicht (Geber) wird mit derjenigen Seite auf der sich die Farbstoffschicht befindet auf eine 80 μm dicke Polyesterfolie (Nehmer) gelegt und angedrückt. Geber/Nehmer werden dann mit Alu-Folie umwickelt und zwischen zwei beheizten Platten 30 sec. lang erhitzt. Die in die Polyesterfolie übergewanderte Farbstoffmenge wird photometrisch bestimmt.

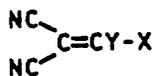
Trägt man den Logarithmus der bei verschiedenen Temperaturen (Bereich: 100 bis 200°C) gemessenen Extinktion A der angefärbten Polyesterfolien gegen die zugehörige reziproke absolute Temperatur auf, so erhält man Geraden, aus deren Steigung die Aktivierungsenergie ΔE_T für das Transferexperiment berechnet wird:

$$\Delta E_T = 2,3 \cdot R \cdot \frac{\Delta \log A}{\Delta \left(\frac{1}{T} \right)}$$

45

Zur vollständigen Charakterisierung wird aus den Auftragungen zusätzlich die Temperatur T^* [°C] entnommen, bei der die Extinktion A der angefärbten Polyesterfolie den Wert 1 erreicht.

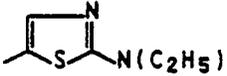
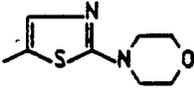
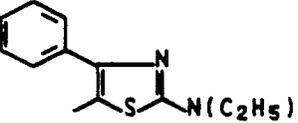
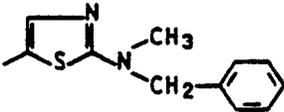
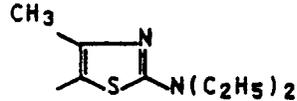
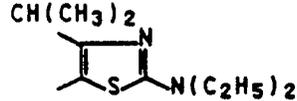
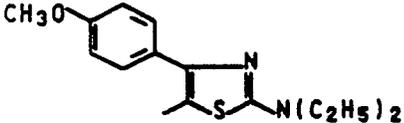
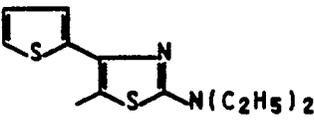
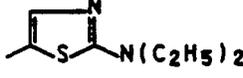
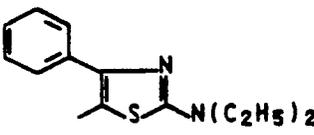
Die in der nachfolgenden Tabelle 1 genannten Farbstoffe der Formel



55

wurden nach A) verarbeitet und die resultierenden, mit Farbstoff beschichteten Träger nach B) auf das Sublimationsverhalten geprüft. In der Tabelle sind jeweils der resultierende Farbton sowie die Thermotransferparameter T^* und ΔE_T aufgeführt.

5 Tabelle 1

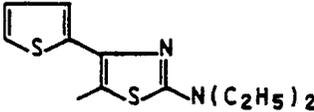
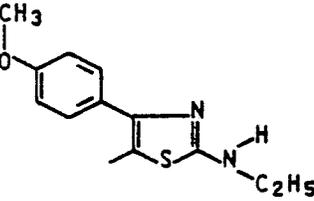
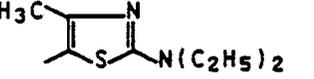
	Farbstoff	X	Y	Farbton	T* [°C]	$\Delta E_T \left[\frac{\text{kcal}}{\text{mol}} \right]$
10	1		H	blaßgelb	152	25
15	2		H	blaßgelb	155	24
20	3		H	gelb	158	21
25	4		H	gelb	144	16
30	5		H	blaßgelb	137	22
35	6		H	gelb	151	22
40	7		H	orange-gelb	167	31
45	8		H	orange	159	20
50	9		CN	gelb-braun	132	24
55	10		CN	rot	183	29

5

10

15

Tabelle 1 (Fortsetzung)

Farbstoff	X	Y	Farbton	T* [°C]	$\Delta E_T \left[\frac{\text{kcal}}{\text{mol}} \right]$
11		CN	magenta	170	20
12		H	gelb	167	31
13		H	gelb	137	22

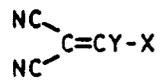
25

30

35

40

In analoger Weise wurden die in Tabelle 2 genannten Farbstoffe der Formel



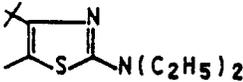
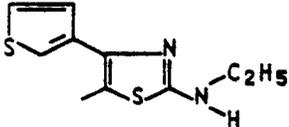
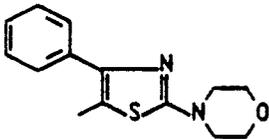
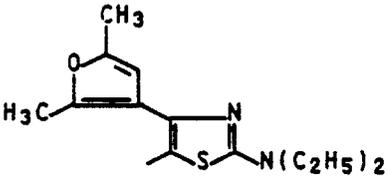
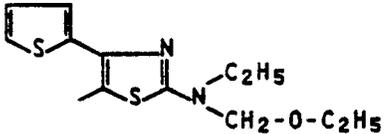
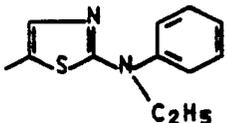
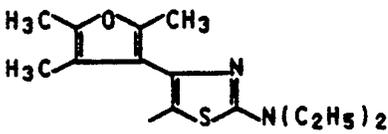
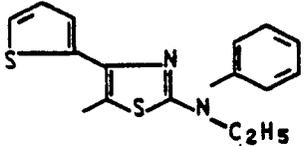
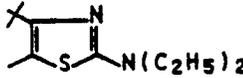
Übertragen.

45

50

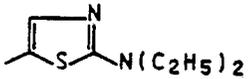
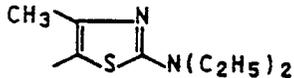
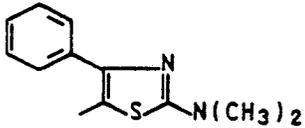
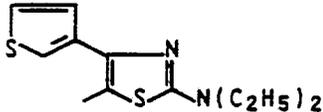
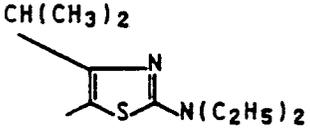
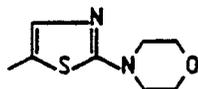
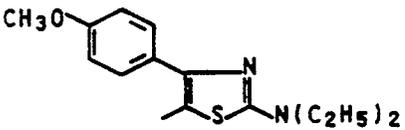
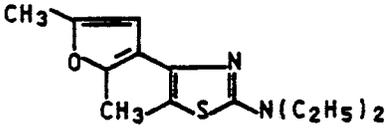
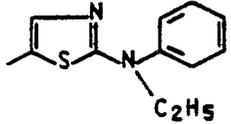
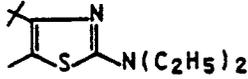
55

Tabelle 2

Farbstoff	X	Y	Farbton
14		H	gelb
15		H	gelb
16		H	gelb
17		H	gelb
18		H	gelb
19		H	gelb
20		CN	rot
21		CN	magenta-violett
22		CN	magenta-violett

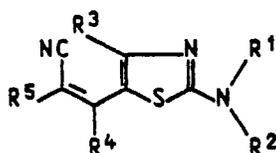
5

Tabelle 2 (Fortsetzung)

Farbstoff	X	Y	Farbton
10 23		COOCH ₃	blaußgelb
15 24		COOC ₂ H ₅	gelb
20 25		COOCH ₃	gelb
25 26		COOCH ₃	gelb
30 27		COOCH(CH ₃) ₂	gelb
35 28		COOCH ₃	blaußgelb
40 29		COOC ₂ H ₅	gelb
45 30		COOCH ₃	gelb
50 31		COOCH ₃	gelb
55 32		COOCH ₃	gelb

Ansprüche

1. Verfahren zur Übertragung von Farbstoffen von einem Träger auf ein mit Kunststoff beschichtetes Papier durch Sublimation oder Verdampfung mit Hilfe eines Thermokopfes, dadurch gekennzeichnet, daß man einen Träger verwendet, auf dem sich Farbstoffe der Formel I



(I)

befinden, in der

- 15 R¹ und R² gleich oder verschieden sind und unabhängig voneinander jeweils Wasserstoff, C₁-C₄-Alkyl, das gegebenenfalls durch Fluor, Chlor, Brom oder C₁-C₄-Alkoxy substituiert ist, C₂-C₄-Alkenyl, Benzyl, Phenyl, Cyclohexyl oder zusammen mit dem Stickstoffatom einen fünf- oder sechsgliedrigen gesättigten heterocyclischen Rest,

- 20 R³ Wasserstoff, C₁-C₄-Alkyl, Benzyl, Phenyl, C₁-C₆-Alkoxyphenyl, C₁-C₄-Dialkylaminophenyl, Halogen oder jeweils gegebenenfalls durch C₁-C₄-Alkyl, Fluor, Chlor oder Brom substituiertes Furyl oder Thienyl,

R⁴ Wasserstoff oder Cyano und

- 25 R⁵ Cyano oder den Rest COOR⁶, in dem R⁶ für C₁-C₄-Alkyl, das gegebenenfalls durch Fluor, Chlor, Brom, Hydroxy, C₁-C₄-Alkoxy, C₅-C₇-Cycloalkyl oder Phenyl substituiert ist, oder für C₅-C₇-Cycloalkyl steht, bedeuten.

2. Verfahren gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß R¹ und R² unabhängig voneinander Wasserstoff, C₁-C₄-Alkyl, Benzyl, Phenyl oder zusammen mit dem Stickstoffatom einen fünf- oder sechsgliedrigen gesättigten heterocyclischen Rest und R³ Wasserstoff, C₁-C₄-Alkyl, Benzyl, Phenyl, 4-(C₁-C₄-Alkoxy)-phenyl, 4-(C₁-C₄-Dialkylamino)phenyl oder jeweils gegebenenfalls durch Methyl oder Chlor substituiertes Furyl oder Thienyl bedeuten.