



Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets



Veröffentlichungsnummer: **0 420 036 A1**

12

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

21 Anmeldenummer: **90118082.8**

51 Int. Cl.⁵: **B41M 5/38**

22 Anmeldetag: **20.09.90**

30 Priorität: **29.09.89 DE 3932523**

43 Veröffentlichungstag der Anmeldung:
03.04.91 Patentblatt 91/14

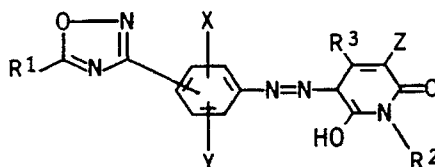
64 Benannte Vertragsstaaten:
CH DE FR GB IT LI

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

72 Erfinder: **Sens, Ruediger, Dr.**
Medicusstrasse 12
W-6800 Mannheim 1(DE)
Erfinder: **Lamm, Gunther, Dr.**
Heinrich-Heine-Strasse 7
W-6733 Hassloch(DE)
Erfinder: **Etzbach, Karl-Heinz, Dr.**
Carl-Bosch-Ring 55
W-6710 Frankenthal(DE)

54 Verwendung von Azofarbstoffen für den Thermotransferdruck.

57 Verwendung von Azofarbstoffen I



I

für den Thermotransferdruck, mit folgender Bedeutung der Substituenten: R¹, R² = H; Alkyl, Alkoxyalkyl, Alkanoyloxyalkyl, Alkoxy-carbonyloxyalkyl, Alkoxy-carbonylalkyl, Halogenalkyl, Hydroxyalkyl oder Cyanoalkyl mit jeweils bis zu 20 C-Atomen, die durch Phenyl, C₁-C₄-Alkylphenyl, C₁-C₄-Alkoxyphenyl, Halogenphenyl, Benzyl-oxy, C₁-C₄-Alkylbenzyloxy, C₁-C₄-Alkoxybenzyloxy, Halogenbenzyloxy, Halogen, Hydroxy oder Cyano substitu-iert sein können; Phenyl oder Cyclohexyl, die durch C₁-C₁₅-Alkyl, C₁-C₁₅-Alkoxy, Halogen oder Benzyloxy substituiert sein können; ein Rest II

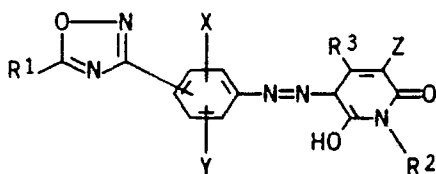
$[-W-O]_n-R^4$ II

mit W = gleiche oder verschiedene C₂-C₆-Alkylen; n = 1 bis 6; R⁴ = C₁-C₄-Alkyl oder Phenyl, das durch C₁-C₄-Alkyl oder C₁-C₄-Alkoxy substituiert sein kann; R³ = H, NH₂, OH oder C₁-C₃-Alkyl; X = H, Cl, Br, NO₂, Methyl, Phenoxy, Tolyloxy, Dimethylphenyloxy, Chlorphenoxy oder C₁-C₄-Alkoxy; Y = H, Cl oder Br; Z = H, Acetyl, Carbamoyl oder Cyano.

EP 0 420 036 A1

VERWENDUNG VON AZOFARBSTOFFEN FÜR DEN THERMOTRANSFERDRUCK

Die vorliegende Erfindung betrifft die Verwendung von Azofarbstoffen der allgemeinen Formel I



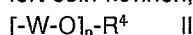
I

für den Thermotransferdruck, in der die Substituenten folgende Bedeutung haben:

R¹, R² Wasserstoff;

Alkyl-, Alkoxyalkyl-, Alkanoyloxyalkyl-, Alkoxycarbonyloxyalkyl-, Alkoxycarbonylalkyl-, Halogenalkyl-, Hydroxyalkyl- oder Cyanoalkylgruppen, die jeweils bis zu 20 C-Atome enthalten können und durch Phenyl, C₁-C₄-Alkylphenyl, C₁-C₄-Alkoxyphenyl, Halogenphenyl, Benzyloxy, C₁-C₄-Alkylbenzyloxy, C₁-C₄-Alkoxybenzyloxy, Halogenbenzyloxy, Halogen, Hydroxy oder Cyano substituiert sein können;

Phenyl- oder Cyclohexylgruppen, die durch C₁-C₁₅-Alkyl, C₁-C₁₅-Alkoxy, Halogen oder Benzyloxy substituiert sein können; einen Rest der allgemeinen Formel II



in der

W gleiche oder verschiedene C₂-C₆-Alkylengruppen bezeichnet,

n 1 bis 6 bedeutet und

R⁴ für eine C₁-C₄-Alkyl- oder Phenylgruppe, die durch C₁-C₄-Alkyl oder C₁-C₄-Alkoxy substituiert sein kann, steht;

R³ wasserstoff, Amino-, Hydroxy- oder Alkylgruppen;

X Wasserstoff, Chlor, Brom, Nitro-, Methyl-, Phenoxy-, Tolyloxy-, Dimethylphenoxy-, Chlorphenoxy- oder C₁-C₄-Alkoxygruppen;

Y Wasserstoff, Chlor oder Brom und

Z wasserstoff, Acetyl-, Carbamoyl- oder Cyanogruppen

sowie speziell ein Verfahren zur Übertragung dieser Azofarbstoffe durch Diffusion von einem Träger auf ein mit Kunststoff beschichtetes Papier mit Hilfe eines Thermokopfes.

Die Technik des Thermotransferdrucks ist allgemein bekannt; als Wärmequellen kommt neben Laser und IR-Lampe vor allem ein Thermokopf zur Anwendung, mit dem kurze Heizimpulse der Dauer von Bruchteilen einer Sekunde abgegeben werden können.

Bei dieser bevorzugten Ausführungsform des Thermotransferdrucks wird ein Transferblatt, das den zu übertragenden Farbstoff zusammen mit einem oder mehreren Bindemitteln, einem Trägermaterial und eventuell weiteren Hilfsmitteln wie Trennmitteln oder kristallisationshemmenden Stoffen enthält, von der Rückseite her durch den Thermokopf erhitzt. Dabei diffundiert der Farbstoff aus dem Transferblatt in die Oberflächenbeschichtung des Substrates, z.B. in die Kunststoffschicht eines beschichteten Papiers.

Der wesentliche Vorteil dieses Verfahrens besteht darin, daß über die an den Thermokopf abzugebende Energie die übertragene Farbmenge und damit die Farbabstufung gezielt gesteuert werden kann.

Beim Thermotransferdruck werden allgemein die drei subtraktiven Grundfarben Gelb, Magenta und Cyan, gegebenenfalls zusätzlich Schwarz, verwendet, wobei die eingesetzten Farbstoffe für eine optimale Farbaufzeichnung folgende Eigenschaften aufweisen müssen: leichte thermische Transferierbarkeit, geringe Neigung zur Migration innerhalb oder aus der Oberflächenbeschichtung des Aufnahmemediums bei Raumtemperatur, hohe thermische und photochemische Stabilität sowie Resistenz gegen Feuchtigkeit und Chemikalien, keine Tendenz zur Kristallisation bei Lagerung des Transferblattes, einen geeigneten Farbton für die subtraktive Farbmischung, einen hohen molaren Absorptionskoeffizienten und leichte technische Zugänglichkeit.

Diese Anforderungen sind gleichzeitig nur sehr schwer zu erfüllen. Insbesondere die bislang verwendeten Gelbfarbstoffe können nicht überzeugen. Dies trifft auch für die aus den EP-A-247 737, JP-A-12 393/1986, JP-A-152 563/1985, JP-A-262 191/1986 und JP-A-244 595/1986 bekannten und für den Thermotransferdruck empfohlenen Azopyridone zu, die den Verbindungen I ähneln, jedoch am Phenylring, der unsubstituiert oder substituiert sein kann, keinen Oxthiazolrest tragen.

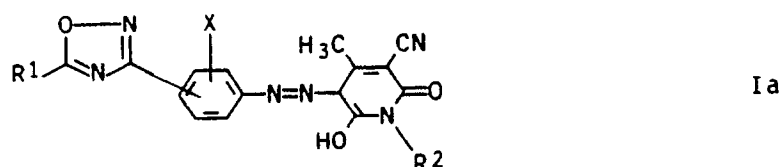
Die Azofarbstoffe I selbst sind an sich bekannt oder nach bekannten Methoden erhältlich (EP-B-111 236).

Der Erfindung lag daher die Aufgabe zugrunde, für den Thermotransferdruck geeignete Gelbfarbstoffe zu finden, die dem geforderten Eigenschaftsprofil näherkommen als die bisher bekannten Farbstoffe.

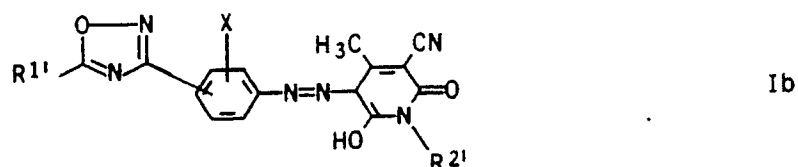
Demgemäß wurde gefunden, daß Azofarbstoffe der eingangs definierten Formel I vorteilhaft für den Thermotransferdruck verwendet werden können.

Außerdem wurde ein Verfahren zur Übertragung von Azofarbstoffen durch Diffusion von einem Träger auf ein mit Kunststoff beschichtetes Substrat mit Hilfe eines Thermokopfs gefunden, welches dadurch gekennzeichnet ist, daß man hierfür einen Träger verwendet, auf dem sich ein oder mehrere der eingangs definierten Azofarbstoffe I befinden.

Weiterhin wurden bevorzugte Ausführungsformen dieses Verfahrens gefunden, welche dadurch gekennzeichnet sind, daß man hierzu Farbstoffe der Formel Ia



mit der eingangs definierten Bedeutung der Substituenten R¹, R² und X und Farbstoffe der Formel Ib

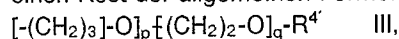


verwendet, in der die Variable X die eingangs definierte Bedeutung hat und R^{1'} und R^{2'} folgende Reste bezeichnen:

Wasserstoff;

Alkyl-, Alkoxyalkyl-, Alkanoyloxy- oder Alkoxycarbonylalkylgruppen, die jeweils bis zu 15 C-Atome enthalten können und durch Phenyl, C₁-C₄-Alkylphenyl, C₁-C₄-Alkoxyphenyl, Hydroxy oder Cyano substituiert sein können;

einen Rest der allgemeinen Formel III



in der p für 0 oder 1 und q für 1 bis 4 stehen und R^{4'} eine C₁-C₄-Alkyl- oder Phenylgruppe bezeichnet.

Dabei sind bevorzugte Reste R¹ oder R² die Alkylgruppen Methyl, Ethyl, Propyl, Isopropyl, Butyl, Isobutyl, sec-Butyl, tert-Butyl, Pentyl, Isopentyl, sec-Pentyl, tert-Pentyl, Hexyl, 2-Methylpentyl, Heptyl, Octyl, 2-Ethylhexyl oder das Isomerengemisch Isooctyl, Nonyl oder Decyl oder ihre Isomerengemische Isononyl und Isodecyl sowie Undecyl oder Dodecyl.

Daneben eignen sich beispielsweise auch Tridecyl oder sein Isomerengemisch Isotridecyl, Tetradecyl, Pentadecyl, Hexadecyl, Heptadecyl, Octadecyl, Nonadecyl oder Eicosyl.

Die Alkylgruppen können auch durch Phenyl substituiert sein; beispielsweise sind hier zu nennen (dabei bedeutet Ph = Phenyl):

-CH₂-Ph, -CH(CH₃)-Ph, -(CH₂)₂-Ph,

-(CH₂)₄-CH(CH₃)-Ph-3-CH₃,

-(CH₂)₃-CH(C₄H₉)-Ph-3-C₄H₉,

-(CH₂)₆-Ph-4-O-CH₃,

-CH(C₂H₅)-(CH₂)₃-Ph-3-O-C₂H₅ oder

-CH(C₂H₅)-(CH₂)₃-Ph-3-Cl.

Handelt es sich bei den Resten R¹ oder R² um Alkoxyalkylgruppen der bevorzugten Formel II, so sind geeignete Gruppen W beispielsweise 1,2- oder 1,3-Propylen, 1,2-, 1,3-, 1,4- oder 2,3-Butylen, Pentamethylen, Hexamethylen oder 2-Methylpentamethylen, besonders Ethylen, und Reste R⁴ vor allem Methyl, Ethyl, Propyl, Butyl oder Phenyl, das durch Methyl(oxy), Ethyl(oxy), Propyl(oxy) oder Butyl(oxy) substituiert sein

kann. Besonders bevorzugte Gruppen II sind z.B.:

- (CH₂)₂-O-CH₃, -(CH₂)₂-O-C₂H₅, -(CH₂)₂-O-C₃H₇, -(CH₂)₂-O-C₄H₉,
 - (CH₂)₂-O-Ph, -(CH₂)₂-O-CH₂-Ph,
 - [(CH₂)₂-O]₂-CH₃, [(CH₂)₂-O]₂-Ph, -[(CH₂)₂-O]₂-Ph-4-O-C₄H₉,
 - 5 -[(CH₂)₂-O]₃-C₄H₉, -[(CH₂)₂-O]₃-Ph, -[(CH₂)₂-O]₃-Ph-3-C₄H₉,
 - [(CH₂)₂-O]₄-CH₃ oder
 - (CH₂)₃-O-(CH₂)₂-O-Ph.
- Als weitere bevorzugte Gruppen II sind beispielsweise zu nennen:
- (CH₂)₃-O-CH₃, -(CH₂)₃-O-C₂H₅, -(CH₂)₃-O-C₃H₇, -(CH₂)₃-O-C₄H₉,
 - 10 -(CH₂)₃-O-Ph,
 - CH₂-CH(CH₃)-O-CH₃, -CH₂-CH(CH₃)-O-C₂H₅, -CH₂-CH(CH₃)-O-C₃H₇,
 - CH₂-CH(CH₃)-O-C₄H₉, -CH₂-CH(CH₃)-O-Ph,
 - (CH₂)₄-O-CH₃, -(CH₂)₄-O-C₂H₅, -(CH₂)₄-O-C₄H₉, -(CH₂)₄-O-Ph,
 - (CH₂)₄-O-CH₂-Ph-2-O-C₂H₅, -(CH₂)₄-O-C₆H₁₀-2-C₂H₅,
 - 15 -(CH₂)₄-O]₂-C₂H₅, -[(CH₂)₂-CH(CH₃)-O]₂-C₂H₅,
 - (CH₂)₅-O-CH₃, -(CH₂)₅-O-C₂H₅, -(CH₂)₅-O-C₃H₇, -(CH₂)₅-O-Ph,
 - (CH₂)₂-CH(C₂H₅)-O-CH₂-Ph-3-O-C₄H₉, -(CH₂)₂-CH(C₂H₅)-O-CH₂-Ph-3-Cl,
 - (CH₂)₆-O-C₄H₉, -(CH₂)₆-O-Ph-4-O-C₄H₉ oder
 - (CH₂)₃-CH(CH₃)-(CH₂)-O-C₄H₉.

20 Daneben sind z.B. folgende Alkoxyalkylgruppen geeignet:

- (CH₂)₈-O-CH₃, -(CH₂)₈-O-C₄H₉, -(CH₂)₈-O-CH₂-Ph-3-C₂H₅,
- (CH₂)₄-CH(Cl)-(CH₂)₃-O-CH₂-Ph-3-CH₃ oder
- (CH₂)₃-CH(C₄H₉)-O-CH₂-Ph-3-CH₃.

Als Reste R¹ oder R² geeignete Alkanoyloxyalkyl-, Alkoxy-carbonyloxyalkyl- oder Alkoxy-carbonylalkyl-

25 gruppen sind beispielsweise:

- (CH₂)₂-O-CO-CH₃,
- (CH₂)₃-O-CO-(CH₂)₇-CH₃,
- (CH₂)₂-O-CO-(CH₂)₃-Ph-2-O-CH₃,
- CH(CH₂-Ph-3-CH₃)-O-CO-C₄H₉ oder
- 30 -(CH₂)₄-O-CO-(CH₂)₄-CH(C₂H₅)-OH;
- (CH₂)₂-O-CO-O-CH₃,
- (CH₂)₃-O-CO-O-(CH₂)₇-CH₃,
- CH(C₂H₅)-CH₂-O-CO-O-C₄H₉,
- (CH₂)₄-O-CO-O-(CH₂)₂-CH(CH₃)-O-Ph-3-CH₃ oder
- 35 -(CH₂)₅-O-CO-O-(CH₂)₅-CN;
- (CH₂)₂-CO-O-CH₃,
- (CH₂)₃-CO-O-C₄H₉,
- (CH₂)₃-CH(CH₃)-CH₂-CO-O-C₄H₉,
- (CH₂)₃-CH(C₄H₉)-CH₂-CO-O-C₂H₅,
- 40 -(CH₂)₂-CO-O-(CH₂)₅Ph,
- (CH₂)₄-CO-O-(CH₂)₄-Ph-4-C₄H₉,
- (CH₂)₃-CO-O-(CH₂)₄-O-Ph-3-CH₃,
- (CH₂)₂-CH(CH₂OH)-(CH₂)₂-CO-O-C₂H₅,
- CH(C₂H₅)-CH₂-CO-O-(CH₂)₄-OH oder
- 45 -(CH₂)₃-CO-O-(CH₂)₆-CN.

Weiterhin eignen sich z.B. folgende Halogen-, Hydroxy- oder Cyanoalkylgruppen als Reste R¹ oder R²:

- (CH₂)₅-Cl, -CH(C₄H₉)-(CH₂)₃-Cl oder -(CH₂)₄-CF₃;
- (CH₂)₂-CH(CH₃)-OH, -(CH₂)₂-CH(C₄H₉)-OH oder -CH(C₂H₅)-(CH₂)₃-OH;
- (CH₂)₂-CN, -(CH₂)₃-CN, -CH₂-CH(CH₃)-CH(C₂H₅)-CN, -(CH₂)₆-CH(C₂H₅)-CN oder
- 50 -(CH₂)₃-CH(CH₃)-(CH₂)₂-CH(CH₃)-CN.

Phenyl- oder Cyclohexylreste, die als Reste R¹ oder R² enthalten sein können, sind beispielsweise folgende:

- Ph, -Ph-3-CH₃, -Ph-4-(CH₂)₁₀-CH₃, -Ph-3-(CH₂)₅-CH(CH₃)-CH₃,
- Ph-4-O-C₄H₉, -Ph-4-(CH₂)₅-CH(C₂H₅)-CH₃, -Ph-4-O-CH₂-Ph oder -Ph-4-Cl;
- 55 -C₆H₁₀-4-CH₃, -C₆H₁₀-4-C₁₀H₂₁, -C₆H₁₀-3-O-C₄H₉,
- C₆H₁₀-3-O-(CH₂)₄-CH(C₂H₅)-CH₃ oder -C₆H₁₀-4-Cl.

Besonders bevorzugter Rest R³ ist Methyl, ebenfalls geeignet sind neben Wasserstoff, Amino oder Hydroxy auch Ethyl, Propyl und Isopropyl.

Für die Substituenten X und Y kommen vorzugsweise Wasserstoff und Nitro, daneben auch Chlor und Brom in Betracht. Als weitere Substituenten X sind Methyl, Methyloxy, Ethyloxy, Propyloxy, Butyloxy, Phenoxy, Tolyloxy oder Dimethylphenyloxy zu nennen.

Als Substituent Z besonders bevorzugt ist die Cyanogruppe, außerdem eignen sich Wasserstoff, Acetyl und Carbamoyl.

Die erfindungsgemäß zu verwendenden Farbstoffe I zeichnen sich gegenüber den bisher für den Thermotransferdruck eingesetzten Gelbfarbstoffen durch folgende Eigenschaften aus: leichtere thermische Transferierbarkeit trotz des relativ hohen Molekulargewichts, verbesserte Migrationseigenschaften im Aufnahmemedium bei Raumtemperatur, wesentlich höhere Lichtechtheit, bessere Resistenz gegen Feuchtigkeit und Chemikalien, bessere Löslichkeit bei der Herstellung der Druckfarbe, höhere Farbstärke sowie leichtere technische Zugänglichkeit.

Zudem zeigen die Azofarbstoffe I eine deutlich bessere Farbtonreinheit, insbesondere in Farbstoffmischungen, und ergeben verbesserte Schwarz-Drucke.

Die für das erfindungsgemäße Thermotransferdruckverfahren benötigten als Farbstoffgeber fungierenden Transferblätter werden folgendermaßen präpariert: Die Azofarbstoffe I werden in einem organischen Lösungsmittel, wie z.B. Isobutanol, Methylethylketon, Methylenchlorid, Chlorbenzol, Toluol, Tetrahydrofuran oder deren Mischungen, mit einem oder mehreren Bindemitteln sowie eventuell weiteren Hilfsmitteln wie Trennmitteln oder kristallisationshemmenden Stoffen zu einer Druckfarbe verarbeitet, welche die Farbstoffe vorzugsweise molekulardispers gelöst enthält. Die Druckfarbe wird anschließend auf einen inerten Träger aufgetragen und getrocknet.

Als Bindemittel für die erfindungsgemäße Verwendung der Azofarbstoffe I eignen sich alle in organischen Lösungsmitteln löslichen Materialien, die bekanntermaßen für den Thermotransferdruck dienen, also z.B. Cellulosederivate wie Methylcellulose, Hydroxypropylcellulose, Celluloseacetat oder Celluloseacetobutyrat, vor allem Ethylcellulose und Ethylhydroxyethylcellulose, Stärke, Alginate, Alkydharze wie Polyvinylalkohol oder Polyvinylpyrrolidon sowie besonders Polyvinylacetat und Polyvinylbutyrat. Daneben kommen Polymere und Copolymere von Acrylaten oder deren Derivaten wie Polyacrylsäure, Polymethylmethacrylat- oder Styrolacrylatcopolymere, Polyesterharze, Polyamidharze, Polyurethanharze oder natürliche Harze wie z.B. Gummi Arabicum in Betracht.

Häufig empfehlen sich Mischungen dieser Bindemittel, z.B. solche aus Ethylcellulose und Polyvinylbutyrat im Gewichtsverhältnis 2 : 1.

Das Gewichtsverhältnis von Bindemittel zu Farbstoff beträgt in der Regel 8 : 1 bis 1 : 1, vorzugsweise 5 : 1 bis 2 : 1.

Als Hilfsmittel werden z.B. Trennmittel auf der Basis von perfluorierten Alkylsulfonamidoalkylestern oder Siliconen, wie sie in der EP-A-227 092 bzw. der EP-A-192 435 beschrieben sind, und besonders organische Additive, welche das Auskristallisieren der Transferfarbstoffe bei Lagerung und Erhitzung des Farbbandes verhindern, beispielsweise Cholesterin oder Vanillin, verwendet.

Inerte Trägermaterialien sind beispielsweise Seiden-, Lösch- oder Pergaminpapier sowie Folien aus wärmebeständigen Kunststoffen wie Polyestern, Polyamiden oder Polyimiden, wobei diese Folien auch metallbeschichtet sein können.

Der inerte Träger kann auf der dem Thermokopf zugewandten Seite zusätzlich mit einem Gleitmittel beschichtet werden, um ein Verkleben des Thermokopfes mit dem Trägermaterial zu verhindern. Geeignete Gleitmittel sind beispielsweise Silicone oder Polyurethane, wie sie in der EP-A-216 483 beschrieben sind.

Die Stärke des Farbstoffträgers beträgt im allgemeinen 3 bis 30 μm bevorzugt 5 bis 10 μm .

Das zu bedruckende Substrat, z.B. Papier, muß seinerseits mit einem Bindemittel beschichtet sein, welches den Farbstoff beim Druckvorgang aufnimmt. Vorzugsweise verwendet man hierzu polymere Materialien, deren Glasumwandlungstemperatur T_g zwischen 50 und 100 °C beträgt, also z.B. Polycarbonate und Polyester. Näheres hierzu ist den EP-A-227 094, EP-A-133 012 EP-A-133 011, JP-A-199 997/1986 oder JP-A 283 595/1986 zu entnehmen.

50

Beispiele

Es wurden zunächst in üblicher Weise Transferblätter (Geber) aus Polyesterfolie von 8 μm Stärke hergestellt, die mit einer ca. 5 μm starken Transferschicht aus einem Bindemittel B versehen war, welche jeweils 0,25 g Azofarbstoff I enthielt. Das Gewichtsverhältnis Bindemittel zu Farbstoff betrug jeweils 4 : 1.

Das zu bedruckende Substrat (Nehmer) bestand aus Papier von ca. 120 μm Stärke, das mit einer 8 μm dicken Kunststoffschicht beschichtet war (Hitachi Color Video Print Paper).

Geber und Nehmer wurden mit der beschichteten Seite aufeinander gelegt, mit Aluminiumfolie umwik-

kelt und für 2 min zwischen zwei Heizplatten auf eine Temperatur zwischen 70 und 80 °C erhitzt. Mit gleichartigen Proben wurde dieser Vorgang dreimal bei jeweils höherer Temperatur zwischen 80 und 120 °C wiederholt.

Die hierbei in die Kunststoffschicht des Nehmers diffundierte Farbstoffmenge ist proportional der optischen Dichte, die als Extinktion A photometrisch nach dem jeweiligen Erhitzen auf die oben angegebenen Temperaturen bestimmt wurde.

Die Auftragung des Logarithmus der gemessenen Extinktionswerte A gegen die zugehörige reziproke absolute Temperatur ergibt Geraden, aus deren Steigung die Aktivierungsenergie ΔE_a für das Transferexperiment zu berechnen ist:

$$\Delta E_a = 2,3 \cdot R \cdot \frac{\Delta \log A}{\Delta [1/T]} \quad R: \text{allg. Gaskonstante}$$

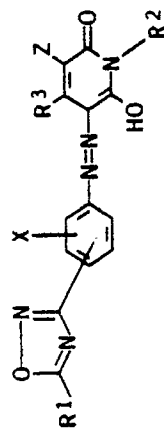
Der Auftragung kann zusätzlich die Temperatur T^* entnommen werden, bei der die Extinktion den Wert 1 erreicht, d.h., die durchgelassene Lichtintensität ein Zehntel der eingestrahnten Lichtintensität beträgt. Je kleinere Werte die Temperatur T^* annimmt, umso besser ist die thermische Transferierbarkeit des untersuchten Farbstoffs.

In den folgenden Tabellen sind die eingesetzten Azofarbstoffe I in Gruppen eingeteilt; die Variable P gibt die Position des Oxdiazolrestes am Phenylkern der Diazokomponente in Bezug auf die Azogruppe an (o: ortho, m: meta, p: para).

Zudem ist das jeweils verwendete Bindemittel B aufgeführt. Dabei bedeutet: EC = Ethylcellulose, PVB = Polyvinylbutyrat, MS = EC:PVB = 2:1.

Weitere charakteristische Daten sind die in Methylenchlorid gemessenen Absorptionsmaxima $\lambda_{\max}[\text{nm}]$ und die bereits erwähnten Parameter $T^*[\text{°C}]$ und $\Delta E_a[\text{kcal/mol}]$.

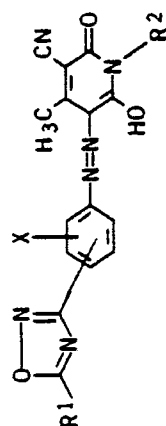
Tabelle 1



Bsp.	P	R ¹	R ²	R ³	X	Z	B	λ_{\max} [nm]	τ^* [°C]	ΔE_{τ} [kcal/mol]
1	p	-(CH ₂) ₁₀ -CH ₃	-H	-CH ₃	-H	-CN	EC	443	115	17
2	p	-(CH ₂) ₁₄ -CH ₃	-H	-CH ₃	-H	-CN	MS	444	114	21
3	m	-CH(C ₂ H ₅)-C ₄ H ₉	-H	-CH(CH ₃)-CH ₃	-H	-CO-CH ₃	EC	424	110	19
4	p	-CH(C ₂ H ₅)-C ₄ H ₉	-H	-CH ₃	O-NO ₂	-CO-CH ₃	MS	441	107	22
5	p	-CH(C ₂ H ₅)-C ₄ H ₉	II	-CH ₃	-H	-CO-CH ₃	EC	434	102	15
6	p	-CH ₃	-(CH ₂) ₅ -CH ₃	-NH ₂	-H	-CN	EC*	429	108	15
7	p	-CH(C ₂ H ₅)-C ₄ H ₉	-C ₄ H ₉	-CH ₃	O-NH ₂	-H	MS	437	127	12
							EC	437	101	18
							MS	429	125	16
							EC	437	110	15
							MS	437	112	13
							MS	437	99	15

* Gewichtsverhältnis Bindemittel zu Farbstoff = 5 : 1

Tabelle 2



Bsp.	P	R ¹	R ²	X	B	λ_{\max} [nm]	T* [°C]	ΔE_T [kcal/mol]
8	m	-(CH ₂) ₂ -CO ₂ -C ₂ H ₅	-CH ₃	-H	EC	430	111	14
9	m	-(CH ₂) ₆ -CH ₃	-CH ₃	-H	EC	430	88	9
10	p	-(CH ₂) ₂ -CO-O-CH ₃	-C ₂ H ₅	-H	EC	441	125	21
11	p	-CH(C ₂ H ₅)-C ₄ H ₉	-C ₂ H ₅	-H	EC	442	98	11
12	m	-(CH ₂) ₂ -CO-O-C ₂ H ₅	-C ₂ H ₅	-H	EC	430	102	11
13	p	-CH(C ₂ H ₅)-C ₄ H ₉	-C ₂ H ₅	O-NO ₂	EC	446	106	14
14	p	-(CH ₂) ₁₄ -CH ₃	-(CH ₂) ₂ -OH	-H	MS	443	110	18
15	p	-CH(C ₂ H ₅)-C ₄ H ₉	-C ₃ H ₇	-H	EC	432	126	13
16	m	-CH ₂ -O-Ph	-CH(CH ₃)-CH ₃	-H	MS	428	113	13
17	p	-(CH ₂) ₁₄ -CH ₃	-C ₄ H ₉	-H	EC	441	127	11
18	p	-CH(C ₂ H ₅)-C ₄ H ₉	-C ₄ H ₉	-H	EC	441	93	19
19	p	-(CH ₂) ₆ -CH ₃	-C ₄ H ₉	-H	EC	441	117	22
20	m	-CH ₂ -O-Ph	-C ₄ H ₉	-H	EC	430	98	17
21	p	-CH(C ₂ H ₅)-C ₄ H ₉	-C ₄ H ₉	-H	EC	442	139	9
22	p	-CH(C ₂ H ₅)-C ₄ H ₉	-C ₄ H ₉	-H	EC	442	104	14
23	p	-(CH ₂) ₁₄ -CH ₃	-C ₄ H ₉	O-Br	EC	421	106	16
24	m	-(CH ₂) ₂ -CO-O-C ₂ H ₅	-(CH ₂) ₄ -OH	-H	MS	442	99	13
25	m	-(CH ₂) ₂ -CO-O-C ₂ H ₅	-(CH ₂) ₃ -O-CH ₃	-H	EC	430	99	10
			-(CH ₂) ₂ -O-CH ₃	-H	EC	430	104	13
				-H	MS		84	16

Tabelle 2 (Fortsetzung)

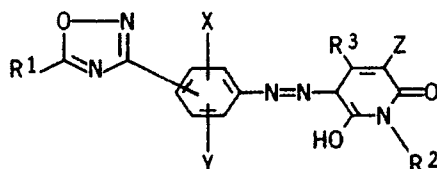
Bsp.	P	R ¹	R ²	X	B	B:F	λ_{\max} [nm]	T* [°C]	ΔE_T [kcal/mol]
26	m	-C ₂ H ₅	-(CH ₂) ₃ -O-CH ₂ -Ph	-H	EC	4:1	430	98	16
27	m	-CH ₃	-(CH ₂) ₃ -O-CH ₂ -Ph	-H	EC	4:1	430	99	9
28	p	-CH ₃	-(CH ₂) ₃ -O-(CH ₂) ₄ -O-CO-CH ₃	-H	EC	4:1	440	100	11
					MS	4:1		88	17
29	m	-CH ₃	-(CH ₂) ₃ -O-(CH ₂) ₄ -O-CO-CH ₃	-H	EC	4:1	430	100	9
					MS	4:1		79	19
30	m	-CH ₃	-(CH ₂) ₃ -O-C(CH ₃) ₂ -(CH ₂) ₂ -O-CH ₃	-H	EC	4:1	430	100	20
31	p	-CH ₃	-(CH ₂) ₅ -CH ₃	-H	EC	4:1	441	112	13

Ansprüche

5

1. Verwendung von Azofarbstoffen der allgemeinen Formel I

10



I

15

für den Thermotransferdruck, in der die Substituenten folgende Bedeutung haben:

R¹, R² Wasserstoff;

Alkyl-, Alkoxyalkyl-, Alkanoyloxyalkyl-, Alkoxycarbonyloxyalkyl-, Alkoxycarbonylalkyl-, Halogenalkyl-, Hydroxyalkyl- oder Cyanoalkylgruppen, die jeweils bis zu 20° C-Atome enthalten können und durch Phenyl, C₁-C₄-Alkylphenyl, C₁-C₄-Alkoxyphenyl, Halogenphenyl, Benzyloxy, C₁-C₄-Alkylbenzyloxy, C₁-C₄-Alkoxybenzyloxy, Halogenbenzyloxy, Halogen, Hydroxy oder Cyano substituiert sein können;

20

Phenyl- oder Cyclohexylgruppen, die durch C₁-C₁₅-Alkyl, C₁-C₁₅-Alkoxy, Halogen oder Benzyloxy substituiert sein können;

einen Rest der allgemeinen Formel II

25

[-W-O]_n-R⁴ II

in der

W gleiche oder verschiedene C₂-C₆-Alkylengruppen bezeichnet,

n 1 bis 6 bedeutet und

R⁴ für eine C₁-C₄-Alkyl- oder Phenylgruppe, die durch C₁-C₄-Alkyl oder C₁-C₄-Alkoxy substituiert sein kann, steht;

30

R³ Wasserstoff, Amino-, Hydroxy- oder Alkylgruppen;

X Wasserstoff, Chlor, Brom, Nitro-, Methyl-, Phenoxy-, Tolyloxy-, Dimethylphenoxy-, Chlorphenoxy- oder C₁-C₄-Alkoxygruppen;

Y Wasserstoff, Chlor oder Brom und

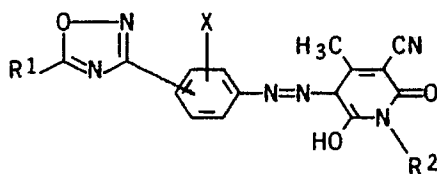
35

Z Wasserstoff, Acetyl-, Carbamoyl- oder Cyanogruppen.

2. Verfahren zur Übertragung von Azofarbstoffen durch Diffusion von einem Träger auf ein mit Kunststoff beschichtetes Substrat mit Hilfe eines Thermokopfes, dadurch gekennzeichnet, daß man hierfür einen Träger verwendet, auf dem sich ein oder mehrere Azofarbstoffe der Formel I gemäß Anspruch 1 befinden.

3. Verfahren nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, daß man hierzu einen Azofarbstoff der Formel Ia

40



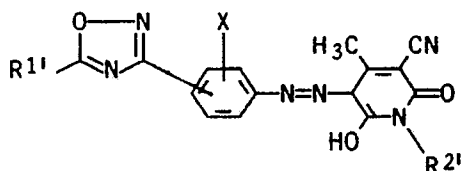
Ia

45

verwendet.

50

4. Verfahren nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, daß man hierzu einen Azofarbstoff der Formel Ib



Ib

55

verwendet, in der die Variablen folgende Bedeutung haben:

R^{1'}, R^{2'} Wasserstoff;

Alkyl-, Alkoxyalkyl-, Alkanoyloxy- oder Alkoxycarbonylalkylgruppen, die jeweils bis zu 15 °C Atome enthalten können und durch Phenyl, C₁-C₄-Alkylphenyl, C₁-C₄-Alkoxyphenyl, Hydroxy oder Cyano substituiert
 5 sein können;

einen Rest der allgemeinen Formel III

$[-(\text{CH}_2)_3-\text{O}]_p\{(\text{CH}_2)_2-\text{O}\}_q-\text{R}^{4'}$ III,

in der p für 0 oder 1 und q für 1 bis 4 stehen und R^{4'} eine C₁-C₄-Alkyl- oder Phenylgruppe bezeichnet.

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55



Europäisches
Patentamt

EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

Nummer der Anmeldung

EP 90 11 8082

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE					
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betrifft Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int. C1.5)		
A	EP-A-0 319 234 (MITSUI TOATSU CHEMICALS INC) * Zusammenfassung *	1	B 41 M 5/38		

A	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 11, no. 125 (M-582)(2572) 18 April 1987, & JP-A-61 268494 (DAINIPPON PRINTING CO LTD) 27 November 1986, * das ganze Dokument *	1			

A	EP-A-0 301 752 (IMPERIAL CHEMICAL INDUSTRIES PLC) * Zusammenfassung *	1			

A	EP-A-0 216 483 (IMPERIAL CHEMICAL INDUSTRIES PLC) * Zusammenfassung *	1			

A	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 10, no. 159 (M-486)(2215) 07 Juni 1986, & JP-A-61 12392 (MITSUI TOATSU KAGAKU K.K.) 20 Janu- ar 1986, * das ganze Dokument *	1			

Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt					
Recherchenort		Abschlußdatum der Recherche	Prüfer		
Den Haag		14 November 90	MARKHAM R.		
<table border="0"><tr><td>KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTE X : von besonderer Bedeutung allein betrachtet Y : von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer anderen Veröffentlichung derselben Kategorie A : technologischer Hintergrund O : nichtschriftliche Offenbarung P : Zwischenliteratur T : der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze</td><td>E : älteres Patentedokument, das jedoch erst am oder nach dem Anmeldedatum veröffentlicht worden ist D : in der Anmeldung angeführtes Dokument L : aus anderen Gründen angeführtes Dokument ----- & : Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument</td></tr></table>				KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTE X : von besonderer Bedeutung allein betrachtet Y : von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer anderen Veröffentlichung derselben Kategorie A : technologischer Hintergrund O : nichtschriftliche Offenbarung P : Zwischenliteratur T : der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze	E : älteres Patentedokument, das jedoch erst am oder nach dem Anmeldedatum veröffentlicht worden ist D : in der Anmeldung angeführtes Dokument L : aus anderen Gründen angeführtes Dokument ----- & : Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument
KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTE X : von besonderer Bedeutung allein betrachtet Y : von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer anderen Veröffentlichung derselben Kategorie A : technologischer Hintergrund O : nichtschriftliche Offenbarung P : Zwischenliteratur T : der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze	E : älteres Patentedokument, das jedoch erst am oder nach dem Anmeldedatum veröffentlicht worden ist D : in der Anmeldung angeführtes Dokument L : aus anderen Gründen angeführtes Dokument ----- & : Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument				