



Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets



Veröffentlichungsnummer: **0 442 360 B1**

12

EUROPÄISCHE PATENTSCHRIFT

Veröffentlichungstag der Patentschrift: **22.11.95**

Int. Cl.⁸: **B41M 5/38**

Anmeldenummer: **91101564.2**

Anmeldetag: **06.02.91**

Verfahren zur Übertragung von Azofarbstoffen.

Priorität: **15.02.90 DE 4004600**

Veröffentlichungstag der Anmeldung:
21.08.91 Patentblatt 91/34

Bekanntmachung des Hinweises auf die
Patenterteilung:
22.11.95 Patentblatt 95/47

Benannte Vertragsstaaten:
CH DE FR GB IT LI

Entgegenhaltungen:
EP-A- 0 216 483
EP-A- 0 235 939
EP-A- 0 258 856
EP-A- 0 344 592
EP-A- 0 352 006

Patentinhaber: **BASF Aktiengesellschaft**
Carl-Bosch-Strasse 38
D-67063 Ludwigshafen (DE)

Erfinder: **Etzbach, Karl-Heinz, Dr.**
Carl-Bosch-Ring 55
W-6710 Frankenthal (DE)
Erfinder: **Sens, Ruediger, Dr.**
Medicusstrasse 12
W-6800 Mannheim (DE)
Erfinder: **Wiesenfeldt, Matthias, Dr.**
Rosenstrasse 10
W-6704 Mutterstadt (DE)

EP 0 442 360 B1

Anmerkung: Innerhalb von neun Monaten nach der Bekanntmachung des Hinweises auf die Erteilung des europäischen Patents 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 vorliegende Erfindung betrifft ein neues Verfahren zur Übertragung von Azofarbstoffen, die eine Diazokomponente auf Thiophenbasis aufweisen, von einem Träger auf ein mit Kunststoff beschichtetes Papier mit Hilfe einer Energiequelle.

Beim Thermotransferdruckverfahren wird ein Transferblatt, das einen thermisch transferierbaren Farbstoff in einem oder mehreren Bindemitteln, gegebenenfalls zusammen mit geeigneten Hilfsmitteln, auf einem Träger enthält, mit einer Energiequelle, z.B. mit einem Heizkopf, durch kurze Heizimpulse (Dauer: Bruchteile einer Sekunde) von der Rückseite her erhitzt, wodurch der Farbstoff aus dem Transferblatt migriert und in die Oberflächenbeschichtung eines Aufnahmemediums hineindiffundiert. Der wesentliche Vorteil dieses Verfahrens besteht darin, daß die Steuerung der zur übertragenden Farbstoffmenge (und damit die Farbabstufung) durch Einstellung der von der Energiequelle 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, müssen die Farbstoffe folgende Eigenschaften besitzen:

- leichte thermische Transferierbarkeit,
- geringe Migration innerhalb oder aus der Oberflächenbeschichtung des Aufnahmemediums bei Raumtemperatur,
- hohe thermische und photochemische Stabilität sowie Resistenz gegen Feuchtigkeit und chemische Stoffe,
- für substraktive Farbmischung die geeigneten Farbtöne aufweisen,
- einen hohen molaren Absorptionskoeffizienten aufweisen,
- bei Lagerung des Transferblattes nicht auskristallisieren,
- technisch leicht zugänglich sein.

Diese Forderungen sind gleichzeitig nur schwierig zu erfüllen.

Daher entsprechen die meisten der bekannten, für den thermischen Transferdruck verwendeten Farbstoffe nicht dem geforderten Anforderungsprofil.

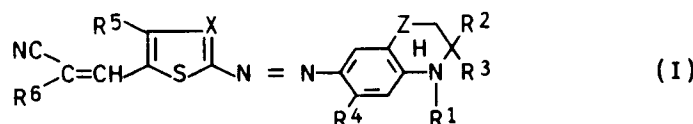
Aus dem Stand der Technik sind bereits Farbstoffe bekannt, die in Thermotransferdruckverfahren zur Anwendung kommen. So sind beispielsweise in der EP-A-216 483 oder EP-A-258 856 Azofarbstoffe beschrieben, die Diazokomponenten auf Thiophenbasis und Kupplungskomponenten auf Anilinbasis aufweisen.

Weiterhin sind aus der EP-A-218 397 für diesen Zweck Disazofarbstoffe auf Thiophen- und Anilinbasis bekannt.

Darüberhinaus lehrt die EP-A-302 628 den Thermotransfer von Azofarbstoffen, die sich von 2-Aminothiophenen ableiten, die in Ringposition 5 eine kondensierte Carbonylgruppe aufweisen.

Aufgabe der vorliegenden Erfindung war es, ein Verfahren zur Übertragung von Azofarbstoffen bereitzustellen, wobei die Farbstoffe die obengenannten Forderungen möglichst gut erfüllen sollten.

Es wurde nun gefunden, daß die Übertragung von Azofarbstoffen von einem Träger auf ein mit Kunststoff beschichtetes Papier durch Diffusion mit Hilfe einer Energiequelle vorteilhaft gelingt, wenn man einen Träger verwendet, auf dem sich ein oder mehrere Azofarbstoffe der Formel I



befinden, in der

X Stickstoff oder den Rest C-CN

Z Sauerstoff oder den Rest -CH(R⁷)-, wobei R⁷ für Wasserstoff oder C₁-C₄-Alkyl steht,

R¹ Alkyl, Alkanoyloxyalkyl, Alkoxy-carbonyloxyalkyl oder Alkoxy-carbonylalkyl, wobei diese Reste jeweils bis zu 15 Kohlenstoffatomen aufweisen und durch Phenyl, C₁-C₄-Alkylphenyl, C₁-C₄-Alkoxyphenyl, Halogenphenyl, Benzoyloxy, C₁-C₄-Alkylbenzoyloxy, C₁-C₄-Alkoxybenzoyloxy, Halogen, Hydroxy oder Cyano substituiert sein können, Wasserstoff, gegebenenfalls durch

C₁-C₁₅-Alkyl, C₁-C₁₅-Alkoxy oder Halogen substituiertes Phenyl oder einen Rest der Formel II



- 5 worin
 Y für C₂-C₆-Alkylen,
 m für 1, 2, 3, 4, 5 oder 6 und
 R⁸ für C₁-C₄-Alkyl oder gegebenenfalls durch C₁-C₄-Alkyl oder C₁-C₄-Alkoxy substituiertes Phenyl stehen,
 10 R² und R³ gleich oder verschieden sind und unabhängig voneinander jeweils Wasserstoff oder C₁-C₄-Alkyl,
 R⁴ Wasserstoff, C₁-C₁₀-Alkyl, C₁-C₁₀-Alkoxy oder den Rest -NH-COR² oder -NHSO₂R⁸, wobei R² und R⁸ jeweils die obengenannte Bedeutung besitzen,
 R⁵ Wasserstoff, Chlor, C₁-C₄-Alkyl, C₁-C₄-Alkoxy, C₁-C₄-Alkylthio oder gegebenenfalls durch
 15 C₁-C₄-Alkyl, C₁-C₄-Alkoxy oder Halogen substituiertes Phenyl und
 R⁶ Cyano oder den Rest -CO-OR¹, -CO-NHR¹ oder -CO-N(R¹)₂ bedeuten, wobei R¹ jeweils die obengenannte Bedeutung besitzt.

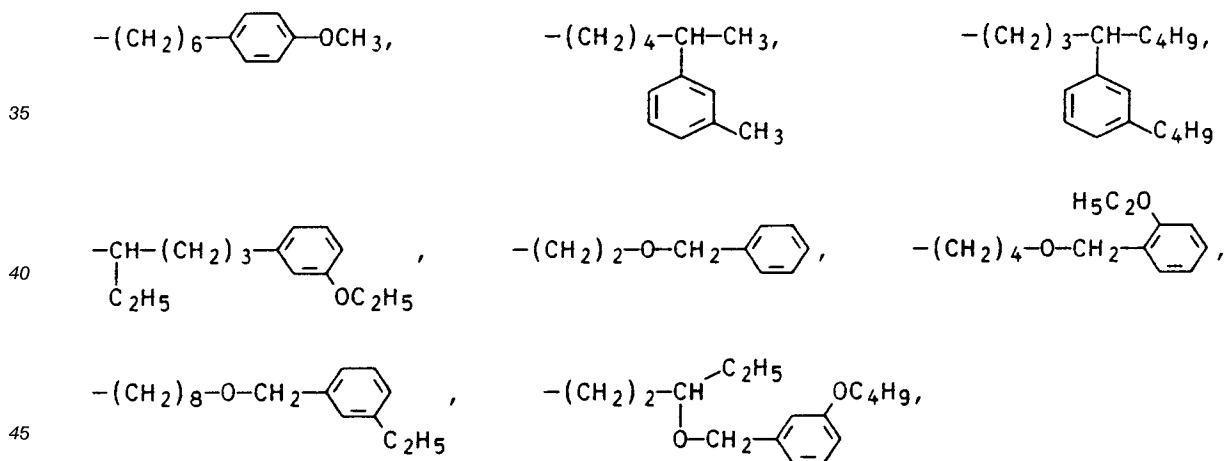
Alle in der obengenannten Formel I auftretenden Alkyl- und Alkylenreste können sowohl geradkettig als auch verzweigt sein.

- 20 Reste Y in Formel I sind z.B. Ethylen, 1,2- oder 1,3-Propylen, 1,2-, 1,3-, 1,4- oder 2,3-Butylen, Pentamethylen, Hexamethylen oder 2-Methylpentamethylen.

Geeignete Reste R¹, R², R³, R⁴, R⁵ und R⁷ in Formel I sind z.B. Methyl, Ethyl, Propyl, Isopropyl, Butyl, Isobutyl, sec-Butyl oder tert-Butyl.

- 25 Reste R¹ und R⁴ sind weiterhin, z.B. Pentyl, Isopentyl, Neopentyl, tert-Pentyl, Hexyl, 2-Methylpentyl, Heptyl, Octyl, 2-Ethylhexyl, Isooctyl, Nonyl, Isononyl, Decyl oder Isodecyl.

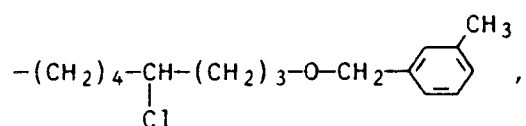
- 30 Reste R¹ sind weiterhin, z.B. Undecyl, Dodecyl, Tridecyl, Isotridecyl (die Bezeichnungen Isooctyl, Isononyl, Isodecyl und Isotridecyl sind Trivialbezeichnungen und stammen von den nach der Oxosynthese erhaltenen Alkoholen - vgl. dazu Ullmanns Encyklopädie der technischen Chemie, 4. Auflage, Band 7, Seiten 215 bis 217 sowie Band 11, Seiten 435 und 436) Tetradecyl, Pentadecyl, Hexadecyl, Heptadecyl, Octadecyl, Nonadecyl, Eicosyl, Benzyl, 1- oder 2-Phenylethyl,



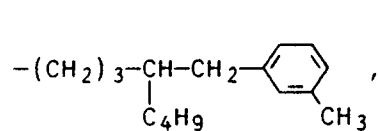
3-Hydroxybutyl, 3-Hydroxyheptyl, 10-Hydroxy-1-ethyldecyl, 2-Cyanoethyl, 3-Cyanopropyl, 3-Cyano-2-methylpentyl, 7-Cyanononyl, 7-Cyano-4-methyloctyl, 5-Chlorpentyl, 4-Chlor-1-butylbutyl, 5,5,5-Trifluorpentyl,

50

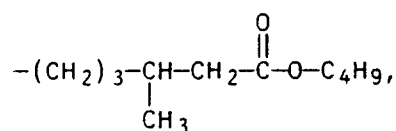
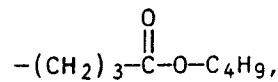
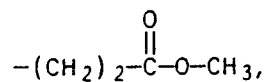
55



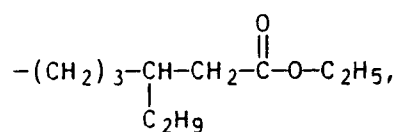
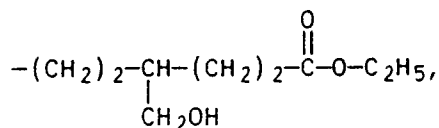
5



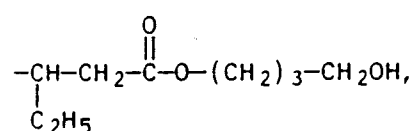
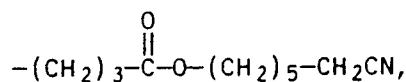
10



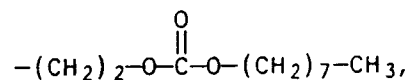
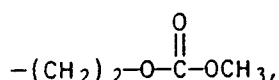
15



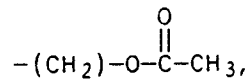
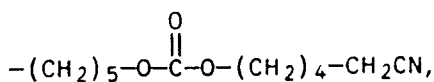
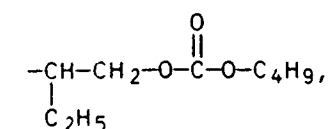
20



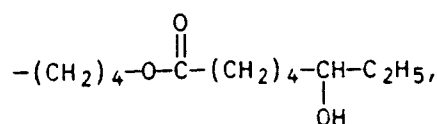
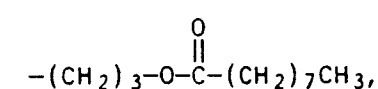
25



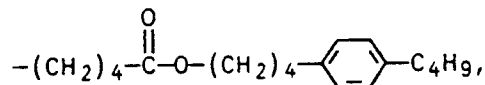
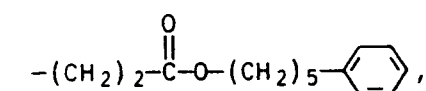
30



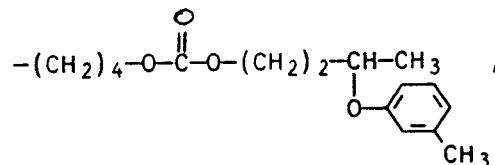
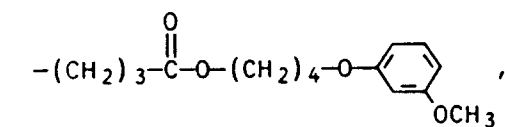
35



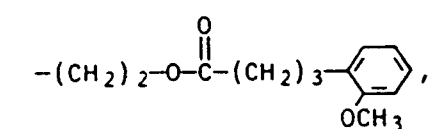
40



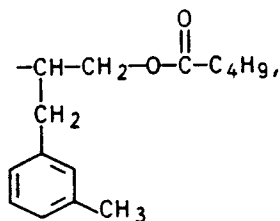
45



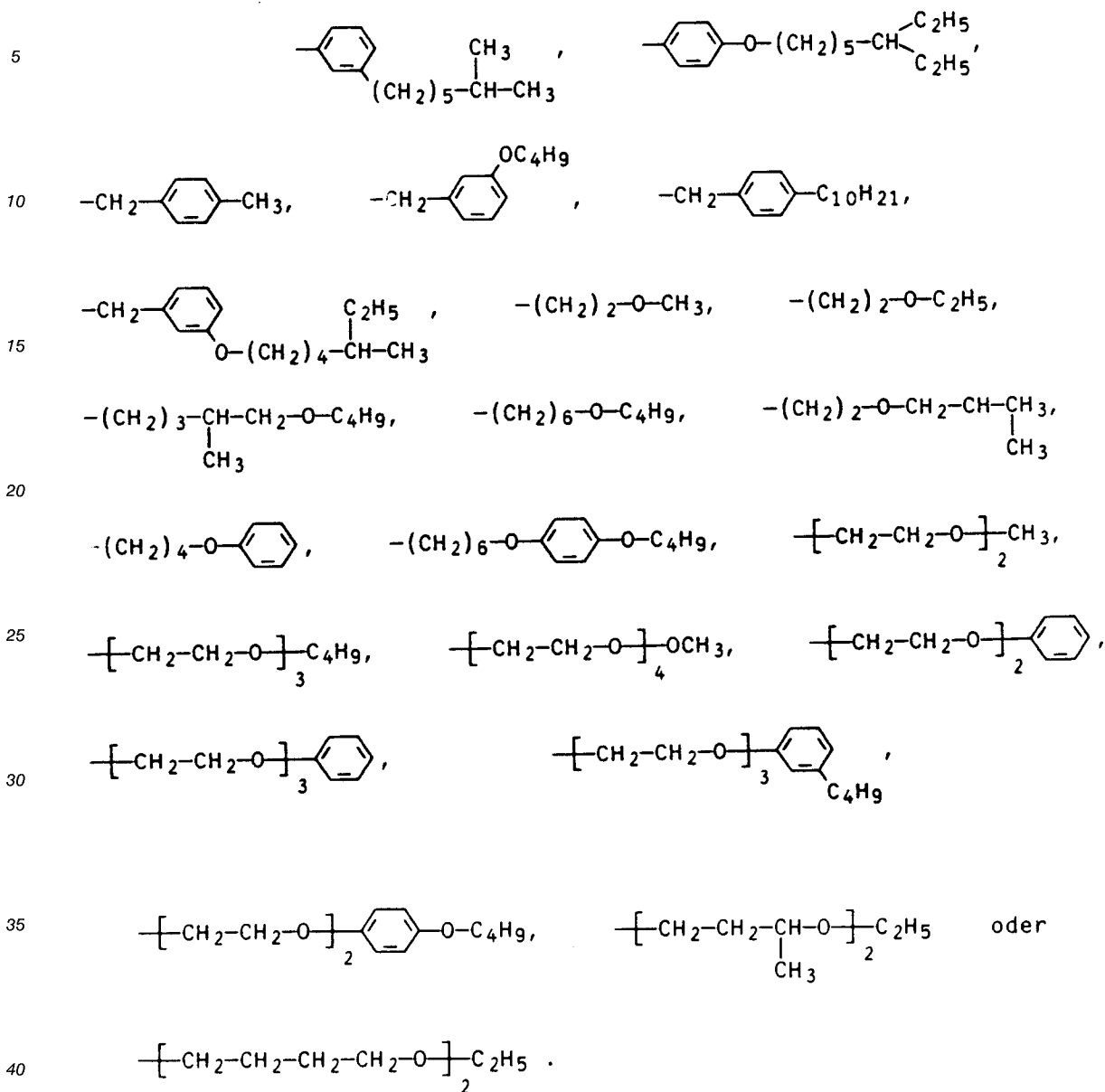
50



55



Phenyl, 2-Methylphenyl, 4-Butoxyphenyl, 4-Undecylphenyl, 4-Chlorphenyl,



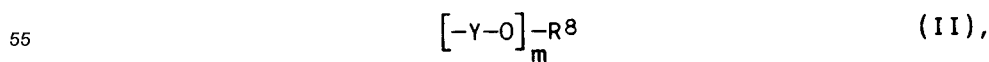
Reste R⁴ und R⁵ sind weiterhin, beispielsweise Methoxy, Ethoxy, Propoxy, Isopropoxy, Butoxy, Isobutoxy oder sec-Butoxy.

Reste R⁴ sind weiterhin, z.B. Pentyloxy, Isopentyloxy, Neopentyloxy, Hexyloxy, Heptyloxy, Octyloxy, 2-Ethylhexyloxy, Nonyloxy oder Decyloxy.

Reste R⁵ sind weiterhin, z.B. Methylthio, Ethylthio, Propylthio, Isopropylthio oder Butylthio.

Das erfindungsgemäße Verfahren ist bevorzugt, wenn man einen Träger verwendet, auf dem sich ein oder mehrere Azofarbstoffe der Formel I befinden, in der

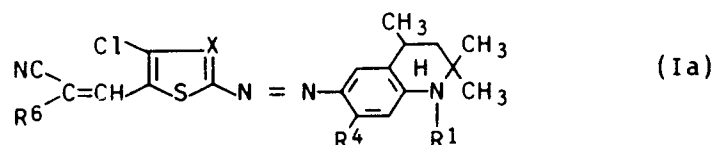
R¹ Alkyl, Alkanoloxyalkyl oder Alkyloxycarbonylalkyl, wobei diese Reste jeweils bis zu 12 Kohlenstoffatome aufweisen und durch Hydroxy oder Cyano substituiert sein können, oder einen Rest der Formel II



worin

- Y für C₂-C₄-Alkylen,
 m für 1, 2, 3 oder 4 und
 R⁸ für C₁-C₄-Alkyl oder gegebenenfalls durch C₁-C₄-Alkyl oder C₁-C₄-Alkoxy substituiertes Phenyl stehen,
 5 R⁴ Wasserstoff, C₁-C₆-Alkyl, C₁-C₆-Alkoxy oder den Rest -NH-COR² oder -NHSO₂R⁸, wobei R² und R⁸ jeweils die obengenannte Bedeutung besitzen,
 R⁵ Wasserstoff, Chlor, C₁-C₄-Alkyl, C₁-C₄-Alkoxy oder Phenyl und
 R⁶ Cyano oder den Rest -CO-OR¹, -CO-NHR¹ oder -CO-N(R¹)₂ bedeuten, wobei R¹ jeweils die zuletztgenannte Bedeutung von R¹ besitzt.

10 Besonders bevorzugt ist das neue Verfahren, wenn man einen Träger verwendet, auf dem sich ein oder mehrere Azofarbstoffe der Formel Ia



befinden, in der

- 20 X Stickstoff oder den Rest C-CN,
 R¹ C₁-C₆-Alkyl oder einen Rest der Formel III



worin

- n für 1 oder 2 und
 R⁸ für C₁-C₄-Alkyl stehen,

- 30 R⁴ Wasserstoff, Methyl, Methoxy oder C₂-C₅-Alkanoylamino und
 R⁶ Cyano oder den Rest -CO-OR¹ bedeuten, wobei R¹ die zuletztgenannte Bedeutung besitzt.

Die Farbstoffe der Formel I sind aus der EP-A-201 896 bekannt oder können nach den dort genannten Methoden erhalten werden.

Im Vergleich zu den bei den bekannten Verfahren verwendeten Farbstoffen zeichnen sich die beim erfindungsgemäßen Verfahren übertragenen Farbstoffe im allgemeinen durch verbesserte Migrationseigenschaften im Aufnahmemedium bei Raumtemperatur, leichtere thermische Transferierbarkeit, höhere photochemische Stabilität, leichtere technische Zugänglichkeit, bessere Resistenz gegen Feuchtigkeit und chemische Stoffe, höhere Farbstärke, bessere Löslichkeit, höhere Farbtonreinheit und höhere thermische Stabilität aus.

40 Weiterhin ist überraschend, daß die Farbstoffe der Formel I gut transferierbar sind, obwohl sie ein relativ hohes Molekulargewicht besitzen.

Zur Herstellung der für das Verfahren benötigten Farbstoffträger werden die Farbstoffe in einem geeigneten organischen Lösungsmittel, z.B. Chlorbenzol, Isobutanol, Methylethylketon, Methylenchlorid, Toluol, Tetrahydrofuran oder deren Mischungen, mit einem oder mehreren Bindemitteln, gegebenenfalls unter Zugabe von Hilfsmitteln, zu einer Druckfarbe verarbeitet. Diese enthält den Farbstoff vorzugsweise in molekular-dispers gelöster Form. Die Druckfarbe kann mittels einer Rakel auf den inerten Träger aufgetragen und die Färbung an der Luft getrocknet werden.

Als Bindemittel kommen alle Resins oder Polymermaterialien in Betracht, welche in organischen Lösungsmitteln löslich sind und den Farbstoff an den inerten Träger abriebfest zu binden vermögen. Dabei werden solche Bindemittel bevorzugt, die den Farbstoff nach Trocknung der Druckfarbe an der Luft in Form eines klaren, transparenten Films aufnehmen, ohne daß dabei eine sichtbare Auskristallisation des Farbstoffes auftritt.

Beispiele für solche Bindemittel sind Cellulosederivate, z.B. Methylcellulose, Ethylcellulose, Ethylhydroxyethylcellulose, Hydroxypropylcellulose, Celluloseacetat oder Celluloseacetobutyrat, Stärke, Alginate, Alkydresins, Vinylresins, Polyvinylalkohol, Polyvinylacetat, Polyvinylbutyrat oder Polyvinylpyrrolidone. Weiterhin kommen Polymere und Copolymere von Acrylaten oder deren Derivate, wie Polyacrylsäure, Polymethylmethacrylat oder Styrolacrylatcopolymere, Polyesterresins, Polyamidresins, Polyurethanresins oder natürliche CH-Resins, wie Gummi Arabicum, als Bindemittel in Betracht. Weitere geeignete Bindemittel sind

z.B. in der DE-A-3 524 519 beschrieben.

Bevorzugte Bindemittel sind Ethylcellulose, Ethylhydroxyethylcellulose oder Polyvinylbutyrat.

Das Verhältnis Bindemittel zu Farbstoff variiert vorzugsweise zwischen 5:1 und 1:1.

Als Hilfsmittel kommen Trennmittel in Betracht, wie sie in der EP-A-227 092, EP-A-192 435 oder den
5 dort zitierten Patentanmeldungen spezifiziert sind, darüber hinaus besonders organische Additive, welche
das Auskristallisieren der Transferfarbstoffe bei Lagerung und beim Erhitzen des Farbbandes verhindern,
z.B. Cholesterin oder Vanillin.

Inerte Träger sind z.B. Seiden-, Lösch- oder Pergaminpapier oder Kunststoffolien mit guter Wärmebe-
ständigkeit, z.B. gegebenenfalls metallbeschichteter Polyester, Polyamid oder Polyimid.

10 Der inerte Träger wird auf der dem Thermokopf zugewandten Seite gegebenenfalls zusätzlich mit einer
Gleitmittelschicht (Slipping layer) beschichtet, um ein Verkleben des Thermokopfes mit dem Trägermaterial
zu verhindern. Geeignete Gleitmittel werden z.B. in der EP-A-216 483 oder EP-A-227 095 beschrieben. Die
Dicke des Farbstoff-Trägers beträgt im allgemeinen 3 bis 30 µm, vorzugsweise 5 bis 10 µm.

Als Farbstoffnehmerschicht kommen prinzipiell alle temperaturstabilen Kunststoffschichten mit Affinität
15 zu den zu transferierenden Farbstoffen in Betracht, deren Glasumwandlungstemperatur unter 150 °C liegen
sollte, z.B. modifizierte Polycarbonate oder Polyester. Geeignete Rezepturen für die Nehmerschichtzusam-
mensetzung werden z.B. in der EP-A-227 094, EP-A-133 012, EP-A-133 011, EP-A-111 004, JP-A-199
997/1986, JP-A-283 595/1986, JP-A-237 694/1986 oder JP-A-127 392/1986 ausführlich beschrieben.

Die Übertragung erfolgt mittels einer Energiequelle, z.B. mittels eines Lasers oder mittels eines
20 Thermokopfes, der auf eine Temperatur von ≥ 300 °C aufheizbar sein muß, damit der Farbstofftransfer im
Zeitbereich $t: 0 < t < 15$ ms erfolgen kann. Dabei migriert der Farbstoff aus dem Transferblatt und
diffundiert in die Oberflächenbeschichtung des Aufnahmemediums.

Weitere Einzelheiten der Herstellung können den folgenden Beispielen entnommen werden, in denen
sich Angaben über Prozente, sofern nicht anders vermerkt, auf das Gewicht beziehen.

25

Transfer der Farbstoffe

Um das Transferverhalten der Farbstoffe quantitativ und in einfacher Weise prüfen zu können, wurde
der Thermotransfer mit großflächigen Heizbacken anstelle eines Thermokopfes durchgeführt, wobei die
30 Transfertemperatur im Bereich 70 °C $< T < 120$ °C variierte und die Transferzeit auf 2 Minuten festgelegt
wurde.

A) Allgemeines Rezept für die Beschichtung der Träger mit Farbstoff: 1 g Bindemittel wurde in 8 ml
Toluol/Ethanol (8:2 v/v) bei 40 bis 50 °C gelöst. Dazu wurde eine Lösung aus 0,25 g Farbstoff in 5 ml
Tetrahydrofuran eingerührt. Die so erhaltene Druckpaste wurde mit einer 80 µm Rakel auf eine
35 Polyesterfolie (Dicke: 6 bis 10 µm) abgezogen und mit einem Fön getrocknet.

B) Prüfung auf thermische Transferierbarkeit

Die verwendeten Farbstoffe wurden in der folgenden Weise geprüft:

Die den zu prüfenden Farbstoff in der Beschichtungsmasse (Vorderseite) enthaltende Polyesterfolie
(Geber) wurde mit der Vorderseite auf kommerziell erhältliches Hitachi Color Video Print Paper (Nehmer)
40 gelegt und aufgedrückt. Geber/Nehmer wurden dann mit Aluminiumfolie umwickelt und zwischen zwei
beheizten Platten bei verschiedener Temperatur T (im Temperaturintervall 70 °C $< T < 120$ °C) erhitzt. Die
in die glänzende Kunststoffschicht des Nehmers diffundierte Farbstoffmenge ist proportional der optischen
Dichte (= Extinktion A). Letztere wurde photometrisch bestimmt. Trägt man den Logarithmus der im
Temperaturintervall zwischen 80 und 110 °C gemessenen Extinktion A der angefärbten Nehmerpapiere
45 gegen die zugehörige reziproke absolute Temperatur auf, so erhält man Geraden, aus deren Steigung die
Aktivierungsenergie ΔE_T für das Transferexperiment berechnet wird:

$$50 \quad \Delta E_T = 2,3 \cdot R \cdot \frac{\Delta \log A}{\Delta \left[\frac{1}{T} \right]}$$

Zur vollständigen Charakterisierung wurde aus den Auftragungen zusätzlich die Temperatur T* [°C] entnom-
55 men, bei der die Extinktion A der angefärbten Nehmerpapiere den Wert 1 erreicht.

Die in den folgenden Tabellen genannten Farbstoffe wurden nach A) verarbeitet und die erhaltenen, mit
Farbstoff beschichteten Träger nach B) auf das Transferverhalten geprüft. In den Tabellen sind jeweils die
Thermotransferparameter T* und ΔE_T , die Absorptionsmaxima der Farbstoffe $\lambda_{\max}$ (gemessen in Methylen-

chlorid) und die verwendeten Bindemittel aufgeführt.

Dabei gelten folgende Abkürzungen:

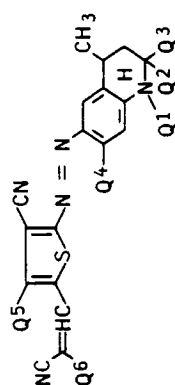
B = Bindemittel

EC = Ethylcellulose

MS = Mischung aus Polyvinylbutyrat:EC = 2:1

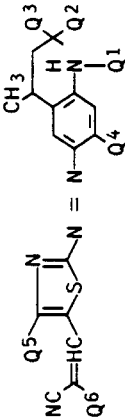
V = Polyester

Tabelle 1



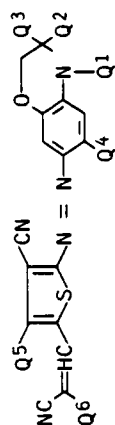
Beispiel Nr.	Q1	Q2	Q3	Q4	Q5	Q6	$\lambda_{\max}$ [nm]	B	T* [°C]	ΔE_T [$\frac{\text{kcal}}{\text{mol}}$]
1	H	CH3	CH3	H	Cl	CO ₂ C ₄ H ₉	634	MS	95	12
2	C ₂ H ₅	CH3	CH3	H	Cl	CO ₂ C ₄ H ₉	667	EC	109	13
3	C ₄ H ₉	CH3	CH3	H	Cl	CO ₂ C ₄ H ₉	668	MS	93	14
4	C ₄ H ₉ OC ₂ H ₄	CH3	CH3	H	Cl	CO ₂ C ₄ H ₉	659	MS	90	13
5	H	CH3	CH3	CH3	Cl	CO ₂ C ₄ H ₉	643	MS	98	15
6	H	CH3	CH3	CH3	Cl	CN	670	EC	89	18
7	H	CH3	CH3	CH3	Cl	CO ₂ CH(CH ₃)C ₇ H ₁₅	644	MS	99	16
8	C ₃ H ₇	CH3	CH3	CH3	Cl	CO ₂ C ₄ H ₉	669	MS	100	15
9	H	CH3	CH3	CH3	Cl	CO ₂ C ₂ H ₄ OC ₄ H ₉	644	MS	108	13
10	H	CH3	CH3	CH3	Cl	CO ₂ (C ₂ H ₄ O) ₂ C ₄ H ₉	646	MS	103	17
11	H	CH3	CH3	H	Cl	CO ₂ (C ₂ H ₄ O) ₂ C ₄ H ₉	635	MS	97	17
12	C ₄ H ₉ OC ₂ H ₄	CH3	CH3	CH3	Cl	CO ₂ C ₄ H ₉	660	V	102	14
13	H	CH3	CH3	CH3	Cl	CO ₂ CH(CH ₃) ₂	638	V	110	14
14	C ₄ H ₉ OC ₂ H ₄	CH3	CH3	NHCOCH ₃	Cl	CO ₂ C ₄ H ₉	664	V	120	15
15	C ₄ H ₉ OC ₂ H ₄	CH3	CH3	H	Cl	CO ₂ CH(CH ₃) ₂	657	V	91	15
16	C ₆ H ₁₃	CH3	CH3	H	C ₆ H ₅	CO ₂ C ₇ H ₁₅	668	MS	102	16

Tabelle 2



Beispiel Nr.	Q1	Q2	Q3	Q4	Q5	Q6	λ [nm] max.	B	T^* [°C]	ΔE_T [kcal] mol
12	C ₂ H ₄ OC ₄ H ₉	CH ₃	CH ₃	CH ₃	Cl	CO ₂ C ₄ H ₉	635	MS	98	18
18	C ₂ H ₄ OC ₄ H ₉	CH ₃	CH ₃	H	Cl	CO ₂ C ₅ H ₁₁	628	MS	97	19
19	C ₂ H ₄ OC ₄ H ₉	CH ₃	CH ₃	CH ₃	Cl	CO ₂ CH(CH ₃) ₂	636	MS	102	14
20	C ₂ H ₄ OC ₄ H ₉	CH ₃	CH ₃	CH ₃	Cl	CO ₂ C ₄ H ₄ OC ₄ H ₉	642	EC	106	19
21	C ₂ H ₅	CH ₃	CH ₃	CH ₃	Cl	CO ₂ C ₄ H ₉	641	MS	101	16
22	H	CH ₃	CH ₃	CH ₃	Cl	CN	644	MS	103	22
23	C ₃ H ₇	CH ₃	CH ₃	CH ₃	Cl	CN	670	EC	100	21
24	C ₂ H ₄ OC ₄ H ₉	CH ₃	CH ₃	CH ₃	Cl	CN	666	MS	102	20

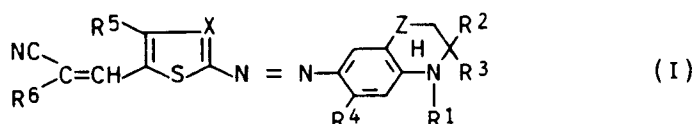
Tabelle 3



Beispiel Nr.	Q ¹	Q ²	Q ³	Q ⁴	Q ⁵	Q ⁶	B	T* [°C]	ΔE _T [kcal] mol
25	H	H	CH ₃	H	Cl	CO ₂ C ₄ H ₉	MS	101	17
26	C ₂ H ₅	H	CH ₃	CH ₃	Cl	CO ₂ C ₆ H ₁₃	MS	98	15
27	C ₂ H ₄ OC ₄ H ₉	H	H	H	Cl	CO ₂ C ₂ H ₄ OC ₄ H ₉	MS	102	14
28	C ₃ H ₇	H	CH ₃	H	CH ₃	CO ₂ (CH ₂) ₂ CH(CH ₃) ₂	MS	104	16
29	C ₂ H ₄ OC ₄ H ₉	H	CH ₃	H	Cl	CN	V	100	20

Patentansprüche

- Verfahren zur Übertragung von Azofarbstoffen von einem Träger auf ein mit Kunststoff beschichtetes Papier durch Diffusion mit Hilfe einer Energiequelle, dadurch gekennzeichnet, daß man einen Träger verwendet, auf dem sich ein oder mehrere Azofarbstoffe der Formel I



5

befinden, in der

- X Stickstoff oder den Rest C-CN
 Z Sauerstoff oder den Rest -CH(R⁷)-, wobei R⁷ für Wasserstoff oder C₁-C₄-Alkyl steht,
 10 R¹ Alkyl, Alkanoyloxyalkyl, Alkoxy-carbonyloxyalkyl oder Alkoxy-carbonylalkyl, wobei diese
 Reste jeweils bis zu 15 Kohlenstoffatomen aufweisen und durch Phenyl, C₁-C₄-
 Alkylphenyl, C₁-C₄-Alkoxyphenyl, Halogenphenyl, Benzoyloxy, C₁-C₄-Alkylbenzoyloxy,
 C₁-C₄-Alkoxybenzoyloxy, Halogen, Hydroxy oder Cyano substituiert sein können, Was-
 15 serstoff, gegebenenfalls durch C₁-C₁₅-Alkyl, C₁-C₁₅-Alkoxy oder Halogen substituier-
 tes Phenyl oder einen Rest der Formel II



20

- worin
 Y für C₂-C₆-Alkylen,
 m für 1, 2, 3, 4, 5 oder 6 und
 R⁸ für C₁-C₄-Alkyl oder gegebenenfalls durch C₁-C₄-Alkyl oder C₁-C₄-Alkoxy substituier-
 25 tes Phenyl stehen,
 R² und R³ gleich oder verschieden sind und unabhängig voneinander jeweils Wasserstoff oder
 C₁-C₄-Alkyl,
 R⁴ Wasserstoff, C₁-C₁₀-Alkyl, C₁-C₁₀-Alkoxy oder den Rest -NH-COR² oder -NHSO₂R⁸,
 wobei R² und R⁸ jeweils die obengenannte Bedeutung besitzen,
 30 R⁵ Wasserstoff, Chlor, C₁-C₄-Alkyl, C₁-C₄-Alkoxy, C₁-C₄-Alkylthio oder gegebenenfalls
 durch C₁-C₄-Alkyl, C₁-C₄-Alkoxy oder Halogen substituiertes Phenyl und
 R⁶ Cyano oder den Rest -CO-OR¹, -CO-NHR¹ oder -CO-N(R¹)₂ bedeuten, wobei R¹
 jeweils die obengenannte Bedeutung besitzt.

- 35 2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß sich auf dem Träger ein oder mehrere
 Azofarbstoffe der Formel I befinden, in der

- R¹ Alkyl, Alkanoyloxyalkyl oder Alkyl-oxycarbonylalkyl, wobei diese Reste jeweils bis zu 12
 Kohlenstoffatome aufweisen und durch Hydroxy oder Cyano substituiert sein können, oder
 40 einen Rest der Formel II

40

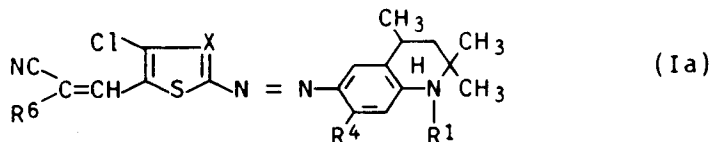


45

- worin
 Y für C₂-C₄-Alkylen,
 m für 1, 2, 3 oder 4 und
 R⁸ für C₁-C₄-Alkyl oder gegebenenfalls durch C₁-C₄-Alkyl oder C₁-C₄-Alkoxy substituiertes
 Phenyl stehen,
 50 R⁴ Wasserstoff, C₁-C₆-Alkyl, C₁-C₆-Alkoxy oder den Rest -NH-COR² oder -NHSO₂R⁸, wobei R²
 und R⁸ jeweils die in Anspruch 1 genannte Bedeutung besitzen,
 R⁵ Wasserstoff, Chlor, C₁-C₄-Alkyl, C₁-C₄-Alkoxy oder Phenyl und
 R⁶ Cyano oder den Rest -CO-OR¹, -CO-NHR¹ oder -CO-N(R¹)₂ bedeuten, wobei R¹ jeweils die
 obengenannte Bedeutung besitzt.

55

3. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß sich auf dem Träger ein oder mehrere
 Azofarbstoffe der Formel Ia



befinden, in der

X Stickstoff oder den Rest C-CN,

R¹ C₁-C₆-Alkyl oder einen Rest der Formel III



worin

n für 1 oder 2 und

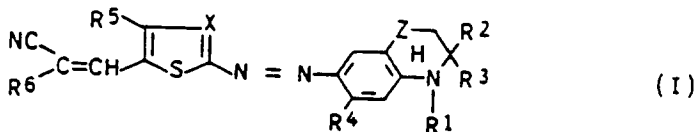
R⁸ für C₁-C₄-Alkyl stehen,

R⁴ Wasserstoff, Methyl, Methoxy oder C₂-C₅-Alkanoylamino und

R⁶ Cyano oder den Rest -CO-OR¹ bedeuten, wobei R¹ die obengenannte Bedeutung besitzt.

Claims

1. A process for transferring azo dyes from a transfer to a sheet of plastic-coated paper by diffusion with the aid of an energy source, which comprises using a transfer on which there is or are one or more azo dyes of the formula I



where

X is nitrogen or the radical C-CN.

Z is oxygen or the radical -CH(R⁷)-, where R⁷ is hydrogen or C₁-C₄-alkyl,

R¹ is alkyl, alkanoyloxyalkyl, alkoxy-carbonyloxyalkyl or alkoxy-carbonylalkyl, which each have up to 15 carbon atoms and may be substituted by phenyl, C₁-C₄-alkylphenyl, C₁-C₄-alkoxyphenyl, halophenyl, benzyloxy, C₁-C₄-alkylbenzyloxy, C₁-C₄-alkoxybenzyloxy, halogen, hydroxyl or cyano, hydrogen, unsubstituted or C₁-C₁₅-alkyl-, C₁-C₁₅-alkoxy- or halogensubstituted phenyl or a radical of the formula II



where

Y is C₂-C₆-alkylene,

m is 1, 2, 3, 4, 5 or 6, and

R⁸ is C₁-C₄-alkyl or unsubstituted or C₁-C₄-alkyl- or C₁-C₄-alkoxy-substituted phenyl,

R² and R³ are identical or different and each is independently of the other hydrogen or C₁-C₄-alkyl.

R⁴ is hydrogen, C₁-C₁₀-alkyl, C₁-C₁₀-alkoxy or the radical -NH-COR² or -NHSO₂R⁸, where R² and R⁸ are each as defined above.

R⁵ is hydrogen, chlorine, C₁-C₄-alkyl, C₁-C₄-alkoxy, C₁-C₄-alkylthio or unsubstituted or C₁-C₄-alkyl-, C₁-C₄-alkoxy- or halogen-substituted phenyl, and

R⁶ is cyano or the radical -CO-OR¹, -CO-NHR¹ or -CO-N(R¹)₂, in each of which R¹ is as defined above.

2. A process as claimed in claim 1, wherein there is or are on the transfer one or more azo dyes of the formula I where

R^1 is alkyl, alkanoyloxyalkyl or alkyloxycarbonylalkyl, which each have up to 12 carbon atoms and may be substituted by hydroxyl or cyano, or a radical of the formula II



where

Y is C_2-C_4 -alkylene,

m is 1, 2, 3 or 4, and

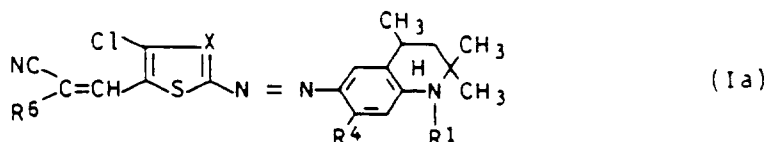
R^8 is C_1-C_4 -alkyl or unsubstituted or C_1-C_4 -alkyl- or C_1-C_4 -alkoxy-substituted phenyl,

R^4 is hydrogen, C_1-C_6 -alkyl, C_1-C_6 -alkoxy or the radical $-NH-COR^2$ or $-NHSO_2R^8$, where R^2 and R^8 are each as defined in Claim 1,

R^5 is hydrogen, chlorine, C_1-C_4 -alkyl, C_1-C_4 -alkoxy or phenyl, and

R^6 is cyano or the radical $-CO-OR^1$, $-CO-NHR^1$ or $-CO-N(R^1)_2$, in each of which R^1 is as defined above.

3. A process as claimed in claim 1, wherein there is or are on the transfer one or more azo dyes of the formula Ia



where

X is nitrogen or the radical C-CN,

R^1 is C_1-C_6 -alkyl or a radical of the formula III



where

n is 1 or 2 and

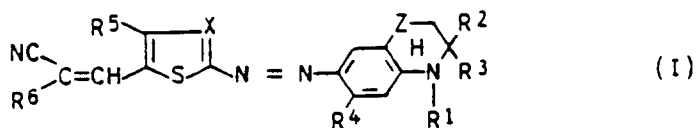
R^8 is C_1-C_4 -alkyl,

R^4 is hydrogen, methyl, methoxy or C_2-C_5 -alkanoylamino, and

R^6 is cyano or the radical $-CO-OR^1$, where R^1 is as defined above.

Revendications

1. Procédé de transfert de colorants azoïques sur un papier revêtu de matière plastique à partir d'un support, par diffusion à l'aide d'une source d'énergie, caractérisé en ce que l'on utilise un support sur lequel se trouvent un ou plusieurs colorants azoïques de formule I

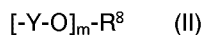


dans laquelle

X représente un atome d'azote ou le reste C-CN,

Z représente un atome d'oxygène ou le reste $-CH(R^7)-$, R^7 étant mis pour un atome d'hydrogène ou pour un groupement alkyle en C_1-C_4 ,

R¹ représente un reste alkyle, alcanoyloxyalkyle, alcoxycarbonyloxyalkyle ou alcoxycarbonylalkyle, ces restes renfermant chacun jusqu'à 15 atomes de carbone et pouvant être substitués par des groupements phényle, (alkyl en C₁-C₄)phényle, (alcoxy en C₁-C₄)phényle, halogénophénylie, benzyloxy, (alkyl en C₁-C₄)benzyloxy, (alcoxy en C₁-C₄)benzyloxy, par un atome d'halogène ou par un groupement hydroxy ou cyano, un atome d'hydrogène, un reste phényle éventuellement substitué par un groupement alkyle en C₁-C₁₅, alcoxy en C₁-C₁₅ ou par un atome d'halogène, ou un reste de formule II



dans laquelle

Y est mis pour un reste alkylène en C₂-C₆,

m est mis pour 1, 2, 3, 4, 5 ou 6 et

R⁸ est mis pour un reste alkyle en C₁-C₄ ou pour un reste phényle éventuellement substitué par un groupement alkyle en C₁-C₄ ou alcoxy en C₁-C₄,

R² et R³ sont identiques ou différents et représentent chacun, indépendamment l'un de l'autre, un atome d'hydrogène ou un reste alkyle en C₁-C₄,

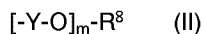
R⁴ représente un atome d'hydrogène, un reste alkyle en C₁-C₁₀, alcoxy en C₁-C₁₀ ou le reste -NH-COR² ou -NHSO₂R⁸, R² et R⁸ ayant chacun la signification donnée ci-dessus,

R⁵ représente un atome d'hydrogène, de chlore, un reste alkyle en C₁-C₄, alcoxy en C₁-C₄, alkylthio en C₁-C₄ ou phényle éventuellement substitué par un groupement alkyle en C₁-C₄, alcoxy en C₁-C₄ ou par un atome d'halogène, et

R⁶ représente un groupement cyano ou le reste -CO-OR¹, -CO-NHR¹ ou -CO-N(R¹)₂, R¹ ayant chaque fois la signification donnée ci-dessus.

2. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce qu'il se trouve, sur le support, un ou plusieurs colorants azoïques de formule I dans laquelle

R¹ représente un reste alkyle, alcanoyloxyalkyle ou alkyloxycarbonylalkyle, ces restes renfermant chacun jusqu'à 12 atomes de carbone et pouvant être substitués par des groupements hydroxy ou cyano, ou un reste de formule II



dans laquelle

Y est mis pour un reste alkylène en C₂-C₄,

m est mis pour 1, 2, 3 ou 4 et

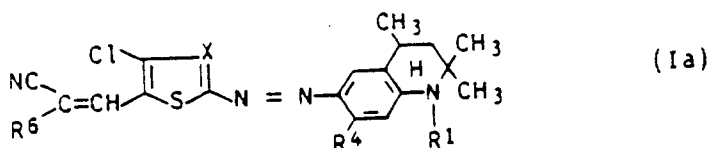
R⁸ est mis pour un reste alkyle en C₁-C₄ ou pour un reste phényle éventuellement substitué par un groupement alkyle en C₁-C₄ ou alcoxy en C₁-C₄,

R⁴ représente un atome d'hydrogène, un reste alkyle en C₁-C₆, alcoxy en C₁-C₆ ou le reste -NH-COR² ou -NHSO₂R⁸, R² et R⁸ ayant chacun la signification donnée dans la revendication 1,

R⁵ représente un atome d'hydrogène, de chlore, un reste alkyle en C₁-C₄, alcoxy en C₁-C₄ ou phényle, et

R⁶ représente un groupement cyano ou le reste -CO-OR¹, -CO-NHR¹ ou -CO-N(R¹)₂, R¹ ayant chaque fois la signification donnée ci-dessus.

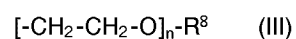
3. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce qu'il se trouve, sur le support, un ou plusieurs colorants azoïques de formule Ia



dans laquelle

EP 0 442 360 B1

X représente un atome d'azote ou le reste C-CN,
R¹ représente un reste alkyle en C₁-C₆ ou un reste de formule III



5

dans laquelle

n est mis pour 1 ou 2 et

R⁸ est mis pour un reste alkyle en C₁-C₄,

R⁴ représente un atome d'hydrogène ou un reste méthyle, méthoxy ou (alcanoyl en C₂-C₅)amino
et

10

R⁶ représente un groupement cyano ou le reste -CO-OR¹, R¹ ayant la signification donnée ci-dessus.

15

20

25

30

35

40

45

50

55