

19



Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets



11 Veröffentlichungsnummer: **0 444 529 A1**

12

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

21 Anmeldenummer: **91102528.6**

51 Int. Cl.⁵: **B41M 5/38**

22 Anmeldetag: **21.02.91**

30 Priorität: **26.02.90 DE 4005939**

43 Veröffentlichungstag der Anmeldung:
04.09.91 Patentblatt 91/36

84 Benannte Vertragsstaaten:
CH DE FR GB IT LI

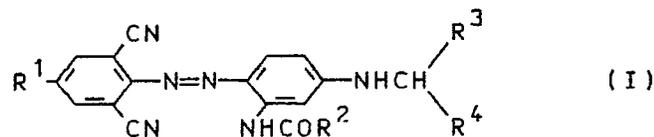
71 Anmelder: **CASELLA Aktiengesellschaft
Hanauer Landstrasse 526
W-6000 Frankfurt am Main 61(DE)**

72 Erfinder: **Bühler, Ulrich, Dr.
Kastanienweg 8
W-8755 Alzenau(DE)
Erfinder: Kunz, Erika, Dr.
Holunderweg 106
W-6450 Hanau 8(DE)
Erfinder: Ritter, Josef, Dr.
Friedrich-Stoltze-Strasse 81
W-6231 Schwalbach(DE)**

74 Vertreter: **Urbach, Hans-Georg, Dr. et al
Hanauer Landstrasse 526
W-6000 Frankfurt am Main 61(DE)**

54 Verwendung von Farbstoffen für das Sublimations-Transfervverfahren.

57 Verwendung von wasserunlöslichen Monoazofarbstoffen der Formel I



EP 0 444 529 A1

worin

R¹ Alkyl mit 1 bis 6 C-Atomen, Cyclopentyl, Cyclohexyl, Fluor, Chlor, Brom, Alkoxy mit 1 bis 4 C-Atomen oder Trifluormethyl,

R² Alkyl mit 1 bis 7 C-Atomen,

R³ und R⁴ unabhängig voneinander Alkyl mit 1 bis 4 C-Atomen

bedeuten,

für das Sublimations-Transfervverfahren.

Die Erfindung betrifft die Verwendung von Farbstoffen bestimmter Konstitution für das Sublimations-Transfervverfahren. Ein Teil der verwendeten Farbstoffe ist neu und wird zusammen mit dem Verfahren zu ihrer Herstellung im Rahmen der vorliegenden Erfindung beansprucht. Die Erfindung betrifft ferner einen Farbstoffträger für das Sublimations-Transfervverfahren, ein Verfahren zu seiner Herstellung und ein Verfahren zur Übertragung von Farbstoffen.

Mit Hilfe des Sublimations-Transfervverfahrens lassen sich hervorragende Farbbilder z.B. auf kunststoffbeschichtetem Papier oder auf Kunststoff-Folien nach Bildinformationen herstellen, die von elektronischen Bildquellen, wie Videokameras oder Videorekordern, von Fernsehbildschirmen oder Computern oder elektronischen Stillkameras etc. geliefert werden. Die Verarbeitung der elektronischen Bildinformationen erfolgt in Faksimilegeräten, Kopiergeräten oder Druckern, die einen Thermodruckkopf mit zahlreichen winzigen (z.B. 4 bis 16 pro mm) in einer Reihe angeordneten Heizelementen enthalten. Die digitalen Bildinformationen werden im Thermodruckkopf in verschiedene Heizstufen umgewandelt und den einzelnen Heizelementen zugeführt. Die Heizelemente drücken auf die Rückseite eines Farbstoffträgers, z.B. eines Farbbandes, das auf seiner Vorderseite eine Farbschicht besitzt, in der in Farbbandrichtung nacheinander Blöcke mit je einem Farbstoff der subtraktiven Grundfarben Gelb, Magenta und Cyan und gegebenenfalls noch Schwarz enthalten sind. Die Vorderseite des Farbbandes liegt mit der Farbschicht auf dem Aufzeichnungsmaterial, auf dem das farbige Bild erzeugt werden soll. Entsprechend der den Heizelementen zugeführten Heizenergie wird eine proportionale Menge an Farbstoff aus der Farbstoffschicht freigesetzt und auf das Aufzeichnungsmaterial übertragen. Farbband und Aufzeichnungsmaterial werden an dem Thermodruckkopf vorbeibewegt. Dabei wird zunächst linienweise ein Bild in einer Grundfarbe übertragen. Anschließend wird das volle Farbenspektrum des Bildes durch sequentielle Übertragung der beiden anderen Grundfarben und gegebenenfalls zusätzlich von Schwarz, erzeugt.

Die von den Heizelementen erzeugten Heizimpulse liegen im Bereich von Millisekunden. Es wird allgemein angenommen, daß die Farbstoffübertragung vom Farbband auf das Aufzeichnungsmaterial durch Sublimation erfolgt, doch werden von anderen Seiten auch andere Mechanismen der Farbstoffübertragung, z.B. eine Farbstoffverdampfung oder eine Farbstoffdiffusion, angenommen. Neben der Bezeichnung Sublimations-Transfervverfahren sind auch andere Bezeichnungen, wie Farbstoff-diffusions-thermotransferprozeß und Thermotransferdruckverfahren, im Gebrauch. An dem geschilderten Prinzip des Sublimations-Transfervverfahrens sind selbstverständlich zahlreiche Abwandlungen möglich. So kann z.B. das Farbband mit den nacheinander angeordneten drei oder vier Farbflächen der Grundfarben durch drei bzw. vier Farbträger mit je einer Grundfarbe Gelb, Magenta, Cyan und gegebenenfalls Schwarz ersetzt sein.

Die Abstufung der Farben auf der fertigen Aufzeichnung wird beim Sublimations-Transfervverfahren in einfacher Weise durch die Steuerung der von den Heizelementen abgegebenen Heizenergie beeinflußt, wodurch die Menge des absublimerenden und auf das Aufzeichnungsmaterial transferierten Farbstoffs eingestellt wird. Durch diese leichte Steuerbarkeit der Farbabstufungen besitzt das Sublimations-Transfervverfahren Vorteile gegenüber anderen Farbübertragungsverfahren. Andererseits sind jedoch beim Sublimations-Transfervverfahren nur solche Farbstoffe geeignet, welche die besonderen Erfordernisse dieses Verfahrens erfüllen. Hierzu zählt in erster Linie die Forderung, daß der Farbstoff unter den Arbeitsbedingungen des Sublimations-Transfervverfahrens, also in Sekundenbruchteilen leicht und unzersetzt sublimier- oder verdampfbar ist, um eine ausreichende Übertragung auf das Aufzeichnungsmaterial zu gewährleisten.

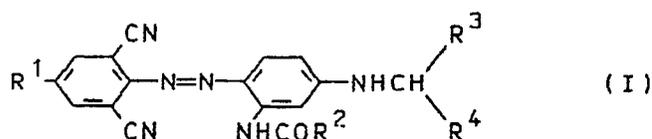
Beim textilen Transferdruck wird zunächst auf einer Papierdruckmaschine ein Papier mit einem mehrfarbigen Dessin bedruckt. Dieses Dessin wird dann durch flächenförmige Einwirkung von Temperaturen von 180 bis 230°C auf Pressen oder Umdruckkalandern auf ein geeignetes textiles Material, zumeist Polyester, umgedruckt. Im Gegensatz zu dem eingangs erwähnten Sublimations-Transfervverfahren für die Herstellung farbiger Aufzeichnungen sind beim textilen Transferdruck die Erhitzungszeiten wesentlich länger und liegen üblicherweise im Bereich von 20 bis 60 Sekunden. Dieser Umstand und andere Unterschiede zwischen textilem Transferdruck und Sublimations-Transfervverfahren bewirken, daß die beim textilen Transferdruck brauchbaren Farbstoffe normalerweise für das Sublimations-Transfervverfahren nicht oder nicht in optimaler Weise geeignet sind.

Ein für das Sublimations-Transfervverfahren geeigneter Farbstoff soll z.B. folgende Eigenschaften besitzen: Er soll in einem engen Temperaturbereich innerhalb weniger Millisekunden unzersetzt auf das Aufzeichnungsmaterial übertragbar sein; seine Resublimation aus dem Aufzeichnungsmaterial soll möglichst gering sein; seine Bildstabilität in dem Aufzeichnungsmaterial soll lang und hoch sein, insbesondere soll das Bild stabil gegen die Einwirkung von Licht, Feuchtigkeit, Chemikalien, Wärme, Reibung und Kratzern und anderen Umwelteinflüssen sein; er muß einen für den Drei- bzw. Vierfarbendruck geeigneten Grundfarbton aufweisen und sein molekularer Extinktionskoeffizient soll hoch sein; er soll leicht in organischen Lösungsmitteln löslich sein und gleichmäßige Aufzeichnungen liefern. Darüberhinaus soll der Farbstoff ungiftig und leicht herstellbar und gut zu einer Druckfarbe verarbeitbar sein.

Die für das Sublimations-Transfervverfahren bekanntgewordenen Farbstoffe z.B. C.I. Disperse Red 60, die Farbstoffe der US 4,695,288, US 4,764,178, DE-OS 36 38 756 und DE-OS 38 01 545 erfüllen die durch das Sublimations-Transfervverfahren gestellten Forderungen noch nicht in ausreichendem Maße.

Der Erfindung lag die Aufgabe zugrunde, Farbstoffe anzugeben, die für das Sublimations-Transfervverfahren, bei dem Farbstoffe von einem Träger durch kurzzeitige örtliche Wärmezufuhr auf ein Aufzeichnungsmaterial übertragen werden, hervorragend geeignet sind.

Die Erfindung betrifft die Verwendung von wasserunlöslichen Monoazofarbstoffen der allgemeinen Formel I beim Sublimations-Transfervverfahren



worin

R¹ Alkyl mit 1 bis 6 C-Atomen, Cyclopentyl, Cyclohexyl, Fluor, Chlor, Brom, Alkoxy mit 1 bis 4 C-Atomen oder Trifluormethyl,

20 R² Alkyl mit 1 bis 7 C-Atomen und

R³ und R⁴ unabhängig voneinander Alkyl mit 1 bis 4 C-Atomen bedeuten.

Die erfindungsgemäß beim Sublimations-Transfervverfahren verwendeten Farbstoffe der Formel I können allein, im Gemisch untereinander oder im Gemisch mit anderen Farbstoffen verwendet werden.

25 Die Farbstoffe der Formel I, in der R² Alkyl mit 4 bis 7 C-Atomen bedeutet, sind neu und werden im Rahmen der vorliegenden Erfindung zusammen mit einem Verfahren zu ihrer Herstellung beansprucht.

Die Alkyl- und Alkoxyreste können geradkettig oder verzweigt sein.

Alkylreste mit 1 bis 6 C-Atomen, die in der Formel I für R¹ stehen können, sind z.B. Methyl, Ethyl, Propyl, i-Propyl, n-Butyl, i-Butyl, sek-Butyl, tert-Butyl, n-Pentyl, i-Pentyl, n-Hexyl.

30 Alkoxyreste mit 1 bis 4 C-Atomen, die in der Formel I für R¹ stehen können, sind z.B. Methoxy, Ethoxy, n-Propoxy, i-Propoxy, n-Butoxy, i-Butoxy, sek-Butoxy und tert-Butoxy.

Alkylreste mit 1 bis 7 C-Atomen, die in der Formel I für R² stehen können, sind z.B.: Methyl, Ethyl, n-Propyl, i-Propyl, n-Butyl, Butyl-2, 2-Methylpropyl, n-Pentyl, Pentyl-2, Pentyl-3, n-Hexyl, n-Heptyl, Heptyl-3, Heptyl-4.

35 Alkylreste mit 1 bis 4 C-Atomen, die in der Formel I für R³ und R⁴ stehen können, sind: Methyl, Ethyl, n-Propyl, i-Propyl, n-Butyl, i-Butyl, sek-Butyl und tert-Butyl.

Bevorzugte Reste für R¹ sind Alkylreste mit 1 bis 3 C-Atomen, Alkoxyreste mit 1 bis 3 C-Atomen und insbesondere Chlor und Brom. Bevorzugte Reste R¹ sind demnach: Methyl, Ethyl, n-Propyl, i-Propyl, Methoxy, Ethoxy, n-Propoxy, i-Propoxy und insbesondere Chlor und Brom.

40 Die für R² stehenden Alkylreste besitzen vorzugsweise 2 bis 6 C-Atome. Beispiele für derartige bevorzugte für R² stehende Alkylreste sind: Ethyl, n-Pentyl, Pentyl-2, Pentyl-3, n-Hexyl und insbesondere n-Propyl, i-Propyl, n-Butyl, Butyl-2 und 2-Methylpropyl. Ganz besonders bevorzugt besitzen die für R² stehenden Alkylreste 3 oder 4 C-Atome.

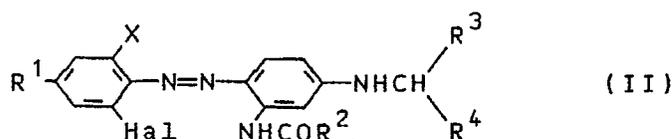
Bevorzugt für R³ ist Methyl oder Ethyl.

45 Vorzugsweise werden die Reste R³ und R⁴ so ausgewählt, daß die Summe der Kohlenstoffatome in den Resten R³ und R⁴ 3, 4, 5 oder 6, insbesondere 3 oder 4 beträgt.

Falls R¹ einen Alkyl- oder Alkoxyrest bedeutet, beträgt die Summe der Kohlenstoffatome in den Resten R¹, R², R³ und R⁴ vorzugsweise 6 bis 11. Falls R¹ Fluor, Chlor, Brom oder Trifluormethyl bedeutet, beträgt die Summe der Kohlenstoffatome in den für R², R³ und R⁴ stehenden Alkylresten vorzugsweise 5 bis 10.

50 Für die erfindungsgemäße Verwendung bevorzugt einzusetzende Farbstoffe sind solche mit bevorzugten Bedeutungen von R¹, R², R³ und R⁴.

Die Herstellung der Einzelfarbstoffe der Formel I erfolgt dadurch, daß man Azofarbstoffe der Formel II



10 in der R¹, R², R³ und R⁴ die vorstehenden Bedeutungen haben, X Cyan oder Halogen und Hal ein Halogenatom, wie Chlor oder insbesondere Brom bedeutet, in an sich bekannter Weise z.B. nach den Angaben der DOS 1 809 920, 1 809 921, den GB-Patentschriften 1 184 825, 1 125 685, der DAS 1 544 563, der DOS 2 310 745, der DAS 2 456 495, der DAS 2 610 675, der DOS 2 724 116, der DOS 2 724 117, der DOS 2 834 137, der DOS 2 341 109, der US-Patentschrift 3 821 195, der DOS 2 715 034 oder der DOS 2 134 896 einer nukleophilen Austauschreaktion unterwirft, wobei als nucleophiles Agens das Cyanidion CN⁻ eingesetzt wird.

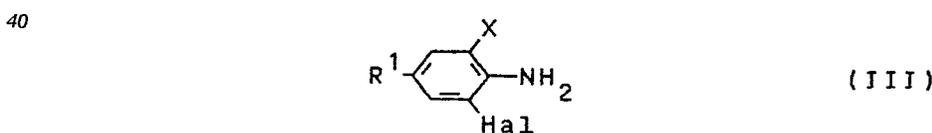
15 Als Lösungsmittel für die Austauschreaktion werden inerte organische Lösungsmittel verwendet, wie z.B. Nitrobenzol oder Glykol- oder Diglykol-monomethylether oder Diglykol-monoethylether oder Mischungen solcher Lösungsmittel untereinander und mit tertiären organischen Stickstoffbasen, dipolare aprotische Lösungsmittel, wie z.B. Methylpyrrolidon, Pyridin, Dimethylformamid oder Dimethylsulfoxyd, Dicyandialkylthioether, Wasser oder wäßrige Systeme, bestehend aus Wasser und einem mit Wasser nicht mischbare organischen Lösungsmittel (wie z.B. Nitrobenzol), vorzugsweise in Gegenwart eines Netz- bzw. Dispergiermittels oder eines bekannten Phasentransferkatalysators, oder wäßrige Systeme aus Wasser und einem wasserlöslichen, inerten organischen Lösungsmittel, wie z.B. Ethylenglykol oder Dimethylformamid.

Günstig wirkt sich auf die Austauschreaktion auch die Anwesenheit von organischen, basischen Stickstoffverbindungen, wie z.B. Pyridin und Pyridinbasen aus.

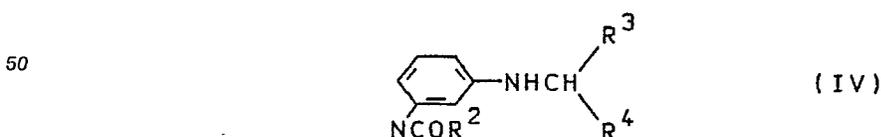
25 Die Reaktionstemperaturen liegen normalerweise zwischen 20 und 150°C.

Das nucleophile Agens CN⁻ wird der Reaktion in Form eines gegebenenfalls komplexen Metallcyanids, wie z.B. eines Alkali- oder Erdalkalicyanids, Zinkcyanids, Alkalicyanozinkats oder -ferrats, vorzugsweise aber in Form von Kupfer-I-cyanid oder in Form eines Kupfer-I-cyanid ausbildenden Systems zugefügt. Besonders bewährt ist der Einsatz einer Kombination von Alkalicyanid mit Kupfer-I-cyanid, wobei das Gewichtsverhältnis von Alkali und Kupfersalz in weiten Grenzen variiert werden kann. Der gängige Bereich des Gewichtsverhältnisses Alkalicyanid/Kupfer-I-cyanid liegt bei 5 : 95 bis 95 : 5. Auch außerhalb dieser Grenzen ist noch die positive gegenseitige Beeinflussung der Komponenten feststellbar. Selbstverständlich ist es auch möglich, das Kupfer-I-cyanid seinerseits durch ein Kupfer-I-cyanid ausbildendes System, wie z.B. eine Kombination von Alkalicyanid mit einem anderen Kupfersalz, vorzugsweise Kupfer-I-salz, wie z.B. einem Kupfer-I-halogenid, zu ersetzen.

Die zur Herstellung der Farbstoffe der Formel I erforderlichen Farbstoffe der Formel II können dadurch hergestellt werden, daß eine Diazoniumverbindung eines aromatischen Amins der allgemeinen Formel III



45 mit einer Kupplungskomponente der allgemeinen Formel IV



55 worin R¹, R², R³, R⁴, X und Hal die bereits genannten Bedeutungen besitzen, gekuppelt wird.

Aus den Aminen der allgemeinen Formel II werden Lösungen von Diazoniumverbindungen in an sich bekannter Weise durch Einwirkung von salpetriger Säure oder anderen Nitrosoniumionen bildenden Systemen in einem sauren wäßrigen Medium, einer Niederaldehydcarbonsäure, wie z.B. Ameisensäure, Essigsäure

oder Propionsäure oder deren Mischungen oder einem organischen Lösungsmittel bei Temperaturen von 0 bis 40°C erhalten.

Die Kupplung erfolgt ebenfalls in an sich bekannter Weise durch Vereinigung der erhaltenen Lösung der Diazoniumverbindung mit einer Lösung der Kupplungskomponente bei Temperaturen von 0 bis 40°C, vorzugsweise 0 bis 25°C, in einem geeigneten Lösungsmittel, wie z.B. einem Alkanol mit 1 bis 4 C-Atomen, Dimethylformamid, vorzugsweise in mit Schwefelsäure, Salzsäure oder Phosphorsäure angesäuertem Wasser oder einer gegebenenfalls wasserhaltigen Niederalkancarbonsäure oder einem Niederalkancarbonsäuregemisch, gegebenenfalls auch in Gegenwart eines mit Wasser begrenzt mischbaren Alkanols. In manchen Fällen kann es zweckmäßig sein, während der Kupplung den pH-Wert abzupuffern, z.B. durch Zugabe von Natriumacetat. Die Kupplung ist nach einigen Stunden beendet, und der Farbstoff der Formel I kann wie üblich isoliert und getrocknet werden.

Die benötigten Ausgangsverbindungen der allgemeinen Formeln II und III lassen sich aus bekannten Handelsprodukten nach bekannten Verfahren herstellen.

Die erfindungsgemäß für das Sublimations-Transferverfahren verwendeten Farbstoffe der Formel I zeichnen sich gegenüber den bisher für diesen Zweck verwendeten Farbstoffen z.B. insbesondere durch folgende Vorteile aus: bessere und gleichartige Sublimationsfähigkeit, höhere Lichtechtheiten, höhere Löslichkeiten in organischen Lösungsmitteln, wie z.B. in MEK (Methylethylketon) und Toluol, geringere Resublimation aus dem Aufzeichnungsmaterial.

Die Herstellung der bei dem Sublimations-Transferverfahren zur Übertragung der Farbstoffe benötigten Farbstoffträger erfolgt in an sich bekannter Weise. Der zur Anwendung kommende Farbstoff der Formel I wird, gegebenenfalls im Gemisch mit einem oder mehreren anderen Farbstoffen der Formel I und/oder im Gemisch mit einem oder mehreren anderen Farbstoffen, zusammen mit einem Bindemittel oder Verdicker, z.B. in Wasser oder in einem organischen Lösemittel, zu einer Druckfarbe verarbeitet. Geeignete organische Lösemittel sind z.B. Methylethylketon, Toluol, Butanol oder Chlorbenzol. Die Druckfarbe kann den Farbstoff in dispergierter und/oder vorzugsweise in gelöster Form enthalten. Bei einem dispergierten Farbstoff ist seine Teilchengröße zweckmäßigerweise gleich oder kleiner als 1 µm. Als Bindemittel oder Verdicker sind beispielsweise geeignet: Methyl- oder Ethylcellulose, Polymerisate der Acrylsäure und Methacrylsäure, Polystyrol, Polycarbonate, Polysulfone, Polyethersulfone, Polyesterharze etc. Die Druckfarbe wird dann beispielsweise auf einer Beschichtungsmaschine oder mit einer Rakel in der zur Anwendung kommenden Schichtdicke, z.B. 3 bis 7 µm auf einen inerten Träger aufgetragen und danach getrocknet. Nach dem Trocknen kann die Dicke der Farbstoffschicht z.B. 0,1 bis 5 µm betragen. Geeignete inerte Trägermaterialien bestehen beispielsweise aus Papier, wie Kondensatorpapier, Seidenpapier, Kunstdruckpapier oder aus Kunststoff. Beispielsweise sind Kunststoff-Folien aus Polyester, wie z.B. Polyethylenterephthalat, Polyamid, Polyimid oder Polyaramid geeignet. Das Trägermaterial kann z.B. eine Dicke von 3 bis 50 µm besitzen und muß dicht sein und soll eine hohe Wärmeleitfähigkeit aufweisen. Die Druckfarbe kann neben den bereits genannten Bestandteilen noch weitere Bestandteile, wie z.B. Dispergiermittel, Antioxydationsmittel und/oder Viskositätsregler etc. enthalten. Gegebenenfalls enthält der Farbstoffträger in bekannter Weise noch andere Schichten, z.B. auf der Rückseite eine wärmebeständige Gleitschicht zur Verbesserung der Laufeigenschaften und Wärmebeständigkeit gegenüber den Heizelementen des Thermodruckkopfes.

Als Aufzeichnungsmaterialien sind Folien aus temperaturstabilen Kunststoffen, insbesondere aus Polyester, geeignet, welche die zu transferierenden Farbstoffe aufzunehmen vermögen. Weiterhin sind als Aufzeichnungsmaterialien z.B. Papiere und dergleichen geeignet, die mit den vorgenannten Kunststoffen, insbesondere Polyester, beschichtet sind.

Bei dem Verfahren zur Übertragung von Farbstoffen nach dem Sublimations-Transferverfahren werden die Farbstoffe von dem Träger durch kurzzeitige, z.B. im Bereich von Millisekunden liegende, örtliche Wärmezufuhr, z.B. über die Heizelemente eines Thermodruckkopfes sublimiert oder verdampft und auf das Aufzeichnungsmaterial übertragen.

Die erfindungsgemäß verwendeten Farbstoffe liefern bei dem Sublimations-Transferverfahren farbstarke, gelbstichig rote bis rotstichig violette Farbpunkte bzw. Bilder mit sehr guten Echtheitseigenschaften und einer geringen Resublimation.

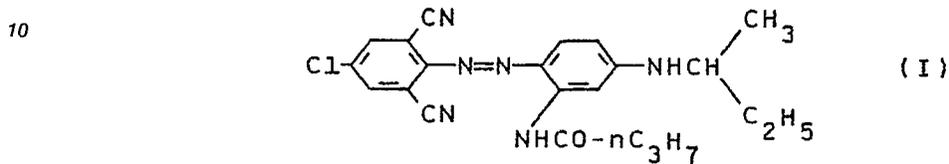
Die Sublimationstemperatur des Farbstoffs läßt sich schnell und einfach wie folgt bestimmen:

Ein inerte Träger, beispielsweise Lösch- oder Filtrierpapier, wird in eine, beispielsweise 0,25%ige, Lösung des zu prüfenden Farbstoffs in einem organischen Lösungsmittel, beispielsweise in Ethylacetat, getaucht. Die so hergestellte Tauchfärbung wird an der Luft getrocknet. Der gefärbte Träger wird auf einer Kofler-Heizbank im Temperaturbereich von 100 bis 200°C kurzzeitig aufgeheizt und der absublimerende Farbstoff auf einen im kurzen Abstand (weniger als 1 mm) darüber befindlichen Polyesterfilm übertragen. Die in die Polyesterfolie übergewanderte Farbstoffmenge läßt sich photometrisch bestimmen. Als Sublimationsstem-

peratur gilt die Temperatur, bei der visuell eine deutliche Färbung auf dem Film zu erkennen ist.

Beispiel 1:

- 5 Ein Filterpapierstreifen (Binzer Qualität, AA, glatt, ca. 70g/m²) wird in eine Lösung von 0,25 g des Farbstoffs der Formel



- 15 in 99,75 g Ethylacetat 1 Minute lang eingetaucht und dann an der Luft getrocknet. Die Prüfung der Thermosublimation nach dem oben beschriebenen Verfahren zeigt einen Sublimationsbeginn bei 160°C. .

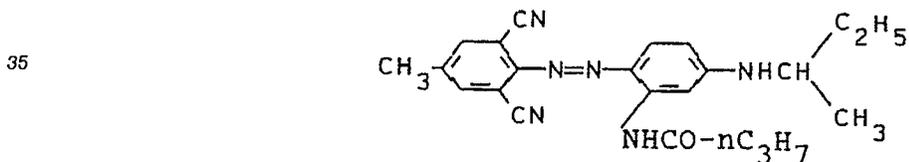
Der Farbstoff wird wie folgt hergestellt:

- 20 In 200 ml Dimethylsulfoxid werden bei 70 bis 75°C nacheinander 8,5 g Natriumcyanid und 28 g Kupfer-I-cyanid eingetragen und 1/2 h gerührt. Dann werden bei derselben Temperatur 106 g des Dibromvorproduktes der Formel II, in der X und Hal Brom, R¹ Chlor, R² n-Propyl, R³ Methyl und R⁴ Ethyl bedeuten, eingetragen und der Ansatz auf 110 bis 112°C erwärmt, langsam abgekühlt und bei 30°C filtriert. Nach dem Waschen mit 50 ml Dimethylsulfoxid, 7,5%igem Ammoniakwasser und Wasser und Trocknen bis zur Gewichtskonstanz erhält man 64g des Farbstoffs der bei sich in Essigester mit roter Farbe löst.

- 25 Die anderen erfindungsgemäßen und erfindungsgemäß verwendeten Farbstoffe werden analog hergestellt.

Beispiel 2:

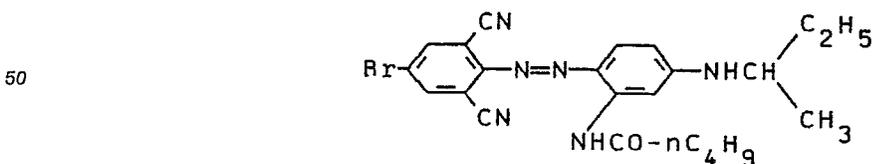
- 30 Die Prüfung der Thermosublimation einer Papiertauchfärbung hergestellt wie im Beispiel 1 beschrieben, unter Verwendung des Farbstoffs der Formel



- 40 zeigt einen Sublimationsbeginn bei 160°C.

Beispiel 3:

- 45 Die Prüfung der Thermosublimation einer Papiertauchfärbung wie im Beispiel 1 beschrieben, unter Verwendung des Farbstoffs der Formel



- 55 zeigt einen Sublimationsbeginn bei 165°C.

Beispiel 4

10 Gew.Teile des Farbstoffs des Beispiels 1 werden mit 10 Gew.Teilen Celluloseacetat und 80 Gew.Teilen MEK (Methylethylketon) zu einer homogenen Druckfarbe verarbeitet und diese mit einer 6 µm Rakel auf Papier abgezogen und getrocknet.

Der so hergestellte Transferträger wird mit seiner Farbschichtseite in Kontakt mit dem Aufzeichnungsmaterial gebracht und mit einem üblichen Heizkopf von der Rückseite des Transferträgers her eine Aufzeichnung übertragen. Es werden 8 Punkte/mm innerhalb von 8 msec bei einer elektrischen Leistung von 0,25 Watt/Heizelement übertragen.

Die erhaltene Aufzeichnung von blautichig-roter Farbe ist klar und deutlich und besitzt hervorragende Echtheiten.

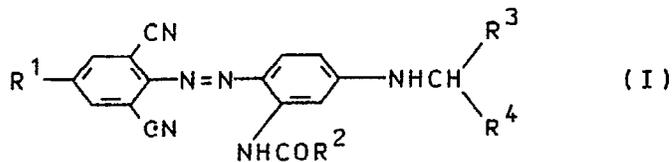
In der folgenden Tabelle sind weitere erfindungsgemäß verwendete Farbstoffe mit ähnlich gutem Sublimationsverhalten und gutem Echtheitsniveau aufgeführt. Falls bei den angegebenen Resten keine näheren Angaben, wie z.B. i-oder sek.- vorhanden sind, handelt es sich um normale unverzweigte Reste. Die Farbstoffe werden analog zu dem in Beispiel 1 genannten Herstellungsverfahren hergestellt.

In der Tabelle ist in der letzten Spalte die Nuance angegeben, die beim Sublimations-Transferverfahren auf mit Polyester beschichtetem Papier erhalten wird. Die dabei benutzten Angaben bedeuten:

- 1 = blautichiges Rot
- 2 = Rot
- 3 = gelbstichiges Rot
- 4 = rotstichiges Violett

T a b e l l e

Farbstoffe der Formel I



	Beisp. R ¹	R ²	R ³	R ⁴	Nuance	
	Nr.					
5	01	Cl	n-C ₄ H ₉	CH ₃	C ₂ H ₅	1
	02	Cl	i-C ₃ H ₇	CH ₃	C ₂ H ₅	1
10	03	Cl	CH(CH ₃)C ₂ H ₅	CH ₃	C ₂ H ₅	1
	04	Cl	CH ₂ CH(CH ₃) ₂	CH ₃	C ₂ H ₅	1
	05	Cl	n-C ₅ H ₁₁	CH ₃	C ₂ H ₅	1
	06	Cl	CH(CH ₃)C ₃ H ₇	CH ₃	C ₂ H ₅	1
15	07	Cl	CH(CH ₂ CH ₃) ₂	CH ₃	C ₂ H ₅	1
	08	Cl	CH(C ₂ H ₅)C ₄ H ₉	CH ₃	C ₂ H ₅	1
	09	Cl	CH ₃	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	1
20	10	Cl	i-C ₃ H ₇	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	1
	11	Cl	n-C ₄ H ₉	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	1
	12	Cl	C(CH ₃) ₃	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	1
	13	Cl	n-C ₃ H ₇	CH ₃	CH ₃	1
25	14	Cl	n-C ₅ H ₁₁	CH ₃	CH ₃	1
	15	Cl	CH(C ₂ H ₅)C ₄ H ₉	CH ₃	n-C ₃ H ₇	1
	16	Cl	n-C ₃ H ₇	CH ₃	n-C ₃ H ₇	1
	17	Cl	i-C ₃ H ₇	CH ₃	n-C ₃ H ₇	1
30	18	Cl	n-C ₃ H ₇	CH ₃	n-C ₄ H ₉	1
	19	Cl	CH ₃	CH ₃	n-C ₄ H ₉	1
	20	Cl	i-C ₃ H ₇	CH ₃	n-C ₄ H ₉	1
	21	Cl	n-C ₄ H ₉	CH ₃	n-C ₄ H ₉	1
35	22	Cl	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	n-C ₃ H ₇	1
	23	Cl	i-C ₃ H ₇	C ₂ H ₅	n-C ₄ H ₉	1
	24	Cl	i-C ₄ H ₉	C ₂ H ₅	n-C ₄ H ₉	1
	25	Cl	n-C ₃ H ₇	n-C ₃ H ₇	n-C ₃ H ₇	1
40	26	Cl	C ₂ H ₅	n-C ₃ H ₇	n-C ₄ H ₉	1
	27	Cl	CH ₃	n-C ₄ H ₉	n-C ₄ H ₉	1
	28	Cl	C ₂ H ₅	CH ₃	i-C ₃ H ₇	1
45	29	Cl	n-C ₃ H ₇	CH ₃	i-C ₃ H ₇	1
	30	Cl	n-C ₄ H ₉	CH ₃	i-C ₃ H ₇	1
	31	Cl	i-C ₃ H ₇	CH ₃	i-C ₄ H ₉	1
	32	Cl	i-C ₄ H ₉	C ₂ H ₅	i-C ₄ H ₉	1
50	33	Cl	C ₂ H ₅	CH ₃	sek. C ₄ H ₉	1

	Beisp. R ¹	R ²	R ³	R ⁴	Nuance	
5	Nr.					
	34	Br	CH ₃	CH ₃	n-C ₄ H ₉	4
	35	Br	CH ₃	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	4
	36	Br	C ₂ H ₅	CH ₃	C ₂ H ₅	4
10	37	Br	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	i-C ₃ H ₇	4
	38	Br	n-C ₃ H ₇	CH ₃	C ₂ H ₅	4
	39	Br	n-C ₃ H ₇	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	4
	40	Br	n-C ₃ H ₇	CH ₃	CH ₃	4
15	41	Br	n-C ₃ H ₇	CH ₃	n-C ₃ H ₇	4
	42	Br	i-C ₃ H ₇	CH ₃	C ₂ H ₅	4
	43	Br	i-C ₃ H ₇	CH ₃	n-C ₄ H ₉	4
20	44	Br	n-C ₄ H ₉	CH ₃	CH ₃	4
	45	Br	n-C ₄ H ₉	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	4
	46	Br	CH ₂ CH(CH ₃) ₂	CH ₃	C ₂ H ₅	4
	47	Br	CH(CH ₃)C ₂ H ₅	CH ₃	C ₂ H ₅	4
25	48	Br	n-C ₅ H ₁₁	CH ₃	CH ₃	4
	49	Br	n-C ₆ H ₁₃	n-C ₃ H ₇	n-C ₃ H ₇	4
	50	Br	n-C ₅ H ₁₁	n-C ₃ H ₇	n-C ₃ H ₇	4
	51	F	C ₂ H ₅	CH ₃	n-C ₃ H ₇	2
30	52	F	n-C ₃ H ₇	CH ₃	C ₂ H ₅	2
	53	F	n-C ₃ H ₇	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	2
	54	F	i-C ₃ H ₇	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	2
35	55	F	n-C ₄ H ₉	CH ₃	n-C ₃ H ₇	2
	56	F	n-C ₅ H ₁₁	C ₂ H ₅	n-C ₄ H ₉	2
	57	OCH ₃	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	3
	58	OCH ₃	n-C ₃ H ₇	CH ₃	C ₂ H ₅	3
40	59	OCH ₃	n-C ₃ H ₇	CH ₃	n-C ₄ H ₉	3
	60	OCH ₃	i-C ₃ H ₇	C ₂ H ₅	n-C ₄ H ₉	3
	61	OCH ₃	n-C ₄ H ₉	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	3
	62	OCH ₃	n-C ₅ H ₁₁	CH ₃	C ₂ H ₅	3
45	63	OC ₂ H ₅	CH ₃	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	3
	64	OC ₂ H ₅	C ₂ H ₅	CH ₃	C ₂ H ₅	3
	65	OC ₂ H ₅	n-C ₃ H ₇	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	3
50	66	OC ₂ H ₅	n-C ₃ H ₇	CH ₃	n-C ₄ H ₉	3

	Beisp. R ¹	R ²	R ³	R ⁴	Nuance	
5	Nr.					
	67	O-nC ₃ H ₇	C ₂ H ₅	CH ₃	C ₂ H ₅	3
	68	O-nC ₃ H ₇	i-C ₃ H ₇	n-C ₃ H ₇	n-C ₃ H ₇	3
10	69	O-iC ₃ H ₇	n-C ₃ H ₇	CH ₃	C ₂ H ₅	3
	70	O-iC ₃ H ₇	n-C ₄ H ₉	CH ₃	CH ₃	3
	71	O-nC ₄ H ₉	CH ₃	CH ₃	n-C ₄ H ₉	3
	72	O-nC ₄ H ₉	i-C ₃ H ₇	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	3
15	73	O-iC ₄ H ₉	i-C ₃ H ₇	CH ₃	C ₂ H ₅	3
	74	O-sekC ₄ H ₉	C ₂ H ₅	CH ₃	CH ₃	3
	75	O-tertC ₄ H ₉	CH ₃	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	2
	76	CF ₃	n-C ₃ H ₇	CH ₃	C ₂ H ₅	2
20	77	CF ₃	i-C ₃ H ₇	CH ₃	i-C ₃ H ₇	2
	78	CF ₃	CH(C ₂ H ₅)C ₄ H ₉	CH ₃	C ₂ H ₅	2
	79	CH ₃	CH ₃	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	3
	80	CH ₃	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	3
25	81	CH ₃	C ₂ H ₅	CH ₃	n-C ₄ H ₉	3
	82	CH ₃	n-C ₃ H ₇	CH ₃	C ₃ H ₇	3
	83	CH ₃	i-C ₃ H ₇	CH ₃	n-C ₃ H ₇	3
	84	CH ₃	n-C ₄ H ₉	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	3
30	85	CH ₃	n-C ₆ H ₁₃	CH ₃	C ₂ H ₅	3
	86	CH ₃	CH(C ₂ H ₅)C ₄ H ₉	CH ₃	CH ₃	3
	87	CH ₃	n-C ₃ H ₇	CH ₃	CH ₃	3
35	88	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	3
	89	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	n-C ₃ H ₇	n-C ₃ H ₇	3
	90	C ₂ H ₅	n-C ₃ H ₇	CH ₃	CH ₃	3
	91	C ₂ H ₅	n-C ₃ H ₇	CH ₃	C ₂ H ₅	3
40	92	C ₂ H ₅	n-C ₄ H ₉	CH ₃	n-C ₄ H ₉	3
	93	C ₂ H ₅	n-C ₄ H ₉	CH ₃	C ₂ H ₅	3
	94	C ₂ H ₅	n-C ₅ H ₁₁	CH ₃	CH ₃	3
	95	n-C ₃ H ₇	n-C ₃ H ₇	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	3
45	96	i-C ₃ H ₇	i-C ₃ H ₇	CH ₃	C ₂ H ₅	3
	97	i-C ₃ H ₇	C ₂ H ₅	CH ₃	n-C ₄ H ₉	3
	98	i-C ₃ H ₇	n-C ₃ H ₇	CH ₃	n-C ₃ H ₇	3
50	99	n-C ₄ H ₉	n-C ₃ H ₇	n-C ₃ H ₇	n-C ₃ H ₇	3

55

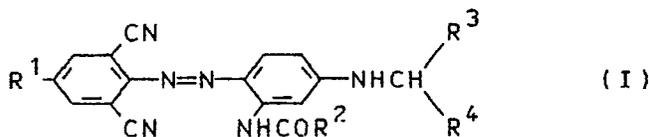
	Beisp. Nr.	R ¹	R ²	R ³	R ⁴	Nuance
5	100	i-C ₄ H ₉	i-C ₄ H ₉	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	3
	101	sek. C ₄ H ₉	n-C ₄ H ₉	CH ₃	C ₂ H ₅	3
	102	sek. C ₄ H ₉	C ₂ H ₅	CH ₃	n-C ₃ H ₇	3
10	103	tert. C ₄ H ₉	CH ₃	CH ₃	nC ₃ H ₇	3
	104	2-C ₅ H ₁₁	C ₂ H ₅	CH ₃	C ₂ H ₅	3
	105	3-C ₅ H ₁₁	n-C ₃ H ₇	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	3
	106	3-C ₆ H ₁₃	C ₂ H ₅	CH ₃	CH ₃	3
15	107	CycloC ₆ H ₁₁	CH ₃	CH ₃	C ₂ H ₅	3
	108	CycloC ₆ H ₁₁	C ₂ H ₅	CH ₃	CH ₃	3

20

Patentansprüche

1. Verwendung von wasserunlöslichen Monoazofarbstoffen für das Sublimations-Transverfahren, dadurch gekennzeichnet, daß ein Farbstoff der allgemeinen Formel I

25



30

35

worin

R¹ Alkyl mit 1 bis 6 C-Atomen, Cyclopentyl, Cyclohexyl, Fluor, Chlor, Brom, Alkoxy mit 1 bis 4 C-Atomen oder Trifluormethyl,

R² Alkyl mit 1 bis 7 C-Atomen,

R³ und R⁴ unabhängig voneinander Alkyl mit 1 bis 4 C-Atomen

40

bedeuten,

oder ein Gemisch von Farbstoffen der Formel I, gegebenenfalls im Gemisch mit anderen Farbstoffen, verwendet wird.

45

2. Verwendung nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß R¹ Alkyl mit 1 bis 3 C-Atomen, Alkoxy mit 1 bis 3 C-Atomen, Chlor oder Brom bedeutet.

3. Verwendung nach Anspruch 1 und/oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß R¹ Chlor oder Brom bedeutet.

50

4. Verwendung nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß R² Alkyl mit 2 bis 6 C-Atomen bedeutet.

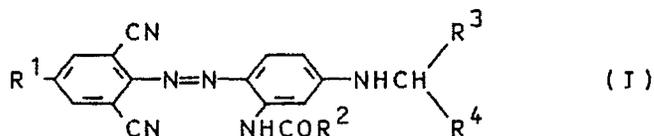
5. Verwendung nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß R² Alkyl mit 3 oder 4 C-Atomen bedeutet.

55

6. Verwendung nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß R¹ einen Alkyl- oder Alkoxyrest bedeutet und die Summe der Kohlenstoffatome in den Resten R¹, R², R³ und R⁴ 6 bis 11 beträgt, oder daß R¹ Fluor, Chlor, Brom oder Trifluormethyl bedeutet und die Summe der Kohlenstoffatome in den für R², R³ und R⁴ stehenden Alkylresten 5 bis 10 beträgt.

7. Farbstoffträger für das Sublimations-Transfervverfahren, dadurch gekennzeichnet, daß er mit einer Schicht beschichtet ist, die einen Farbstoff der allgemeinen Formel I,

5



10

worin

R¹ Alkyl mit 1 bis 6 C-Atomen, Cyclopentyl, Cyclohexyl, Fluor, Chlor, Brom, Alkoxy mit 1 bis 4 C-Atomen oder Trifluormethyl,

15

R² Alkyl mit 1 bis 7 C-Atomen,

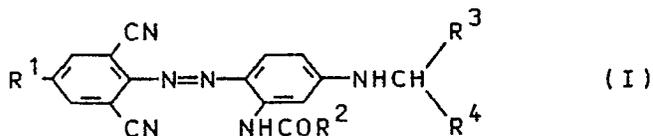
R³ und R⁴ unabhängig voneinander Alkyl mit 1 bis 4 C-Atomen bedeuten,

oder ein Gemisch derartiger Farbstoffe, gegebenenfalls im Gemisch mit anderen Farbstoffen, enthält.

20

8. Verfahren zur Übertragung von Farbstoffen von einem Träger durch kurzzeitige örtliche Wärmezufuhr auf ein Aufzeichnungsmaterial, dadurch gekennzeichnet, daß man einen Träger verwendet, auf dem ein Farbstoff der allgemeinen Formel I

25



30

worin

R¹ Alkyl mit 1 bis 6 C-Atomen, Cyclopentyl, Cyclohexyl, Fluor, Chlor, Brom, Alkoxy mit 1 bis 4 C-Atomen oder Trifluormethyl,

35

R² Alkyl mit 1 bis 7 C-Atomen,

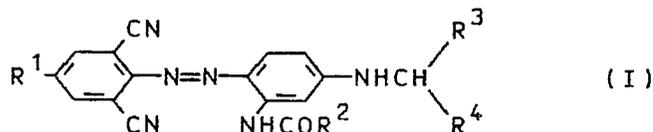
R³ und R⁴ unabhängig voneinander Alkyl mit 1 bis 4 C-Atomen bedeuten,

oder ein Gemisch derartiger Farbstoffe, gegebenenfalls im Gemisch mit anderen Farbstoffen, aufgebracht ist.

40

9. Wasserunlösliche Monoazofarbstoffe der allgemeinen Formel I

45



50

worin

R¹ Alkyl mit 1 bis 6 C-Atomen, Cyclopentyl, Cyclohexyl, Fluor, Chlor, Brom, Alkoxy mit 1 bis 4 C-Atomen oder Trifluormethyl,

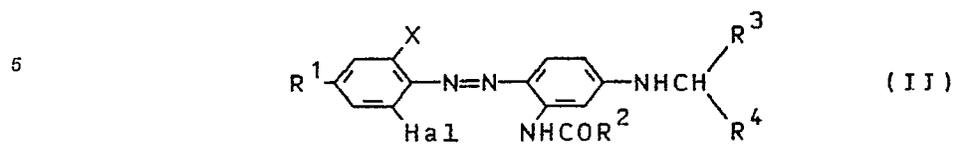
55

R² Alkyl mit 4 bis 7 C-Atomen,

R³ und R⁴ unabhängig voneinander Alkyl mit 1 bis 4 C-Atomen bedeuten,

10. Verfahren zur Herstellung von Azofarbstoffen der Formel I des Anspruchs 9, dadurch gekennzeichnet,

daß man einen Azofarbstoff der Formel II



10 3
 in der R¹, R², R³ und R⁴ die in Anspruch 9 angegebenen Bedeutungen besitzen und X Cyan oder Halogen und Hal ein Halogen bedeuten, in an sich bekannter Weise einer nukleophilen Austauschreaktion unterwirft, wobei als nukleophiles Agens das Cyanidion eingesetzt wird.

15

20

25

30

35

40

45

50

55



EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betrifft Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int. Cl.5)
Y	GB-A-2 030 167 (IMPERIAL CHEMICAL INDUSTRIES PLC) * Zusammenfassung; Seite 2, Zeilen 8-9; Beispiele *	1-8	B 41 M 5/38
X	---	9,10	
Y	EP-A-0 152 005 (CASSELLA AG) * Zusammenfassung; Seite 3, Zeile 33 - Seite 4, Zeile 19 *	1-8	
X	---	9,10	
Y	EP-A-0 235 939 (IMPERIAL CHEMICAL INDUSTRIES PLC) * Ansprüche 1-11; Seite 8, Zeilen 46-58 *	1-8	
A	JP-A-6 122 709 (MITSUBISHI CHEM. IND. LTD) * Das ganze Dokument *	1	
Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt			RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (Int. Cl.5)
			B 41 M C 09 B
Recherchenort	Abschlußdatum der Recherche	Prüfer	
Den Haag	16 Mai 91	MARKHAM R.	
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	