



Europäisches Patentamt  
European Patent Office  
Office européen des brevets



Veröffentlichungsnummer: **0 460 463 B1**

12

## EUROPÄISCHE PATENTSCHRIFT

Veröffentlichungstag der Patentschrift: **14.12.94**

Int. Cl.<sup>5</sup>: **B41M 5/38**

Anmeldenummer: **91108420.0**

Anmeldetag: **24.05.91**

**Verwendung von Azofarbstoffen für den Thermotransferdruck.**

Priorität: **06.06.90 DE 4018067**

Veröffentlichungstag der Anmeldung:  
**11.12.91 Patentblatt 91/50**

Bekanntmachung des Hinweises auf die  
Patenterteilung:  
**14.12.94 Patentblatt 94/50**

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

Entgegenhaltungen:  
**EP-A- 0 216 483      EP-A- 0 227 095**  
**EP-A- 0 258 856      EP-A- 0 335 234**  
**EP-A- 0 344 487      EP-A- 0 346 729**

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

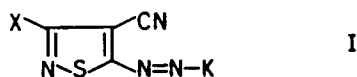
Erfinder: **Sens, Ruediger**  
**Medicusstrasse 12**  
**W-6800 Mannheim 1 (DE)**  
Erfinder: **Reichelt, Helmut**  
**Johann-Gottlieb-Fichte-Strasse 56**  
**W-6730 Neustadt (DE)**  
Erfinder: **Gruettner, Sabine**  
**Neuweg 11**  
**W-6704 Mutterstadt (DE)**  
Erfinder: **Etzbach, Karl-Heinz**  
**Carl-Bosch-Ring 55**  
**W-6710 Frankenthal (DE)**  
Erfinder: **Lamm, Gunther**  
**Heinrich-Heine-Strasse 7**  
**W-6733 Hassloch (DE)**

**EP 0 460 463 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).

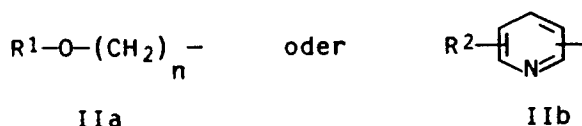
## Beschreibung

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



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

X einen Rest der Formel IIa oder IIb



wobei

R<sup>1</sup> Wasserstoff, eine C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkylgruppe oder eine Phenylgruppe, die C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkyl, C<sub>1</sub>-C<sub>2</sub>-Alkoxy, Chlor, Brom oder Cyano als Substituenten tragen kann, bedeutet,

n für 1 oder 2 steht und

R<sup>2</sup> Wasserstoff, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkyl, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkoxy, Chlor oder Brom bezeichnet;

K den Rest einer Kupplungskomponente III

H-K III

aus der Anilin-, Aminonaphthalin-, Pyrazol-, Hydroxypyridon- oder Tetrahydrochinolinreihe sowie ein Verfahren zur Übertragung dieser Azofarbstoffe durch Diffusion von einem Träger auf ein mit Kunststoff beschichtetes Substrat mit Hilfe eines Thermokopfes.

Die Technik des Thermotransferdrucks ist allgemein bekannt; als Wärmequelle 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. Daher entsprechen die meisten der für den Thermotransferdruck vorgeschlagenen Farbstoffe nicht dem geforderten Eigenschaftsprofil. Dies gilt beispielsweise auch für die in der US-A-4 764 178 beschriebenen und für den Thermotransferdruck empfohlenen Azofarbstoffe, die Kupplungskomponenten aus der Anilin-, Tetrahydrochinolin-, Aminochinolin- oder Julolidinreihe aufweisen, sowie für die aus den EP-A-258 856 und US-A-4 698 651 für dieselbe Verwendung bekannten Azofarbstoffe mit Kupplungskomponenten auf Anilinbasis, die sich u.a. alle durch die Art des zum Stickstoffatom im Thiazolring orthoständigen Substituenten von den Azofarbstoffen I unterscheiden.

Weiterhin sind in der EP-A-346 729 Azofarbstoffe mit Kupplungskomponenten aus der Diaminopyridinreihe für den Thermotransferdruck beschrieben.

Die Azofarbstoffe I selbst sind aus den älteren deutschen Patentanmeldungen P 38 10 643.4 und P 38 16 698.4 bekannt oder können nach den dort genannten Methoden erhalten werden.

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

Demgemäß wurde die Verwendung der eingangs definierten Azofarbstoffe I für den Thermotransferdruck gefunden.

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

Geeignete Alkylreste  $R^1$  oder  $R^2$  sind dabei vor allem Methyl, Ethyl, Propyl, Isopropyl, Butyl, Isobutyl, sec.-Butyl und tert.-Butyl. Alkylreste  $R^1$  können weiterhin auch Pentyl, Isopentyl, Neopentyl, tert.-Pentyl, Hexyl und 2-Methylpentyl sein.

Als Alkoxyrest  $R^2$  eignen sich z.B. Methoxy, Ethoxy, Propoxy, Isopropoxy, Butoxy und Isobutoxy.

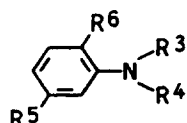
Handelt es sich bei dem Rest  $R^1$  um eine Substituenten tragende Phenylgruppe, so sind beispielsweise zu nennen: Methyl-, Ethyl-, Methoxy-, Ethoxy-, Chlor-, Brom- und Cyanophenyl, deren Substituenten jeweils in Stellung 2, 3 oder 4 sitzen.

Bevorzugte Reste X der Formel IIa oder IIb sind z.B.:

Methoxy-, Ethoxy-, Propoxy-, Butoxymethyl, 2-Methoxy-, 2-Ethoxy-, 2-Propoxy-, 2-Butoxy-, 2-Pentyloxy- und 2-Hexyloxyethyl; 2-, 3- und 4-Pyridyl.

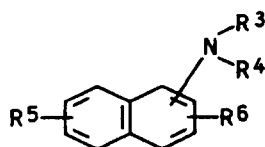
Bevorzugte Kupplungskomponenten III sind:

- Anilinderivate der allgemeinen Formel IIIa



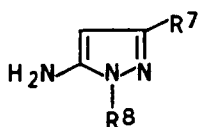
IIIa

- Aminonaphthalinderivate der allgemeinen Formel IIIb



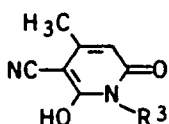
IIIb

- Pyrazolderivate der allgemeinen Formel IIIc



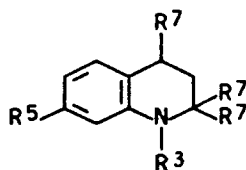
IIIc

- Hydroxypyridonderivate der allgemeinen Formel IIId



IIId

- Tetrahydrochinolinderivate der allgemeinen Formel IIIe



IIIe

Dabei haben die Substituenten folgende Bedeutung:

- $R^3, R^4$  Wasserstoff;  
 $C_1$ - $C_{10}$ -Alkyl, deren C-Kette durch ein bis drei Sauerstoffatome in Etherfunktion unterbrochen sein kann und die folgende Substituenten tragen können: Cyano, Hydroxy, Phenyl, Phenoxy, Phenylaminocarbonyloxy, Benzyloxy, Benzoyloxy, das  $C_1$ - $C_4$ -Alkyl,  $C_1$ - $C_4$ -Alkoxy, Fluor, Chlor oder Brom als Substituenten tragen kann,  $C_1$ - $C_4$ -Alkanoyloxy,  $C_1$ - $C_6$ -Alkoxy-carbonyloxy,  $C_1$ - $C_8$ -Alkoxy-carbonyl, Mono- oder Di- $C_1$ - $C_8$ -alkylaminocarbonyloxy, wobei die C-Kette der drei letztgenannten Substituenten jeweils durch ein oder zwei Sauerstoffatome in Etherfunktion unterbrochen sein kann;  $C_3$ - $C_5$ -Alkenyl oder  $C_5$ - $C_7$ -Cycloalkyl; Phenyl, das  $C_1$ - $C_4$ -Alkyl,  $C_1$ - $C_4$ -Alkoxy,  $C_1$ - $C_4$ -Dialkylamino, Acetylamino, Fluor, Chlor oder Brom als Substituenten tragen kann;
- $R^5$  Wasserstoff, Chlor;  
 $C_1$ - $C_4$ -Alkyl,  $C_1$ - $C_4$ -Alkoxy,  $C_1$ - $C_4$ -Alkanoylamino, das  $C_1$ - $C_4$ -Alkoxy, Phenoxy oder Chlor als Substituenten tragen kann,  $C_2$ - $C_3$ -Alkenoylamino, Benzoylamino, Ureido, Mono- oder Di- $C_1$ - $C_4$ -alkylureido oder  $C_1$ - $C_4$ -Alkylsulfonylamino;
- $R^6$  Wasserstoff, Chlor,  $C_1$ - $C_4$ -Alkyl oder  $C_1$ - $C_4$ -Alkoxy;
- $R^7$  Wasserstoff,  $C_1$ - $C_8$ -Alkyl oder Phenyl;
- $R^8$  Wasserstoff,  $C_1$ - $C_8$ -Alkyl, das Phenyl, Furyl oder Thienyl als Substituenten tragen kann,  $C_5$ - $C_7$ -Cycloalkyl oder Phenyl.

Geeignete Alkylreste  $R^3, R^4, R^5, R^6, R^7$  oder  $R^8$  sind vor allem Methyl, Ethyl, Propyl, Isopropyl, Butyl, Isobutyl, sec.-Butyl und tert.-Butyl.

Alkylreste  $R^3, R^4, R^7$  oder  $R^8$  sind weiterhin z.B. Pentyl, Isopentyl, Neopentyl, tert.-Pentyl, Hexyl, 2-Methylpentyl, Heptyl, Octyl und 2-Ethylhexyl,  $R^3, R^3', R^4$  oder  $R^4'$  zusätzlich z.B. Nonyl und Decyl.

Ist die C-Kette der Alkylreste  $R^3$  oder  $R^4$  durch ein bis drei Sauerstoffatome unterbrochen, so sind beispielsweise folgende Gruppen zu nennen: 2-Methoxy-, 2-Ethoxy-, 2-Propoxy-, 2-Butoxyethyl, 2- und 3-Methoxypropyl, 1-Methoxyprop-2-yl, 2-Ethoxypropyl, 2-Propoxypropyl, 4,7-Dioxaoctyl, 4,7-Dioxanonyl, 4,8-Dioxadecyl, 4,7,10-Trioxaundecyl und 4,7,10-Trioxadodecyl.

Alkylreste  $R^3$  oder  $R^4$  können zusätzlich als Substituenten Cyano und Hydroxy tragen; als Beispiele sind hier zu nennen:

Cyanomethyl, 2-Cyanoethyl und 3-Cyanopropyl;  
 2-Hydroxyethyl, 2-Hydroxypropyl, 1-Hydroxyprop-2-yl, 2-Hydroxybutyl, 1-Hydroxybut-2-yl, 4-Hydroxybutyl und 8-Hydroxy-4-oxaoctyl. Weiterhin geeignete Alkylreste  $R^3$  oder  $R^4$  weisen Phenyl, Phenoxy, Phenylaminocarbonyloxy sowie Benzyloxy oder Benzoyloxy als Substituenten auf, z.B.:

Benzyl, 1-Phenylethyl und 2-Phenylethyl, 2-Phenoxy-ethyl, 6-Phenoxy-4-oxahexyl und 2-(Phenylaminocarbonyloxy)ethyl;

3-Benzyloxypropyl und 2-Benzoyloxyethyl, 2-(2-Methylbenzoyloxy)-ethyl, 2-(4-Methylbenzoyloxy)ethyl, 2-(4-Chlorbenzoyloxy)ethyl, 2-(4-Methoxybenzoyloxy)ethyl, 2-Benzoyloxypropyl und 2-Benzyloxybutyl.

Tragen die Alkylreste  $R^3$  oder  $R^4$  Alkanoyloxy, Alkoxy-carbonyloxy, Alkoxy-carbonyl oder Alkylaminocarbonyloxy als Substituenten, so kommen beispielsweise folgende Gruppen in Betracht:

2-Acetyloxy-, 2-Propionyloxy-, 2-Pentanoyloxyethyl,

2-Acetyloxy-, 3-Acetyloxy-, 2-Propionyloxypropyl,

2-Acetyloxy-, 4-Acetyloxy-, 2-Propionyloxybutyl und

8-Acetyloxy-4-oxaoctyl;

2-(Ethoxycarbonyloxy)ethyl, 2-(Butoxycarbonyloxy)ethyl und

4-(Ethoxycarbonyloxy)butyl;

Methoxycarbonyl-, Ethoxycarbonyl-, Propoxycarbonyl-, Butoxycarbonylmethyl, 1-(Methoxycarbonyl)-, 2-(Methoxycarbonyl)-, 2-(Ethoxycarbonyl)-, 2-(Propoxycarbonyl)-, 2-(Butoxycarbonyl)-, 2-(Isobutoxycarbonyl)-, 2-(2-Ethylhexyloxycarbonyl)ethyl,

2-(3-Oxabutyloxy-carbonyl)-, 2-(3-Oxapentyloxy-carbonyl)- und  
2-(3-Oxaheptyloxy-carbonyl)ethyl;  
2-(Diethylaminocarbonyloxy)ethyl.

Handelt es sich bei den Resten  $R^3$  oder  $R^4$  um Alkenyl-, Cycloalkyl- oder Substituenten tragende  
5 Phenylgruppen, so sind z.B. zu nennen:

Allyl und Methallyl;

Cyclopentyl, Cyclohexyl, Methylcyclohexyl und Cycloheptyl;

2-, 3- und 4-Methylphenyl, 2- und 4-Methoxyphenyl, 2- und 4-Ethoxyphenyl, 4-Dimethylaminophenyl, 4-Acetylaminophenyl, 5-Chlorphenyl und 2,4-Dichlorphenyl.

10 Geeignete Alkoxyreste  $R^5$  oder  $R^6$  sind beispielsweise Methoxy, Ethoxy, Propoxy, Isopropoxy, Butoxy und Isobutoxy.

Als Rest  $R^5$  eignen sich weiterhin Alkanoylamino, Alkenoylamino, Benzoylamino, Alkylureido oder Alkylsulfonylamino wie:

Acetylamino, Propionylamino, Methoxy-, Ethoxy-, Chlor- und Phenoxy-acetylamino;

15 Acryloylamino und Methacryloylamino;

N-Methylureido, N-Butylureido und N,N-Dimethylureido;

Methylsulfonylamino, Ethylsulfonylamino, Propylsulfonylamino und Butylsulfonylamino.

Der Rest  $R^8$  kann z.B. auch folgendermaßen substituiertes Alkyl sein: Benzyl, 1- und 2-Phenylethyl, Fur-2-ylmethyl, 2-(Fur-2-yl)ethyl, 2-(Thien-2-yl)ethyl und 2-(Pyrid-2-yl)ethyl.

20 Von den oben aufgeführten Kupplungskomponenten H-K sind diejenigen der Formeln IIIa, IIIc, IIId und IIIe besonders bevorzugt.

Ganz besonders bevorzugte Kupplungskomponenten sind Anilinderivate IIIa und Tetrahydrochinolinderivate IIIe mit folgender Bedeutung der Substituenten:

25  $R^3, R^4$  Wasserstoff;  $C_1$ - $C_8$ -Alkyl, deren C-Kette durch ein Sauerstoffatom unterbrochen sein kann und die Cyano, Hydroxy,  $C_1$ - $C_4$ -Alkanoyloxy oder  $C_1$ - $C_8$ -Alkoxy-carbonyl als Substituenten tragen können;  $C_5$ - $C_7$ -Cycloalkyl;

$R^5$  Wasserstoff, Methyl, Methoxy oder Acetylamino;

$R^6$  Wasserstoff;

$R^7$  Methyl.

30 Bevorzugte Azofarbstoffe I sind den Beispielen zu entnehmen.

Die erfindungsgemäß zu verwendenden Farbstoffe I zeichnen sich gegenüber den bisher für den Thermotransferdruck eingesetzten Rot- und 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  
35 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, Methyläthylketon, Methylenchlorid, Chlorbenzol, Toluol, Tetrahydrofuran oder deren Mischungen, mit einem oder mehreren Bindemitteln sowie eventuell weiteren Hilfsmitteln wie Trennmitteln oder kristallisationshennenden Stoffen zu einer Druckfarbe verarbeitet, welche die Farbstoffe vorzugsweise molekular-dispers gelöst enthält. Die Druckfarbe wird anschließend auf einen inerten Träger  
45 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 Celluloseacetobutytrat, vor allem Ethylcellulose und Ethylhydroxyethylcellulose, Stärke, Alginate, Alkydharze wie Polyvinylalkohol oder Polyvinylpyrrolidon sowie besonders Polyvinylacetat und Polyvinylbutyrat. Daneben kommen  
50 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.  
55

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.

5 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  
10 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  $\mu\text{m}$ , bevorzugt 5 bis 10  $\mu\text{m}$ .

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. Polycarbona-  
15 te 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.

Für das erfindungsgemäße Verfahren wird ein Thermokopf eingesetzt, der auf Temperaturen bis über 300 °C aufheizbar ist, so daß der Farbstofftransfer in einer Zeit von maximal 15 msec erfolgt.

## 20 Beispiele

Es wurden zunächst in üblicher Weise Transferblätter (Geber) aus Polyesterfolie von 8  $\mu\text{m}$  Stärke hergestellt, die mit einer ca. 5  $\mu\text{m}$  starken Transferschicht aus einem Bindemittel B versehen war, welche  
25 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  $\mu\text{m}$  Stärke, das mit einer 8  $\mu\text{m}$  dicken Kunststoffschicht beschichtet war (Hitachi Color Video Print Paper).

Geber und Nehmer wurden mit der beschichteten Seite aufeinander gelegt, mit Aluminiumfolie umwickelt und für 2 min zwischen zwei Heizplatten auf eine Temperatur zwischen 70 und 80 °C erhitzt. Mit  
30 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  $\Delta E_T$  für das Transferexpe-  
35 riment zu berechnen ist:

$$40 \quad \Delta E_T = 2,3 \cdot R \cdot \frac{\Delta \log A}{\Delta \left[ \frac{1}{T} \right]}$$

R: allg. Gaskonstante

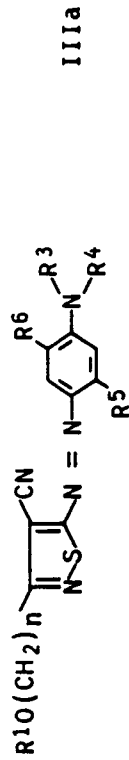
45 Der Auftragung kann zusätzlich die Temperatur  $T^*$  entnommen werden, bei der die Extinktion den Wert 2 erreicht, d.h., die durchgelassene Lichtintensität ein Hundertstel der eingestrahlten Lichtintensität beträgt. Je kleinere Werte die Temperatur  $T^*$  annimmt, um so besser ist die thermische Transferierbarkeit des untersuchten Farbstoffs.

In den Tabellen 1a bis 9a sind die bezüglich ihres Thermotransferverhaltens untersuchten Azofarbstoffe  
50 I unter Angabe ihres Farbtons aufgeführt.

Den zugehörigen Tabellen 1b bis 9b sind das für das jeweilige Experiment verwendete Bindemittel B (dabei bedeutet: EC = Ethylcellulose, PVB = Polyvinylbutyrat, MS = EC:PVB = 2:1, EHEC = Ethylhydroxyethylcellulose, CA = Celluloseacetat) und die bereits erwähnten Parameter  $T^*$  [°C] und  $\Delta E_T$  -  
[kcal/mol] zu entnehmen.

55

Tabelle 1a



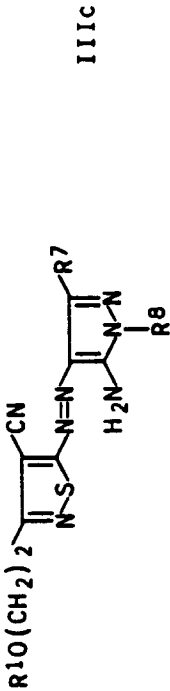
| Bsp. | R <sup>1</sup>   | n | R <sup>3</sup>                                                                                          | R <sup>4</sup>                                                       | R <sup>5</sup>         | R <sup>6</sup>     | Farbton         |
|------|------------------|---|---------------------------------------------------------------------------------------------------------|----------------------------------------------------------------------|------------------------|--------------------|-----------------|
| 1    | -CH <sub>3</sub> | 2 | -C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>                                                                          | -CH(CH <sub>3</sub> )-C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>                  | -NH-CO-CH <sub>3</sub> | -H                 | violett         |
| 2    | -CH <sub>3</sub> | 2 | -C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>                                                                          | -C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>                                       | -NH-CO-CH <sub>3</sub> | -H                 | violett         |
| 3    | -CH <sub>3</sub> | 2 | -C <sub>6</sub> H <sub>13</sub>                                                                         | -C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>                                       | -O-CH <sub>3</sub>     | -H                 | violett         |
| 4    | -CH <sub>3</sub> | 2 | -H                                                                                                      | -C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>                                       | -CH <sub>3</sub>       | -O-CH <sub>3</sub> | violett         |
| 5    | -CH <sub>3</sub> | 2 | -C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>                                                                          | -C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>                                       | -H                     | -H                 | violett         |
| 6    | -CH <sub>3</sub> | 2 | -(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> -O-CH <sub>3</sub>                                                     | -(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> -O-CH <sub>3</sub>                  | -H                     | -H                 | violett         |
| 7    | -CH <sub>3</sub> | 2 | -(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> -O-CO-CH <sub>3</sub>                                                  | -(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> -O-CO-CH <sub>3</sub>               | -CH <sub>3</sub>       | -H                 | rubin           |
| 8    | -CH <sub>3</sub> | 2 | -(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> -Ph                                                                    | -(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> -CN                                 | -H                     | -H                 | rot             |
| 9    | -CH <sub>3</sub> | 2 | -(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> -O-CO-C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>                                    | -(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> -O-CO-C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> | -Cl                    | -H                 | rot             |
| 10   | -CH <sub>3</sub> | 2 | -(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> -O-CO-C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>                                    | -(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> -CN                                 | -H                     | -H                 | rot             |
| 11   | -CH <sub>3</sub> | 2 | -(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> -CN                                                                    | -CH <sub>2</sub> -CH=CH <sub>2</sub>                                 | -H                     | -H                 | rot             |
| 12   | -CH <sub>3</sub> | 2 | -(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> -O-CO-CH <sub>3</sub>                                                  | -(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> -O-CO-CH <sub>3</sub>               | -CH <sub>3</sub>       | -O-CH <sub>3</sub> | violett         |
| 13   | -CH <sub>3</sub> | 2 | -CH <sub>2</sub> -CH=CH <sub>2</sub>                                                                    | -CH <sub>2</sub> -CH=CH <sub>2</sub>                                 | -NH-CO-CH <sub>3</sub> | -O-CH <sub>3</sub> | rotstichig blau |
| 14   | -CH <sub>3</sub> | 2 | -(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> -CO-O-(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> -O-C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> | -C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>                                       | -H                     | -H                 | rot             |
| 15   | -CH <sub>3</sub> | 2 | -(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> -CN                                                                    | -C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>                                       | -CH <sub>3</sub>       | -H                 | rubin           |
| 16   | -CH <sub>3</sub> | 2 | -(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> -CO-O-CH <sub>3</sub>                                                  | -C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>                                       | -H                     | -H                 | rot             |

Tabelle 1a (Fortsetzung)

| Bsp. | R <sup>1</sup>                 | n | R <sup>3</sup>                                         | R <sup>4</sup>                                         | R <sup>5</sup>         | R <sup>6</sup> | Farbton |
|------|--------------------------------|---|--------------------------------------------------------|--------------------------------------------------------|------------------------|----------------|---------|
| 17   | -CH <sub>3</sub>               | 2 | -(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> -OH                   | -C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>                         | -CH <sub>3</sub>       | -H             | violett |
| 18   | -CH <sub>3</sub>               | 2 | -C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>                         | -C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>                         | -NH-CO-CH <sub>3</sub> | -H             | violett |
| 19   | -CH <sub>3</sub>               | 2 | -(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> -O-CO-CH <sub>3</sub> | -C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>                         | -CH <sub>3</sub>       | -H             | violett |
| 20   | -CH <sub>3</sub>               | 2 | -(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> -O-CO-CH <sub>3</sub> | -(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> -O-CO-CH <sub>3</sub> | -H                     | -H             | rot     |
| 21   | -C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> | 2 | -(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> -CN                   | -C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>                         | -CH <sub>3</sub>       | -H             | rubin   |
| 22   | -C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> | 2 | -CH <sub>2</sub> -Ph                                   | -(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> -O-CO-CH <sub>3</sub> | -H                     | -H             | rot     |
| 23   | -C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> | 2 | -C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>                         | -C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>                         | -H                     | -H             | violett |
| 24   | -C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> | 2 | -C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>                         | -C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>                         | -H                     | -H             | rot     |
| 25   | -CH <sub>3</sub>               | 1 | -(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> -CN                   | -C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>                         | -CH <sub>3</sub>       | -H             | rubin   |
| 26   | -CH <sub>3</sub>               | 1 | -(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> -O-CO-CH <sub>3</sub> | -C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>                         | -H                     | -H             | rot     |
| 27   | -CH <sub>3</sub>               | 1 | -(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> -OH                   | -C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>                         | -CH <sub>3</sub>       | -H             | violett |
| 28   | -C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> | 2 | -C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>                         | -C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>                         | -NH-CO-CH <sub>3</sub> | -H             | violett |
| 29   | -C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> | 2 | -(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> -O-CO-CH <sub>3</sub> | -C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>                         | -CH <sub>3</sub>       | -H             | violett |
| 30   | -C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> | 2 | -(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> -O-CO-CH <sub>3</sub> | -(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> -O-CO-CH <sub>3</sub> | -H                     | -H             | rot     |
| 31   | -C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> | 2 | -C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>                         | -(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> -CN                   | -H                     | -H             | rot     |
| 32   | -C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> | 2 | -CH <sub>2</sub> -Ph                                   | -(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> -O-CO-CH <sub>3</sub> | -H                     | -H             | rot     |

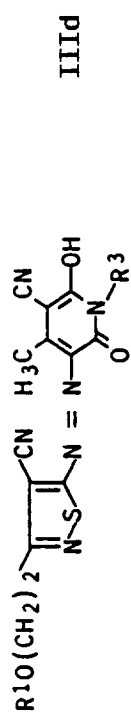


Tabelle 2a



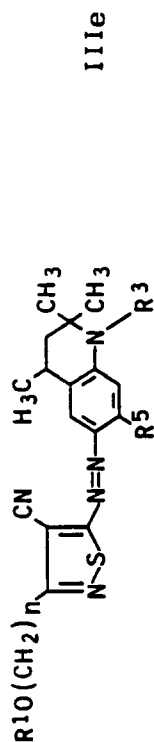
| Bsp. | R <sup>1</sup>                 | R <sup>7</sup>   | R <sup>8</sup>       | Farbton  |
|------|--------------------------------|------------------|----------------------|----------|
| 33   | -CH <sub>3</sub>               | -H               | Cyclohexyl           | goldgelb |
| 34   | -CH <sub>3</sub>               | -H               | -Ph                  | goldgelb |
| 35   | -CH <sub>3</sub>               | -H               | Fur-2-ylmethyl       | goldgelb |
| 36   | -CH <sub>3</sub>               | -CH <sub>3</sub> | -Ph                  | goldgelb |
| 37   | -C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> | -H               | -CH <sub>2</sub> -Ph | goldgelb |
| 38   | -C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> | -H               | Cyclohexyl           | goldgelb |
| 39   | -C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> | -H               | Cyclohexyl           | goldgelb |
| 40   | -C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> | -H               | -Ph                  | goldgelb |
| 41   | -C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> | -CH <sub>3</sub> | Fur-2-ylmethyl       | goldgelb |

Tabelle 3a



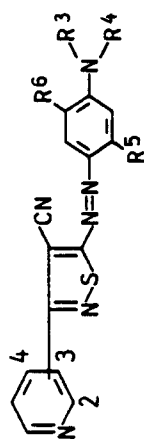
| Bsp. | R <sup>1</sup>   | R <sup>3</sup>                                                            | Farbton |
|------|------------------|---------------------------------------------------------------------------|---------|
| 42   | -CH <sub>3</sub> | -C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>                                            | gelb    |
| 43   | -CH <sub>3</sub> | -C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>                                            | gelb    |
| 44   | -CH <sub>3</sub> | -(CH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> -O-(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> -O-Ph | gelb    |

Tabelle 4a



| Bsp. | R <sup>1</sup>                  | n | R <sup>3</sup>                                                        | R <sup>5</sup>                         | Farbton |
|------|---------------------------------|---|-----------------------------------------------------------------------|----------------------------------------|---------|
| 45   | -CH <sub>3</sub>                | 2 | -C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>                                        | -H                                     | violett |
| 46   | -C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>  | 2 | -C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>                                        | -H                                     | violett |
| 47   | -CH <sub>3</sub>                | 2 | -C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>                                        | -CH <sub>3</sub>                       | violett |
| 48   | -CH <sub>3</sub>                | 2 | -(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> -O-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>     | -NH-CO-CH <sub>3</sub>                 | violett |
| 49   | -C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>  | 1 | -C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>                                        | -CH <sub>3</sub>                       | violett |
| 50   | -CH <sub>3</sub>                | 2 | -(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> -O-CH <sub>3</sub>                   | -H                                     | violett |
| 51   | -C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>  | 2 | -C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>                                        | -H                                     | violett |
| 52   | -CH <sub>3</sub>                | 2 | -H                                                                    | -H                                     | rubin   |
| 53   | -C <sub>6</sub> H <sub>13</sub> | 2 | -C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>                                        | -CH <sub>3</sub>                       | violett |
| 54   | -CH <sub>3</sub>                | 2 | -(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> -CO-O-CH <sub>2</sub> -OH            | -CH <sub>3</sub>                       | violett |
| 55   | -C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>  | 1 | -(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> -CN                                  | -NH-CO-CH <sub>3</sub>                 | violett |
| 56   | -CH <sub>3</sub>                | 1 | -CH <sub>2</sub> -O-(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> -O-Ph             | -NH-CO-CH <sub>3</sub>                 | violett |
| 57   | -CH <sub>3</sub>                | 1 | -C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>                                        | -NH-SO-O-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> | violett |
| 58   | -C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>  | 2 | -(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> -O-CO-C <sub>6</sub> H <sub>13</sub> | -NH-SO-O-C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> | violett |
| 59   | -CH <sub>3</sub>                | 1 | -(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> -O-CO-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>  | -NH-CO-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>   | violett |

Tabelle 5a

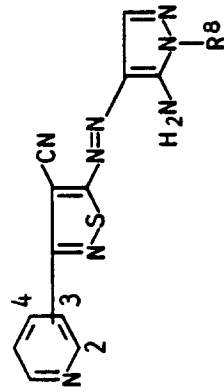


| Bsp. | Stellung der<br>Pyridylgruppe | R <sup>3</sup>                                                       | R <sup>4</sup>                                                       | R <sup>5</sup>         | R <sup>6</sup>     | Farbton |
|------|-------------------------------|----------------------------------------------------------------------|----------------------------------------------------------------------|------------------------|--------------------|---------|
| 60   | 3                             | -(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> -CN                                 | -C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>                                       | -CH <sub>3</sub>       | -H                 | rot     |
| 61   | 3                             | -(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> -CO-O-CH <sub>3</sub>               | -C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>                                       | -H                     | -H                 | rot     |
| 62   | 3                             | -(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> -OH                                 | -C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>                                       | -CH <sub>3</sub>       | -H                 | rot     |
| 63   | 3                             | -C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>                                       | -C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>                                       | -NH-CO-CH <sub>3</sub> | -H                 | rosa    |
| 64   | 3                             | -(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> -O-CO-CH <sub>3</sub>               | -C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>                                       | -CH <sub>3</sub>       | -H                 | rot     |
| 65   | 3                             | -(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> -O-CO-CH <sub>3</sub>               | -(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> -O-CO-CH <sub>3</sub>               | -H                     | -H                 | rot     |
| 66   | 3                             | -C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>                                       | -C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>                                       | -H                     | -H                 | rot     |
| 67   | 3                             | -(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> -O-CH <sub>3</sub>                  | -(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> -O-CH <sub>3</sub>                  | -H                     | -H                 | rot     |
| 68   | 3                             | -(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> -O-CO-CH <sub>3</sub>               | -(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> -O-CO-CH <sub>3</sub>               | -CH <sub>3</sub>       | -H                 | rot     |
| 69   | 3                             | -(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> -Ph                                 | -(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> -CN                                 | -H                     | -H                 | rot     |
| 70   | 3                             | -(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> -O-CO-C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> | -(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> -O-CO-C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> | -Cl                    | -H                 | rot     |
| 71   | 3                             | -(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> -O-CO-C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> | -(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> -CN                                 | -H                     | -H                 | rot     |
| 72   | 3                             | -(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> -CN                                 | -CH <sub>2</sub> -CH=CH <sub>2</sub>                                 | -H                     | -H                 | rot     |
| 73   | 3                             | -(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> -O-CO-CH <sub>3</sub>               | -(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> -O-CO-CH <sub>3</sub>               | -CH <sub>3</sub>       | -O-CH <sub>3</sub> | violett |

Tabelle 5a (Fortsetzung)

| Bsp. | Stellung der<br>Pyridylgruppe | R <sup>3</sup>                                                                                          | R <sup>4</sup>                                         | R <sup>5</sup>         | R <sup>6</sup>     | Farbton     |
|------|-------------------------------|---------------------------------------------------------------------------------------------------------|--------------------------------------------------------|------------------------|--------------------|-------------|
| 74   | 3                             | -CH <sub>2</sub> -CH=CH <sub>2</sub>                                                                    | -CH <sub>2</sub> -CH=CH <sub>2</sub>                   | -NH-CO-CH <sub>3</sub> | -O-CH <sub>3</sub> | blauviolett |
| 75   | 3                             | -(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> -CO-O-(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> -O-C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> | -C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>                         | -H                     | -H                 | rot         |
| 76   | 4                             | -(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> -CN                                                                    | -C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>                         | -CH <sub>3</sub>       | -H                 | rot         |
| 77   | 4                             | -CH <sub>2</sub> -Ph                                                                                    | -(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> -CO-O-CH <sub>3</sub> | -H                     | -H                 | rot         |
| 78   | 4                             | -C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>                                                                          | -C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>                         | -H                     | -H                 | rot         |
| 79   | 2                             | -(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> -CN                                                                    | -C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>                         | -H                     | -H                 | rot         |

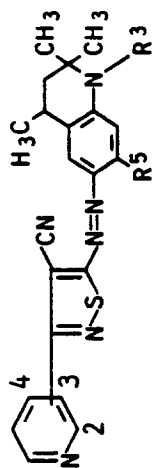
Tabelle 6a



IIIc

| Bsp. | Stellung der Pyridylgruppe | R <sup>8</sup>       | Farbton  |
|------|----------------------------|----------------------|----------|
| 80   | 3                          | Cyclohexyl           | goldgelb |
| 81   | 3                          | -Ph                  | goldgelb |
| 82   | 3                          | -Fur-2-ylmethyl      | goldgelb |
| 83   | 4                          | -Ph                  | goldgelb |
| 84   | 4                          | -CH <sub>2</sub> -Ph | goldgelb |

Tabelle 7a



| Bsp. | Stellung der<br>Pyridylgruppe | R <sup>3</sup>                                                                       | R <sup>5</sup>                       | Farbton |
|------|-------------------------------|--------------------------------------------------------------------------------------|--------------------------------------|---------|
| 85   | 3                             | -C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>                                                       | -H                                   | violett |
| 86   | 3                             | -C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>                                                       | -CH <sub>3</sub>                     | violett |
| 87   | 3                             | -C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>                                                       | -NH-CO-CH <sub>3</sub>               | violett |
| 88   | 3                             | -(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> -O-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>                    | -NH-CO-CH <sub>3</sub>               | violett |
| 89   | 2                             | -C <sub>6</sub> H <sub>13</sub>                                                      | -CH <sub>3</sub>                     | violett |
| 90   | 3                             | -(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> -CO-O-C <sub>7</sub> H <sub>15</sub>                | -NH-CO-CH <sub>3</sub>               | violett |
| 91   | 3                             | -(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> -O-CO-C <sub>6</sub> H <sub>13</sub>                | -NH-CO-CH <sub>3</sub>               | violett |
| 92   | 3                             | -(CH <sub>2</sub> ) <sub>4</sub> -CH(CH <sub>3</sub> )-C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> | -CH <sub>3</sub>                     | violett |
| 93   | 3                             | -C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>                                                       | -O-CH <sub>3</sub>                   | violett |
| 94   | 3                             | -[(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> -O] <sub>2</sub> -C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>    | -NH-CO-CH <sub>3</sub>               | violett |
| 95   | 3                             | -(CH <sub>2</sub> ) <sub>4</sub> -OH                                                 | -NH-CO-CH <sub>3</sub>               | violett |
| 96   | 3                             | -(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> -OH                                                 | -CH <sub>3</sub>                     | violett |
| 97   | 2                             | -(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> -CN                                                 | -NH-CO-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> | violett |
| 98   | 3                             | -C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>                                                       | -H                                   | violett |

Tabelle 7a (Fortsetzung)

| Bsp. | Stellung der<br>Pyridylgruppe | R <sup>3</sup>                  | R <sup>5</sup>                 | Farbton |
|------|-------------------------------|---------------------------------|--------------------------------|---------|
| 99   | 3                             | -C <sub>7</sub> H <sub>15</sub> | -H                             | violett |
| 100  | 3                             | -H                              | -H                             | violett |
| 101  | 2                             | -H                              | -CH <sub>3</sub>               | violett |
| 102  | 3                             | -H                              | -C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> | violett |



Tabelle 1b: Thermotransferdaten zu Tabelle 1a

|    | Beispiel | B   | T* [°C] | $\Delta E_T$ [ $\frac{\text{kcal}}{\text{mol}}$ ] |
|----|----------|-----|---------|---------------------------------------------------|
| 5  |          |     |         |                                                   |
|    | 1        | EC  | 82      | 16                                                |
| 10 | 2        | EC  | 93      | 14                                                |
|    | 3        | EC  | 100     | 15                                                |
|    | 4        | EC  | 90      | 17                                                |
|    | 5        | EC  | 80      | 16                                                |
| 15 | 6        | EC  | 82      | 17                                                |
|    | 7        | EC  | 86      | 17                                                |
|    | 8        | EC  | 89      | 19                                                |
|    | 9        | EC  | 80      | 23                                                |
| 20 | 10       | EC  | 90      | 16                                                |
|    | 11       | EC  | 98      | 15                                                |
|    | 12       | EHE | 96      | 19                                                |
|    | 13       | CA  | 100     | 19                                                |
| 25 | 14       | EC  | 102     | 21                                                |
|    | 15       | EHE | 98      | 19                                                |
|    | 16       | EC  | 91      | 18                                                |
|    | 17       | EC  | 93      | 20                                                |
| 30 | 18       | EC  | 95      | 16                                                |
|    | 19       | EC  | 92      | 17                                                |
|    | 20       | EC  | 95      | 16                                                |
|    | 21       | CA  | 93      | 12                                                |
| 35 | 22       | MS  | 96      | 13                                                |
|    | 23       | MS  | 97      | 15                                                |
|    | 24       | MS  | 101     | 17                                                |
|    | 25       | MS  | 99      | 19                                                |
| 40 | 26       | MS  | 88      | 18                                                |
|    | 27       | MS  | 91      | 19                                                |
|    | 28       | MS  | 93      | 17                                                |
|    | 29       | MS  | 85      | 19                                                |
| 45 | 30       | MS  | 94      | 18                                                |
|    | 31       | EC  | 90      | 16                                                |
|    | 32       | EHE | 90      | 20                                                |

50

55

Tabelle 2b: Thermotransferdaten zu Tabelle 2a

| Beispiel | B   | T* [°C] | $\Delta E_T \left[ \frac{\text{kcal}}{\text{mol}} \right]$ |
|----------|-----|---------|------------------------------------------------------------|
| 33       | MS  | 97      | 13                                                         |
| 34       | EHE | 88      | 17                                                         |
| 35       | CA  | 99      | 16                                                         |
| 36       | MS  | 99      | 19                                                         |
| 37       | MS  | 99      | 19                                                         |
| 38       | MS  | 89      | 21                                                         |
| 39       | MS  | 88      | 19                                                         |
| 40       | MS  | 99      | 17                                                         |
| 41       | MS  | 86      | 16                                                         |

Tabelle 3b: Thermotransferdaten zu Tabelle 3a

| Beispiel | B  | T* [°C] | $\Delta E_T \left[ \frac{\text{kcal}}{\text{mol}} \right]$ |
|----------|----|---------|------------------------------------------------------------|
| 42       | EC | 93      | 17                                                         |
| 43       | MS | 99      | 15                                                         |
| 44       | MS | 88      | 12                                                         |

Tabelle 4b: Thermotransferdaten zu Tabelle 4a

| 5  | Beispiel | B   | $T^* [^{\circ}\text{C}]$ | $\Delta E_T \left[ \frac{\text{kcal}}{\text{mol}} \right]$ |
|----|----------|-----|--------------------------|------------------------------------------------------------|
|    | 45       | MS  | 97                       | 21                                                         |
| 10 | 46       | MS  | 95                       | 19                                                         |
|    | 47       | EC  | 96                       | 18                                                         |
|    | 48       | EHE | 93                       | 17                                                         |
|    | 49       | MS  | 110                      | 16                                                         |
| 15 | 50       | MS  | 99                       | 15                                                         |
|    | 51       | EC  | 106                      | 20                                                         |
|    | 52       | MS  | 99                       | 21                                                         |
|    | 53       | CA  | 98                       | 22                                                         |
| 20 | 54       | MS  | 96                       | 19                                                         |
|    | 55       | MS  | 84                       | 22                                                         |
|    | 56       | EC  | 94                       | 13                                                         |
|    | 57       | EHE | 90                       | 14                                                         |
|    | 58       | MS  | 99                       | 17                                                         |
| 25 | 59       | EC  | 99                       | 16                                                         |

Tabelle 5b: Thermotransferdaten zu Tabelle 5a

| 30 | Beispiel | B  | $T^* [^{\circ}\text{C}]$ | $\Delta E_T \left[ \frac{\text{kcal}}{\text{mol}} \right]$ |
|----|----------|----|--------------------------|------------------------------------------------------------|
|    | 60       | MS | 89                       | 16                                                         |
|    | 61       | MS | 89                       | 20                                                         |
| 35 | 62       | MS | 99                       | 19                                                         |
|    | 63       | MS | 98                       | 20                                                         |
|    | 64       | MS | 99                       | 19                                                         |
|    | 65       | MS | 96                       | 18                                                         |
| 40 | 66       | MS | 99                       | 22                                                         |
|    | 67       | MS | 98                       | 19                                                         |
|    | 68       | MS | 80                       | 18                                                         |
|    | 69       | MS | 99                       | 22                                                         |
| 45 | 70       | MS | 89                       | 19                                                         |
|    | 71       | MS | 99                       | 18                                                         |
|    | 72       | MS | 109                      | 17                                                         |
|    | 73       | MS | 107                      | 16                                                         |
| 50 | 74       | MS | 96                       | 21                                                         |
|    | 75       | MS | 89                       | 19                                                         |

55

Tabelle 5b: (Fortsetzung)

| 5  | Beispiel | B  | $T^* [^{\circ}\text{C}]$ | $\Delta E_T \left[ \frac{\text{kcal}}{\text{mol}} \right]$ |
|----|----------|----|--------------------------|------------------------------------------------------------|
|    | 76       | MS | 98                       | 18                                                         |
| 10 | 77       | MS | 84                       | 17                                                         |
|    | 78       | MS | 94                       | 19                                                         |
|    | 79       | MS | 95                       | 14                                                         |

15

Tabelle 6b: Thermotransferdaten zu Tabelle 6a

| 20 | Beispiel | B  | $T^* [^{\circ}\text{C}]$ | $\Delta E_T \left[ \frac{\text{kcal}}{\text{mol}} \right]$ |
|----|----------|----|--------------------------|------------------------------------------------------------|
|    | 80       | MS | 98                       | 15                                                         |
|    | 81       | MS | 97                       | 19                                                         |
| 25 | 82       | MS | 96                       | 21                                                         |
|    | 83       | MS | 95                       | 17                                                         |
|    | 84       | MS | 93                       | 19                                                         |

30

35

40

45

50

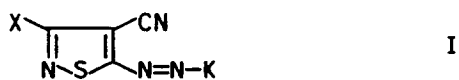
55

Tabelle 7b: Thermotransferdaten zu Tabelle 7a

|    | Beispiel | B   | T* [°C] | $\Delta E_T \left[ \frac{\text{kcal}}{\text{mol}} \right]$ |
|----|----------|-----|---------|------------------------------------------------------------|
| 5  |          |     |         |                                                            |
|    | 85       | EC  | 88      | 15                                                         |
| 10 | 86       | MS  | 97      | 16                                                         |
|    | 87       | MS  | 97      | 17                                                         |
|    | 88       | MS  | 96      | 19                                                         |
|    | 89       | EC  | 98      | 17                                                         |
| 15 | 90       | EC  | 89      | 22                                                         |
|    | 91       | EHE | 95      | 17                                                         |
|    | 92       | MS  | 104     | 18                                                         |
|    | 93       | MS  | 98      | 19                                                         |
| 20 | 94       | MS  | 89      | 18                                                         |
|    | 95       | MS  | 97      | 16                                                         |
|    | 96       | MS  | 96      | 13                                                         |
|    | 97       | MS  | 95      | 14                                                         |
| 25 | 98       | MS  | 92      | 17                                                         |
|    | 99       | MS  | 90      | 18                                                         |
|    | 100      | MS  | 111     | 19                                                         |
|    | 101      | MS  | 89      | 18                                                         |
| 30 | 102      | MS  | 98      | 19                                                         |

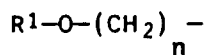
## Patentansprüche

1. Verwendung von Azofarbstoffen der allgemeinen Formel I



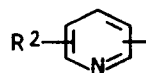
für den Thermotransferdruck, in der die Substituenten folgende Bedeutung haben:

X einen Rest der Formel IIa oder IIb



IIa

oder



IIb

wobei

R<sup>1</sup> Wasserstoff, eine C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkylgruppe oder eine Phenylgruppe, die C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkyl, C<sub>1</sub>-C<sub>2</sub>-Alkoxy, Chlor, Brom oder Cyano als Substituenten tragen kann, bedeutet,

n für 1 oder 2 steht und

R<sup>2</sup> Wasserstoff, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkyl, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkoxy, Chlor oder Brom bezeichnet;

K den Rest einer Kupplungskomponente III

H-K III

aus der Anilin-, Aminonaphthalin-, Pyrazol-, Hydroxypyridon- oder Tetrahydrochinolinreihe.

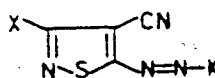
- 5 2. Verfahren zur Übertragung von Azofarbstoffen durch Diffusion von einem Träger auf ein mit Kunststoff beschichtetes Substrat mit Hilfe eines Thermokopfes, dadurch gekennzeichnet, daß man hierfür einen Träger verwendet, auf dem sich ein oder mehrere Azofarbstoffe der Formel I gemäß Anspruch 1 befinden.

10 **Claims**

1. The use in thermal transfer printing of azo dyes of the general formula I

15

I

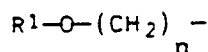


20

in which the substituents have the following meanings:

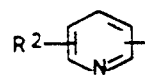
X is a radical of the formula IIa or IIb

25



IIa

or



IIb

30

where

R<sup>1</sup> is hydrogen, C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-alkyl, or phenyl which may be substituted by C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-alkyl, C<sub>1</sub>-C<sub>2</sub>-alkoxy, chlorine, bromine or cyano,

n is 1 or 2, and

R<sup>2</sup> is hydrogen, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-alkyl, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-alkoxy, chlorine or bromine, and

K is the radical of a coupling component III

35

H-K III

of the aniline, aminonaphthalene, pyrazole, hydroxypyridone or tetrahydroquinoline series.

40

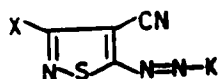
2. A process for transferring azo dyes by diffusion from a transfer to a plastic-coated substrate with the aid of a thermal printing head, which comprises using a transfer on which there is or are situated one or more azo dyes of the formula I as set forth in claim 1.

**Revendications**

45

1. Utilisation, pour l'impression par transfert thermique, de colorants azoïques de formule générale I

50

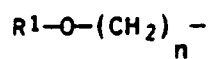


I

dans laquelle les substituants ont les significations suivantes:

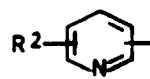
55

X est un reste de formule IIa ou IIb



IIa

ou



IIb

5

où

10  $R^1$  représente un atome d'hydrogène, un groupement alkyle en  $C_1-C_6$  ou un groupement phényle qui peut porter, en tant que substituant, un radical alkyle en  $C_1-C_4$ , alcoxy en  $C_1-C_2$ , un atome de chlore, de brome ou un radical cyano,

$n$  est mis pour 1 ou 2 et

$R^2$  représente un atome d'hydrogène, un radical alkyle en  $C_1-C_4$ , alcoxy en  $C_1-C_4$  ou un atome de chlore ou de brome;

15  $K$  est le reste d'un composant de copulation III

H-K III

20 de la série de l'aniline, de l'aminonaphtalène, du pyrazole, de l'hydroxypyridone ou de la tétrahydroquinoléine.

2. Procédé de transfert de colorants azoïques par diffusion à partir d'un support sur un substrat enduit de matière plastique au moyen d'une tête thermique, caractérisé en ce qu'on utilise à cette fin un support sur lequel se trouvent un ou plusieurs colorants azoïques de formule I selon la revendication 1.

25

30

35

40

45

50

55