



Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets



Veröffentlichungsnummer: **0 462 447 B1**

12

EUROPÄISCHE PATENTSCHRIFT

Veröffentlichungstag der Patentschrift: **21.12.94**

Int. Cl.⁵: **B41M 5/38**

Anmeldenummer: **91109225.2**

Anmeldetag: **06.06.91**

Verwendung von Azofarbstoffen für den Thermotransferdruck.

Priorität: **19.06.90 DE 4019419**

Veröffentlichungstag der Anmeldung:
27.12.91 Patentblatt 91/52

Bekanntmachung des Hinweises auf die
Patenterteilung:
21.12.94 Patentblatt 94/51

Benannte Vertragsstaaten:
CH DE FR GB IT LI

Entgegenhaltungen:
EP-A- 0 247 737 EP-A- 0 302 627
EP-A- 0 319 234 EP-A- 0 323 259
EP-A- 0 442 466 DE-A- 2 951 403
JP-A-63 039 380

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

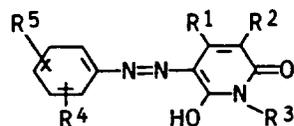
Erfinder: **Sens, Rüdiger**
Medicusstrasse 12
W-6800 Mannheim 1 (DE)
Erfinder: **Lamm, Gunther**
Heinrich-Heine-Strasse 7
W-6733 Hassloch (DE)
Erfinder: **Etzbach, Karl-Heinz**
Carl-Bosch-Ring 55
W-6710 Frankenthal (DE)

EP 0 462 447 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



I

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

- R¹ Wasserstoff, eine Amino-, Hydroxyl- oder C₁-C₃-Alkylgruppe;
 R² Wasserstoff, eine Acetyl-, Carbamoyl- oder Cyanogruppe;
 R³ eine ω-Phenoxy-, ω-Tolyloxy-, ω-Benzyloxy- oder ω-Cyclohexyloxy-C₁-C₁₂-alkylgruppe, deren C-Kette durch ein oder zwei der folgenden nicht benachbarten Glieder
 -O-, -CO-, -O-CO- oder -CO-O-
 unterbrochen sein kann und die ein oder zwei der folgenden Substituenten tragen kann: Halogen, Hydroxy, C₁-C₂-Alkyl, Phenyl oder Cyclohexyl;
 R⁴, R⁵ Wasserstoff, Halogen (ausgenommen Fluor für die Vertragsstaaten DE, FR und GB), Cyano-, Nitro- oder Trihalogenmethylgruppen;
 Reste der Formeln
 -CO-H, -CO-R⁶, -O-CO-R⁶, -CO-OR⁶, -SO-OR⁶, -O-SO-OR⁶, -CO-NR⁷R⁸, -O-CO-NR⁷R⁸, -SO₂-NR⁷R⁸ oder -O-SO₂-NR⁷R⁸
 wobei
 R⁶ eine C₁-C₁₂-Alkylgruppe, eine ω-Phenoxy-, ω-Tolyloxy-, ω-Benzyloxy- oder ω-Cyclohexyloxy-C₁-C₁₂-alkylgruppe bezeichnet, wobei die C-Kette der Alkylgruppen bzw. der ω-substituierten Alkylgruppen durch ein oder zwei Sauerstoffatome in Etherfunktion unterbrochen sein kann,
 R⁷ eine C₁-C₁₂-Alkylgruppe bedeutet und
 R⁸ für Wasserstoff oder einen der Reste R⁷ steht,

sowie speziell 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. Insbesondere die bislang verwendeten Gelbfarbstoffe können nicht überzeugen. Dies trifft auch für die aus den EP-A-247 737, JP-A-12 393/1986, JP-A-244 595/1986 und JP-A-262 191/1986 bekannten und für den Thermotransferdruck empfohlenen Azopyridone zu, die sich von den Verbindungen I u.a. durch die Substituenten am Pyridon-Stickstoff unterscheiden.

Weiterhin werden in der nicht vorveröffentlichten EP-A-442 466 (älteres Recht für die benannten Vertragsstaaten DE, FR und GB) Fluorphenylazopyridonfarbstoffe für den Thermotransferdruck eingesetzt.

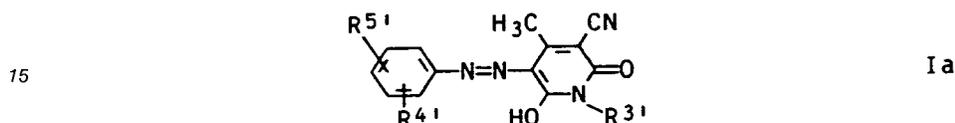
Die Azofarbstoffe I selbst sind an sich bekannt oder nach bekannten Methoden erhältlich (EP-B-111 236).

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

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

5 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.

10 Weiterhin wurde eine bevorzugte Ausführungsform dieses Verfahrens gefunden, welche dadurch gekennzeichnet ist, daß man hierzu Farbstoffe der Formel Ia



verwendet, in der die Substituenten folgende Bedeutung haben:

20 R^3 eine ω -Phenoxy-, ω -Tolyloxy-, ω -Benzyloxy- oder ω -Cyclohexyloxy- C_1 - C_{12} -alkylgruppe, deren C-Kette durch ein oder zwei Sauerstoffatome in Etherfunktion unterbrochen sein kann;
 R^4 , R^5 Wasserstoff, Chlor oder eine Cyanogruppe;
 Reste der Formel

25 $-CO-OR^6$

Unter den definitionsgemäßen Resten R^1 werden Ethyl und Propyl sowie besonders Methyl bevorzugt.

Von den definitionsgemäßen Reste R^2 eignen sich besonders Acetyl sowie ganz besonders Cyano.

30 Geeignete Alkylreste R^3 sind beispielsweise Methyl, Ethyl, Propyl, Isopropyl, Butyl, Isobutyl, sec.-Butyl, tert.-Butyl, Pentyl, Isopentyl, sec.-Pentyl, tert.-Pentyl, Hexyl, 2-Methylpentyl, Heptyl, Octyl, 2-Ethylhexyl, Nonyl, Decyl, Undecyl, Dodecyl und verzweigte Reste dieser Art, die jeweils in ω -Stellung eine Phenoxy-, Tolyloxy-, Benzyloxy- oder Cyclohexyloxygruppe tragen, wie vor allem (dabei bedeutet Ph = Phenyl und C_6H_{11} = Cyclohexyl):

35 $-(CH_2)_2-O-Ph$, $-(CH_2)_2-O-Ph-2-CH_3$, $-(CH_2)_2-O-Ph-3-CH_3$, $-(CH_2)_2-O-CH_2-Ph$,
 $-(CH_2)_2-O-C_6H_{11}$,
 $-(CH_2)_3-O-CH_2-Ph$, $-(CH_2)_3-O-C_6H_{11}$,
 $-(CH_2)_4-O-Ph$, $-(CH_2)_4-O-CH_2-Ph$, $-(CH_2)_4-O-C_6H_{11}$,
 $-(CH_2)_{10}-O-Ph$ und $-(CH_2)_4-CH(C_2H_5)-CH_2-O-Ph$.

Die C-Kette der genannten Alkylreste R^3 kann durch ein oder zwei nicht benachbarte Glieder $-CO-$, $-O-$, $-CO-O-$ oder besonders $-O-$ unterbrochen sein und kann bis zu zwei Substituenten wie Brom und Chlor, Hydroxy, Methyl, Ethyl, Phenyl oder Cyclohexyl tragen; beispielsweise sind hier zu nennen:

40 $-(CH_2)_4-CO-(CH_2)_4-O-(CH_2)_3-O-Ph$;
 $-(CH_2)_4-O-CO-(CH_2)_3-O-Ph$, $-(CH_2)_3-O-CO-(CH_2)_6-O-C_6H_{11}$;
 $-(CH_2)_4-CO-O-(CH_2)_8-O-Ph$ und $-(CH_2)_3-CO-O-(CH_2)_6-O-CH_2-Ph$;
 45 besonders bevorzugt $-(CH_2)_3-O-(CH_2)_2-O-Ph$, $-(CH_2)_3-O-(CH_2)_2-O-Ph-2-CH_3$,
 $-(CH_2)_3-O-(CH_2)_2-O-Ph-3-CH_3$,
 bevorzugt $-(CH_2)_3-O-(CH_2)_2-O-CH_2-Ph$, $-(CH_2)_3-O-(CH_2)_2-O-C_6H_{11}$,
 $-(CH_2)_2-O-(CH_2)_2-O-Ph$, $-[(CH_2)_2-O]_2-(CH_2)_2-O-Ph$,
 $-(CH_2)_3-O-CH(CH_3)-CH_2-O-Ph$,
 50 $-(CH_2)_3-O-(CH_2)_2-O-(CH_2)_2-O-Ph$, $-(CH_2)_3-O-(CH_2)_2-O-(CH_2)_2-O-C_6H_{11}$,
 $-(CH_2)_2-O-(CH_2)_3-O-CH_2-Ph$, $-(CH_2)_2-O-(CH_2)_2-CH(OH)-(CH_2)_2-O-Ph$ und
 $-(CH_2)_3-O-(CH_2)_2-CH(C_6H_{11})-CH_2-O-Ph$.

Reste R^4 oder R^5 können vor allem Wasserstoff, Chlor und Cyano, daneben auch Fluor, Brom, Nitro und Trihalogenmethylgruppen wie Trifluormethyl und Trichlormethyl sein.

55 Weiterhin geeignete Reste R^4 oder R^5 weisen die Formeln $-CO-H$, $-CO-R^6$, $-O-CO-R^6$, $-CO-OR^6$, $-SO-OR^6$, $-O-SO-OR^6$, $-CO-NR^7R^8$, $-O-CO-NR^7R^8$, $-SO_2-NR^7R^8$ oder $-O-SO_2-NR^7R^8$ auf; dabei sind diejenigen der Formel $-CO-OR^6$ besonders bevorzugt.

Der Rest R⁶ ist dabei eine der oben aufgeführten C₁-C₁₂-Alkylgruppen oder ω-Phenoxy-, ω-Tolyloxy-, ω-Benzoyloxy- oder ω-Cyclohexyloxy-C₁-C₁₂-alkylgruppen, deren C-Kette jeweils durch ein oder zwei Sauerstoffatome in Etherfunktion unterbrochen sein kann. Geeignete Reste R⁷ oder R⁸ sind die bereits genannten unsubstituierten C₁-C₁₂-Alkylgruppen.

5 Als Beispiele für die Reste R⁴ oder R⁵ seien die folgenden Gruppierungen genannt:

- CO-CH₃, -CO-C₂H₅, -CO-C₆H₁₃, -CO-C₁₁H₂₃,
- CO-(CH₂)₃-O-(CH₂)₂-O-Ph, -CO-(CH₂)₄-O-C₃H₇ und -CO-(CH₂)₈-O-CH₃;
- O-CO-CH₃, -O-CO-C₄H₉, -O-CO-C₇H₁₅,
- O-CO-(CH₂)₃-O-CH₃ und -O-CO-(CH₂)₄-O-C₄H₉;
- 10 -CO-O-CH₃, -CO-O-C₂H₅, -CO-O-C₄H₉, -CO-O-C₆H₁₃, -CO-O-C₇H₁₅,
- CO-O-(CH₂)₄-O-CH₃, -CO-O-CH(CH₃)-CH₂-O-CH₃,
- CO-O-(CH₂)₃-O-C₄H₉, -CO-O-(CH₂)₃-O-C₆H₁₃, -CO-O-(CH₂)₂-O-(CH₂)₂-O-C₄H₉,
- CO-O-(CH₂)₂-O-Ph, -CO-O-(CH₂)₃-O-Ph, -CO-O-(CH₂)₄-O-Ph,
- CO-O-(CH₂)₄-O-C₆H₁₁ und -CO-O-(CH₂)₈-O-CH₂-Ph;
- 15 -SO-O-CH₃, -SO-O-C₂H₅, -SO-O-C₅H₁₁,
- SO-O-(CH₂)₂-O-(CH₂)₂-O-CH₃ und -SO-O-(CH₂)₄-O-C₂H₅;
- O-SO-O-CH₃, -O-SO-O-C₄H₉, -O-SO-O-C₁₀H₂₁,
- O-SO-O-(CH₂)₃-O-C₄H₉ und -O-SO-O-(CH₂)₅-O-C₃H₇;
- CO-NH-C₄H₉, -CO-NH-C₇H₁₅, -CO-NH-C₉H₁₉, -CO-NH-C₁₀H₂₁,
- 20 -CO-NH-(CH₂)₃-O-(CH₂)₂-O-C₂H₅,
- CO-N(CH₃)-C₆H₁₃, -CO-N(C₂H₅)-C₃H₇ und -CO-N(C₃H₇)-C₃H₇;
- O-CO-NH-C₆H₁₃ und -O-CO-N(C₅H₁₁)-C₅H₁₁;
- SO₂-NH-C₇H₁₅, -SO₂-NH-C₁₀H₂₁, -SO₂-NH-(CH₂)₃-O-C₂H₅,
- SO₂-N(C₄H₉)-C₄H₉ und -SO₂-N(C₃H₇)-(CH₂)₄-O-C₄H₉;
- 25 -O-SO₂-NH-C₇H₁₅ und -O-SO₂-N((CH₂)₃-O-CH₃)-(CH₂)₃-O-CH₃.

Bevorzugte Azofarbstoffe I sind den Beispielen zu entnehmen.

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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.

15

Beispiele

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

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

Geber und Nehmer wurden mit der beschichteten Seite aufeinander gelegt, mit Aluminiumfolie umwickelt und für 2 min zwischen zwei Heizplatten auf eine Temperatur zwischen 70 und 80 °C erhitzt. Mit gleichartigen Proben wurde dieser Vorgang dreimal bei jeweils höherer Temperatur zwischen 80 und 120 °C wiederholt.

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

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

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

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

In der folgenden Tabelle sind die bezüglich ihres Thermotransferverhaltens untersuchten Azofarbstoffe I mit den zugehörigen in Methylenchlorid gemessenen Absorptionsmaxima λ_{max} [nm] aufgeführt.

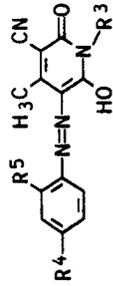
Zudem ist das jeweils verwendete Bindemittel B angegeben. Dabei bedeutet: EC = Ethylcellulose, PVB = Polyvinylbutyrat, MS = EC:PVB = 2:1.

Weiterhin aufgelistete charakteristische Daten sind die bereits erwähnten Parameter T^* [°C] und ΔE_T - [kcal/mol].

50

55

Tabelle



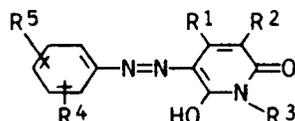
Bsp.	R ³	R ⁴	R ⁵	B	λ_{\max} [nm]	T* [°C]	ΔE_T [kcal/mol]
1	-(CH ₂) ₃ -O-(CH ₂) ₂ -O-Ph	-CO-O-CH ₂ -CH(CH ₃)-CH ₃	H	MS	435	88	19
2	-(CH ₂) ₃ -O-(CH ₂) ₂ -O-Ph	-CO-O-C ₆ H ₁₃	H	MS	435	84	11
3	-(CH ₂) ₃ -O-(CH ₂) ₂ -O-Ph	-CO-O-CH(CH ₃)-CH ₂ -O-CH ₃	H	MS	434	81	17
4	-(CH ₂) ₃ -O-C ₆ H ₁₁	-CO-O-CH(CH ₃)-CH ₂ -O-CH ₃	H	MS	433	83	17
5	-(CH ₂) ₃ -O-(CH ₂) ₂ -O-Ph	-CO-O-C ₂ H ₅	Br	MS	437	84	18
6	-(CH ₂) ₃ -O-(CH ₂) ₂ -O-Ph	-CO-O-C ₂ H ₅	H	MS	431	80	17
7	-(CH ₂) ₃ -O-(CH ₂) ₂ -O-C ₂ H ₅	-CO-O-(CH ₂) ₂ -O-Ph	H	MS	437	96	23
8	-(CH ₂) ₃ -O-(CH ₂) ₂ -O-Ph	-CO-O-(CH ₂) ₂ -O-Ph	H	MS	434	101	17
9	-(CH ₂) ₃ -O-CH ₂ -Ph	-CO-O-(CH ₂) ₂ -O-Ph	H	MS	434	95	15

Patentansprüche

Patentansprüche für folgende Vertragsstaaten : CH, IT, LI

1. Verwendung von Azofarbstoffen der allgemeinen Formel I

5



I

10

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

R¹ Wasserstoff, eine Amino-, Hydroxyl- oder C₁-C₃-Alkylgruppe;

R² Wasserstoff, eine Acetyl-, Carbamoyl- oder Cyanogruppe;

15

R³ eine ω-Phenoxy-, ω-Tolyloxy-, ω-Benzoyloxy- oder ω-Cyclohexyloxy-C₁-C₁₂-alkylgruppe, deren C-Kette durch ein oder zwei der folgenden nicht benachbarten Glieder -O-, -CO-, -O-CO- oder -CO-O-

unterbrochen sein kann und die ein oder zwei der folgenden Substituenten tragen kann:

Halogen, Hydroxy, C₁-C₂-Alkyl, Phenyl oder Cyclohexyl;

20

R⁴, R⁵ Wasserstoff, Halogen, Cyano-, Nitro- oder Trihalogenmethylgruppen;

Reste der Formeln

-CO-H, -CO-R⁶, -O-CO-R⁶, -CO-OR⁶, -SO-OR⁶, -O-SO-OR⁶, -CO-NR⁷R⁸, -O-CO-NR⁷R⁸, -SO₂-NR⁷R⁸ oder -O-SO₂-NR⁷R⁸

wobei

25

R⁶ eine C₁-C₁₂-Alkylgruppe, eine ω-Phenoxy-, ω-Tolyloxy-, ω-Benzoyloxy- oder ω-Cyclohexyloxy-C₁-C₁₂-alkylgruppe bezeichnet, wobei die C-Kette der Alkylgruppen bzw. der ω-substituierten Alkylgruppen durch ein oder zwei Sauerstoffatome in Etherfunktion unterbrochen sein kann,

R⁷ eine C₁-C₁₂-Alkylgruppe bedeutet und

30

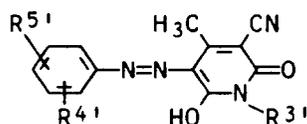
R⁸ für Wasserstoff oder einen der Reste R⁷ steht.

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.

35

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

40



Ia

45

verwendet, in der die Substituenten folgende Bedeutung haben:

R^{3'} eine ω-Phenoxy-, ω-Tolyloxy-, ω-Benzoyloxy- oder ω-Cyclohexyloxy-C₁-C₁₂-alkylgruppe, deren C-Kette durch ein oder zwei Sauerstoffatome in Etherfunktion unterbrochen sein kann;

R^{4'}, R^{5'} Wasserstoff, Chlor oder eine Cyanogruppe;

50

Reste der Formel

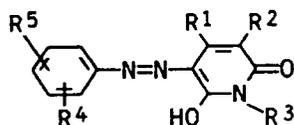
-CO-OR⁶

55

Patentansprüche für folgende Vertragsstaaten : DE, FR, GB

1. Verwendung von Azofarbstoffen der allgemeinen Formel I

5



I

10

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

- R¹ Wasserstoff, eine Amino-, Hydroxyl- oder C₁-C₃-Alkylgruppe;
- R² Wasserstoff, eine Acetyl-, Carbamoyl- oder Cyanogruppe;
- R³ eine ω-Phenoxy-, ω-Tolyloxy-, ω-Benzoyloxy- oder ω-Cyclohexyloxy-C₁-C₁₂-alkylgruppe, deren C-Kette durch ein oder zwei der folgenden nicht benachbarten Glieder -O-, -CO-, -O-CO- oder -CO-O- unterbrochen sein kann und die ein oder zwei der folgenden Substituenten tragen kann: Halogen, Hydroxy, C₁-C₂-Alkyl, Phenyl oder Cyclohexyl;
- R⁴, R⁵ Wasserstoff, Halogen, wobei Fluor ausgenommen ist, Cyano-, Nitro- oder Trihalogenmethylgruppen; Reste der Formeln -CO-H, -CO-R⁶, -O-CO-R⁶, -CO-OR⁶, -SO-OR⁶, -O-SO-OR⁶, -CO-NR⁷R⁸, -O-CO-NR⁷R⁸, -SO₂-NR⁷R⁸ oder -O-SO₂-NR⁷R⁸ wobei
- R⁶ eine C₁-C₁₂-Alkylgruppe, eine ω-Phenoxy-, ω-Tolyloxy-, ω-Benzoyloxy- oder ω-Cyclohexyloxy-C₁-C₁₂-alkylgruppe bezeichnet, wobei die C-Kette der Alkylgruppen bzw. der ω-substituierten Alkylgruppen durch ein oder zwei Sauerstoffatome in Etherfunktion unterbrochen sein kann,
- R⁷ eine C₁-C₁₂-Alkylgruppe bedeutet und
- R⁸ für Wasserstoff oder einen der Reste R⁷ steht.

15

20

25

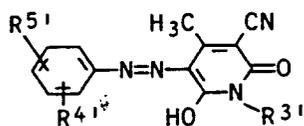
30

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.

35

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

40



Ia

45

verwendet, in der die Substituenten folgende Bedeutung haben:

- R³ eine ω-Phenoxy-, ω-Tolyloxy-, ω-Benzoyloxy- oder ω-Cyclohexyloxy-C₁-C₁₂-alkylgruppe, deren C-Kette durch ein oder zwei Sauerstoffatome in Etherfunktion unterbrochen sein kann;
- R⁴, R⁵ Wasserstoff, Chlor oder eine Cyanogruppe; Reste der Formel -CO-OR⁶

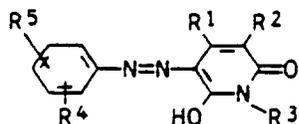
50

55

Claims

Claims for the following Contracting States : CH, IT, LI

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



I

in which the substituents have the following meanings:

R¹ is hydrogen, amino, hydroxyl or C₁-C₃-alkyl,

R² is hydrogen, acetyl, carbamoyl or cyano,

R³ is ω-phenoxy-, ω-tolyloxy-, ω-benzyloxy- or ω-cyclohexyloxy-C₁-C₁₂-alkyl whose carbon chain may be interrupted by one or two of the following nonadjacent members:
-O-, -CO-, -O-CO- or -CO-O-

and which may carry one or two of the following substituents: halogen, hydroxyl, C₁-C₂-alkyl, phenyl or cyclohexyl,

R⁴ and R⁵ are each hydrogen, halogen, cyano, nitro, trihalomethyl or a radical of the formula
-CO-H, -CO-R⁶, -O-CO-R⁶, -CO-OR⁶, -SO-OR⁶, -O-SO-OR⁶, -CO-NR⁷R⁸, -O-CO-NR⁷R⁸, -SO₂-NR⁷R⁸ or -O-SO₂-NR⁷R⁸

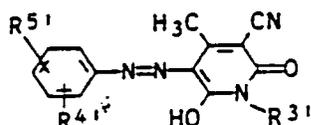
where R⁶ is C₁-C₁₂-alkyl or ω-phenoxy-, ω-tolyloxy-, ω-benzyloxy- or ω-cyclohexyloxy-C₁-C₁₂-alkyl, in each of which (unsubstituted as well as ω-substituted alkyl) the carbon chain may be interrupted by one or two oxygen atoms in ether function,

R⁷ is C₁-C₁₂-alkyl, and

R⁸ is hydrogen or has one of the meanings of R⁷.

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

3. A process as claimed in claim 2, wherein the azo dye used has the formula Ia



Ia

in which the substituents have the following meanings:

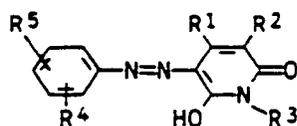
R^{3'} is ω-phenoxy-, ω-tolyloxy-, ω-benzyloxy- or ω-cyclohexyloxy-C₁-C₁₂-alkyl whose carbon chain may be interrupted by one or two oxygen atoms in ether function,

R⁴ and R^{5'} are each hydrogen, chlorine, cyano or a radical of the formula

-CO-OR⁶.

Claims for the following Contracting States : DE, FR, GB

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



I

in which the substituents have the following meanings:

R¹ is hydrogen, amino, hydroxyl or C₁-C₃-alkyl,

R² is hydrogen, acetyl, carbamoyl or cyano,

R³ is ω-phenoxy-, ω-tolyloxy-, ω-benzyloxy- or ω-cyclohexyloxy-C₁-C₁₂-alkyl whose carbon chain may be interrupted by one or two of the following nonadjacent members:
-O-, -CO-, -O-CO- or -CO-O-

and which may carry one or two of the following substituents: halogen, hydroxyl, C₁-C₂-alkyl, phenyl or cyclohexyl,

R⁴ and R⁵ are each hydrogen, halogen other than fluorine, cyano, nitro, trihalomethyl or a radical of the formula

-CO-H, -CO-R⁶, -O-CO-R⁶, -CO-OR⁶, -SO-OR⁶, -O-SO-OR⁶, -CO-NR⁷R⁸, -O-CO-NR⁷R⁸, -SO₂-NR⁷R⁸ or -O-SO₂-NR⁷R⁸

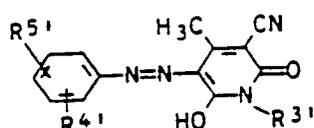
where R⁶ is C₁-C₁₂-alkyl or ω-phenoxy-, ω-tolyloxy-, ω-benzyloxy- or ω-cyclohexyloxy-C₁-C₁₂-alkyl, in each of which (unsubstituted as well as ω-substituted alkyl) the carbon chain may be interrupted by one or two oxygen atoms in ether function,

R⁷ is C₁-C₁₂-alkyl, and

R⁸ is hydrogen or has one of the meanings of R⁷.

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

3. A process as claimed in claim 2, wherein the azo dye used has the formula Ia



Ia

in which the substituents have the following meanings:

R^{3'} is ω-phenoxy-, ω-tolyloxy-, ω-benzyloxy- or ω-cyclohexyloxy-C₁-C₁₂-alkyl whose carbon chain may be interrupted by one or two oxygen atoms in ether function,

R^{4'} and R^{5'} are each hydrogen, chlorine, cyano or a radical of the formula

-CO-OR⁶.

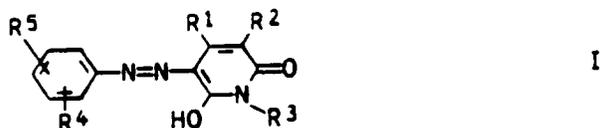
Revendications

Revendications pour les Etats contractants suivants : CH, IT, LI

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

5

10



dans laquelle les substituants ont les significations suivantes:

- 15
 R¹ Atome d'hydrogène, groupement amino, hydroxyle ou alkyle en C₁-C₃;
 R² Atome d'hydrogène, groupement acétyle, carbamoyle ou cyano;
 R³ Groupement ω-phénoxy-, ω-tolyloxy-, ω-benzyloxy- ou ω-cyclohexyloxy-(alkyle en C₁-C₁₂), dont la chaîne carbonée peut être interrompue par un ou deux des termes non voisins suivants
 -O-, -CO-, -O-CO- ou -CO-O-
 20 et qui peut porter un ou deux des substituants suivants: atome d'halogène, groupement hydroxy, alkyle en C₁-C₂, phényle ou cyclohexyle;
 R⁴, R⁵ Atomes d'hydrogène, d'halogène, groupements cyano, nitro ou trihalogénométhyle; restes de formules
 -CO-H-, -CO-R⁶, -O-CO-R⁶, -CO-OR⁶, -SO-OR⁶, -O-SO-OR⁶, -CO-NR⁷R⁸, -O-CO-NR⁷R⁸,
 25 -SO₂-NR⁷R⁸ ou -O-SO₂-NR⁷R⁸,
 où
 R⁶ représente un groupement alkyle en C₁-C₁₂, un groupement ω-phénoxy-, ω-tolyloxy-, ω-benzyloxy- ou ω-cyclohexyloxy-(alkyle en C₁-C₁₂), la chaîne carbonée des groupements alkyle ou des groupements alkyle ω-substitués pouvant être interrompue par un ou deux
 30 atomes d'oxygène dans la fonction éther,
 R⁷ représente un groupement alkyle en C₁-C₁₂ et
 R⁸ est mis pour un atome d'hydrogène ou l'un des restes R⁷.

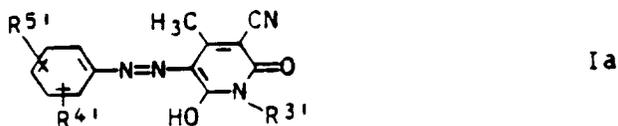
35

2. Procédé pour le transfert de colorants azoïques par diffusion depuis 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.

40

3. Procédé selon la revendication 2, caractérisé en ce qu'on utilise à cet effet un colorant azoïque de formule Ia

45



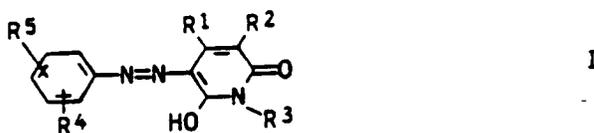
dans laquelle les substituants ont les significations suivantes:

- 50
 R³ Groupement ω-phénoxy-, ω-tolyloxy-, ω-benzyloxy- ou ω-cyclohexyloxy-(alkyle en C₁-C₁₂), dont la chaîne carbonée peut être interrompue par un ou deux atomes d'oxygène dans la fonction éther;
 R⁴, R⁵ Atomes d'hydrogène, de chlore ou groupements cyano; restes de formule -CO-OR⁶.

55

Revendications pour les Etats contractants suivants : DE, FR, GB

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



10

dans laquelle les substituants ont les significations suivantes:

R¹ Atome d'hydrogène, groupement amino, hydroxyle ou alkyle en C₁-C₃;

R² Atome d'hydrogène, groupement acétyle, carbamoyle ou cyano;

15 R³ Groupement ω-phénoxy-, ω-tolyloxy-, ω-benzyloxy- ou ω-cyclohexyloxy-(alkyle en C₁-C₁₂), dont la chaîne carbonée peut être interrompue par un ou deux des termes non voisins suivants

-O-, -CO-, -O-CO- ou -CO-O-

et qui peut porter un ou deux des substituants suivants: atome d'halogène, groupement hydroxy, alkyle en C₁-C₂, phényle ou cyclohexyle;

20

R⁴, R⁵ Atomes d'hydrogène, d'halogène à l'exclusion du fluor, groupements cyano, nitro ou trihalogéno méthyle;

restes de formules

-CO-H-, -CO-R⁶-, -O-CO-R⁶-, -CO-OR⁶-, -SO-OR⁶-, -O-SO-OR⁶-, -CO-NR⁷R⁸-, -O-CO-NR⁷R⁸-,

25

-SO₂-NR⁷R⁸ ou -O-SO₂-NR⁷R⁸,

où

R⁶ représente un groupement alkyle en C₁-C₁₂, un groupement ω-phénoxy-, ω-tolyloxy-, ω-benzyloxy- ou ω-cyclohexyloxy-(alkyle en C₁-C₁₂), la chaîne carbonée des groupements alkyle ou des groupements alkyle ω-substitués pouvant être interrompue par un ou deux atomes d'oxygène dans la fonction éther,

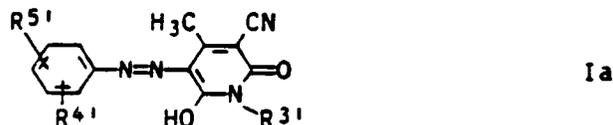
30

R⁷ représente un groupement alkyle en C₁-C₁₂ et

R⁸ est mis pour un atome d'hydrogène ou l'un des restes R⁷.

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

- 40 3. Procédé selon la revendication 2, caractérisé en ce qu'on utilise à cette fin un colorant azoïque de formule Ia



dans laquelle les substituants ont les significations suivantes:

50 R³ Groupement ω-phénoxy-, ω-tolyloxy-, ω-benzyloxy- ou ω-cyclohexyloxy-(alkyle en C₁-C₁₂), dont la chaîne carbonée peut être interrompue par un ou deux atomes d'oxygène dans la fonction éther;

R⁴, R⁵ Atomes d'hydrogène, de chlore ou groupements cyano; restes de formule -CO-OR⁶.

55