

(19)



Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets



(11) Veröffentlichungsnummer: **0 490 225 A1**

(12)

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

(21) Anmeldenummer: **91120731.4**

(51) Int. Cl.⁵: **B41M 5/38**

(22) Anmeldetag: **03.12.91**

(30) Priorität: **14.12.90 DE 4039923**

W-6700 Ludwigshafen(DE)

(43) Veröffentlichungstag der Anmeldung:
17.06.92 Patentblatt 92/25

(72) Erfinder: **Etzbach, Karl-Heinz, Dr.**

Carl-Bosch-Ring 55

W-6710 Frankenthal(DE)

(84) Benannte Vertragsstaaten:
CH DE FR GB IT LI

Erfinder: **Sens, Rüdiger, Dr.**

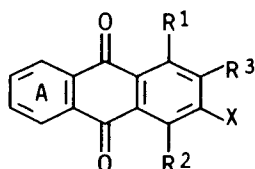
Medicusstrasse 12

(71) Anmelder: **BASF Aktiengesellschaft**
Carl-Bosch-Strasse 38

W-6800 Mannheim 1(DE)

(54) **Verwendung von Anthrachinonfarbstoffen für den Thermotransferdruck.**

(57) Verwendung von Anthrachinonfarbstoffen I

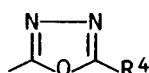


I

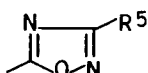
für den Thermotransferdruck, mit folgender Bedeutung der Variablen:

Ring A: kann bis zu zwei der folgenden Substituenten tragen: Chlor, Brom, Hydroxy, Mercapto, Amino oder C₁-C₈-Alkylamino; R¹, R² = H, Nitro, Hydroxy, Mercapto oder Amino; C₁-C₂₀-Alkoxy, -Alkylthio oder -Alkylamino, deren C-Kette durch ein bis vier Sauerstoffatome unterbrochen sein kann und die folgende Substituenten tragen können: C₅-C₇-Cycloalkyl, Phenyl oder Phenoxy, die jeweils C₁-C₄-Alkyl oder -Alkoxy als Substituenten tragen können; Phenoxy, Phenylthio oder Phenylamino, deren Phenylrest C₁-C₄-Alkyl oder -Alkoxy als Substituenten tragen kann;

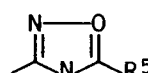
R³ = einer der Reste IIa bis II f



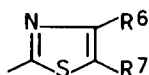
II a



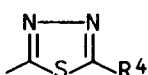
II b



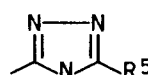
II c



II d



II e



II f

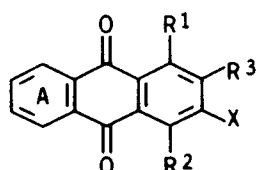
EP 0 490 225 A1

mit $R^4 = H$; C_1 - C_{20} -Alkyl oder -Alkylthio, deren C-Kette jeweils durch ein bis vier Sauerstoffatome in Etherfunktion unterbrochen sein kann und die folgende Substituenten tragen können: C_5 - C_7 -Cycloalkyl, Phenyl oder Phenoxy, die jeweils C_1 - C_4 -Alkyl oder -Alkoxy als Substituenten tragen können;

C_5 - C_7 -Cycloalkyl, -Cycloalkylthio oder Phenyl, die jeweils C_1 - C_4 -Alkyl oder -Alkoxy als Substituenten tragen können; R^5 , $R^8 = H$; die definitionsgemäßen Alkyl-, Cycloalkyl- oder Phenylgruppen R^4 ; R^6 , $R^7 =$ die Reste R^5 oder R^8 ; Alkoxy-carbonyl, deren C-Kette bis zu 20 C-Atome aufweisen kann und durch ein bis vier Sauerstoffatome in Etherfunktion unterbrochen sein kann und die folgende Substituenten tragen können: C_5 - C_7 -Cycloalkyl, Phenyl oder Phenoxy, die jeweils C_1 - C_4 -Alkyl oder -Alkoxy als Substituenten tragen können; C_5 - C_7 -Cycloalkyloxycarbonyl oder Phenoxy-carbonyl, die C_1 - C_4 -Alkyl oder -Alkoxy als Substituenten tragen können;

X = H oder Cyano.

Die vorliegende Erfindung betrifft die Verwendung von Anthrachinonfarbstoffen der allgemeinen Formel



I

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

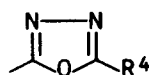
der Ring A bis zu zwei der folgenden Substituenten tragen kann: Chlor, Brom, Hydroxy, Mercapto, Amino oder C₁-C₈-Alkylamino;

R¹, R² Wasserstoff, Nitro-, Hydroxy-, Mercapto- oder Aminogruppen; C₁-C₂₀-Alkoxy-, -Alkylthio- oder -Alkylaminogruppen, deren C-Kette jeweils durch ein bis vier Sauerstoffatome unterbrochen sein kann und die folgende Substituenten tragen können:

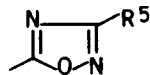
C₅-C₇-Cycloalkyl, Phenyl oder Phenoxy, die C₁-C₄-Alkyl oder -Alkoxy als Substituenten tragen können;

Phenoxy-, Phenylthio- oder Phenylaminogruppen, deren Phenylrest C₁-C₄-Alkyl oder -Alkoxy als Substituenten tragen kann;

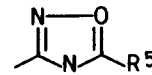
R³ einen der Reste der allgemeinen Formeln IIa bis II f



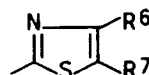
IIa



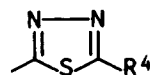
IIb



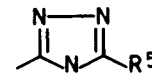
IIc



IIId



IIe



II f

wobei die Substituenten folgende Bedeutung haben:

R⁴ Wasserstoff;

C₁-C₂₀-Alkyl- oder -Alkylthiogruppen, deren C-Kette jeweils durch ein bis vier Sauerstoffatome in Etherfunktion unterbrochen sein kann und die folgende Substituenten tragen können: C₅-C₇-Cycloalkyl, Phenyl oder Phenoxy, die jeweils C₁-C₄-Alkyl oder -Alkoxy als Substituenten tragen können;

C₅-C₇-Cycloalkyl-, -Cycloalkylthiogruppen oder eine Phenylgruppe, die jeweils C₁-C₄-Alkyl oder -Alkoxy als Substituenten tragen können;

R⁵, R⁸ Wasserstoff;

die definitionsgemäßen Alkyl-, Cycloalkyl- oder Phenylgruppen R⁴;

R⁶, R⁷ die Reste R⁵ oder R⁸;

Alkoxy-carbonylgruppen, deren C-Kette bis zu 20 C-Atome aufweisen kann und durch ein bis vier Sauerstoffatome in Etherfunktion unterbrochen sein kann und die folgende Substituenten tragen können: C₅-C₇-Cycloalkyl, Phenyl oder Phenoxy, die jeweils C₁-C₄-Alkyl oder -Alkoxy als Substituenten tragen können;

C₅-C₇-Cycloalkyloxycarbonyl- oder Phenoxy-carbonylgruppen, die jeweils C₁-C₄-Alkyl oder -Alkoxy als Substituenten tragen können;

X Wasserstoff oder eine Cyanogruppe,

sowie speziell ein Verfahren zur Übertragung dieser Anthrachinonfarbstoffe 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.

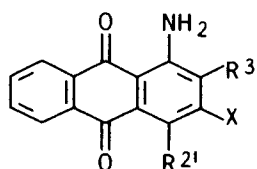
Diese Anforderungen sind gleichzeitig nur sehr schwer zu erfüllen. Daher entsprechen die meisten der für den Thermotransferdruck verwendeten Cyanfarbstoffe nicht dem geforderten Eigenschaftsprofil. Dies trifft auch für die aus den JP-A-227 948/1984, JP-A-53 563/1985 und DE-A-38 12 053 bekannten und für den Thermotransferdruck empfohlenen 1,4-Diaminoanthrachinone zu, die sich von den Verbindungen I durch die Art der Substituenten in 2-Stellung unterscheiden.

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

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

Außerdem wurde ein Verfahren zur Übertragung von Anthrachinonfarbstoffen 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 Anthrachinonfarbstoffe I befinden.

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



Ia

in der die Substituenten R¹ und X die eingangs definierte Bedeutung besitzen und R^{2'} eine Aminogruppe oder C₁-C₈-Alkylaminogruppen bedeutet, verwendet.

Die Anthrachinonfarbstoffe I selbst sind an sich bekannt oder nach bekannten Methoden erhältlich (EP-A-56 492 und DE-A-34 26 093).

Der Ring A ist vorzugsweise unsubstituiert, kann aber auch bis zu zwei der folgenden Substituenten tragen: Chlor, Brom, Mercapto sowie bevorzugt Hydroxy und Amino, daneben C₁-C₈-Alkylamino wie Pentyl-, Hexyl-, Heptyl- und Octylamino und vor allem C₁-C₄-Alkylamino wie Methyl-, Ethyl-, Propyl-, Isopropyl- und Butylamino.

Als Reste R¹ oder R² eignen sich Nitro und Mercapto, besonders Wasserstoff und ganz besonders Hydroxy und Amino.

Weiterhin geeignete Reste R¹ oder R² sind Alkoxy-, Alkylthio- und vor allem Alkylaminogruppen, die bis zu 20, bevorzugt bis zu 8 C-Atome enthalten und deren C-Kette zusätzlich durch Sauerstoffatome in Etherfunktion unterbrochen sein kann; beispielsweise sind hier zu nennen (dabei bedeutet Ph = Phenyl):

-O-CH₃, -O-C₂H₅, -O-C₃H₇, -O-CH(CH₃)-CH₃, -O-C₄H₉ und -O-C₆H₁₃;

-S-CH₃, -S-C₂H₅, -S-C₃H₇, -S-C₄H₉, -S-C₅H₁₁ und -S-(CH₂)₄-CH(C₄H₉)-C₅H₁₁;

-NH-CH₃, -NH-C₂H₅, -NH-C₃H₇, -NH-CH(CH₃)-CH₃, -NH-C₄H₉, -NH-C₅H₁₁, -NH-C₆H₁₃ und -NH-C₈H₁₇;

-[(CH₂)₂-O]₂-CH₃, -[(CH₂)₂-O]₂-C₃H₇, -[(CH₂)₃-O]₃-C₄H₉, -[(CH₂)₂-O]₄-CH₃, -[(CH₂)₂-O]₂-Ph, -[(CH₂)₂-O]₃-Ph, -[(CH₂)₂-O]₃-Ph-3-CH₃, -[(CH₂)₂-CH(CH₃)-O]₂-C₂H₅, -[(C₂H₄)₂-O]₂-C₂H₅, -[(CH₂)₃-O]₄-C₆H₁₃, -[(CH₂)₂-

$\text{O}_2\text{-}[(\text{CH}_2)_3\text{-O}]_2\text{-C}_2\text{H}_5$ und $\text{-(CH}_2)_3\text{-O-(CH}_2)_2\text{-O-Ph}$;
 $\text{-S-(CH}_2)_3\text{-O-(CH}_2)_4\text{-CH(C}_2\text{H}_5\text{)-C}_4\text{H}_9$ und $\text{-S(CH}_2)_3\text{-O-(CH}_2)_2\text{-O-C}_4\text{H}_9$;
 $\text{-NH-(CH}_2)_2\text{-O-C}_4\text{H}_9$ und $\text{-NH-}[(\text{CH}_2)_2\text{-O}]_2\text{-C}_2\text{H}_5$.

Reste R^1 oder R^2 können außerdem Phenoxy-, Phenylthio- und Phenylaminogruppen sein; als Beispiele seien genannt:

-O-Ph , -O-Ph-2-CH_3 , -O-Ph-4-CH_3 , -O-Ph-2-O-CH_3 und -O-Ph-4-O-CH_3 ;
 -S-Ph , -S-Ph-2-CH_3 , -S-Ph-4-CH_3 , -S-Ph-2-O-CH_3 und -S-Ph-4-O-CH_3 ;
 -NH-Ph , -NH-Ph-2-CH_3 , -NH-Ph-4-CH_3 , -NH-Ph-2-O-CH_3 und -NH-Ph-4-CH_3 .

Als Rest R^3 eignen sich neben den Oxdiazolderivaten der Formeln IIb und IIc und den Triazolderivaten der Formel II f besonders die Oxdiazolderivate der Formel IIa, die Thiazolderivate der Formel II d und die Thiadiazolderivate der Formel II e.

Dabei sind geeignete Alkylreste R^4 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, Tridecyl, Tetradecyl, Pentadecyl, Hexadecyl, Heptadecyl, Octadecyl, Nonadecyl, Eicosyl und verzweigte Reste dieser Art.

Die C-Kette der genannten Alkylreste R^4 kann durch Sauerstoffatome in Etherfunktion unterbrochen sein. Beispiele hierfür sind neben den bereits für die Reste R^1 oder R^2 aufgeführten Oxaalkylgruppen folgende Reste:

$\text{-(CH}_2)_2\text{-O-CH}_3$, $\text{-(CH}_2)_2\text{-O-C}_2\text{H}_5$, $\text{-(CH}_2)_2\text{-O-C}_3\text{H}_7$, $\text{-(CH}_2)_2\text{-O-C}_4\text{H}_9$, $\text{-(CH}_2)_3\text{-O-CH}_3$, $\text{-(CH}_2)_3\text{-O-C}_2\text{H}_5$, $\text{-(CH}_2)_3\text{-O-C}_3\text{H}_7$, $\text{-(CH}_2)_3\text{-O-C}_4\text{H}_9$, $\text{-CH}_2\text{-CH(CH}_3\text{)-O-CH}_3$, $\text{-CH}_2\text{-CH(CH}_3\text{)-O-C}_2\text{H}_5$, $\text{-CH}_2\text{-CH(CH}_3\text{)-O-C}_3\text{H}_7$, $\text{-CH}_2\text{-CH(CH}_3\text{)-O-C}_4\text{H}_9$, $\text{-(CH}_2)_4\text{-O-CH}_3$, $\text{-(CH}_2)_4\text{-O-C}_2\text{H}_5$, $\text{-(CH}_2)_4\text{-O-C}_4\text{H}_9$, $\text{-(CH}_2)_4\text{-O-CH}_2\text{-CH(C}_2\text{H}_5\text{)-C}_4\text{H}_9$, $\text{-(CH}_2)_8\text{-O-CH}_3$ und $\text{-(CH}_2)_8\text{-O-C}_4\text{H}_9$.

Weiterhin kommen als Rest R^4 Alkylthiogruppen wie die für die Reste R^1 oder R^2 genannten Beispiele in Betracht.

Geeignete Cycloalkyl-, Cycloalkylthio- und Phenylgruppen R^4 sind beispielsweise (dabei bedeuten C_5H_9 = Cyclopentyl und C_6H_{11} = Cyclohexyl):

$\text{-C}_5\text{H}_9$, $\text{-C}_6\text{H}_{11}$, $\text{-C}_6\text{H}_{10}\text{-4-CH}_3$ und $\text{-C}_6\text{H}_{10}\text{-4-O-C}_2\text{H}_5$;
 $\text{-S-C}_6\text{H}_{11}$;
 -Ph , -Ph-3-CH_3 und -Ph-4-CH_3 .

Als Reste R^5 , R^8 , R^6 oder R^7 kommen neben den für R^4 genannten Cycloalkyl- und Phenylgruppen vor allem die dort ebenfalls aufgeführten Alkylgruppen in Frage.

Weiterhin eignen sich als Reste R^6 oder R^7 vor allem Alkoxy-carbonylgruppen, deren C-Kette durch Sauerstoffatome in Etherfunktion unterbrochen sein kann, daneben auch Cycloalkyloxycarbonyl- und Phenoxy-carbonylgruppen; Beispiele für diese Gruppen sind folgende:

$\text{-CO-O-C}_6\text{H}_{13}$, $\text{-CO-O-C}_{10}\text{H}_{21}$ und $\text{-CO-O-C}_{11}\text{H}_{23}$;
 $\text{-CO-O-}[(\text{CH}_2)_2\text{-O}]_3\text{-C}_3\text{H}_7$, $\text{-CO-O-}[(\text{CH}_2)_2\text{-O}]_3\text{-C}_4\text{H}_9$, $\text{-CO-O-}[(\text{CH}_2)_3\text{-O}]_2\text{-C}_4\text{H}_9$ und $\text{-CO-O-}[(\text{CH}_2)_3\text{-O}]_3\text{-C}_4\text{H}_9$;
 $\text{-CO-O-C}_6\text{H}_{11}$ und -CO-O-Ph .

Bevorzugte Anthrachinonfarbstoffe I sind den Beispielen zu entnehmen.

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

Außerdem ergeben die Farbstoffe I, eventuell in Kombination mit anderen Farbstoffklassen, neutrale, farbstarke Schwarzdrucke.

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

Als Bindemittel eignen dabei sich alle in organischen Lösungsmitteln löslichen Materialien, die bekanntermaßen für den Thermotransferdruck dienen, also z.B. Cellulosederivate wie Methylcellulose, Hydroxypropylcellulose, Celluloseacetat oder Celluloseacetobutyrat, vor allem Ethylcellulose, Ethylhydroxyethylcellulose und Celluloseacetathydrogenphthalat, Stärke, Alginate, Alkydharze und Vinylharze 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.

Die genannten Bindemittel nehmen den Farbstoff nach der Trocknung der Druckfarbe in Form eines transparenten Films ohne sichtbare Auskristallisation auf.

Bevorzugte Bindemittel sind Ethylcellulose oder Ethylhydroxyethylcellulose mittlerer bis kleiner Viskositäseinstellungen. Häufig empfehlen sich auch Bindemittelmischungen, z.B. solche aus Ethylcellulose und Polyvinylbutyrat im Gewichtsverhältnis 2:1.

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

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

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

Der inerte Träger kann auf der dem Thermokopf zugewandten Seite zusätzlich mit einem Gleitmittel beschichtet werden, um ein Verkleben des Thermokopfes mit dem Trägermaterial zu verhindern. Geeignete Gleitmittel sind beispielsweise Silicone oder Polyurethane, wie sie in der EP-A-216 483 oder EP-A-227 095 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 unterhalb von 150 °C liegt, also z.B. modifizierte Polycarbonate und Polyester. Näheres hierzu ist den EP-A-227 094, EP-A-133 012, EP-A-133 011, EP-A-111 004, JP-A-199 997/1986, JP-A-283 595/1986, JP-A-237 694/1986 oder JP-A-127 392/1986 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.

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 0,5 g Anthrachinonfarbstoff I enthielt. Das Gewichtsverhältnis Bindemittel zu Farbstoff betrug jeweils 2 : 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 eingestrahnten Lichtintensität beträgt. Je kleinere Werte die Temperatur T^* annimmt, um so besser ist die thermische Transferierbarkeit des

untersuchten Farbstoffs.

In den folgenden Tabellen sind die bezüglich ihres Thermotransferverhaltens untersuchten Anthrachinonfarbstoffe I mit den zugehörigen in Methylenchlorid gemessenen Absorptionsmaxima $\lambda_{\max}$ [nm] aufgeführt.

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

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

10

15

20

25

30

35

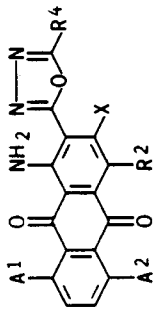
40

45

50

55

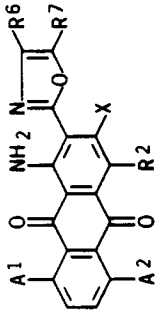
Tabelle 1



IIa'

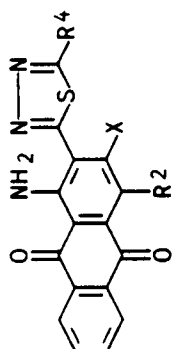
Bsp	A ¹	A ²	R ²	X	R ⁴	λ_{max} [nm]	B	T* [°C]	ΔE_T [kcal/mol]
1	-H	-H	-NH ₂	-H	-C ₆ H ₁₃	620	EC	85	22
2	-H	-H	-NH ₂	-H	-(CH ₂) ₃ -CH(C ₂ H ₅)-C ₄ H ₉	620	EC	90	19
3	-H	-H	-NH ₂	-H	-(CH ₂) ₃ -O-C ₄ H ₉	622	EC	79	20
4	-H	-H	-NH ₂	-H	-[(CH ₂) ₂ -O] ₃ -C ₄ H ₉	619	EC	80	16
5	-H	-H	-OH	-H	-(CH ₂) ₄ -CH(C ₂ H ₅)-C ₄ H ₉	558	MS	96	17
6	-H	-H	-S-Ph	-H	-C ₁₂ H ₂₅	553	EC	92	18
7	-H	-H	-NH ₂	-H	-S-C ₉ H ₁₉	622	EC	98	24
8	-H	-H	-NH-C ₄ H ₉	-H	-[(CH ₂) ₃ -O] ₂ -C ₄ H ₉	670	EC	89	17
9	-H	-H	-NH ₂	-CN	-S-(CH ₂) ₃ -O-(CH ₂) ₄ -CH(C ₂ H ₅)-C ₄ H ₉	664	EC	98	15
10	-NH ₂	-OH	-OH	-H	-S-(CH ₂) ₄ -CH(C ₄ H ₉)-C ₅ H ₁₁	576	EC	96	20

Tabelle 2



Bsp	A1	A2	R2	X	R6	R7	λ_{max} [nm]	B	T* [°C]	ΔE_T [kcal/mol]
11	-H	-H	-NH-C ₆ H ₁₃	-H	-CH ₃	-CO-O-C ₆ H ₁₃	655	EC	90	22
12	-H	-H	-NH ₂	-H	-CH ₃	-CO-O-[(CH ₂) ₂ -O] ₃ -C ₄ H ₉	621	EC	80	16
13	-H	-H	-NH ₂	-H	-C ₄ H ₉	-CO-O-[(CH ₂) ₂ -O] ₃ -C ₃ H ₇	622	EC	90	19
14	-H	-H	-NH ₂	-CN	-CH ₃	-CO-O-C ₁₁ H ₂₃	665	EC	90	17
15	-H	-H	-NH-C ₅ H ₁₁	-CN	-CH ₃	-CO-O-C ₁₀ H ₂₁	677	EHEC	96	23
16	-H	-H	-NH-C ₄ H ₉	-CN	-CH ₃	-CO-O-[(CH ₂) ₃ -O] ₂ -C ₄ H ₉	675	EC	92	19
17	-OH	-NH ₂	-OH	-H	-CH ₃	-CO-O-[(CH ₂) ₃ -O] ₃ -C ₄ H ₉	670	EC	92	17
18	-NH-C ₄ H ₉	-NH ₂	-NH-C ₄ H ₉	-H	-CH ₃	-CO-O-[(CH ₂) ₂ -O] ₃ -C ₄ H ₉	700	MS	98	21

Tabelle 3

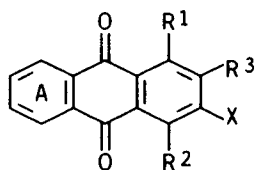


IIe'

Bsp	R ²	R ⁴	$\lambda_{\max}$ [nm]	B	T* [°C]	ΔE_T [kcal/mol]
19	-NH ₂	-C ₁₀ H ₂₁	621	EHEC	82	17

Patentansprüche

- Verwendung von Anthrachinonfarbstoffen der allgemeinen Formel I



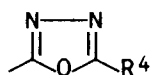
I

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

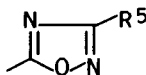
der Ring A bis zu zwei der folgenden Substituenten tragen kann: Chlor, Brom, Hydroxy, Mercapto, Amino oder C₁-C₈-Alkylamino;

R¹, R² Wasserstoff, Nitro-, Hydroxy-, Mercapto- oder Aminogruppen; C₁-C₂₀-Alkoxy-, -Alkylthio- oder -Alkylaminogruppen, deren C-Kette jeweils durch ein bis vier Sauerstoffatome unterbrochen sein kann und die folgende Substituenten tragen können: C₅-C₇-Cycloalkyl, Phenyl oder Phenoxy, die jeweils C₁-C₄-Alkyl oder -Alkoxy als Substituenten tragen können; Phenoxy-, Phenylthio- oder Phenylaminogruppen, deren Phenylrest C₁-C₄-Alkyl oder -Alkoxy als Substituenten tragen kann;

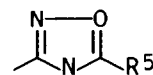
R³ einen der Reste der allgemeinen Formeln IIa bis II f



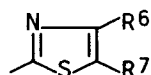
IIa



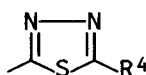
IIb



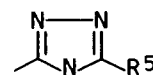
IIc



IIId



IIe



IIIf

wobei die Substituenten folgende Bedeutung haben:

R⁴ Wasserstoff;

C₁-C₂₀-Alkyl- oder -Alkylthiogruppen, deren C-Kette jeweils durch ein bis vier Sauerstoffatome in Etherfunktion unterbrochen sein kann und die folgende Substituenten tragen können: C₅-C₇-Cycloalkyl, Phenyl oder Phenoxy, die jeweils C₁-C₄-Alkyl oder -Alkoxy als Substituenten tragen können;

C₅-C₇-Cycloalkyl-, -Cycloalkylthiogruppen oder eine Phenylgruppe, die jeweils C₁-C₄-Alkyl oder -Alkoxy als Substituenten tragen können;

R⁵, R⁸ Wasserstoff;

die definitionsgemäßen Alkyl-, Cycloalkyl- oder Phenylgruppen R⁴;

R⁶, R⁷ die Reste R⁵ oder R⁸;

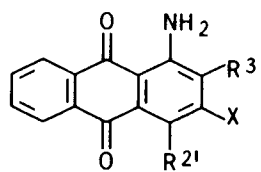
Alkoxy-carbonylgruppen, deren C-Kette bis zu 20 C-Atome aufweisen kann und durch ein bis vier Sauerstoffatome in Etherfunktion unterbrochen sein kann und die folgende Substituenten tragen können: C₅-C₇-Cycloalkyl, Phenyl oder Phenoxy, die jeweils C₁-C₄-Alkyl oder -Alkoxy als Substituenten tragen können;

C₅-C₇-Cycloalkyloxycarbonyl- oder Phenoxy-carbonylgruppen, die jeweils C₁-C₄-Alkyl oder -Alkoxy als Substituenten tragen können;

X Wasserstoff oder eine Cyanogruppe.

2. Verfahren zur Übertragung von Anthrachinonfarbstoffen 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 Anthrachinonfarbstoffe der Formel I gemäß Anspruch 1 befinden.

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



Ia

in der R^{2'} eine Aminogruppe oder C₁-C₈-Alkylaminogruppen bedeutet, verwendet.



Europäisches
Patentamt

EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

Nummer der Anmeldung

EP 91 12 0731

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betrifft Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int. Cl.5)
A	FR-A-2 035 130 (BADISCHE ANILIN- & SODA-FABRIK AG) * Anspruch 1 * * Seite 5, Zeile 28 - Zeile 29 * ---	1	B41M5/38
A	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 11, no. 155 (M-589)(2602) 20. Mai 1987 & JP-A-61 284 489 (DAINIPPON PRINTING CO LTD) 15. Dezember 1986 * Zusammenfassung *	1	
A	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 13, no. 36 (M-790)(3384) 26. Januar 1989 & JP-A-63 246 284 (SUMITOMO CHEM CO LTD) 13. Oktober 1988 * Zusammenfassung * -----	1	
			RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (Int. Cl.5)
			B41M
Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt			
Recherchenort DEN HAAG	Abschlußdatum der Recherche 18 FEBRUAR 1992	Prüfer MARKHAM R.	
KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTE		T : der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze E : älteres Patentdokument, das jedoch erst am oder nach dem Anmeldedatum veröffentlicht worden ist D : in der Anmeldung angeführtes Dokument L : aus andern Gründen angeführtes Dokument & : Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument	
X : von besonderer Bedeutung allein betrachtet Y : von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer andern Veröffentlichung derselben Kategorie A : technologischer Hintergrund O : nichtschriftliche Offenbarung P : Zwischenliteratur			