

19



Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets



11 Veröffentlichungsnummer: **0 509 302 A1**

12

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

21 Anmeldenummer: **92105403.7**

51 Int. Cl.⁵: **B41M 5/38**

22 Anmeldetag: **28.03.92**

30 Priorität: **18.04.91 DE 4112654**

43 Veröffentlichungstag der Anmeldung:
21.10.92 Patentblatt 92/43

84 Benannte Vertragsstaaten:
CH DE FR GB IT LI NL

71 Anmelder: **BASF Aktiengesellschaft**
Carl-Bosch-Strasse 38
W-6700 Ludwigshafen(DE)

72 Erfinder: **Etzbach, Karl-Heinz, Dr.**
Carl-Bosch-Ring 55
W-6710 Frankenthal(DE)
Erfinder: **Sens, Ruediger, Dr.**
Medicusstrasse 12
W-6800 Mannheim 1(DE)

54 **Verfahren zur Übertragung von Methinfarbstoffen.**

57 Verfahren zur Übertragung von Methinfarbstoffen von einem Träger auf ein mit Kunststoff beschichtetes Papier durch Diffusion mit Hilfe einer Energiequelle, wobei man einen Träger verwendet, auf dem sich ein oder mehrere Farbstoffe der Formel

K-N = B

befinden, in der

- K einen aromatischen carbocyclischen oder heterocyclischen Rest und
- B den Rest einer CH-aciden Verbindung bedeuten.

EP 0 509 302 A1

Die vorliegende Erfindung betrifft ein neues Verfahren zur Übertragung von Methinfarbstoffen von einem Träger auf ein mit Kunststoff beschichtetes Papier mit Hilfe einer Energiequelle.

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

Allgemein wird die Farbaufzeichnung unter Verwendung der drei subtraktiven Grundfarben Gelb, Magenta, Cyan (und gegebenenfalls Schwarz) durchgeführt.

Um eine optimale Farbaufzeichnung zu ermöglichen, müssen die Farbstoffe folgende Eigenschaften besitzen:

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

Diese Forderungen sind erfahrungsgemäß gleichzeitig sehr schwierig zu erfüllen.

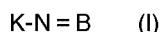
Daher entsprechen die meisten der bekannten, für den thermischen Transferdruck verwendeten Farbstoffe, insbesondere solche, die die Grundfarbe Magenta aufweisen, nicht dem geforderten Anforderungsprofil.

So sind z.B. in der JP-A-229 786/1985, JP-A-84 390/1990 sowie in der EP-A-258 856 Anilinderivate für diesen Zweck beschrieben, die in para-Stellung zur Aminogruppe den Tricyanovinylrest aufweisen. Die JP-A-32 164/1990 beschreibt Farbstoffe, die 4-Nitrophenylacetonitril als CH-acide Komponente aufweisen.

Es hat sich jedoch gezeigt, daß mit diesen Farbstoffen keine ausreichenden Ergebnisse erzielt werden.

Aufgabe der vorliegenden Erfindung war es daher, ein neues Verfahren zur Übertragung von Methinfarbstoffen mit Absorption im blaugrünen oder grünen Spektralbereich bereitzustellen, wobei die zur Anwendung kommenden Farbstoffe die eingangs erwähnten Eigenschaften aufweisen sollten.

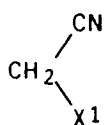
Es wurde nun gefunden, daß die Übertragung von Methinfarbstoffen von einem Träger auf ein mit Kunststoff beschichtetes Papier mit Hilfe einer Energiequelle vorteilhaft gelingt, wenn man einen Träger verwendet, auf dem sich ein oder mehrere Farbstoffe der Formel I



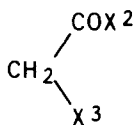
finden, in der

K für einen aromatischen carbocyclischen oder heterocyclischen Rest und

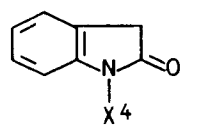
B für den Rest einer CH-aciden Verbindung stehen, der sich von Nitromethan, Nitroethan, Benzimidazolen-2-ylacetamid oder einer Verbindung der Formel



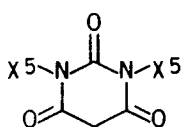
(IIa)



(IIb)

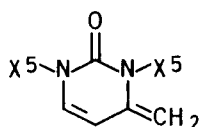


(IIc)



(IIId)

oder



(IIe)

oder

ableitet, worin

X¹ Cyano, Nitro, C₁-C₄-Alkanoyl, gegebenenfalls durch C₁-C₄-Alkyl, C₁-C₄-Alkoxy oder Halogen substituiertes Benzoyl, C₁-C₄-Alkylsulfonyl, gegebenenfalls durch C₁-C₄-Alkyl, C₁-C₄-Alkoxy oder Halogen substituiertes Phenylsulfonyl, Carboxyl, gegebenenfalls durch 1 oder 2 Sauerstoffatome in Etherfunktion unterbrochenes C₁-C₆-Alkoxycarbonyl, C₅-C₇-Cycloalkoxycarbonyl, gegebenenfalls durch C₁-C₄-Alkyl, C₁-C₄-Alkoxy oder Halogen substituiertes Phenoxycarbonyl, Carbamoyl, gegebenenfalls durch 1 oder 2 Sauerstoffatome in Etherfunktion unterbrochenes C₁-C₆-Mono- oder Dialkylcarbamoyl, C₅-C₇-Mono- oder Dicycloalkylcarbamoyl, gegebenenfalls durch C₁-C₄-Alkyl, C₁-C₄-Alkoxy oder Halogen substituiertes Phenylcarbamoyl, gegebenenfalls durch C₁-C₄-Alkyl, Cyano, C₁-C₄-Alkoxy, Halogen oder Nitro substituiertes Phenyl, Benzthiazol-2-yl, Benzimidazol-2-yl, 5-Phenyl-1,3,4-thiadiazol-2-yl oder 2-Hydroxychinoxalin-3-yl,

X² C₁-C₄-Alkyl oder C₁-C₄-Alkoxy,

X³ C₁-C₄-Alkoxycarbonyl, Phenylcarbamoyl oder Benzimidazol-2-yl,

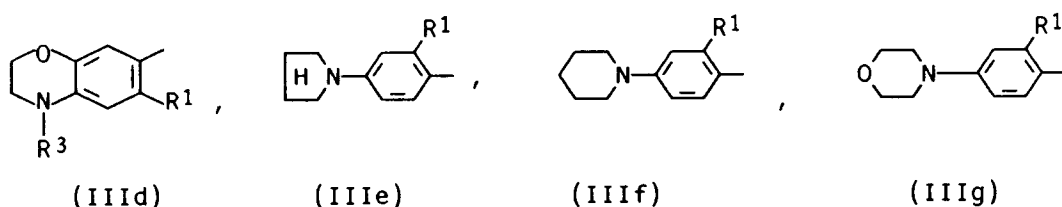
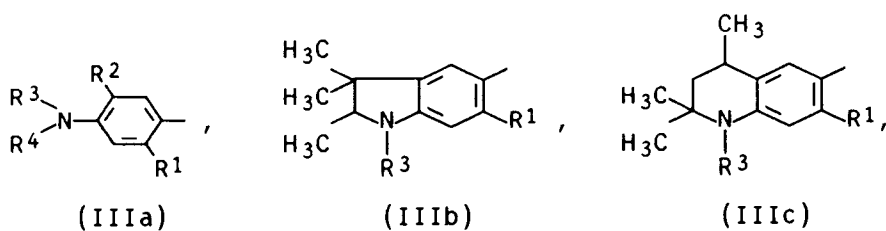
X⁴ C₁-C₄-Alkyl und

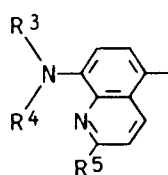
X⁵ Wasserstoff, C₁-C₄-Alkyl oder Phenyl bedeuten.

Aromatische carbocyclische oder heterocyclische Reste K leiten sich beispielsweise aus der Anilin-, Aminonaphthalin-, Indol-, Chinolin-, Benzoxazin-, Aminothiazol-, Diaminopyridin-, Aminothiophen-, Benzimidazol- oder Benzthiazolreihe ab.

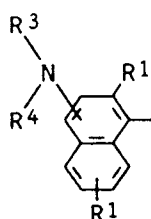
Bevorzugt ist eine Verfahrensweise, bei der sich auf dem Träger ein oder mehrere Farbstoffe der Formel I befinden, worin

K für einen Rest der Formel

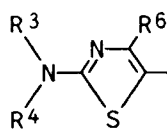




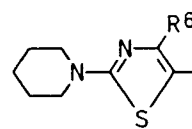
(IIIh)



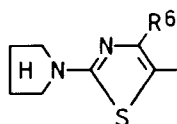
(IIIi)



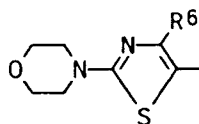
(IIIj)



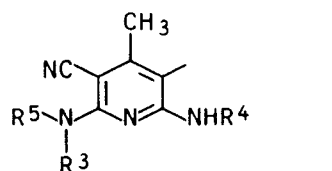
(IIIk)



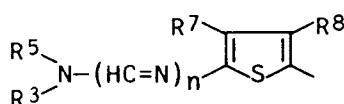
(IIIl)



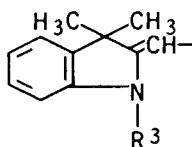
(III m)



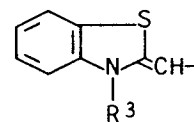
(III n)



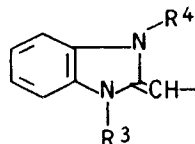
(III o)



(III p)

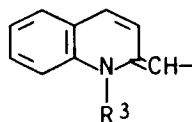


(III q)



(III r)

oder



(III s)

steht, worin

n 0 oder 1,

R¹ Wasserstoff, Methyl, Methoxy, C₁-C₄-Mono- oder Dialkylaminosulfonylamino, C₁-C₄-Alkylsulfonylamino oder den Rest -NHCOR⁹ oder -NHCO₂R⁹, wobei R⁹ die Bedeutung von Phenyl, Benzyl, Toly oder C₁-C₈-Alkyl, das gegebenenfalls durch ein oder zwei Sauerstoffatome in Etherfunktion unterbrochen ist, besitzt,

R² Wasserstoff, Methyl, Methoxy oder Ethoxy,

R³ und R⁴ gleich oder verschieden sind und unabhängig voneinander jeweils Wasserstoff, C₁-C₈-Alkyl, das gegebenenfalls substituiert ist und durch ein oder zwei Sauerstoffatome in Etherfunktion unterbrochen sein kann, oder C₅-C₇-Cycloalkyl,

R⁵ C₁-C₈-Alkyl, das gegebenenfalls substituiert ist und durch ein oder zwei Sauerstoffatome in Etherfunktion unterbrochen sein kann, C₅-C₇-Cycloalkyl, Phenyl oder Toly,

R⁶ Wasserstoff, Halogen, C₁-C₆-Alkyl, gegebenenfalls durch C₁-C₄-Alkyl oder C₁-C₄-Alkoxy substituiertes Phenyl, gegebenenfalls durch C₁-C₄-Alkyl oder C₁-C₄-Alkoxy substituiertes Benzyl, Cyclohexyl, Thienyl, Hydroxy oder C₁-C₈-Monoalkylamino,

R⁷ Cyano, Carbamoyl, C₁-C₆-Mono- oder Dialkylcarbamoyl oder C₁-C₆-Alkoxy-carbonyl und

R⁸ Halogen, Wasserstoff, C₁-C₄-Alkyl, C₁-C₄-Alkoxy, C₁-C₄-Alkylthio oder gegebenenfalls durch C₁-C₄-Alkyl substituiertes Phenyl bedeuten.

Alle in den obengenannten Formeln auftretenden Alkylgruppen können sowohl geradkettig als auch verzweigt sein.

Wenn in den obengenannten Formeln substituierte Alkyl- oder Phenylgruppen auftreten, so sind diese in der Regel ein- bis dreifach substituiert.

Wenn in den obengenannten Formeln substituierte Alkylgruppen auftreten, so können als Substituenten z.B. Cyano, Phenyl, Toly, C₁-C₆-Alkanoyloxy, C₁-C₄-Alkoxy-carbonyl oder C₁-C₄-Alkoxy-carbonyloxy, wobei im letzten Fall die Alkoxygruppe durch Phenyl, Toly oder C₁-C₄-Alkoxy substituiert sein kann, in Betracht kommen.

Geeignete Reste X², X⁴, X⁵, R³, R⁴, R⁶ und R⁸ sind z.B. Methyl, Ethyl, Propyl, Isopropyl, Butyl, Isobutyl oder sec-Butyl.

Reste R³, R⁴ und R⁶ sind weiterhin z.B. Pentyl, Isopentyl, Neopentyl, tert-Pentyl, Hexyl oder 2-Methylpentyl.

Reste R³ und R⁴ sind weiterhin z.B. Heptyl, Octyl, 2-Ethylhexyl, 2-Methoxyethyl, 2- oder 3-Methoxypropyl, 2-Ethoxyethyl, 2- oder 3-Ethoxypropyl, 2-Propoxyethyl, 2- oder 3-Propoxypropyl, 2-Butoxyethyl, 2- oder 3-Butoxypropyl, 3,6-Dioxaheptyl, 3,6-Dioxaoctyl, 2-Cyanoethyl, 2- oder 3-Cyanopropyl, 2-Acetyloxyethyl, 2- oder 3-Acetyloxypropyl, 2-Isobutyryloxyethyl, 2- oder 2-Isobutyryloxypropyl, 2-Methoxycarbonyl-ethyl, 2- oder 3-Methoxycarbonylpropyl, 2-Ethoxycarbonyl-ethyl, 2- oder 3-Ethoxycarbonylpropyl, 2-Methoxycarbonyloxyethyl, 2- oder 3-Methoxycarbonyloxypropyl, 2-Ethoxycarbonyloxyethyl, 2- oder 3-Ethoxycarbonyloxypropyl, 2-Butoxycarbonyloxyethyl, 2- oder 3-Butoxycarbonyloxypropyl, 2-(2-Phenylethoxycarbonyloxy)ethyl, 2- oder 3-(2-Phenylethoxycarbonyloxy)propyl, 2-(2-Ethoxyethoxycarbonyloxy)ethyl, 2- oder 3-(2-Ethoxyethoxycarbonyloxy)propyl, Benzyl, 2-Methylbenzyl, 1- oder 2-Phenylethyl, Cyclopentyl, Cyclohexyl oder Cycloheptyl.

Reste X² und R⁸ sind weiterhin z.B. Methoxy, Ethoxy, Propoxy, Isopropoxy, Butoxy, sec-Butoxy, Methylthio, Ethylthio, Propylthio, Isopropylthio oder Butylthio.

Reste R⁸ sind weiterhin z.B. Fluor, Chlor oder Brom.

Reste R¹ sind z.B. Methylsulfonylamino, Ethylsulfonylamino, Propylsulfonylamino, Isopropylsulfonylamino, Butylsulfonylamino, Mono- oder Dimethylaminosulfonylamino, Mono- oder Diethylaminosulfonylamino, Mono- oder Dipropylaminosulfonylamino, Mono- oder Diisopropylaminosulfonylamino, Mono- oder Dibutylaminosulfonylamino oder (N-Methyl-N-ethylaminosulfonyl)amino.

Reste X¹, X³ und R⁷ sind z.B. Methoxycarbonyl, Ethoxycarbonyl, Propoxycarbonyl, Isopropoxycarbonyl oder Butoxycarbonyl.

Reste X¹ und R⁷ sind weiterhin z.B. Pentyloxycarbonyl, Hexyloxycarbonyl, Mono- oder Dimethylcarbamoyl, Mono- oder Diethylcarbamoyl, Mono- oder Dipropylcarbamoyl, Mono- oder Diisopropylcarbamoyl, Mono- oder Dibutylcarbamoyl oder N-Methyl-N-ethylcarbamoyl.

Reste X¹ sind weiterhin z.B. 2-Methoxyethoxycarbonyl, 2-Ethoxyethoxycarbonyl, 3,6-Dioxaheptyloxycarbonyl, Cyclopentyloxycarbonyl, Cyclohexyloxycarbonyl, Cycloheptyloxycarbonyl, Formyl, Acetyl, Propionyl, Butyryl, Isobutyryl, Benzoyl, 2-Methylbenzoyl, 2,4-Dimethylbenzoyl, 2-Methoxybenzoyl, 2,4-Dimethoxybenzoyl, 2-Chlorbenzoyl, 2,4-Dichlorbenzoyl, Methylsulfonyl, Ethylsulfonyl, Propylsulfonyl, Isopropylsulfonyl, Butylsulfonyl, Phenylsulfonyl, 2- oder 4-Methylphenylsulfonyl, Mono- oder Dipentylcarbamoyl, Mono- oder Dihexylcarbamoyl, Mono- oder Bis(2-methoxyethyl)carbamoyl, Mono- oder Bis(2-ethoxyethyl)carbamoyl, Mono- oder Bis(3,6-dioxaheptyl)carbamoyl, Mono- oder Dicyclopentylcarbamoyl, Mono- oder Dicyclohexylcarbamoyl, Mono- oder Dicycloheptylcarbamoyl, Phenylcarbamoyl, 2-Methylphenylcarbamoyl, 2,4-Dimethylphenylcarbamoyl, 2-Methoxyphenylcarbamoyl, 2,4-Dimethoxyphenylcarbamoyl, 2-Chlorphenylcarbamoyl, 2,4-Dichlorphenylcarbamoyl, Phenyl, 2-, 3- oder 4-Chlorphenyl, 2-, 3- oder 4-Methylphenyl, 2,4-Dimethylphenyl, 2-, 3- oder 4-Cyanophenyl, 2-, 3- oder 4-Methoxyphenyl, 2,4-Dimethoxyphenyl oder 2-, 3- oder 4-Nitrophenyl.

Besonders bevorzugt ist ein Verfahren, bei dem sich auf dem Träger ein oder mehrere Farbstoffe der Formel I befinden, in der B für den Rest einer CH-aciden Verbindung, der sich von einer Verbindung der Formel IIa oder IIb ableitet, steht.

Besonders bevorzugt ist weiterhin ein Verfahren, bei dem sich auf dem Träger ein oder mehrere Farbstoffe der Formel I befinden, in der K für einen Rest der Formel IIIa, IIIc, IIIj, IIIk, IIIl oder IIIm steht.

Insbesondere hervorzuheben ist ein Verfahren, bei dem sich auf dem Träger ein oder mehrere Farbstoffe der Formel I befinden, in der B für den Rest der Formel



steht.

Die Methinfarbstoffe der Formel I können nach an sich bekannten Methoden, wie sie beispielsweise in der JP-A-32 164/1990, in der älteren Anmeldung EP-A-416 434 oder in der älteren deutschen Patentanmel-

nung P 41 05 197.1 beschrieben sind, hergestellt werden.

Im Vergleich zu den bei den bekannten Verfahren verwendeten Farbstoffen zeichnen sich die im erfindungsgemäßen Verfahren übertragenen Farbstoffe der Formel I im allgemeinen durch verbesserte Migrationseigenschaften im Aufnahmemedium bei Raumtemperatur, leichtere thermische Transferierbarkeit, höhere thermische und photochemische Stabilität, leichtere technische Zugänglichkeit, bessere Resistenz gegen Feuchtigkeit und chemische Stoffe, höhere Farbstärke, bessere Löslichkeit oder bessere Eignung für die subtraktive Farbmischung (höhere Farbtonreinheit, geringere Blauabsorption, günstigere Form der Absorptionsbande, z.B. geringe Halbwertsbreite oder größere Flankensteilheit auf der kurzwelligen Seite) aus. Außerdem eignen sie sich besonders vorteilhaft für Farbstoffmischungen mit roten oder rötlich-violetten Farbstoffen. Solche Farbstoffe sind beispielsweise aus der EP-A-216 483, EP-A-209 990, EP-A-312 211, US-A-4 698 651, EP-A-346 729 oder den älteren Anmeldungen EP-A-416 434, EP-A-441 208 oder EP-A-460 463 bekannt.

Die Farbstoffe der Formel I ergeben in Kombination mit violetten Farbstoffen hochbrillante Magentafärbungen sowie in Kombination mit Cyanfarbstoffen hochbrillante, rotstichige Blaufärbungen. Gleichzeitig wird in Kombination mit geeigneten Gelbfarbstoffen ein tiefes, neutrales Schwarz erzielt.

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

Geeignete organische Lösungsmittel für die Farbstoffe I sind z.B. solche, in denen die Löslichkeit der Farbstoffe I bei Raumtemperatur größer als 1 Gew.%, vorzugsweise größer als 5 Gew.% ist.

Beispielhaft seien Ethanol, Propanol, Isobutanol, Tetrahydrofuran, Methylenchlorid, Methylethylketon, Cyclopentanon, Cyclohexanon, Toluol, Chlorbenzol oder deren Mischungen genannt.

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

Solche Bindemittel sind beispielsweise in der älteren Anmeldung EP-A-441 282 oder in den entsprechenden dort zitierten Patentanmeldungen genannt.

Bevorzugte Bindemittel sind Ethylcellulose, Ethylhydroxyethylcellulose, Polyvinylbutyrat, Polyvinylacetat oder gesättigte lineare Polyester.

Das Gewichtsverhältnis Bindemittel:Farbstoff beträgt im allgemeinen 1:1 bis 5:1.

Als Hilfsmittel kommen z.B. Trennmittel in Betracht, wie sie in der älteren Anmeldung EP-A-441 282 oder den entsprechenden dort zitierten Patentanmeldungen genannt sind. Darüber hinaus sind besonders organische Additive zu nennen, welche das Auskristallisieren der Transferfarbstoffe bei Lagerung oder beim Erhitzen des Farbbandes verhindern, z.B. Cholesterin oder Vanillin.

Geeignete inerte Träger sind z.B. in der älteren Anmeldung EP-A-441 282 oder in den entsprechenden dort zitierten Patentanmeldungen beschrieben. Die Dicke des Farbstoff-Trägers beträgt im allgemeinen 3 bis 30 μm , vorzugsweise 5 bis 10 μm .

Als Farbstoffnehmerschicht kommen prinzipiell alle temperaturstabilen Kunststoffschichten mit Affinität zu den zu transferierenden Farbstoffen in Betracht, z.B. modifizierte Polycarbonate oder Polyester. Weitere Einzelheiten dazu können z.B. aus der älteren Anmeldung EP-A-441 282 oder den entsprechenden dort zitierten Patentanmeldungen entnommen werden.

Die Übertragung erfolgt mittels einer Energiequelle, z.B. mittels eines Lasers oder mittels eines Thermokopfes, wobei dieser auf eine Temperatur von $\geq 300^\circ\text{C}$ aufheizbar sein muß, damit der Farbstofftransfer im Zeitbereich $t: 0 < t < 15 \text{ msec}$ erfolgen kann. Dabei migriert der Farbstoff aus dem Transferblatt und diffundiert in die Oberflächenbeschichtung des Aufnahmemediums.

Die folgenden Beispiele sollen die Erfindung näher erläutern. Angaben über Prozente beziehen sich, sofern nicht anders vermerkt, auf das Gewicht.

Transfer der Methinfarbstoffe

Um das Transferverhalten der Farbstoffe quantitativ und in einfacher Weise prüfen zu können, wurde der Thermotransfer mit großflächigen Heizbacken durchgeführt, wobei die Transfer Temperatur im Bereich $70^\circ\text{C} < T < 120^\circ\text{C}$ variiert und die Transferzeit auf 2 Minuten festgelegt wurde.

α) Allgemeines Rezept für die Beschichtung der Träger mit Farbstoff:

1 g Bindemittel wurden in 8 ml Toluol/Ethanol (8:2 v/v) bei 40 bis 50 °C gelöst. Dazu wurde eine Lösung aus 0,25 g Farbstoff in 30 ml Tetrahydrofuran eingerührt und gegebenenfalls von unlöslichem Rückstand abfiltriert. Die so erhaltene Druckpaste wurde mit einer 80 µm Rakel auf eine Polyesterfolie (Dicke: 6 bis 10 µm) abgezogen und mit einem Föhn getrocknet.

β) Prüfung auf thermische Transferierbarkeit

Die verwendeten Farbstoffe wurden in der folgenden Weise geprüft:

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

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

Zur vollständigen Charakterisierung wurde aus den Auftragungen zusätzlich die Temperatur T_* [°C] entnommen, bei der die Extinktion A der angefärbten Nehmerpapiere den Wert 1 erreicht.

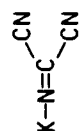
Die in der folgenden Tabelle aufgeführten Farbstoffe wurden nach α) verarbeitet und die erhaltenen, mit Farbstoff beschichteten Träger nach β) auf das Transferverhalten geprüft. In der Tabelle sind jeweils die Thermotransferparameter T_* und ΔE_T , die Absorptionsmaxima der Farbstoffe $\lambda_{\max}$ (gemessen in Methylenchlorid) sowie die verwendeten Bindemittel aufgeführt.

Dabei gelten folgende Abkürzungen:

B = Bindemittel

V = Vylon® 290 der Fa. Toyobo

Tabelle



Bsp. Nr.	K	R ¹	R ²	R ³	R ⁴	B	λ_{max} [nm]	R* [°C]	ΔE_T [$\frac{\text{kcal}}{\text{mol}}$]
1	IIIa	CH ₃	H	C ₂ H ₅	CH ₂ C ₆ H ₅	V	495	76	15
2	IIIa	CH ₃	H	C ₄ H ₉	C ₄ H ₉	V	503	78	24
3	IIIa	NHCOCH ₃	H	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	V	509	73	23
4	IIIc	NHCOCH ₃	-	H	-	V	505	82	15
5	IIIc	CH ₃	-	C ₂ H ₅	-	V	511	84	20

Patentansprüche

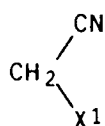
- Verfahren zur Übertragung von Methinfarbstoffen von einem Träger auf ein mit Kunststoff beschichtetes Papier durch Diffusion mit Hilfe einer Energiequelle, dadurch gekennzeichnet, daß man einen Träger

verwendet, auf dem sich ein oder mehrere Farbstoffe der Formel I

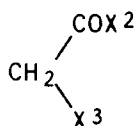
K-N = B (I)

finden, in der

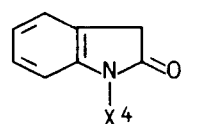
- K für einen aromatischen carbocyclischen oder heterocyclischen Rest und
 B für den Rest einer CH-aciden Verbindung stehen, der sich von Nitromethan, Nitroethan, Benzimidazol-2-ylacetamid oder einer Verbindung der Formel



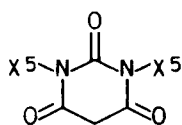
(IIa)



(IIb)

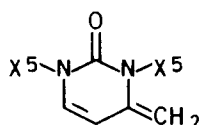


(IIc)



(IIId)

oder



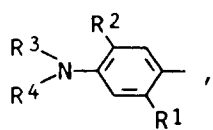
(IIe)

ableitet, worin

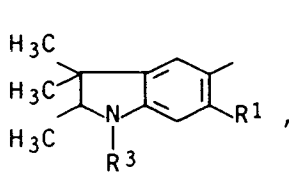
- X¹ Cyano, Nitro, C₁-C₄-Alkanoyl, gegebenenfalls durch C₁-C₄-Alkyl, C₁-C₄-Alkoxy oder Halogen substituiertes Benzoyl, C₁-C₄-Alkylsulfonyl, gegebenenfalls durch C₁-C₄-Alkyl, C₁-C₄-Alkoxy oder Halogen substituiertes Phenylsulfonyl, Carboxyl, gegebenenfalls durch 1 oder 2 Sauerstoffatome in Etherfunktion unterbrochenes C₁-C₆-Alkoxycarbonyl, C₅-C₇-Cycloalkoxycarbonyl, gegebenenfalls durch C₁-C₄-Alkyl, C₁-C₄-Alkoxy oder Halogen substituiertes Phenoxycarbonyl, Carbamoyl, gegebenenfalls durch 1 oder 2 Sauerstoffatome in Etherfunktion unterbrochenes C₁-C₆-Mono- oder Dialkylcarbamoyl, C₅-C₇-Mono- oder Dicycloalkylcarbamoyl, gegebenenfalls durch C₁-C₄-Alkyl, C₁-C₄-Alkoxy oder Halogen substituiertes Phenylcarbamoyl, gegebenenfalls durch C₁-C₄-Alkyl, Cyano, C₁-C₄-Alkoxy, Halogen oder Nitro substituiertes Phenyl, Benzthiazol-2-yl, Benzimidazol-2-yl, 5-Phenyl-1,3,4-thiadiazol-2-yl oder 2-Hydroxychinolin-3-yl,
 X² C₁-C₄-Alkyl oder C₁-C₄-Alkoxy,
 X³ C₁-C₄-Alkoxycarbonyl, Phenylcarbamoyl oder Benzimidazol-2-yl,
 X⁴ C₁-C₄-Alkyl und
 X⁵ Wasserstoff, C₁-C₄-Alkyl oder Phenyl bedeuten.

2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß sich auf dem Träger einer oder mehrere Farbstoffe der Formel I befinden, in der

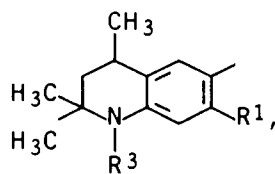
K für einen Rest der Formel



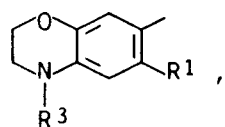
(IIIa)



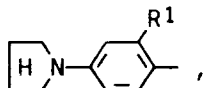
(IIIb)



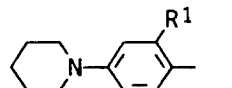
(IIIc)



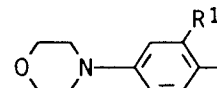
(IIId)



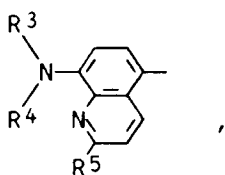
(IIIe)



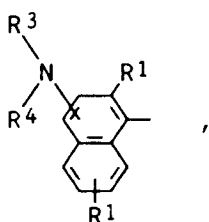
(IIIf)



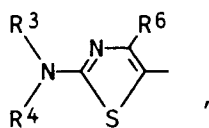
(IIIg)



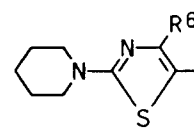
(IIIh)



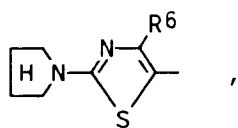
(IIIi)



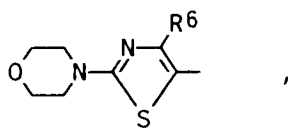
(IIIj)



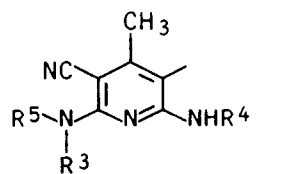
(IIIk)



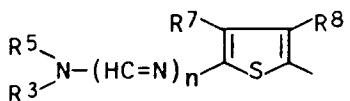
(IIIl)



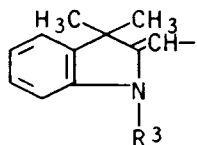
(IIIIm)



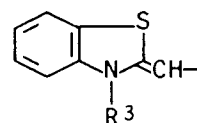
(IIIIn)



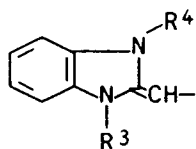
(IIIo)



(IIIp)

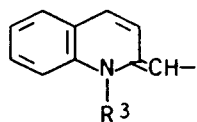


(IIIq)



(IIIr)

oder



(IIIIs)

steht, worin

n
R¹

0 oder 1,

Wasserstoff, Methyl, Methoxy, C₁-C₄-Mono- oder Dialkylaminosulfonylamino, C₁-C₄-Alkylsulfonylamino oder den Rest -NHCOR⁹ oder -NHCO₂R⁹, wobei R⁹ die Bedeutung von Phenyl, Benzyl, TolyI oder C₁-C₈-Alkyl, das gegebenenfalls durch ein oder

zwei Sauerstoffatome in Etherfunktion unterbrochen ist, besitzt,
 R² Wasserstoff, Methyl, Methoxy oder Ethoxy,
 R³ und R⁴ gleich oder verschieden sind und unabhängig voneinander jeweils Wasserstoff, C₁-C₈-
 Alkyl, das gegebenenfalls substituiert ist und durch ein oder zwei Sauerstoffatome in
 Etherfunktion unterbrochen sein kann, oder C₅-C₇-Cycloalkyl,
 R⁵ C₁-C₈-Alkyl, das gegebenenfalls substituiert ist und durch ein oder zwei Sauerstoffato-
 me in Etherfunktion unterbrochen sein kann, C₅-C₇-Cycloalkyl, Phenyl oder Toly,
 R⁶ Wasserstoff, Halogen, C₁-C₆-Alkyl, gegebenenfalls durch C₁-C₄-Alkyl oder C₁-C₄-
 Alkoxy substituiertes Phenyl, gegebenenfalls durch C₁-C₄-Alkyl oder C₁-C₄-Alkoxy
 substituiertes Benzyl, Cyclohexyl, Thienyl, Hydroxy oder C₁-C₈-Monoalkylamino,
 R⁷ Cyano, Carbamoyl, C₁-C₆-Mono- oder Dialkylcarbamoyl oder C₁-C₆-Alkoxy-carbonyl
 und
 R⁸ Halogen, Wasserstoff, C₁-C₄-Alkyl, C₁-C₄-Alkoxy, C₁-C₄-Alkylthio oder gegebenenfalls
 durch C₁-C₄-Alkyl substituiertes Phenyl bedeuten.

3. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß sich auf dem Träger ein oder mehrere
 Farbstoffe der Formel I befinden, in der B für den Rest einer CH-aciden Verbindung, der sich von einer
 Verbindung der Formel IIa oder IIb ableitet, steht.

4. Verfahren nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, daß sich auf den Träger ein oder mehrere
 Farbstoffe der Formel I befinden, in der K für einen Rest der Formel IIIa, IIIc, IIIj, IIIk, IIIl oder IIIm steht.



Europäisches
Patentamt

EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

Nummer der Anmeldung

EP 92 10 5403

Seite 1

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betrifft Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int. Cl.5)
X	EP-A-0 279 467 (DAI NIPPON INSATSU KABUSHIKI KAISHA) * Anspruch 1 * * Seite 11, Zeile 29 - Seite 13; Tabelle 5 * ---	1-4	B41M5/38
X,D	WORLD PATENTS INDEX LATEST Week 9011, Derwent Publications Ltd., London, GB; AN 90-079267 * Zusammenfassung * & PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 14, no. 188 (C-710)17. April 1990 & JP-A-2 032 164 (SUMITOMO CHEM IND KK) 1. Februar 1990 * Zusammenfassung *	1-4	
Y	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 11, no. 262 (C-442)(2709) 25. August 1987 & JP-A-62 062 866 (MITSUI TOATSU CHEM INC) 19. März 1987 * Zusammenfassung *	1-4	
Y	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 15, no. 65 (M-1082)15. Februar 1991 & JP-A-2 292 090 (DAI NIPPON PRINTING CO LTD) 3. Dezember 1990 * Zusammenfassung * & EP-A-0 427 867 * Tabelle A1, Verbindungen 29,32 * * Tabelle D2 *	1-4	RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (Int. Cl.5)
A	WORLD PATENTS INDEX LATEST Week 9103, Derwent Publications Ltd., London, GB; AN 91-019242 & JP-A-2 292 371 (SANKYO KAGAKU KK) 3. Dezember 1990 * Zusammenfassung * ---	1	B41M
Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt			
Recherchenort DEN HAAG		Abschlußdatum der Recherche 03 JULI 1992	Prüfer MARKHAM R.
KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTE X : von besonderer Bedeutung allein betrachtet Y : von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer anderen Veröffentlichung derselben Kategorie A : technologischer Hintergrund O : nichtschriftliche Offenbarung P : Zwischenliteratur T : der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze E : älteres 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			



Europäisches
Patentamt

EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

Nummer der Anmeldung

EP 92 10 5403

Seite 2

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betrifft Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int. Cl.5)
A	CHEMICAL ABSTRACTS, vol. 112, no. 1, 1. Januar 1990, Columbus, Ohio, US; abstract no. 6938Q, H.MUSTROPH ET AL: 'Different substituent effects on the absorption maxima of azomethines and hydrazones.' Seite 682 ;Spalte RECHT ; * Zusammenfassung *	1	
A,D	EP-A-0 416 434 (BASF AKTIENGESELLSCHAFT) * Ansprüche 1,5 * * Seite 2, Zeile 6 - Seite 3, Zeile 10 *	2	
P,X	EP-A-0 444 327 (AGFA-GEVAERT NAAMLOZE VENNOOTSCHAP) * Anspruch 5 *	1-4	
			RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (Int. Cl.5)
Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt			
Recherchenort DEN HAAG		Abschlußdatum der Recherche 03 JULI 1992	Prüfer MARKHAM R.
KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTE X : von besonderer Bedeutung allein betrachtet Y : von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer anderen Veröffentlichung derselben Kategorie A : technologischer Hintergrund O : nichtschriftliche Offenbarung P : Zwischenliteratur T : der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze E : älteres 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			