



PCT
 WELTORGANISATION FÜR GEISTIGES EIGENTUM
 Internationales Büro
 INTERNATIONALE ANMELDUNG VERÖFFENTLICHT NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE
 INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT)

(51) Internationale Patentklassifikation ⁶ : C09B 53/00, 55/00, B41M 5/38	A1	(11) Internationale Veröffentlichungsnummer: WO 96/15196 (43) Internationales Veröffentlichungsdatum: 23. Mai 1996 (23.05.96)
--	-----------	---

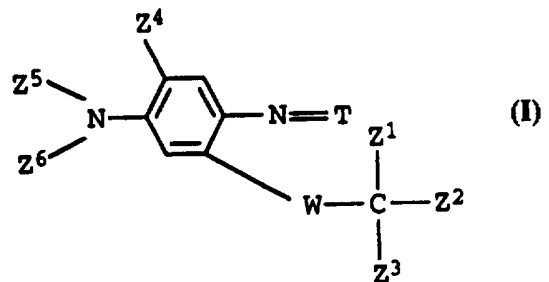
<p>(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP95/04314</p> <p>(22) Internationales Anmeldedatum: 3. November 1995 (03.11.95)</p> <p>(30) Prioritätsdaten: P 44 40 486.7 12. November 1994 (12.11.94) DE</p> <p>(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten ausser US): BASF AKTIENGESELLSCHAFT [DE/DE]; D-67056 Ludwigshafen (DE).</p> <p>(72) Erfinder; und (75) Erfinder/Anmelder (nur für US): SENS, Rüdiger [DE/DE]; Medicusstrasse 12, D-68165 Mannheim (DE). SCHMIDT, Andreas, Johann [DE/DE]; Franz-Liszt-Strasse 20c, D-67251 Freinsheim (DE). BECKMANN, Stefan [DE/DE]; Seebacher Strasse 8, D-67098 Bad Dürkheim (DE). ET-ZBACH, Karl-Heinz [DE/DE]; Jean-Ganss-Strasse 46, D-67227 Frankenthal (DE).</p> <p>(74) Gemeinsamer Vertreter: BASF AKTIENGESELLSCHAFT; D-67056 Ludwigshafen (DE).</p>	<p>(81) Bestimmungsstaaten: CA, CN, JP, KR, US, europäisches Patent (AT, BE, CH, DE, DK, ES, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE).</p> <p>Veröffentlicht <i>Mit internationalem Recherchenbericht. Vor Ablauf der für Änderungen der Ansprüche zugelassenen Frist. Veröffentlichung wird wiederholt falls Änderungen eintreffen.</i></p>
---	--

(54) Title: AZAMETHINE DYES

(54) Bezeichnung: AZAMETHINFARBSTOFFE

(57) Abstract

The invention concerns azamethine dyes of formula (I) in which W is oxygen, sulphur or a group of the formula -NH-CO-, -NH-COO- or -NH-SO₂-, Z¹ is C₁-C₄ alkyl which may also be substituted, phenyl or C₁-C₄ alkoxy, Z² and Z³ are hydrogen or C₁-C₄ alkyl which may also be substituted, whereby the -CZ¹Z²Z³ group may not be linear and is not isopropyl, Z⁴ is hydrogen, C₁-C₄ alkyl or C₁-C₄ alkoxy, Z⁵ and Z⁶ are C₁-C₁₀ alkyl which may also be substituted, C₃-C₄ alkenyl, C₅-C₇ cycloalkyl, phenyl or tolyl or, together with the nitrogen atom to which they are bound, a heterocyclic group, or Z⁴ and Z⁵ together form a bridging unit and T is a grouping corresponding to a cyclic acid H₂T with CH groups. The invention also concerns a method for the thermal transfer of such dyes.



(57) Zusammenfassung

Azamethinfarbstoffe der Formel (I), in der W Sauerstoff, Schwefel oder einen Rest der Formel -NH-CO-, -NH-COO- oder -NH-SO₂-, Z¹ C₁-C₄-Alkyl, das gegebenenfalls substituiert ist, Phenyl oder C₁-C₄-Alkoxy, Z² und Z³ Wasserstoff oder C₁-C₄-Alkyl, das gegebenenfalls substituiert ist, wobei der Rest -CZ¹Z²Z³ nicht linear sein darf und von Isopropyl verschieden ist, Z⁴ Wasserstoff, C₁-C₄-Alkyl oder C₁-C₄-Alkoxy, Z⁵ und Z⁶ C₁-C₁₀-Alkyl, das gegebenenfalls substituiert ist, C₃-C₄-Alkenyl, C₅-C₇-Cycloalkyl, Phenyl oder Tolyl oder zusammen mit dem sie verbindenden Stickstoffatom einen heterocyclischen Rest oder Z⁴ und Z⁵ zusammen ein Brückenglied und T den Rest einer cyclischen CH-aciden Verbindung H₂T bedeuten, sowie ein Verfahren zu ihrer thermischen Übertragung.

LEDIGLICH ZUR INFORMATION

Codes zur Identifizierung von PCT-Vertragsstaaten auf den Kopfbögen der Schriften, die internationale Anmeldungen gemäss dem PCT veröffentlichen.

AT	Österreich	GA	Gabon	MR	Mauretanien
AU	Australien	GB	Vereinigtes Königreich	MW	Malawi
BB	Barbados	GE	Georgien	NE	Niger
BE	Belgien	GN	Guinea	NL	Niederlande
BF	Burkina Faso	GR	Griechenland	NO	Norwegen
BG	Bulgarien	HU	Ungarn	NZ	Neuseeland
BJ	Benin	IE	Irland	PL	Polen
BR	Brasilien	IT	Italien	PT	Portugal
BY	Belarus	JP	Japan	RO	Rumänien
CA	Kanada	KE	Kenya	RU	Russische Föderation
CF	Zentrale Afrikanische Republik	KG	Kirgisistan	SD	Sudan
CG	Kongo	KP	Demokratische Volksrepublik Korea	SE	Schweden
CH	Schweiz	KR	Republik Korea	SI	Slowenien
CI	Côte d'Ivoire	KZ	Kasachstan	SK	Slowakei
CM	Kamerun	LI	Liechtenstein	SN	Senegal
CN	China	LK	Sri Lanka	TD	Tschad
CS	Tschechoslowakei	LU	Luxemburg	TG	Togo
CZ	Tschechische Republik	LV	Lettland	TJ	Tadschikistan
DE	Deutschland	MC	Monaco	TT	Trinidad und Tobago
DK	Dänemark	MD	Republik Moldau	UA	Ukraine
ES	Spanien	MG	Madagaskar	US	Vereinigte Staaten von Amerika
FI	Finnland	ML	Mali	UZ	Usbekistan
FR	Frankreich	MN	Mongolei	VN	Vietnam

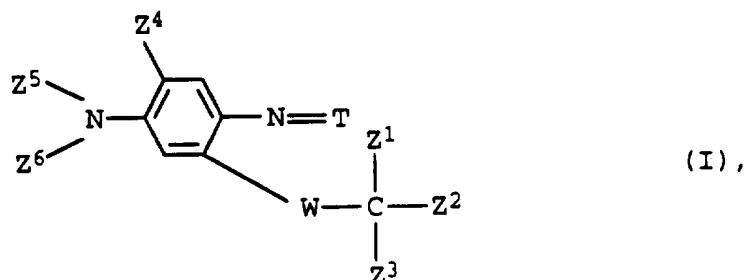
Azamethinfarbstoffe

Beschreibung

5

Die vorliegende Erfindung betrifft neue Azamethinfarbstoffe der Formel I

10



15

in der

W Sauerstoff, Schwefel oder einen Rest der Formel -NH-CO-,
-NH-COO- oder -NH-SO₂,

20

Z¹ C₁-C₄-Alkyl, das gegebenenfalls durch ein Sauerstoffatom in Etherfunktion unterbrochen ist, Benzyl, Phenylethyl, Phenyl oder C₁-C₄-Alkoxy,

25 Z²

und Z³ unabhängig voneinander jeweils Wasserstoff, C₁-C₄-Alkyl, das gegebenenfalls durch ein Sauerstoffatom in Etherfunktion unterbrochen ist, Benzyl oder Phenylethyl, wobei der Rest-CZ¹Z²Z³ nicht linear sein darf und von Isopropyl verschieden ist,

30

Z⁴ Wasserstoff, C₁-C₄-Alkyl oder C₁-C₄-Alkoxy,

35

Z⁵ und Z⁶ unabhängig voneinander jeweils C₁-C₁₀-Alkyl, das gegebenenfalls substituiert ist und durch 1 bis 3 Sauerstoffatome in Etherfunktion unterbrochen sein kann, C₃-C₄-Alkenyl, C₅-C₇-Cycloalkyl, Phenyl oder TolyI oder zusammen mit dem sie verbindenden Stickstoffatom einen 5- oder 6-gliedrigen gesättigten heterocyclischen Rest, der gegebenenfalls weitere Heteroatome enthält, oder Z⁴ und Z⁵ zusammen ein 2- oder
40 3-gliedriges Brückenglied, das ein Heteroatom aufweisen kann, und

T den Rest einer cyclischen CH-aciden Verbindung H₂T bedeuten,

45 sowie ein Verfahren zu ihrer thermischen Übertragung.

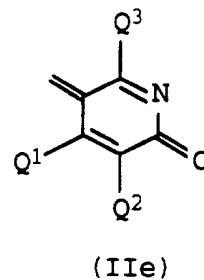
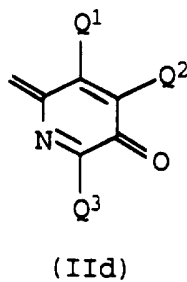
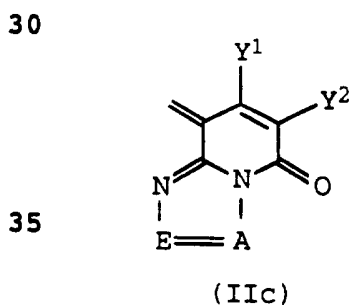
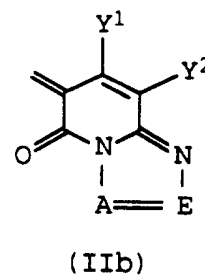
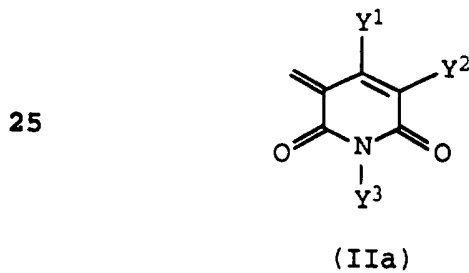
2

Aus der US-A-5 079 365, US-A-5 312 926, US-A-5 218 120, US-A-5 221 658, US-A-5 310 942, US-A-5 225 548, US-A-5 034 371, WO-A-91/19648 sowie der älteren Patentanmeldung PCT/EP 95/00564 sind ähnliche Farbstoffe bekannt. Es hat sich jedoch gezeigt, daß diese Farbstoffe noch Mängel in ihren anwendungstechnischen Eigenschaften aufweisen.

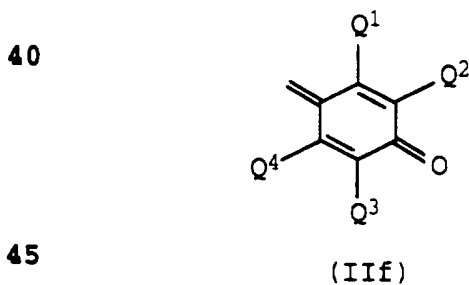
Aufgabe der vorliegenden Erfindung war es, neue Azamethinfarbstoffe bereitzustellen, die sich vorteilhaft für Non-impact-printing-Verfahren, beispielsweise für den thermischen Transfer eignen und dabei insbesondere hohe thermische Stabilität, hohe Lichtechtheit, hohe Farbstärke und hohe Brillanz aufweisen. Die neuen Farbstoffe sollten auch vorteilhaft zum Färben oder Bedrucken von textilen Materialien geeignet sein.

Demgemäß wurden die eingangs näher bezeichneten Azamethinfarbstoffe der Formel I gefunden.

Hervorzuheben sind daher Azamethinfarbstoffe der Formel I, in der T einen Rest der Formel



oder



bedeutet, worin

3

- Y¹ für Wasserstoff, C₁-C₄-Alkyl, das gegebenenfalls durch ein Sauerstoffatom in Etherfunktion unterbrochen ist, C₁-C₄-Fluoralkyl, gegebenenfalls substituiertes Phenyl, oder C₁-C₈-Alkoxy-carbonyl,
- 5 Y² für Cyano, Carbamoyl, C₁-C₈-Mono- oder Dialkylcarbamoyl, Carboxyl oder C₁-C₈-Alkoxy-carbonyl,
- 10 Y³ für C₁-C₁₀-Alkyl, das gegebenenfalls substituiert ist und durch 1 bis 3 Sauerstoffatome in Etherfunktion unterbrochen sein kann, C₅-C₇-Cycloalkyl, gegebenenfalls substituiertes Phenyl, oder einen Rest der Formel NB¹B², worin B¹ und B² unabhängig voneinander jeweils die Bedeutung von Wasserstoff, C₁-C₁₀-Alkyl, gegebenenfalls substituiertem Phenyl,
- 15 C₁-C₉-Alkanoyl, Phenylsulfonyl, Pyridylsulfonyl, gegebenenfalls substituiertem Benzoyl, Pyridylcarbonyl oder Thienylcarbonyl besitzen,
- einer der beiden Reste A und E für Stickstoff und der andere für
20 einen Rest der Formel C-Y⁴, worin Y⁴ die Bedeutung von C₁-C₂₀-Alkyl, das gegebenenfalls substituiert ist und durch 1 bis 4 Sauerstoffatome in Etherfunktion unterbrochen sein kann, gegebenenfalls substituiertem Phenyl, Mercapto oder gegebenenfalls substituiertem C₁-C₂₀-Alkylthio besitzt, und
- 25 Q¹, Q², Q³ und Q⁴ unabhängig voneinander jeweils für Wasserstoff, C₁-C₁₀-Alkyl, C₁-C₁₀-Fluoralkyl, C₁-C₄-Alkoxy, Halogen, Formyl-amino oder einen Rest der Formel R³, -CO-OR¹, -CO-NHR¹, -CO-NH-CO-R¹, -CO-NH-CO-R³, -CO-NH-SO₂-R³, -NH-CO-R¹,
30 -NH-CO-OR¹, -NH-CO-NR¹R², NH-CS-OR¹, -NH-CS-NR¹R², -NH-CO-R³, -NH-SO₂-R¹, -NH-SO₂-R³ oder -NH-SO₂-NR¹R², worin R¹ und R² unabhängig voneinander jeweils die Bedeutung von C₁-C₁₀-Alkyl, das gegebenenfalls substituiert ist und durch 1 bis
35 C₁-C₁₀-Fluoralkyl, C₅-C₇-Cycloalkyl, Phenyl oder Tolyll oder -NR¹R² auch die Bedeutung von Amino und R³ die Bedeutung eines 5- oder 6-gliedrigen aromatischen heterocyclischen Rests, der gegebenenfalls benzoanelliert ist und ein oder mehrere Heteroatome, ausgewählt aus der Gruppe, bestehend aus
40 Stickstoff, Sauerstoff und Schwefel aufweist, besitzen, oder Q¹ und Q² zusammen mit den Kohlenstoffatomen, an die sie geknüpft sind, für einen 5- oder 6-gliedrigen carbocyclischen oder heterocyclischen Ring stehen.
- 45 Alle in den obengenannten Formeln auftretenden Alkyl- und Alkenylgruppen können sowohl geradkettig als auch verzweigt sind.

4

Wenn in den obengenannten Formeln substituierte Alkylreste auftreten, so können als Substituenten z.B. gegebenenfalls substituiertes Phenyl, gegebenenfalls substituiertes Phenoxy, Carboxyl, C₁-C₂₀-Alkoxy-carbonyl, dessen Alkylkette gegebenenfalls durch 1 bis 4 Sauerstoffatome in Etherfunktion unterbrochen und durch Phenyl oder Phenoxy substituiert sein kann, Cyano, C₁-C₆-Alkanoyloxy, C₁-C₄-Alkylaminocarbonyloxy oder C₁-C₄-Alkoxy-carbonyloxy, wobei in den beiden letztgenannten Fällen die Alkylgruppe jeweils durch Phenyl oder C₁-C₄-Alkoxy substituiert sein kann, in Betracht kommen. Die Alkylreste weisen dabei in der Regel 1 oder 2 Substituenten auf.

Wenn in den obengenannten Formeln Alkylreste auftreten, die durch Sauerstoffatome in Etherfunktion unterbrochen sind, so sind solche Alkylreste bevorzugt, die durch 1 oder 2 Sauerstoffatome in Etherfunktion unterbrochen sind.

Wenn in den obengenannten Formeln substituierte Phenylreste auftreten, so können als Substituenten z.B. C₁-C₄-Alkyl, C₁-C₄-Alkoxy, Halogen, dabei insbesondere Chlor oder Brom, Nitro oder Carboxyl in Betracht kommen. Die Phenylreste weisen dabei in der Regel 1 bis 3 Substituenten auf.

Geeignete Reste B¹, B², Q¹, Q², Q³, Q⁴, R¹, R², Y¹, Y³, Y⁴, Z¹, Z², Z³, Z⁴, Z⁵ und Z⁶ sind z.B. Methyl, Ethyl, Propyl, Isopropyl, Butyl, Isobutyl, sec-Butyl oder tert-Butyl.

Reste B¹, B², Q¹, Q², Q³, Q⁴, R¹, R², Y³, Y⁴, Z⁵ und Z⁶ sind weiterhin z.B. Pentyl, Isopentyl, Neopentyl, tert-Pentyl, Hexyl, 2-Methylpentyl, Heptyl, Octyl, 2-Ethylhexyl, Isooctyl, Nonyl, Isononyl, Decyl oder Isodecyl.

Reste Y⁴ sind weiterhin z.B. Undecyl, Dodecyl, Tridecyl, Isotridecyl, Tetradecyl, Pentadecyl, Hexadecyl, Heptadecyl, Octadecyl, Nonadecyl oder Eicosyl. [Die Bezeichnungen Isooctyl, Isononyl, Isodecyl und Isotridecyl sind Trivialbezeichnungen und stammen von den nach der Oxosynthese erhaltenen Alkoholen (vgl. dazu Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, 5th Edition, Vol. A1, Seiten 290 bis 293, sowie Vol. A 10, Seiten 284 und 285).]

Reste R¹, R², Y¹, Y³, Y⁴, Z¹, Z², Z³, Z⁵ und Z⁶ sind z.B. Methoxymethyl, 2-Methoxyethyl, 2-Ethoxyethyl oder 2- oder 3-Methoxypropyl.

5

Reste R¹, R², Y³, Y⁴, Z⁵ und Z⁶ sind weiterhin z.B. 2-Propoxyethyl, 2-Butoxyethyl, 2- oder 3-Ethoxypropyl, 2- oder 3-Propoxypropyl, 2- oder 3-Butoxypropyl, 2- oder 4-Methoxybutyl, 2- oder 4-Ethoxybutyl, 2- oder 4-Butoxybutyl, 3,6-Dioxaheptyl, 3,6-Dioxaoctyl, 5 4,8-Dioxanonyl, 3,7-Dioxaoctyl, 3,7-Dioxanonyl, 4,7-Dioxaoctyl, 4,7-Dioxanonyl, 4,8-Dioxadecyl, 3,6,9-Trioxadecyl, 3,6,9-Trioxaundecyl, 2-Carboxylethyl, 2- oder 3-Carboxylpropyl, Benzyl, 1- oder 2-Phenylethyl, 2-, 3- oder 4-Methylbenzyl, 2-, 3- oder 4-Methoxybenzyl, 2-, 3- oder 4-Chlorbenzyl, 2-, 3- oder 4-Nitro- 10 benzyl, 3-Benzylxypropyl, Phenoxyethyl, 6-Phenoxy-4-oxahexyl, 8-Phenoxy-4-oxaoctyl, 2-Cyanoethyl, 2- oder 3-Cyanopropyl, 2-Acetyloxyethyl, 2- oder 3-Acetyloxypropyl, 2-Isobutyryloxyethyl, 2- oder 3-Isobutyryloxypropyl, 2-Methoxycarbonylethyl, 2- oder 3-Methoxycarbonylpropyl, 2-Ethoxycarbonylethyl, 2- oder 15 3-Ethoxycarbonylpropyl, 2-Methoxycarbonyloxyethyl, 2- oder 3-Methoxycarbonyloxypropyl, 2-Ethoxycarbonyloxyethyl, 2- oder 3-Ethoxycarbonyloxypropyl, 2-Butoxycarbonyloxyethyl, 2- oder 3-Butoxycarbonyloxypropyl, 2-Methylaminocarbonyloxyethyl, 2- oder 3-Ethylaminocarbonyloxypropyl, 2-(2-Phenylethoxycarbonyl- 20 oxy)ethyl, 2- oder 3-(2-Phenylethoxycarbonyloxy)propyl, 2-(2-Ethoxyethoxycarbonyloxy)ethyl oder 2- oder 3-(2-Ethoxyethoxycarbonyloxy)propyl.

Reste Q¹, Q², Q³, Q⁴, R¹, R² und Y¹ sind weiterhin z.B. Fluor- 25 methyl, Difluormethyl, Trifluormethyl, 1,1,1-Trifluorethyl, Pentylfluorethyl, Bis(trifluormethyl)methyl oder Heptafluorpropyl.

Reste Y⁴ sind weiterhin z.B. 3,6,9,12-Tetraoxatridecyl, 30 3,6,9,12-Tetraoxatetradecyl, Methylthio, Ethylthio, Propylthio, Isopropylthio, Butylthio, Isobutylthio, sec-Butylthio, Pentylthio, Isopentylthio, Neopentylthio, tert-Pentylthio, Hexylthio, Heptylthio, 1-Ethylpentylthio, Octylthio, Isooctylthio, 2-Ethylhexylthio, Nonylthio, Isononylthio, Decylthio, Isodecylthio, 35 Undecylthio, Dodecylthio, Tridecylthio, Isotridecylthio, Tetradecylthio, Pentadecylthio, Hexadecylthio, Heptadecylthio, Octadecylthio, Nonadecylthio oder Eicosylthio.

Reste B¹, B², Y¹, Y³ und Y⁴ sind weiterhin z.B. Phenyl, 2-, 40 3- oder 4-Methylphenyl, 2-, 3- oder 4-Ethylphenyl, 2-, 3- oder 4-Propylphenyl, 2-, 3- oder 4-Isopropylphenyl, 2-, 3- oder 4-Butylphenyl, 2,4-Dimethylphenyl, 2-, 3- oder 4-Methoxyphenyl, 2-, 3- oder 4-Ethoxyphenyl, 2-, 3- oder 4-Isobutoxyphenyl, 2,4-Dimethoxyphenyl, 2-, 3- oder 4-Chlorphenyl, 2-, 3- oder 45 4-Carboxylphenyl oder 2-, 3- oder 4-Nitrophenyl.

6

Reste Q¹, Q², Q³, Q⁴, Y³, Z⁵ und Z⁶ sind weiterhin z.B. Cyclopentyl, Cyclohexyl oder Cycloheptyl.

Reste Z⁵ und Z⁶ sind weiterhin z.B. Allyl oder Methallyl.

5

Reste Y² sind z.B. Mono- oder Dimethylcarbamoyl, Mono- oder Diethylcarbamoyl, Mono- oder Dipropylcarbamoyl, Mono- oder Diisopropylcarbamoyl, Mono- oder Dibutylcarbamoyl, Mono- oder Dipentylcarbamoyl, Mono- oder Dihexylcarbamoyl, Mono- oder Diheptylcarbamoyl, Mono- oder Dioctylcarbamoyl, Mono- oder Bis(2-ethylhexyl)carbamoyl oder N-Methyl-N-ethylcarbamoyl.

Reste B¹ und B² sind weiterhin z.B. Formyl, Acetyl, Propionyl, Butyryl, Isobutyryl, Pentanoyl, Hexanoyl, Heptanoyl, Octanoyl, 2-Ethylhexanoyl, Isooctanoyl, Nonanoyl, Isononanoyl, Benzoyl, 2-, 3- oder 4-Methylbenzoyl oder 2-, 3- oder 4-Methoxybenzoyl.

Reste Y¹ und Y² sind weiterhin z.B. Methoxycarbonyl, Ethoxycarbonyl, Propoxycarbonyl, Isopropoxycarbonyl, Butoxycarbonyl, Isobutoxycarbonyl, sec-Butoxycarbonyl, Pentyloxycarbonyl, Isopentyloxycarbonyl, Neopentyloxycarbonyl, Hexyloxycarbonyl, Heptyloxycarbonyl, Octyloxycarbonyl, Isooctyloxycarbonyl oder 2-Ethylhexyloxycarbonyl.

25 Reste Q¹, Q², Q³ und Q⁴ sind weiterhin z.B. Fluor, Chlor oder Brom.

Reste Q¹, Q², Q³, Q⁴, Z¹ und Z⁴ sind weiterhin z.B. Methoxy, Ethoxy, Propoxy, Isopropoxy, Butoxy, Isobutoxy, sec-Butoxy oder tert-Butoxy.

Wenn Z⁴ und Z⁵ zusammen ein 2- oder 3-gliedriges Brückenglied bedeuten, das ein Heteroatom aufweisen kann, so können dafür z.B. Ethylen, 1,3-Propylen, das gegebenenfalls dreifach durch Methyl substituiert ist, oder Ethylenoxy in Betracht kommen.

Wenn Q¹ und Q² zusammen mit den Kohlenstoffatomen, an die sie geknüpft sind, einen 5- oder 6-gliedrigen carbocyclischen oder heterocyclischen Ring bedeuten, so kommen dafür insbesondere der Benzol-, Pyridin-, Pyrrolinon- oder Dihydropyridonring in Betracht, wobei diese Ringe jeweils 1- bis 3-fach durch C₁-C₄-Alkyl, C₁-C₄-Alkoxy oder Halogen substituiert sein können.

Wenn Z⁵ und Z⁶ zusammen mit dem sie verbindenden Stickstoffatom einen fünf- oder sechsgliedrigen gesättigten heterocyclischen Rest, der gegebenenfalls weitere Heteroatome aufweist, bedeuten,

so können dafür z.B. Pyrrolidinyl, Piperidinyl, Morpholinyl, Piperazinyl oder N-(C₁-C₄-Alkyl)piperazinyl in Betracht kommen.

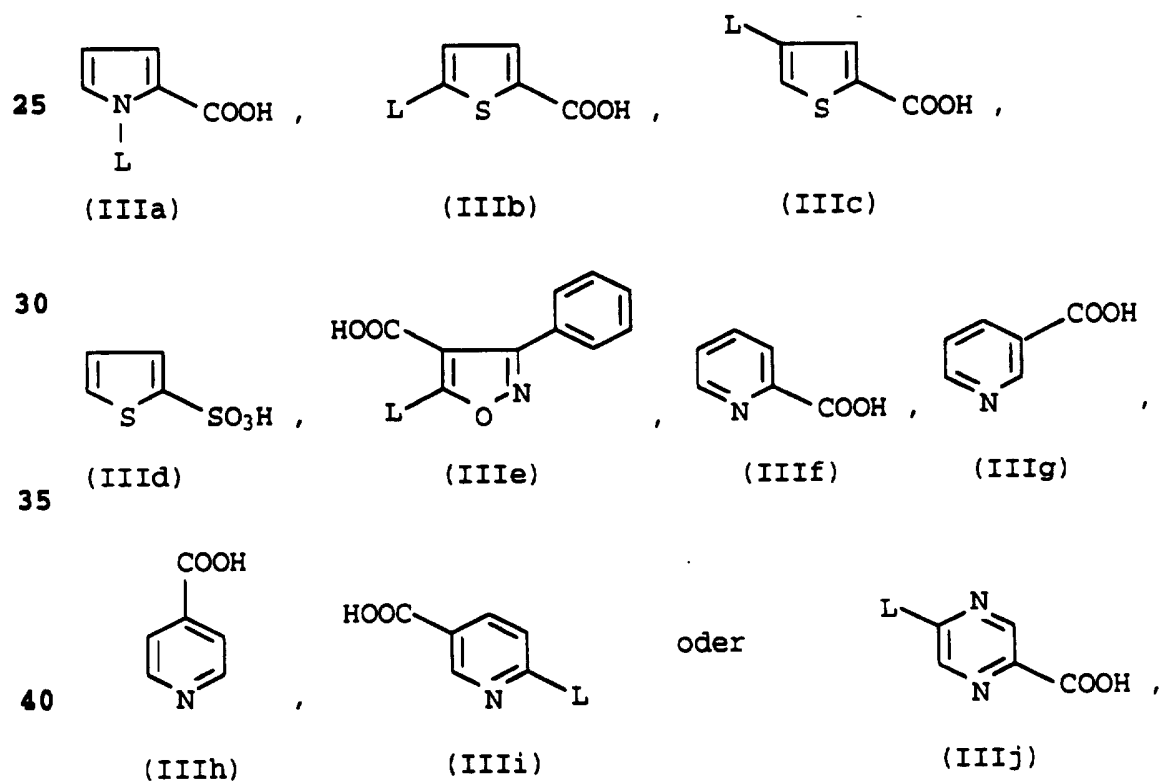
Reste R³ leiten sich von einem 5- oder 6-gliedrigen aromatischen heterocyclischen Rest ab, der gegebenenfalls benzoanelliert ist und der ein oder mehrere Heteroatome, ausgewählt aus der Gruppe, bestehend aus Stickstoff, Sauerstoff und Schwefel, aufweist,

Geeignete heterocyclische Grundkörper, die Substituenten 10 tragen können, von denen sich die Reste R³ ableiten, sind z.B. Pyrrol, Furan, Thiophen, Pyrazol, Imidazol, Oxazol, Thiazol, Isothiazol, 1,2,4-Triazol, 1,2,4-Oxadiazol, 1,3,4-Oxadiazol, 1,2,4-Thiadiazol, 1,3,4-Thiadiazol, Pyridin, Pyridazin, Pyrimidin oder Pyrazin.

15

Hervorzuheben sind dabei Heterocyclen aus der Pyrrol-, Thiophen-, Isoxazol-, Pyridin- oder Pyridazinreihe.

Als Reste R³-CO oder R³-SO₂ kommen insbesondere solche 5- oder 20 6-gliedrigen aromatischen heterocyclischen Reste in Betracht, die sich von den folgenden heterocyclischen Carbonsäuren R³-COOH oder Sulfonsäuren R³-SO₃H ableiten:



wobei L jeweils für C₁-C₄-Alkyl steht.

45 Als Reste R³ kommen insbesondere die Reste der Formeln IIIa bis IIIj in Betracht, die anstelle der COOH- oder SO₃H-Gruppe eine Einfachbindung aufweisen.

8

Bevorzugt sind Azamethinfarbstoffe der Formel I, in der W einen Rest der Formel -NH-CO- bedeutet.

Weiterhin bevorzugt sind Azamethinfarbstoffe der Formel I, in der 5 Z¹, Z² und Z³ unabhängig voneinander jeweils C₁-C₄-Alkyl bedeuten.

Weiterhin bevorzugt sind Azamethinfarbstoffe der Formel I, in der Z⁴ Wasserstoff bedeutet.

10 Weiterhin bevorzugt sind Azamethinfarbstoffe der Formel I, in der Z⁵ und Z⁶ unabhängig voneinander jeweils C₁-C₁₀-Alkyl oder zusammen mit dem sie verbindenden Stickstoffatom einen 5- oder 6-gliedrigen gesättigten heterocyclischen Rest, der noch ein Stickstoff- oder Sauerstoffatom im Ring enthalten kann, bedeuten.

15

Weiterhin bevorzugt sind Azamethinfarbstoffe der Formel I, in der im Rest T Y¹ für C₁-C₄-Alkyl steht.

Weiterhin bevorzugt sind Azamethinfarbstoffe der Formel I, in der 20 im Rest T Y² für Cyano steht.

Weiterhin bevorzugt sind Azamethinfarbstoffe der Formel I, in der im Rest T Y³ für C₁-C₁₀-Alkyl, C₁-C₉-Alkanoylamino, Benzoylamino, Bis(C₁-C₉-alkanoyl)amino oder N-(C₁-C₉-Alkanoyl)-N-benzoyl- 25 amino steht.

Weiterhin bevorzugt sind Azamethinfarbstoffe der Formel I, in der im Rest T Y⁴ die Bedeutung von C₁-C₂₀-Alkyl besitzt, das durch 1 bis 4 Sauerstoffatome in Etherfunktion unterbrochen sein 30 kann.

Weiterhin bevorzugt sind Azamethinfarbstoffe der Formel I, in der im Rest T Q¹, Q², Q³ und Q⁴ unabhängig voneinander jeweils für Wasserstoff, C₁-C₈-Alkyl, Halogen oder C₁-C₁₁-Alkanoylamino 35 oder Q¹ und Q² zusammen mit den Kohlenstoffatomen, an die sie geknüpft sind, für einen Benzol-, Pyridin-, Pyrrolinon- oder Dihydropyridonring, der durch C₁-C₄-Alkyl oder Halogen substituiert sein kann, stehen.

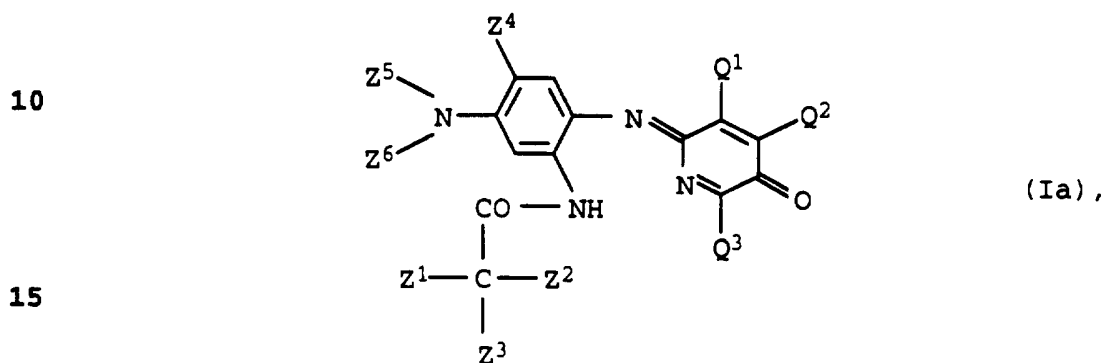
40 Besonders bevorzugt sind Azamethinfarbstoffe der Formel I, in der T einen Rest der Formel II d, II e oder II f bedeutet, wobei den Resten II d und II f besondere Bedeutung zukommt.

45

9

Besonders bevorzugt sind weiterhin Azamethinfarbstoffe der Formel I, in der der Rest $-CZ^1Z^2Z^3$ verzweigtes C_4-C_{13} -Alkyl bedeutet, wobei der Rest $-CZ^1Z^2Z^3$, in dem Z^1 , Z^2 und Z^3 jeweils C_1-C_4 -Alkyl, insbesondere Methyl, bedeuten, besonders zu nennen

5 ist.
Von besonderem technischen Interesse sind Azamethinfarbstoffe der Formel Ia



in der

- 20 Z^1 , Z^2 und Z^3 unabhängig voneinander jeweils C_1-C_4 -Alkyl, insbesondere Methyl,
- Z^4 Wasserstoff, C_1-C_4 -Alkyl oder C_1-C_4 -Alkoxy,
- 25 Z^5 und Z^6 unabhängig voneinander jeweils C_1-C_{10} -Alkyl,
- Q^1 und Q^2 unabhängig voneinander jeweils Wasserstoff, C_1-C_6 -Alkyl, Trifluormethyl oder Halogen und
- 30 Q^3 C_1-C_{11} -Alkanoylamino, insbesondere C_2-C_8 -Alkanoylamino, oder gegebenenfalls durch Methyl substituiertes Benzoylamino bedeuten.

Von besonderem technischen Interesse sind weiterhin Azamethin-

35 farbstoffe der Formel Ia,

in der

- 40 Z^1 , Z^2 und Z^3 unabhängig voneinander jeweils C_1-C_4 -Alkyl, insbesondere Methyl,
- Z^4 Wasserstoff, C_1-C_4 -Alkyl oder C_1-C_4 -Alkoxy,
- Z^5 und Z^6 unabhängig voneinander jeweils C_1-C_{10} -Alkyl,
- 45

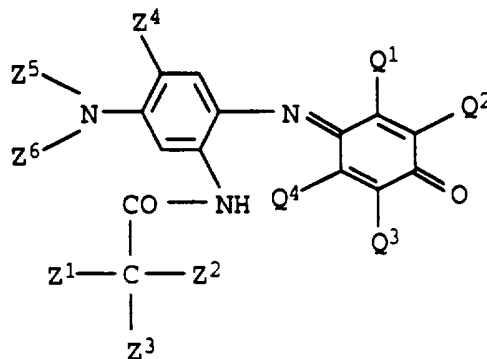
10

Q¹ und Q³ unabhängig voneinander jeweils Wasserstoff,
C₁-C₆-Alkyl, Trifluormethyl oder Halogen und

Q² C₁-C₁₁-Alkanoylamino, insbesondere C₂-C₈-Alkanoylamino, oder
5 gegebenenfalls durch Methyl substituiertes Benzoylamino
bedeuten.

Von besonderem technischen Interesse sind weiterhin Azamethin-
farbstoffe der Formel Ib

10



15

(Ib),

20

in der

Z¹, Z² und Z³ unabhängig voneinander jeweils C₁-C₄-Alkyl,
insbesondere Methyl,

25

Z⁴ Wasserstoff, C₁-C₄-Alkyl oder C₁-C₄-Alkoxy,

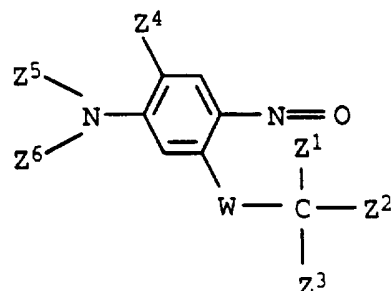
Z⁵ und Z⁶ unabhängig voneinander jeweils C₁-C₁₀-Alkyl und

30 Q¹, Q², Q³ und Q⁴ unabhängig voneinander jeweils Wasserstoff,
C₁-C₆-Alkyl, Trifluormethyl, Halogen, C₁-C₁₁-Alkanoylamino
oder gegebenenfalls durch Methyl substituiertes Benzoylamino
bedeuten.

35 Die Azamethinfarbstoffe der Formel I können nach an sich bekann-
ten Methoden erhalten werden.

Beispielsweise kann man eine Nitroverbindung der Formel IV

40



45

(IV),

11

in der W, Z¹, Z², Z³, Z⁴, Z⁵ und Z⁶ jeweils die obengenannte Bedeutung besitzen, mit einer CH-aciden Verbindung der Formel V

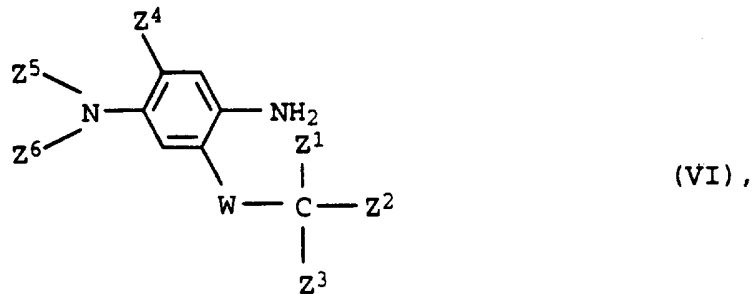


5

in der T die obengenannte Bedeutung besitzt, kondensieren.

Es ist aber auch möglich, die Farbstoffe durch oxidative Kupplung einer Aminoverbindung der Formel VI

10



15

20 in der W, Z¹, Z², Z³, Z⁴, Z⁵ und Z⁶ jeweils die obengenannte Bedeutung besitzen, mit einer CH-aciden Verbindung der Formel V herzustellen.

Ein weiterer Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist ein Ver-
 25 fahren zur Übertragung von Farbstoffen von einem Träger auf ein mit Kunststoff beschichtetes Papier durch Diffusion oder Sublimation mit Hilfe einer Energiequelle, das dadurch gekennzeichnet ist, daß man einen Träger verwendet, auf dem sich ein oder mehrere Azamethinfarbstoffe der Formel I befinden.

30

Zur Herstellung der für das erfindungsgemäße Verfahren benötigten Farbstoffträger werden die Farbstoffe der Formel I in einem geeigneten organischen Lösungsmittel oder in Mischungen von Lösungsmitteln mit einem oder mehreren Bindemitteln, gegebenenfalls
 35 unter Zugabe von Hilfsmitteln zu einer Druckfarbe verarbeitet. Diese enthält die Farbstoffe der Formel I vorzugsweise in molekular-dispers gelöster Form. Die Druckfarbe kann mittels einer Rakel auf den inerten Träger aufgetragen und die Färbung z.B. an der Luft oder mit einem Föhn getrocknet werden. Geeignete organi-
 40 sche Lösungsmittel für die Farbstoffe der Formel I sind z.B. solche, in denen die Löslichkeit der Farbstoffe der Formel I bei einer Temperatur von 20°C größer als 1 Gew.-%, vorzugsweise größer als 5 Gew.-% ist.

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

12

Als Bindemittel kommen alle Resins oder Polymermaterialien in Betracht, die in organischen Lösungsmitteln löslich sind und die die Farbstoffmischungen an den inerten Träger abriebfest zu binden vermögen. Dabei werden solche Bindemittel bevorzugt, die 5 die Farbstoffmischung nach Trocknung der Druckfarbe an der Luft in Form eines klaren, transparenten Films aufnehmen, ohne das dabei eine sichtbare Auskristallisation der Farbstoffmischung auftritt.

10 Solche Bindemittel sind beispielsweise in der US-A-5 132 439 oder in den entsprechenden dort zitierten Patentanmeldungen genannt. Darüber hinaus sind gesättigte lineare Polyester zu nennen.

Bevorzugte Bindemittel sind Ethylcellulose, Ethylhydroxyethyl- 15 cellulose, Polyvinylbutyral, Polyvinylacetat, Cellulosepropionat oder gesättigte lineare Polyester.

Das Gewichtsverhältnis Bindemittel : Farbstoff beträgt im allgemeinen 1 : 1 bis 10 : 1.

20

Als Hilfsmittel kommen z.B. Trennmittel in Betracht, wie sie in der US-A-5 132 439 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. 25

Geeignete inerte Träger sind z.B. in der US-A-5 132 439 oder in den entsprechenden dort zitierten Patentanmeldungen beschrieben.

30 Die Dicke des Farbstoff-Trägers beträgt im allgemeinen 3 bis 30 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. 35 aus der US-A-5 132 439 oder den entsprechenden dort zitierten Patentanmeldungen entnommen werden.

40 Die Übertragung erfolgt mittels einer Energiequelle, z.B. mittels eines Lasers oder eines Thermokopfes, wobei letzterer 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 45 die Oberflächenbeschichtung des Aufnahmemediums.

13

Die erfindungsgemäßen Farbstoffe der Formel I zeichnen sich beim Farbstofftransfer durch vorteilhafte anwendungstechnische Eigenschaften aus. Sie weisen eine hohe Löslichkeit im Farbband (gute Kompatibilität mit dem Bindemittel), eine hohe Stabilität in der
 5 Druckfarbe, eine gute Transferierbarkeit, eine hohe Bildstabilität (d.h. gute Lichtechtheit sowie gute Stabilität gegenüber Umwelteinflüssen, z.B. Feuchtigkeit, Temperatur oder Chemikalien) auf und erlauben eine flexible coloristische Anpassung an bereits vorgegebene subtraktive Grundfarben im Sinne einer optimalen
 10 Trichromie (höchst mögliche Brillanz von Grund- oder Mischfarben und tiefes neutrales Schwarz).

Die erfindungsgemäßen Farbstoffe der Formel I eignen sich weiterhin vorteilhaft zum Färben von synthetischen Materialien, z.B.
 15 von Polyestern, Polyamiden oder Polycarbonaten. Insbesondere zu nennen sind textile Formen, wie Fasern, Garne, Zwirne, Maschenware, Webware oder Non-Wovens, aus Polyester, modifiziertem Polyester, z.B. anionisch modifiziertem Polyester, oder Mischgewebe von Polyester mit Cellulose, Baumwolle, Viskose oder Wolle, oder
 20 Polyamid. Die Färbe- und Druckbedingungen sind an sich bekannt. Die erfindungsgemäßen Farbstoffe können auch zum Färben von keratinischen Fasern, z.B. bei der Haarfärbung oder der Färbung von Pelzen, verwendet werden.

25 Die neuen Farbstoffe der Formel I eignen sich weiterhin vorteilhaft für die Herstellung von Farbfiltern, wie sie z.B. in der EP-A-399 473 beschrieben sind.

Schließlich können sie auch vorteilhaft als Farbmittel für die
 30 Herstellung von Tonern für die Elektrophotographie verwendet werden.

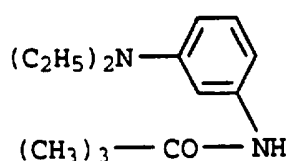
Die folgenden Beispiele sollen die Erfindung näher erläutern.

35 A) Herstellung

Beispiel 1

4,96 g (0,02 mol) der Verbindung der Formel

40



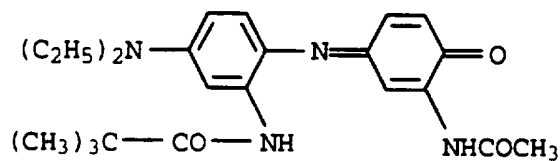
45

14

- wurden in 50 ml Wasser und 20 ml konzentrierter Salzsäure gelöst. Bei 0 bis 5°C wurden 6,5 ml 23 gew.-%ige wäßrige Natriumnitritlösung zugetropft und dann 2 h bei 0 bis 5°C nachgerührt. Die resultierende Nitrosoverbindung wurde durch Zugabe von
- 5 25 gew.-%igem Ammoniakwasser auf einen pH-Wert von 8 gestellt und in Essigester aufgenommen. Die organische Phase wurde eingeeengt und anschließend in Methanol gelöst. Dann wurde eine katalytische Menge an Raney-Nickel zugegeben und mittels Wasserstoffzugabe reduziert. Danach wurde das Raney-Nickel abgetrennt, die
- 10 resultierende Lösung eingeeengt und zu 3 g (0,03 mol) 2-Acetaminophenol in 30 ml Ethanol und 50 ml Essigester gegeben. Zum resultierenden Gemisch gab man eine Lösung aus 4,2 g Natriumcarbonat und 50 ml Wasser. Anschließend wurde eine Lösung aus 5,7 g (0,025 mol) Ammoniumperoxodisulfat in 50 ml Wasser zugetropft.
- 15 Die organische Phase wurde eingeeengt und der so gewonnene Farbstoff säulenchromatographisch gereinigt.

Man erhielt 2,54 g des Farbstoffs der Formel

20

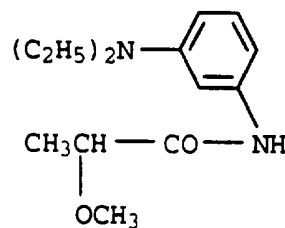


25 Fp.: 169°C; λ_{\max} (in Tetrahydrofuran): 626 nm

Beispiel 2

Analog Beispiel 1 wurden 0,025 mol der Verbindung der Formel

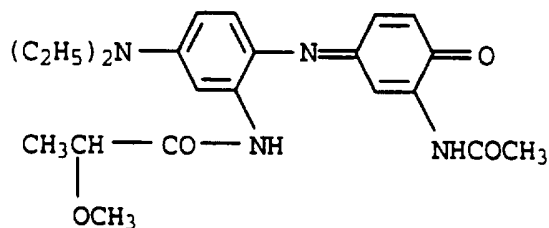
30



35

umgesetzt. Man erhielt 3,55 g des Farbstoffs der Formel

40



45

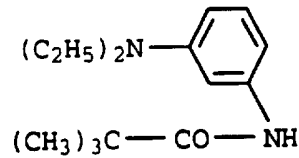
λ_{\max} (in Tetrahydrofuran): 622 nm

15

Beispiel 3

6,8 g (0,025 mol) der Verbindung der Formel

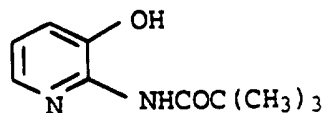
5



10 (91 gew.-%ig) wurden in 50 ml Wasser und 30 ml konzentrierter Salzsäure gelöst. Bei 0 bis 5°C wurden 8 ml 23 gew.-%ige wäßrige Natriumnitritlösung zugetropft und dann 2 h bei 0 bis 5°C nachgerührt.

15 Man neutralisierte mit 25 gew.-%igem Ammoniakwasser und schüttelte die resultierende Nitrosoverbindung mit Essigester aus, wobei diese in die organische Phase überging. Die organische Phase wurde eingeeengt, mit 200 ml Methanol und einer katalytischen Menge an Raney-Nickel versetzt und mit Wasserstoff reduziert. Nach der Reduktion wurde der Katalysator abgetrennt und die Lösung eingeeengt. Die resultierende Aminoverbindung wurde mit wenig Ethanol versetzt und zu einer Suspension von 4,9 g (0,025 mol) der Verbindung der Formel

25

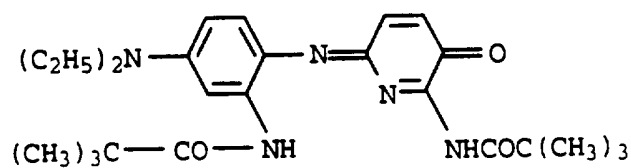


30 in 30 ml Essigester hinzugegeben. Anschließend fügte man eine Lösung aus 5,3 g Soda in 50 ml Wasser hinzu und tropfte dann eine Lösung aus 6,8 g Ammoniumperoxidsulfat in 50 ml Wasser zu. Es wurde über Nacht nachgerührt, dann wurde der Farbstoff durch Ausschütteln extrahiert und über eine Säule gereinigt. Anschließend

35 wurde aus Cyclohexan umkristallisiert und getrocknet.

Man erhielt 2,44 g des Farbstoffs der Formel

40



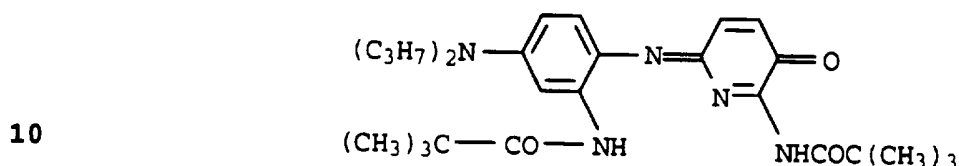
Fp.: 167°C; λ_{\max} (in Tetrahydrofuran): 649 nm

45

16

Beispiel 4

Man verfuhr analog Beispiel 3, verwendete jedoch die entsprechende Dipropylaminoverbindung und erhielt 2,21 g des Farbstoffs 5 der Formel

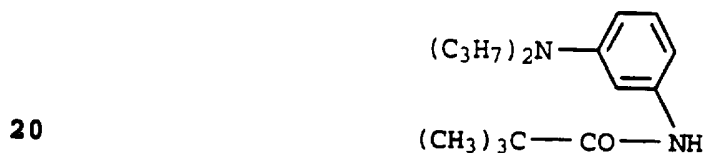


Fp.: 174°C; λ_{\max} (in Tetrahydrofuran): 651 nm

Beispiel 5

15

0,03 mol



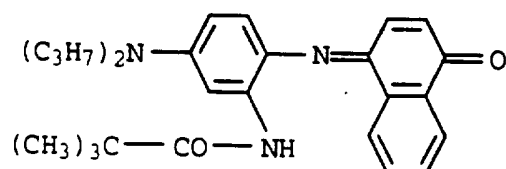
wurden in 50 ml Wasser und 15 ml konzentrierter Salzsäure gelöst. Bei 0 bis 5°C wurden 9 ml 23 gew.-%ige wäßrige Natriumnitritlösung zugetropft und dann 2 h bei 0 bis 5°C nachgerührt. Die resultierende Nitrosoverbindung wurde durch Zugabe von 25 gew.-%igem Ammoniakwasser auf einen pH-Wert von 8 gestellt und anschließend mit Essigester extrahiert. Die resultierende Lösung wurde in eine vorgelegte Lösung aus 4,3 g (0,03 mol) α -Naphthol und 20 ml Acetanhydrid gegeben. Danach wurde Essigester bis zu einer Innentemperatur von 100°C abdestilliert. Der so gewonnene Farbstoff wurde mit Wasser gefällt und säulenchromatographisch gereinigt.

25

30

Man erhielt 7,5 g des Farbstoffs der Formel

35



40 Fp.: 128°C; λ_{\max} (in Tetrahydrofuran): 624 nm

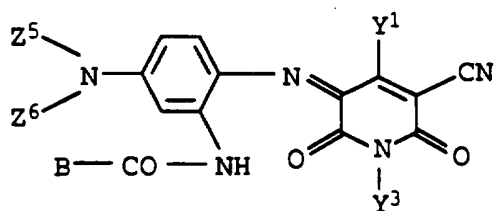
Analog den voranstehenden Beispielen werden die in den folgenden Tabellen 1 bis 5 aufgeführten Farbstoffe erhalten.

45

17

Tabelle 1

5



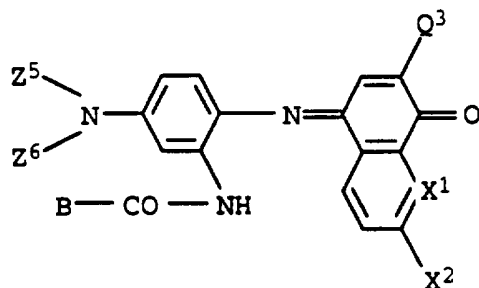
10

Bsp. Nr.	B	NZ ⁵ Z ⁶	Y ¹	Y ³	λ_{\max} [nm] in CH ₂ Cl ₂
6	C(CH ₃) ₃	N(C ₂ H ₅) ₂	CH ₃	C ₄ H ₉	670
7	C(CH ₃) ₃	N(C ₂ H ₅) ₂	CH ₃	C ₆ H ₁₃	672
8	C(CH ₃) ₃	N(C ₄ H ₉) ₂	COOC ₂ H ₅	CH ₃	712
9	C(CH ₃) ₃	N(C ₄ H ₉) ₂	CH ₃	C ₄ H ₉	673
10	C(CH ₃) ₃	N(C ₂ H ₅) ₂	CH ₃	$\begin{array}{c} \text{C}_2\text{H}_5 \\ \\ \text{NHCOCHC}_4\text{H}_9 \end{array}$	673
11	C(CH ₃) ₃	N(C ₃ H ₇) ₂	H	C ₇ H ₁₅	655

20

Tabelle 2

25



30

Bsp. Nr.	B	NZ ⁵ Z ⁶	X ¹	X ²	Q ³	λ_{\max} [nm] in CH ₂ Cl ₂
12	C(CH ₃) ₃	N(C ₄ H ₉) ₂	N	CH ₃	Cl	677
13	C(CH ₃) ₃	N(C ₂ H ₅) ₂	N	CH ₃	H	643
14	C(CH ₃) ₃	N(C ₄ H ₉)	N	CH ₃	H	643

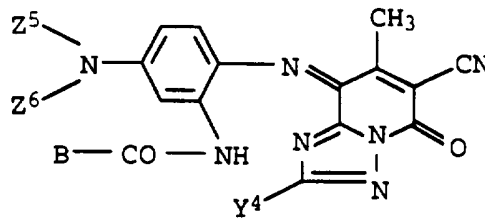
35

40

45

Tabelle 3

5



10	Bsp. Nr.	B	NZ ⁵ Z ⁶	Y ⁴	λ_{max} [nm] in CH ₂ Cl ₂
	15	C(CH ₃) ₃		CH(C ₂ H ₅)C ₄ H ₉	675
15	16	C(CH ₃) ₃		CH(C ₂ H ₅)C ₄ H ₉	668
	17	CH(C ₂ H ₅)C ₄ H ₉		CH(C ₂ H ₅)C ₄ H ₉	624
20	18	CH(C ₂ H ₅)C ₄ H ₉	N(C ₄ H ₉) ₂	CH(C ₂ H ₅)C ₄ H ₉	627
	19	C(CH ₃) ₃	N(C ₂ H ₅) ₂	CH(C ₂ H ₅)C ₄ H ₉	667
	20	C(CH ₃) ₃	N(C ₃ H ₇) ₂	CH(C ₂ H ₅)C ₄ H ₉	673
	21	C(CH ₃) ₃	N(C ₄ H ₉) ₂	CH(C ₂ H ₅)C ₄ H ₉	676
25	22	C(CH ₃) ₃	N(C ₂ H ₅) ₂	C ₃ H ₇	672

30

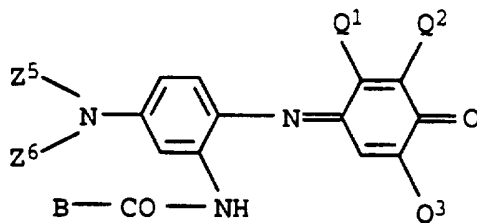
35

40

45

Tabelle 4

5



Bsp. Nr.	B	NZ ⁵ Z ⁶	Q ¹	Q ²	Q ³	λ_{max} [nm] in CH ₂ Cl ₂
23	C(CH ₃) ₃	N(C ₂ H ₅) ₂	CH ₃	H	NHCOCH ₃	649
24	C(CH ₃) ₃	N(C ₄ H ₉) ₂	CH ₃	Cl	NHCOCH ₂ C(CH ₃) ₃	682
25	C(CH ₃) ₃	N(C ₃ H ₇) ₂	CH ₃	H	NHCOCH(CH ₃) ₂	650
26	C(CH ₃) ₃	N(C ₄ H ₉) ₂	H	H	NHCOCH ₃	650
27	CH(C ₂ H ₅)C ₄ H ₉	N(C ₂ H ₅) ₂	H	H	NHCOCH ₃	649
28	C(CH ₃) ₃	N(C ₃ H ₇) ₂	H	H	NHCOCH ₃	643
29	C(CH ₃) ₃	N(C ₂ H ₅) ₂	CH ₃	H	NHCOC(CH ₃) ₃	646
30	C(CH ₃) ₃	N(C ₃ H ₇) ₂	H	H	NHCOCH(C ₂ H ₅)C ₄ H ₉	650
31	C(CH ₃) ₃	N(C ₃ H ₇) ₂	CH ₃	H	NHCOC(CH ₃) ₃	643
32	C(CH ₃) ₃	N(C ₄ H ₉) ₂	H	H	NHCOC(CH ₃) ₃	653
33	C(CH ₃) ₃	N(C ₂ H ₅) ₂	CH ₃	H	NHCOCH(C ₂ H ₅)C ₄ H ₉	647
34	C(CH ₃) ₃	N(C ₂ H ₅) ₂	CH ₃	Cl	NHCOCH ₃	675
35	C(CH ₃) ₃	N(C ₂ H ₅) ₂	H	H	NHCOCH(C ₂ H ₅)C ₄ H ₉	643
36	C(CH ₃) ₃	N(C ₂ H ₅) ₂	H	H	NHCOC(CH ₃) ₃	641
37	C(CH ₃) ₃	N(C ₂ H ₅) ₂	CH ₃	Cl	NHCOC(CH ₃) ₃	673
38	C(CH ₃) ₃	N(C ₂ H ₅) ₂	CH ₃	Cl	NHCOCH ₂ C(CH ₃) ₃	679
39	C(CH ₃) ₃	N(C ₂ H ₅) ₂	CH ₃	H	NHCOCH ₂ C(CH ₃) ₃	646
40	C(CH ₃) ₃	N(C ₂ H ₅) ₂	H	C(CH ₃) ₃	C(CH ₃) ₃	599
41	C(CH ₃) ₃	N(C ₄ H ₉) ₂	CH ₃	Cl	NHCOCH ₃	677

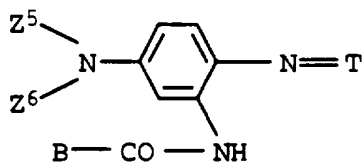
35

40

45

Tabelle 5

5



Bsp. Nr.	B	NZ ⁵ Z ⁶	T	λ_{max} [nm] in CH ₂ Cl ₂
10 42	C(CH ₃) ₃	N(C ₂ H ₅) ₂		668
15 43	C(CH ₃) ₃	N(C ₂ H ₅) ₂		559
20 44	C(CH ₃) ₃	N(C ₂ H ₅) ₂		530
25 45	C(CH ₃) ₂	N(C ₄ H ₉) ₂		675
30 46	C(CH ₃) ₃	N(C ₂ H ₅) ₂		545
35 47	C(CH ₃) ₃	N(C ₃ H ₇) ₂		669
40				

45

21

B) Farbstofftransfer

Allgemeine Vorschrift:

- 5 a) 10 g Farbstoff werden, gegebenenfalls unter kurzzeitigem Erwärmen auf 80 bis 90°C, in 100 g einer 10 gew.-%igen Lösung eines Bindemittels in ein Methylethylketon/Toluol/Cyclohexanon-Gemisch (4,5:2:2 v/v/v) eingerührt.
- 10 Die resultierende Druckfarbe wird mit einer 6 µm Rakel auf eine Polyesterfolie von 6 µm Dicke, auf deren Rückseite eine geeignete Gleitschicht aufgebracht ist, aufgerakelt und mit einem Föhn 1 Minute trockengeblasen. Bevor das Farbband verdrückt werden kann, muß es mindestens 24 Stunden an der Luft
- 15 nachtrocknen, da Restlösungsmittel den Druckvorgang beeinträchtigen können.
- b) Die Farbbänder werden auf einer rechnergesteuerten Versuchsanordnung, die mit einem handelsüblichen Thermokopf ausgestattet ist, auf handelsüblichem Videoprintpapier (Typ VY-S von Hitachi) verdrückt.
- 20
- 25 Durch Veränderung der Spannung wird die Energieabgabe des Thermokopfs gesteuert, wobei die eingestellte Impulsdauer 7ms beträgt und immer nur ein Impuls abgegeben wird. Die abgegebene Energie liegt zwischen 0,7 und 2,0 mJ/Dot.
- 30 Da die Höhe der Anfärbung direkt proportional der zugeführten Energie ist, kann ein Farbkeil erzeugt und spektroskopisch ausgewertet werden.
- 35 Aus der graphischen Auftragung der Farbtiefe gegen die zugeführte Energie je Heizelement wird der Q^* -Wert (= Energie in mJ für den Extinktionswert 1) und die Steigung m in 1/mJ ermittelt.
- Die erhaltenen Ergebnisse sind in der folgenden Tabelle 6 aufgeführt.
- 40 (Bei den Angaben von Q^* und m bezieht sich der erste Wert jeweils auf ein Bindemittel auf Basis von Polyester, der zweite jeweils auf ein Bindemittel auf Basis von Polyvinylbutyral.)

Tabelle 6

	Bsp. Nr.	Q* [mJ/Dot]	m [1/mJ]
5	1	0,84	3,12
		0,97	2,16
	2	0,96	2,47
		0,96	2,42
	3	0,89	2,78
		0,91	2,44
10	4	0,89	2,67
		0,88	2,70
	5	1,01	2,27
		1,11	1,78
	6	0,98	2,17
		1,05	1,92
15	7	1,03	1,87
		1,07	1,72
	8	-	-
		1,08	2,00
20	9	1,04	2,68
		1,12	1,68
	10	1,19	1,84
		1,42	1,29
	11	1,12	1,80
		1,07	1,88
25	12	0,97	2,18
		1,08	1,86
	13	-	-
		1,09	1,81
30	14	1,00	2,04
		1,10	1,81
	15	1,58	0,95
		-	-
	16	1,21	1,90
		1,01	2,63
35	17	1,01	2,07
		1,22	1,46
	18	-	-
		1,23	1,87
	19	1,07	2,07
		1,09	1,86
40	20	-	-
		1,28	1,70
	21	-	-
		1,33	1,34
45	22	1,44	1,32
		1,33	1,49
	23	-	-
		0,95	2,32

23

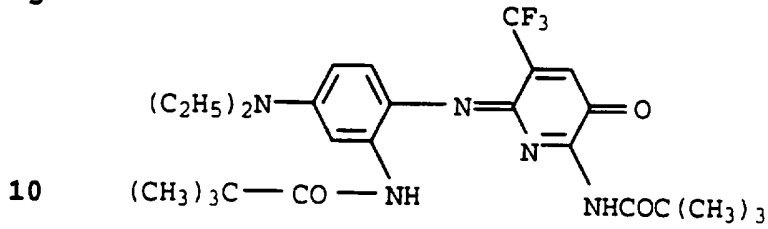
	Bsp. Nr.	Q* [mJ/Dot]	m [1/mJ]
5	24	1,02	2,53
		0,99	2,10
	25	- 0,99	- 2,25
10	26	0,95	2,70
		1,00	2,17
	27	- 1,00	- 2,03
15	28	0,98	2,18
		1,01	2,24
	29	- 1,03	- 2,02
20	30	- 1,04	- 1,82
		31	- 1,06
	32	- 1,08	- 1,78
25	33	1,09	1,73
		1,12	1,57
	34	1,07 1,14	1,85 1,67
30	35	1,08	1,80
		1,17	1,40
	36	- 1,21	- 1,42
35	37	1,19	1,56
		1,24	1,47
	38	1,17 1,31	1,76 1,47
40	39	- 1,34	- 1,26
		40	- 1,34
	41	1,34 1,38	1,18 1,01
45	42		
	43	0,88 0,96	3,25 2,60
	44	1,04 1,02	2,43 2,63
45	45	0,95	2,41
		1,04	2,15
	46	1,28 1,31	1,54 1,58

24

Gute Ergebnisse werden auch mit folgenden Farbstoffen erhalten.

Beispiel 48

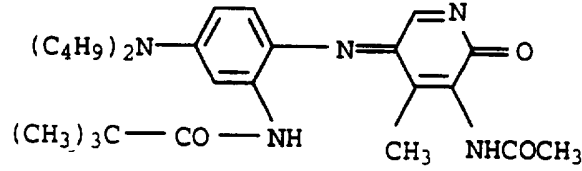
5



Farbton: Cyan

Beispiel 49

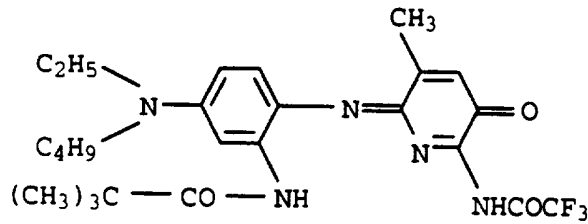
15



Farbton: Cyan

Beispiel 50

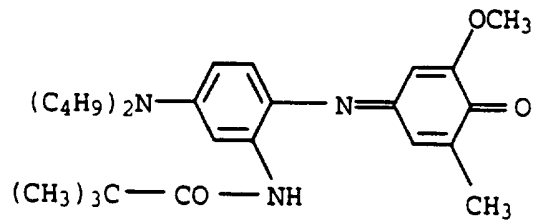
25



Farbton: Cyan

Beispiel 51

35

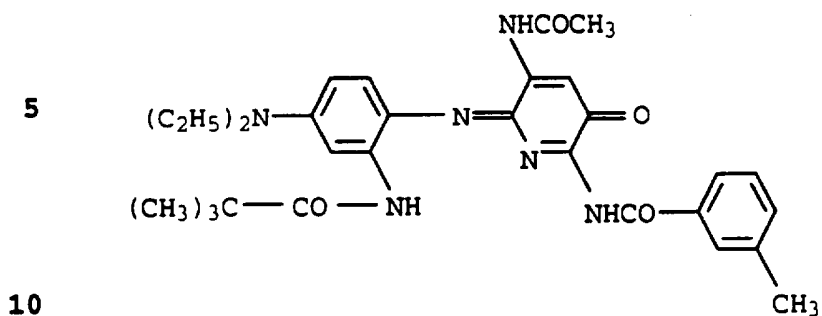


Farbton: Blau

45

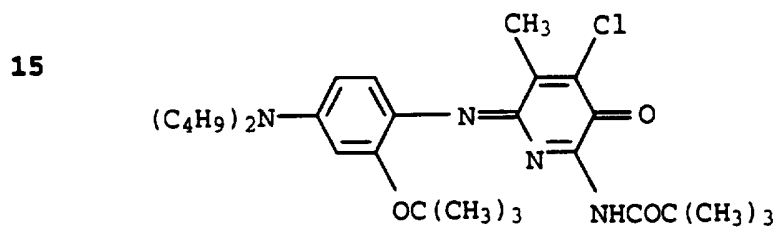
25

Beispiel 52



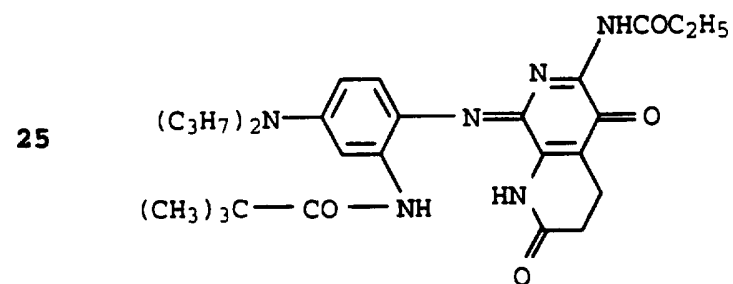
Farbton: Cyan

Beispiel 53



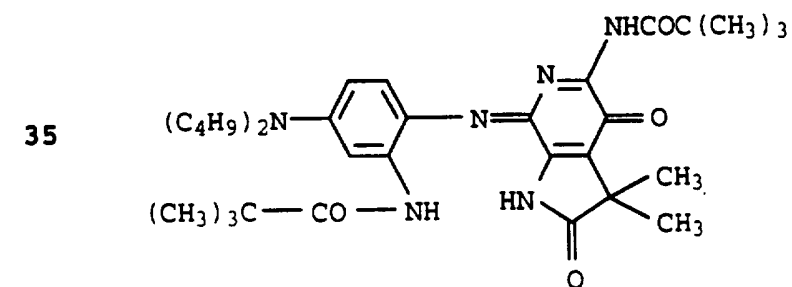
Farbton: Türkis

20 Beispiel 54



Farbton: Cyan

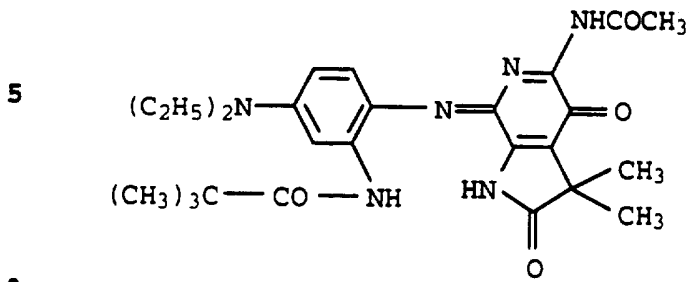
30 Beispiel 55



Farbton: Cyan

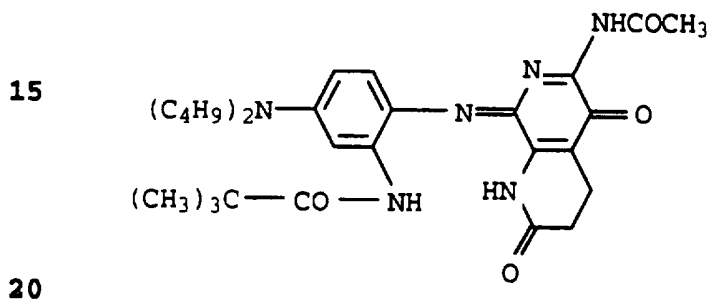
45

Beispiel 56



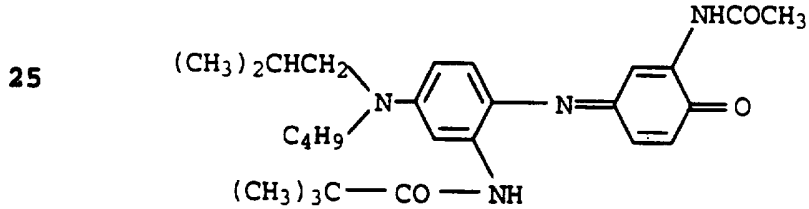
Farbton: Cyan

Beispiel 57



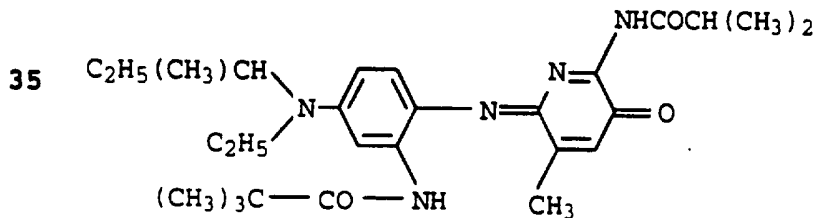
Farbton: Cyan

Beispiel 58



Farbton: Cyan

Beispiel 59



Farbton: Cyan

Textile Anwendung

Mit Farbstoff 5 und 28 werden auf Polyestergewebe unter üblichen
 45 Färbebedingungen (HT-Verfahren) jeweils brillante Färbungen in
 Blau- und Türkistönen erhalten. Ersetzt man die in den Farb-
 stoffen 5 und 28 enthaltene tert-Butylgruppe durch eine Methyl-

27

gruppe, so findet während des Färbvorgangs eine Zersetzung des Farbstoffs statt. Dies belegt die hohe Stabilität der erfindungsgemäßen Farbstoffe.

5

10

15

20

25

30

35

40

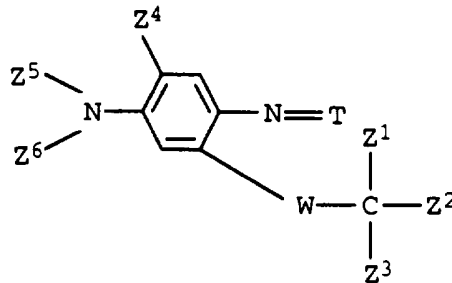
45

Patentansprüche

1. Azamethinfarbstoffe der Formel I

5

10



(I),

in der

15

W Sauerstoff, Schwefel oder einen Rest der Formel -NH-CO-,
-NH-COO- oder -NH-SO₂-,

20

Z¹ C₁-C₄-Alkyl, das gegebenenfalls durch ein Sauerstoffatom
in Etherfunktion unterbrochen ist, Benzyl, Phenylethyl,
Phenyl oder C₁-C₄-Alkoxy,

25

Z² und Z³ unabhängig voneinander jeweils Wasserstoff,
C₁-C₄-Alkyl, das gegebenenfalls durch ein Sauerstoffatom
in Etherfunktion unterbrochen ist, Benzyl oder Phenyl-
ethyl, wobei der Rest-CZ¹Z²Z³ nicht linear sein darf und
von Isopropyl verschieden ist,

30

Z⁴ Wasserstoff, C₁-C₄-Alkyl oder C₁-C₄-Alkoxy,

35

Z⁵ und Z⁶ unabhängig voneinander jeweils C₁-C₁₀-Alkyl, das
gegebenenfalls substituiert ist und durch 1 bis 3 Sauer-
stoffatome in Etherfunktion unterbrochen sein kann,
C₃-C₄-Alkenyl, C₅-C₇-Cycloalkyl, Phenyl oder Tolyll oder
zusammen mit dem sie verbindenden Stickstoffatom einen
5- oder 6-gliedrigen gesättigten heterocyclischen Rest,
der gegebenenfalls weitere Heteroatome enthält, oder Z⁴
und Z⁵ zusammen ein 2- oder 3-gliedriges Brückenglied,
das ein Heteroatom aufweisen kann, und

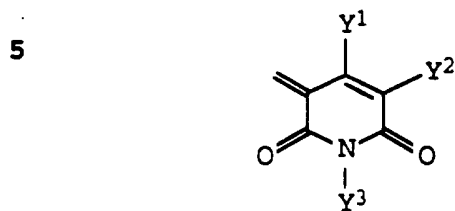
40

T den Rest einer cyclischen CH-aciden Verbindung H₂T bedeu-
ten.

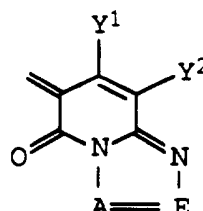
45

29

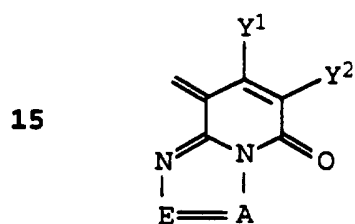
2. Azamethinfarbstoffe nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß T einen Rest der Formel



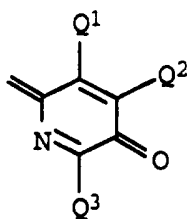
(IIa)



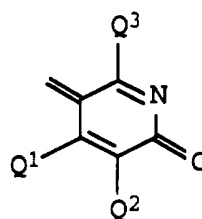
(IIb)



(IIc)



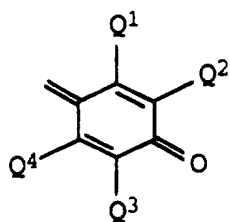
(IId)



(IIe)

oder

20



(IIf)

bedeutet, worin

25

30 Y¹ für Wasserstoff, C₁-C₄-Alkyl, das gegebenenfalls durch ein Sauerstoffatom in Etherfunktion unterbrochen ist, C₁-C₄-Fluoralkyl, gegebenenfalls substituiertes Phenyl, oder C₁-C₈-Alkoxy-carbonyl,

35 Y² für Cyano, Carbamoyl, C₁-C₈-Mono- oder Dialkylcarbamoyl, Carboxyl oder C₁-C₈-Alkoxy-carbonyl,

40 Y³ für C₁-C₁₀-Alkyl, das gegebenenfalls substituiert ist und durch 1 bis 3 Sauerstoffatome in Etherfunktion unterbrochen sein kann, C₅-C₇-Cycloalkyl, gegebenenfalls substituiertes Phenyl, oder einen Rest der Formel NB¹B², worin B¹ und B² unabhängig voneinander jeweils die Bedeutung von Wasserstoff, C₁-C₁₀-Alkyl, gegebenenfalls substituiertem Phenyl, C₁-C₉-Alkanoyl, Phenylsulfonyl, Pyridylsulfonyl, gegebenenfalls substituiertem Benzoyl, 45 Pyridylcarbonyl oder Thienylcarbonyl besitzen,

30

- einer der beiden Reste A und E für Stickstoff und der andere für einen Rest der Formel C-Y⁴, worin Y⁴ die Bedeutung von C₁-C₂₀-Alkyl, das gegebenenfalls substituiert ist und durch 1 bis 4 Sauerstoffatome in Etherfunktion unterbrochen sein kann, gegebenenfalls substituiertem Phenyl, Mercapto oder gegebenenfalls substituiertem C₁-C₂₀-Alkylthio besitzt, und
- 5
- 10 Q¹, Q², Q³ und Q⁴ unabhängig voneinander jeweils für Wasserstoff, C₁-C₁₀-Alkyl, C₁-C₁₀-Fluoralkyl, C₁-C₄-Alkoxy, Halogen, Formylamino oder einen Rest der Formel R³, -CO-OR¹, -CO-NHR¹, -CO-NH-CO-R¹, -CO-NH-CO-R³, -CO-NH-SO₂-R³, -NH-CO-R¹, -NH-CO-OR¹, -NH-CO-NR¹R², NH-CS-OR¹, -NH-CS-NR¹R², -NH-CO-R³, -NH-SO₂-R¹, -NH-SO₂-R³ oder
- 15 -NH-SO₂-NR¹R², worin R¹ und R² unabhängig voneinander jeweils die Bedeutung von C₁-C₁₀-Alkyl, das gegebenenfalls substituiert ist und durch 1 bis 3 Sauerstoffatome in Etherfunktion unterbrochen sein kann, C₁-C₁₀-Fluoralkyl, C₅-C₇-Cycloalkyl, Phenyl oder TolyI oder -NR¹R² auch die
- 20 Bedeutung von Amino und R³ die Bedeutung eines 5- oder 6-gliedrigen aromatischen heterocyclischen Rests, der gegebenenfalls benzoanelliert ist und ein oder mehrere Heteroatome, ausgewählt aus der Gruppe, bestehend aus Stickstoff, Sauerstoff und Schwefel aufweist, besitzen, oder Q¹ und Q² zusammen mit den Kohlenstoffatomen, an die sie geknüpft sind, für einen 5- oder 6-gliedrigen carbocyclischen oder heterocyclischen Ring stehen.
- 25
3. Azamethinfarbstoffe nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß W einen Rest der Formel -NH-CO- bedeutet.
- 30
4. Azamethinfarbstoffe nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß Z¹, Z² und Z³ unabhängig voneinander jeweils C₁-C₄-Alkyl bedeuten.
- 35
5. Azamethinfarbstoffe nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß Z⁴ Wasserstoff bedeutet.
- 40
6. Azamethinfarbstoffe nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß Z⁵ und Z⁶ unabhängig voneinander jeweils C₁-C₁₀-Alkyl oder zusammen mit dem sie verbindenden Stickstoffatom einen 5- oder 6-gliedrigen gesättigten heterocyclischen Rest, der noch ein Stickstoff- oder Sauerstoffatom im Ring enthalten kann, bedeuten.
- 45

31

7. Azamethinfarbstoffe nach den Ansprüchen 1 und 2, dadurch gekennzeichnet, daß Y^1 für C_1 - C_4 -Alkyl steht.
8. Azamethinfarbstoffe nach den Ansprüchen 1 und 2, dadurch
5 gekennzeichnet, daß Y^2 für Cyano steht.
9. Azamethinfarbstoffe nach den Ansprüchen 1 und 2, dadurch gekennzeichnet, daß Y^3 für C_1 - C_{10} -Alkyl, C_1 - C_9 -Alkanoylamino, Benzoylamino, Bis(C_1 - C_9 -alkanoyl)amino oder
10 N-(C_1 - C_9 -Alkanoyl)-N-benzoylamino steht.
10. Azamethinfarbstoffe nach den Ansprüchen 1 und 2, dadurch gekennzeichnet, daß Y^4 die Bedeutung von C_1 - C_{20} -Alkyl besitzt, das durch 1 bis 4 Sauerstoffatome in Etherfunktion unter-
15 brochen sein kann.
11. Azamethinfarbstoffe nach den Ansprüchen 1 und 2, dadurch gekennzeichnet, daß Q^1 , Q^2 , Q^3 und Q^4 unabhängig voneinander jeweils für Wasserstoff, C_1 - C_8 -Alkyl, Halogen oder
20 C_1 - C_{11} -Alkanoylamino oder Q^1 und Q^2 zusammen mit den Kohlenstoffatomen, an die sie geknüpft sind, für einen Benzol-, Pyridin-, Pyrrolinon- oder Dihydropyridonring, der durch C_1 - C_4 -Alkyl oder Halogen substituiert sein kann, stehen.
- 25 12. Verfahren zur Übertragung von Farbstoffen von einem Träger auf ein mit Kunststoff beschichtetes Papier durch Diffusion oder Sublimation mit Hilfe einer Energiequelle, dadurch gekennzeichnet, daß man einen Träger verwendet, auf dem sich ein oder mehrere Azamethinfarbstoffe gemäß Anspruch 1
30 befinden.

35

40

45

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Internat. Application No
PCT/EP 95/04314

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
IPC 6 C09B53/00 C09B55/00 B41M5/38

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
IPC 6 C09B B41M

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	US,A,4 975 409 (MIKOSHIBA HISASHI ET AL) 4 December 1990 see abstract; example 17 ---	1-12
X	US,A,5 227 359 (MIKOSHIBA HISASHI ET AL) 13 July 1993 see abstract; example 27 ---	1-12
A	US,A,5 238 903 (MIKOSHIBA HISASHI ET AL) 24 August 1993 see abstract; examples 8-10,16... ---	1-12
A	EP,A,0 480 252 (BASF AG) 15 April 1992 see abstract & US,A,5 310 942 -----	1-12

Further documents are listed in the continuation of box C.

Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents :

- * "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- * "E" earlier document but published on or after the international filing date
- * "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- * "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- * "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- * "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- * "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- * "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.
- * "&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

4 March 1996

Date of mailing of the international search report

21.03.1996

Name and mailing address of the ISA
European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+ 31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax (+ 31-70) 340-3016

Authorized officer

Dauksch, H

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

Internatio Application No

PCT/EP 95/04314

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
US-A-4975409	04-12-90	JP-A- 2130190	18-05-90
US-A-5227359	13-07-93	JP-A- 4090384	24-03-92
US-A-5238903	24-08-93	JP-A- 3244593	31-10-91
EP-A-0480252	15-04-92	DE-A- 4031722	09-04-92
		DE-D- 59106081	31-08-95
		JP-A- 4288370	13-10-92
		US-A- 5310942	10-05-94

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen
PCT/EP 95/04314

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES
IPK 6 C09B53/00 C09B55/00 B41M5/38

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchiertes Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)
IPK 6 C09B B41M

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	US,A,4 975 409 (MIKOSHIBA HISASHI ET AL) 4. Dezember 1990 siehe Zusammenfassung; Beispiel 17 ---	1-12
X	US,A,5 227 359 (MIKOSHIBA HISASHI ET AL) 13. Juli 1993 siehe Zusammenfassung; Beispiel 27 ---	1-12
A	US,A,5 238 903 (MIKOSHIBA HISASHI ET AL) 24. August 1993 siehe Zusammenfassung; Beispiele 8-10, 16... ---	1-12
A	EP,A,0 480 252 (BASF AG) 15. April 1992 siehe Zusammenfassung & US,A,5 310 942 -----	1-12

Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen

Siehe Anhang Patentfamilie

- * Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :
- * 'A' Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist
- * 'E' älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist
- * 'L' Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)
- * 'O' Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht
- * 'P' Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

- * 'T' Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist
- * 'X' Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden
- * 'Y' Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist
- * '&' Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

4. März 1996

Absenddatum des internationalen Recherchenberichts

21.03.1996

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde
Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+ 31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax (+ 31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Dauksch, H

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 95/04314

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
US-A-4975409	04-12-90	JP-A- 2130190	18-05-90
US-A-5227359	13-07-93	JP-A- 4090384	24-03-92
US-A-5238903	24-08-93	JP-A- 3244593	31-10-91
EP-A-0480252	15-04-92	DE-A- 4031722	09-04-92
		DE-D- 59106081	31-08-95
		JP-A- 4288370	13-10-92
		US-A- 5310942	10-05-94