

19



Europäisches Patentamt  
European Patent Office  
Office européen des brevets



11 Veröffentlichungsnummer: **0 645 259 A1**

12

## EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

21 Anmeldenummer: **94114502.1**

51 Int. Cl.<sup>6</sup>: **B41M 5/035, B41M 5/26**

22 Anmeldetag: **15.09.94**

30 Priorität: **24.09.93 DE 4332552**

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

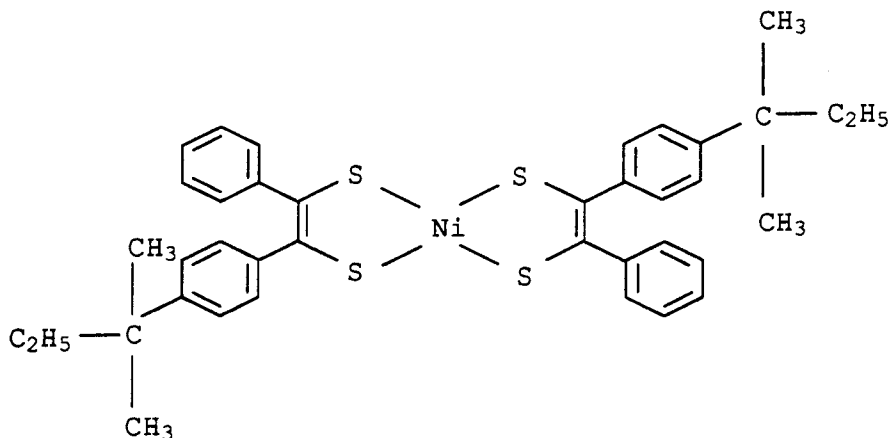
43 Veröffentlichungstag der Anmeldung:  
**29.03.95 Patentblatt 95/13**

72 Erfinder: **Closs, Friedrich, Dr.**  
**Ernst-Ludwig-Kirchner-Strasse 14**  
**D-67227 Frankenthal (DE)**  
Erfinder: **Kipper, Juergen, Dr.**  
**Roonstrasse 26**  
**D-76137 Karlsruhe (DE)**  
Erfinder: **Sens, Ruediger, Dr.**  
**Medicusstrasse 12**  
**D-68165 Mannheim (DE)**

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

54 **Thermische Übertragung von IR-Farbstoffen.**

57 Verfahren zur Übertragung von IR-Farbstoffen von einem Träger auf ein mit Kunststoff beschichtetes Papier durch Diffusion oder Sublimation mit Hilfe einer Energiequelle, wobei man einen Träger verwendet, auf dem sich ein oder mehrere IR-Farbstoffe befinden, die ausgewählt sind aus der Klasse, bestehend aus Naphthalocyanin-farbstoffen und dem Nickel-dithiolen-Komplex der Formel



EP 0 645 259 A1

Die vorliegende Erfindung betrifft ein neues Verfahren zur thermischen Übertragung von IR-Farbstoffen, ausgewählt aus der Klasse, bestehend aus Naphthalocyaninderivaten und einem Nickeldithiolen-Komplex.

IR-Farbstoffe sind solche Verbindungen, die ihr Absorptionsmaximum im Infrarot (IR)-Bereich aufweisen.

Mit Hilfe moderner Geräte der Kommunikationstechnik gewinnt das sichere und schnelle Erfassen von Informationen eine immer stärkere Bedeutung. Dabei kommt eine besondere Rolle dem automatischen, digitalen Einlesen von Information zu, die gedruckt, digital oder analog vorliegt. Als Beispiel dienen gedruckte Barcodes, die mit geeigneten Lichtquellen und Detektoren abgetastet und gelesen werden können.

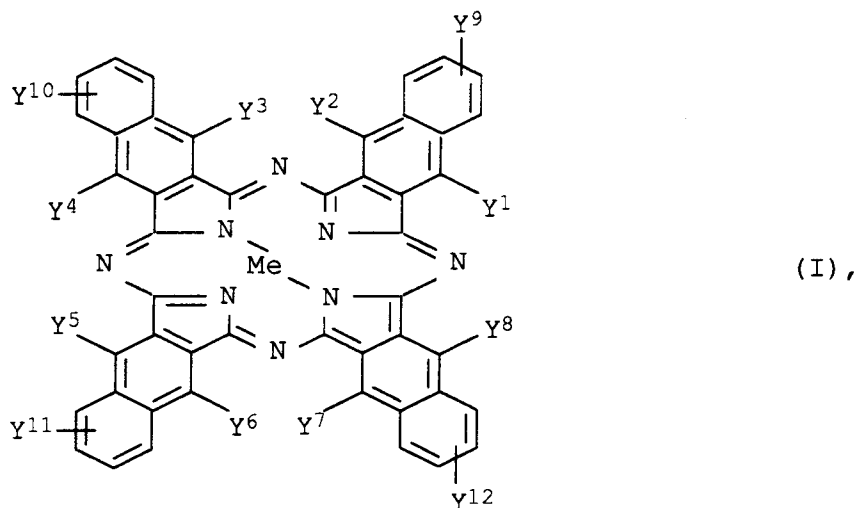
So werden im allgemeinen handelsübliche Druckfarben dazu verwendet, um maschinenlesbare Barcodes zu drucken. Aus der EP-A-553 614 ist die Verwendung von solchen Druckfarben bekannt, die IR-Farbstoffe enthalten. Man kann damit Drucke erzeugen, die für das menschliche Auge praktisch unsichtbar sind aber durch geeignete Detektoren gelesen werden können.

Aus der US-A-4 753 923 ist weiterhin die thermische Übertragung von Nickel-dithiolen-Komplexen bekannt.

Beim sogenannten 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 durch Einstellung der von der Energiequelle abzugebenden Energie leicht möglich ist.

Aufgabe der vorliegenden Erfindung war es nun, ein neues Thermotransferdruck-Verfahren bereitzustellen, bei dem spezielle IR-Farbstoffe auf das Substrat übertragen werden.

Es wurde nun gefunden, daß die Übertragung von IR-Farbstoffen von einem Träger auf ein mit Kunststoff beschichtetes Papier durch Diffusion oder Sublimation mit Hilfe einer Energiequelle vorteilhaft gelingt, wenn man einen Träger verwendet, auf dem sich ein oder mehrere IR-Farbstoffe befinden, die ausgewählt sind aus der Klasse, bestehend aus Naphthalocyaninen der Formel I

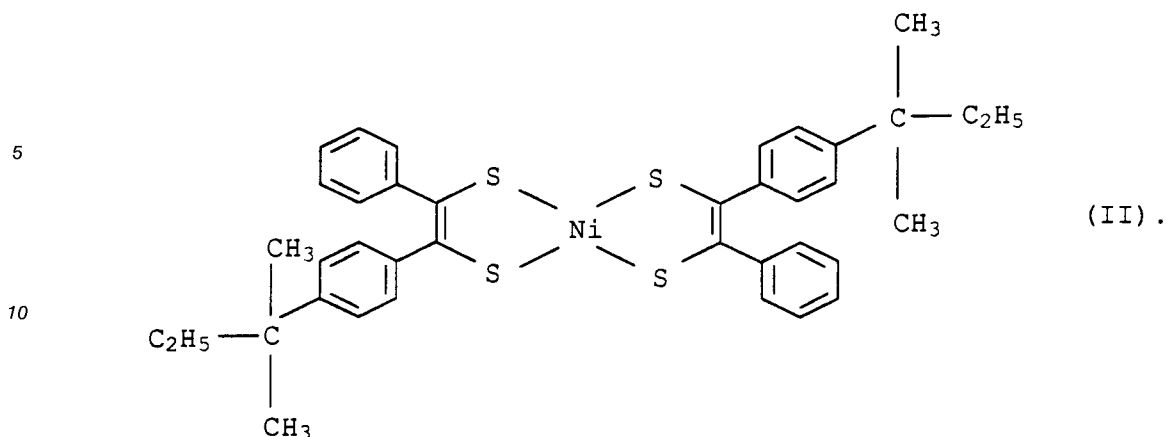


in der

Y<sup>1</sup>, Y<sup>2</sup>, Y<sup>3</sup>, Y<sup>4</sup>, Y<sup>5</sup>, Y<sup>6</sup>, Y<sup>7</sup> und Y<sup>8</sup> unabhängig voneinander jeweils Wasserstoff, Hydroxy, C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>-Alkyl oder C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>-Alkoxy, wobei die Alkylgruppen jeweils durch 1 bis 4 Sauerstoffatome in Etherfunktion unterbrochen sein können und gegebenenfalls durch Phenyl substituiert sind,

Y<sup>9</sup>, Y<sup>10</sup>, Y<sup>11</sup> und Y<sup>12</sup> unabhängig voneinander jeweils Wasserstoff, C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>-Alkyl oder C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>-Alkoxy, wobei die Alkylgruppen jeweils durch 1 bis 4 Sauerstoffatome in Etherfunktion unterbrochen sein können, Halogen, Hydroxysulfonyl oder C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Dialkylsulfamoyl und

Me zweimal Wasserstoff, zweimal Lithium, Magnesium, Zink, Kupfer, Nickel, VO, TiO oder AlCl<sub>3</sub> bedeuten, und dem Nickel-dithiolen-Komplex der Formel II



Die Farbstoffe der Formeln I und II weisen ihr Absorptionsmaximum im Bereich von 800 bis 950 nm auf.

Alle in der obengenannten Formel I auftretenden Alkylgruppen können sowohl geradkettig als auch verzweigt sein.

20 In Formel I sind geeignete C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>-Alkylreste, die gegebenenfalls durch 1 bis 4 Sauerstoffatome in Etherfunktion unterbrochen sind, z.B. Methyl, Ethyl, Propyl, Isopropyl, Butyl, Isobutyl, sec-Butyl, tert-Butyl, Pentyl, Isopentyl, Neopentyl, tert-Pentyl, Hexyl, 2-Methylpentyl, Heptyl, Octyl, 2-Ethylhexyl, Isooctyl, Nonyl, Isononyl, Decyl, Isodecyl, Undecyl, Dodecyl, Tridecyl, 3,5,5,7-Tetramethylnonyl, Isotridecyl (die obigen Bezeichnungen Isooctyl, Isononyl, Isodecyl und Isotridecyl sind Trivialbezeichnungen und stammen von den

25 nach der Oxosynthese erhaltenen Alkoholen - vgl. dazu Ullmanns Encyklopädie der technischen Chemie, 4. Auflage, Band 7, Seiten 215 bis 217, sowie Band 11, Seiten 435 und 436), Tetradecyl, Pentadecyl, Hexadecyl, Heptadecyl, Octadecyl, Nonadecyl, Eicosyl, 2-Methoxyethyl, 2-Ethoxyethyl, 2-Propoxyethyl, 2-Isopropoxyethyl, 2-Butoxyethyl, 2- oder 3-Methoxypropyl, 2- oder 3-Ethoxypropyl, 2- oder 3-Propoxypropyl, 2- oder 3-Butoxypropyl, 2- oder 4-Methoxybutyl, 2- oder 4-Ethoxybutyl, 2- oder 4-Propoxybutyl, 2- oder 4-Butoxybutyl, 3, 6-Dioxaheptyl, 3,6-Dioxaoctyl, 4,8-Dioxanonyl, 3,7-Dioxaoctyl, 3,7-Dioxanonyl, 4,7-Dioxaoctyl, 4,7-Dioxanonyl, 4,8-Dioxadecyl, 3,6,8-Trioxadecyl, 3,6,9-Trioxaundecyl, 3,6,9,12-Tetraoxatridecyl oder 3,6,9,12-Tetraoxatetradecyl.

In Formel I ist geeignetes C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>-Alkyl, das durch Phenyl substituiert ist, z.B. Benzyl oder 1- oder 2-Phenylethyl.

35 In Formel I sind geeignete C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>-Alkoxyreste, die gegebenenfalls durch 1 bis 4 Sauerstoffatome in Etherfunktion unterbrochen sind, z.B. Methoxy, Ethoxy, Propoxy, Isopropoxy, Butoxy, Isobutoxy, Pentyloxy, Hexyloxy, Heptyloxy, Octyloxy, 2-Ethylhexyloxy, Isooctyloxy, Nonyloxy, Isononyloxy, Decyloxy, Isodecyloxy, Undecyloxy, Dodecyloxy, Tridecyloxy, Isotridecyloxy, Tetradecyloxy, Pentadecyloxy, Hexadecyloxy, Heptadecyloxy, Octadecyloxy, Nonadecyloxy, Eicosyloxy, 2-Methoxyethoxy, 2-Ethoxyethoxy, 2-Propoxyethoxy, 2-Isopropoxyethoxy, 2-Butoxyethoxy, 2- oder 3-Methoxypropoxy, 2- oder 3-Ethoxypropoxy, 2- oder 3-Propoxypropoxy, 2- oder 3-Butoxypropoxy, 2- oder 4-Methoxybutoxy, 2- oder 4-Ethoxybutoxy, 2- oder 4-Propoxybutoxy, 2- oder 4-Butoxybutoxy, 3,6-Dioxaheptyloxy, 3,6-Dioxaoctyloxy, 4,8-Dioxanonyloxy, 3,7-Dioxaoctyloxy, 3,7-Dioxanonyloxy, 4,7-Dioxaoctyloxy, 4,7-Dioxanonyloxy, 4,8-Dioxadecyloxy, 3,6,8-Trioxadecyloxy, 3,6,9-Trioxaundecyloxy, 3,6,9,12-Tetraoxatridecyloxy oder 3,6,9,12-Tetraoxatetradecyloxy.

45 In Formel I ist geeignetes C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>-Alkoxy, das durch Phenyl substituiert ist, z.B. Benzylloxy oder 1- oder 2-Phenylethoxy.

Halogen in Formel I ist z.B. Fluor, Chlor oder Brom.

Reste Y<sup>9</sup> bis Y<sup>12</sup> in Formel I sind z.B. Dimethylsulfamoyl, Diethylsulfamoyl, Dipropylsulfamoyl, Dibutylsulfamoyl oder N-Methyl-N-ethylsulfamoyl.

50 Bevorzugt ist eine Verfahrensweise, bei der man einen Träger verwendet, auf dem sich ein oder mehrere Naphthalocyanine der Formel Ia

5

10

15

20

25

30

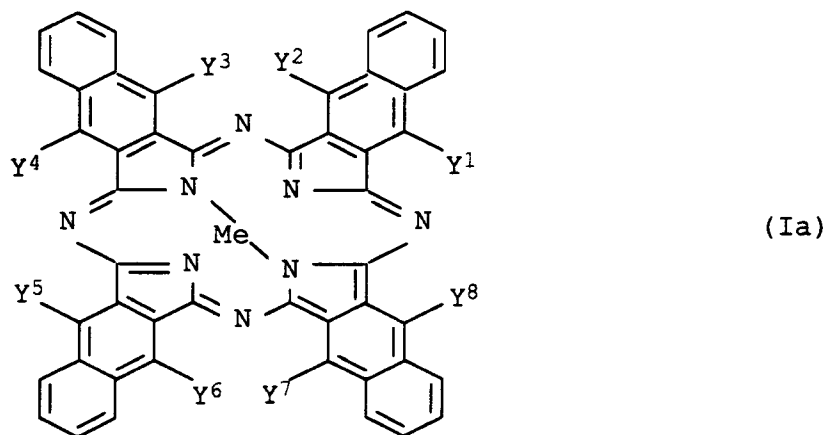
35

40

45

50

55



befinden, in der

Y<sup>1</sup>, Y<sup>2</sup>, Y<sup>3</sup>, Y<sup>4</sup>, Y<sup>5</sup>, Y<sup>6</sup>, Y<sup>7</sup> und Y<sup>8</sup> unabhängig voneinander jeweils Wasserstoff, Hydroxy, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkyl oder C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>-Alkoxy und

Me zweimal Wasserstoff, zweimal Lithium, Magnesium, Zink, Kupfer, Nickel, VO oder AlCl<sub>3</sub> bedeuten.

Weiterhin bevorzugt ist eine Verfahrensweise, bei der man einen Träger verwendet, auf dem sich der Nickel-dithiolen-Komplex der Formel II befindet.

Besonders hervorzuheben ist eine Verfahrensweise, bei der man einen Träger verwendet, auf dem sich ein oder mehrere Naphthalocyanine der Formel Ia befinden, in der Y<sup>1</sup>, Y<sup>2</sup>, Y<sup>3</sup>, Y<sup>4</sup>, Y<sup>5</sup>, Y<sup>6</sup>, Y<sup>7</sup> und Y<sup>8</sup> unabhängig voneinander jeweils Hydroxy oder C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>-Alkoxy, insbesondere C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>-Alkoxy bedeuten. Die Alkoxyreste können dabei gleich oder verschieden sein.

Weiterhin besonders hervorzuheben ist eine Verfahrensweise, bei der man einen Träger verwendet, auf dem sich ein oder mehrere Naphthalocyanine der Formel Ia befinden, in der Me zweimal Wasserstoff bedeutet.

Die Naphthalocyanine der Formel I sind an sich bekannt und beispielsweise in der GB-A-2 168 372 oder GB-A-2 200 650 beschrieben oder können nach an sich bekannten Methoden, wie sie bei der Herstellung von Phthalocyaninen oder Naphthalocyaninen zur Anwendung kommen und wie sie beispielsweise in F.H. Moser, A.L. Thomas "The Phthalocyanines", CRC Press, Boca Rota, Florida, 1983, oder J. Am. Chem. Soc. Band 106, Seiten 7404 bis 7410, 1984, beschrieben sind, erhalten werden.

Der Nickel-Dithiolen-Komplex der Formel II ist ebenfalls an sich bekannt und beispielsweise in der DE-A-4 202 037 beschrieben.

Zur Herstellung der für das erfindungsgemäße Verfahren benötigten Farbstoffträger werden die IR-Farbstoffe der Formel I und/oder II 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 die Farbstoffe vorzugsweise in molekulardispers 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 Farbstoffmischungen sind z.B. solche, in denen die Löslichkeit der Farbstoffmischungen bei einer Temperatur von 20 °C 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, die in organischen Lösungsmitteln löslich sind und die die Farbstoffmischungen an den inerten Träger abriebfest zu binden vermögen. Dabei werden solche Bindemittel bevorzugt, die die Farbstoffmischung nach Trocknung der Druckfarbe an der Luft in Form eines klaren, transparenten Films aufnehmen, ohne daß dabei eine sichtbare Auskristallisation der Farbstoffmischung auftritt.

Solche Bindemittel sind beispielsweise in der US-A-5 132 438 oder in den entsprechenden dort zitierten Patentanmeldungen genannt. Darüber hinaus sind gesättigte lineare Polyester zu nennen.

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

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

Als Hilfsmittel kommen z.B. Trennmittel in Betracht, wie sie in der US-A-5 132 438 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 US-A-5 132 438 oder in den entsprechenden dort zitierten Patentanmeldungen beschrieben. Die Dicke des Farbstoff-Trägers beträgt im allgemeinen 3 bis 30  $\mu\text{m}$ , vorzugsweise 5 bis 10  $\mu\text{m}$ .

5 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 US-A-S 132 438 oder den entsprechenden dort zitierten Patentanmeldungen entnommen werden.

10 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  $t: 0 < t < 15$  msec erfolgen kann. Dabei migriert der Farbstoff aus dem Transferblatt und diffundiert in die Oberflächenbeschichtung des Aufnahmemediums.

15 Mittels des neuen Verfahrens erhält man auf einfache Weise Drucke, die für das menschliche Auge praktisch unsichtbar sind, durch geeignete Detektoren jedoch gelesen werden können. Die Drucke weisen gute Lichtechtheitswerte auf. Die Bildmigration bei Raumtemperatur ist gering.

Die folgenden Beispiele sollen die Erfindung näher erläutern.

Allgemeine Vorschrift:

20 a) 10 g Farbstoff werden, gegebenenfalls unter kurzzeitigem Erwärmen auf 80 bis  $90^\circ\text{C}$ , in 100 g einer 10 gew.-%igen Lösung eines Bindemittels (Ethylcellulose) in einem Methyläthylketon/Toluol/Cyclohexanon-Gemisch (4,5:2:2 v/v/v) eingerührt.

Das Gemisch wird mit einer 6  $\mu\text{m}$  Rakel auf eine Polyesterfolie von 6  $\mu\text{m}$  Dicke, auf deren Rückseite eine geeignete Gleitschicht aufgebracht ist, aufgerakelt und mit einem Föhn 1 Minute trockengeblasen. Bevor das Farbband verdruckt werden kann, muß es mindestens 24 Stunden an der Luft nachtrocknen, da Restlösungsmittel den Druckvorgang beeinträchtigen können.

25 b) Die Farbbänder werden auf einer rechnergesteuerten Versuchsanordnung, die mit einem handelsüblichen Thermokopf ausgestattet ist, auf handelsübliches Videoprinterpapier verdruckt.

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/Spot.

30 Da die Höhe der Anfärbung direkt proportional der zugeführten Energie ist, kann ein Farbkeil erzeugt und spektroskopisch ausgewertet werden.

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 im folgenden aufgeführt.

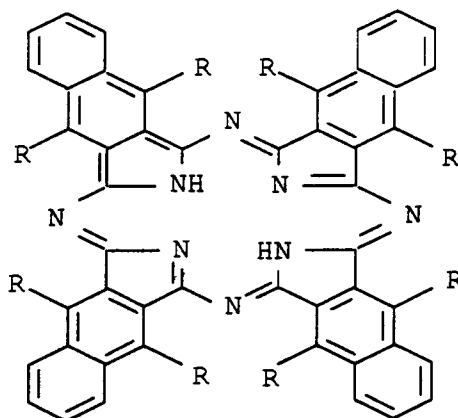
35 Farbstoff 1: Nickeldithiolen-Komplex der Tabelle Formel II

Farbstoff 2:

40

45

50



(R =  $\text{OC}_4\text{H}_9$ )

55

Farbstoff Nr.	Q* [mJ/Dot]	m [1/mJ]	$\lambda_{\max}$ [nm]
1	2,32	0,60	885
2	1,79	1,07	866

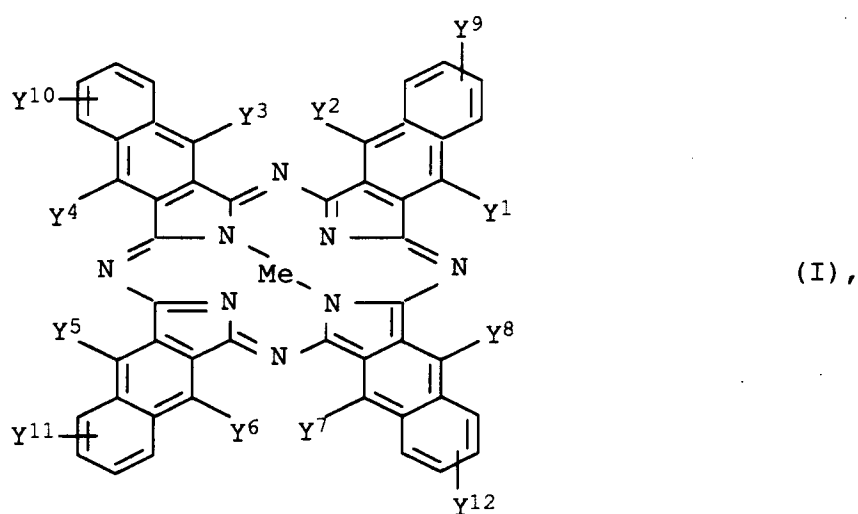
5

### Patentansprüche

10

1. Verfahren zur Übertragung von IR-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 IR-Farbstoffe befinden, die ausgewählt sind aus der Klasse, bestehend aus Naphthalocyaninen der Formel I

15



20

25

30

in der

35

Y<sup>1</sup>, Y<sup>2</sup>, Y<sup>3</sup>, Y<sup>4</sup>, Y<sup>5</sup>, Y<sup>6</sup>, Y<sup>7</sup> und Y<sup>6</sup> unabhängig voneinander jeweils Wasserstoff, Hydroxy, C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>-Alkyl oder C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>-Alkoxy, wobei die Alkylgruppen jeweils durch 1 bis 4 Sauerstoffatome in Etherfunktion unterbrochen sein können und gegebenenfalls durch Phenyl substituiert sind,

40

Y<sup>5</sup>, Y<sup>10</sup>, Y<sup>11</sup> und Y<sup>12</sup> unabhängig voneinander jeweils Wasserstoff, C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>-Alkyl oder C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>-Alkoxy, wobei die Alkylgruppen jeweils durch 1 bis 4 Sauerstoffatome in Etherfunktion unterbrochen sein können, Halogen, Hydroxysulfonyl oder C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Dialkylsulfamoyl und

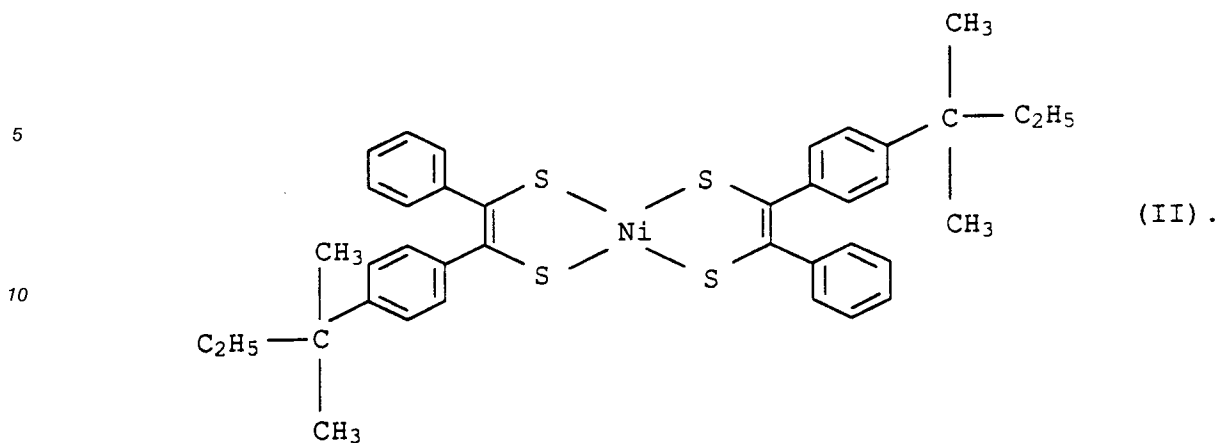
Me zweimal Wasserstoff, zweimal Lithium, Magnesium, Zink, Kupfer, Nickel, VO, TiO oder AlCl<sub>3</sub> bedeuten,

und dem Nickel-dithiolen-Komplex der Formel II

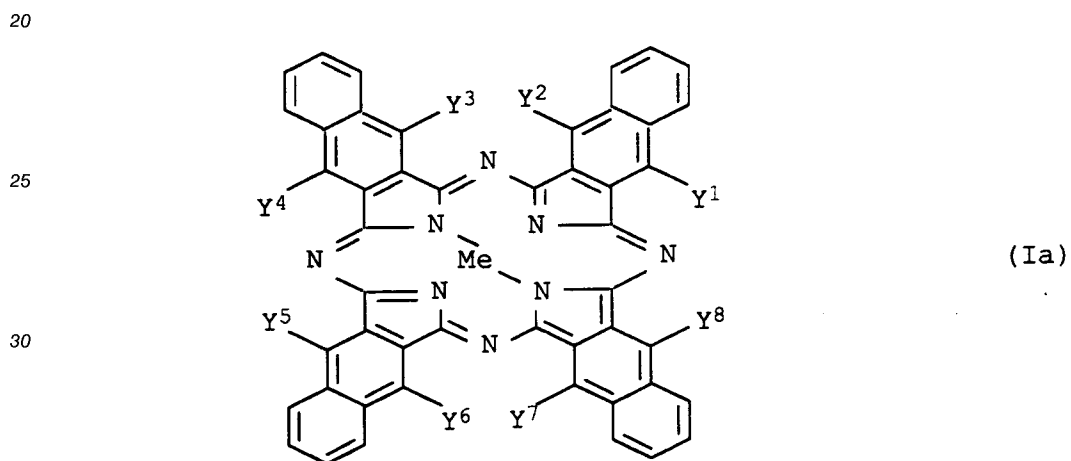
45

50

55



2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man einen Träger verwendet auf dem sich ein oder mehrere Naphthalocyanine der Formel Ia



40

45

50

55

finden, in der  
 $Y^1, Y^2, Y^3, Y^4, Y^5, Y^6, Y^7$  und  $Y^8$  unabhängig voneinander jeweils Wasserstoff, Hydroxy,  $C_1$ - $C_4$ -Alkyl  
 oder  $C_1$ - $C_{20}$ -Alkoxy und  
 Me zweimal Wasserstoff, zweimal Lithium, Magnesium, Zink, Kupfer, Nickel, VO oder AlCl bedeuten.

3. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man einen Träger verwendet, auf dem sich  
 der Nickel-dithiolen-Komplex der Formel II befindet.



EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			EP 94114502.1
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betrifft Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int. Cl.6)
Y, D	<u>EP - A - 0 553 614</u> (BASF AKTEINGESELLSCHAFT) * Gesamt * ---	1-3	B 41 M 5/035 B 41 M 5/26
Y	<u>JP - A - 5 169 838</u> (MITSUBISHI KASEI CORPORATION) * Gesamt * ---	1-3	
Y, D	<u>EP - A - 0 316 928</u> (EASTMAN KODAK COMPANY) * Gesamt * & US-A-4 753 923 -----	1-3	
			RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (Int. Cl.6)
			B 41 M
Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt.			
Recherchenort WIEN		Abschlußdatum der Recherche 07-12-1994	Prüfer BECK
KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTEN 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 Patentedokument, 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			