

(19)



Europäisches Patentamt

European Patent Office

Office européen des brevets



(11)

EP 0 344 592 B2

(12)

NEUE EUROPÄISCHE PATENTSCHRIFT

(45) Veröffentlichungstag und Bekanntmachung des
Hinweises auf die Entscheidung über den
Einspruch:
15.10.1997 Patentblatt 1997/42

(51) Int. Cl.⁶: **B41M 5/26**

(45) Hinweis auf die Patenterteilung:
01.09.1993 Patentblatt 1993/35

(21) Anmeldenummer: **89109327.0**

(22) Anmeldetag: **24.05.1989**

(54) Verfahren zur Übertragung von Azofarbstoffen

Process for azo dye transfer

Procédé de transfert de colorants azoïques

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

(30) Priorität: **31.05.1988 DE 3818404**

(43) Veröffentlichungstag der Anmeldung:
06.12.1989 Patentblatt 1989/49

(73) Patentinhaber: **BASF Aktiengesellschaft**
67063 Ludwigshafen (DE)

(72) Erfinder:
• **Etzbach, Karl-Heinz**
D-6710 Frankenthal (DE)
• **Lamm, Gunther**
D-6733 Hassloch (DE)

• **Reichelt, Helmut**
D-6730 Neustadt (DE)
• **Sens, Ruediger**
D-6800 Mannheim 1 (DE)

(56) Entgegenhaltungen:
EP-A- 0 170 157 **EP-A- 0 302 628**

• **PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 9, no. 71**
(C-272)(1794) 30 März 1985; JP-A-59 204658
• **PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 10, no. 109**
(M-472)(2166) 23 April 1986; JP-A-60 239292

Bemerkungen:

Die Akte enthält technische Angaben, die nach dem
Eingang der Anmeldung eingereicht wurden und die
nicht in dieser Patentschrift enthalten sind.

EP 0 344 592 B2

Beschreibung

Die vorliegende Erfindung betrifft ein neues Verfahren zur Übertragung von Azofarbstoffen, die eine Diazokomponente auf Thiophenbasis aufweisen, von einem Träger auf ein mit Kunststoff beschichtetes Papier mit Hilfe eines Thermokopfes.

Beim Thermotransferdruckverfahren wird ein Transferblatt, welches einen thermisch transferierbaren Farbstoff in einem oder mehreren Bindemitteln, gegebenenfalls zusammen mit geeigneten Hilfsmitteln, auf einem Träger enthält, mit einem Heizkopf mit kurzen Heizimpulsen (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 zur übertragenden Farbstoffmenge (und damit die Farbabstufung) durch Einstellung der an den Heizkopf abzugebenden Energie leicht möglich ist.

Allgemein wird die Farbaufzeichnung unter Verwendung der drei subtraktiven Grundfarben Gelb, Magenta und Cyan (und gegebenenfalls Schwarz) durchgeführt. Um eine optimale Farbaufzeichnung zu ermöglichen, müssen die Farbstoffe folgende Eigenschaften besitzen:

- i) leichte thermische Transferierbarkeit,
- ii) geringe Migration innerhalb oder aus der Oberflächenbeschichtung des Aufnahmemediums bei Raumtemperatur,
- iii) hohe thermische und photochemische Stabilität sowie Resistenz gegen Feuchtigkeit und chemische Stoffe,
- iv) für substraktive Farbmischung die geeigneten Farbtöne aufweisen,
- v) einen hohen molaren Absorptionskoeffizienten aufweisen,
- vi) bei Lagerung des Transferblattes nicht auskristallisieren,
- vii) technisch leicht zugänglich sein.

Die Forderungen i), iii), vii), und insbesondere iv) und v) sind erfahrungsgemäß bei den Cyanfarbstoffen besonders schwierig zu erfüllen.

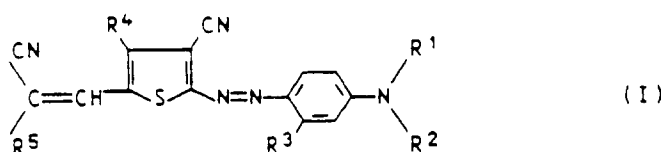
Daher entsprechen die meisten der bekannten, für den thermischen Transferdruck verwendeten Cyanfarbstoffe nicht dem geforderten Anforderungsprofil.

Aus dem Stand der Technik sind bereits Farbstoffe bekannt, die in Thermotransferdruckverfahren zur Anwendung kommen. So sind beispielsweise in der EP-A-216 483 und EP-A-258 856 Azofarbstoffe beschrieben, die Diazokomponenten auf Thiophenbasis und Kupplungskomponenten auf Anilinbasis aufweisen.

Weiterhin sind aus der EP-A- 218 937 für diesen Zweck Disazofarbstoffe auf Thiophen- und Anilinbasis bekannt.

Aufgabe der vorliegenden Erfindung war es, ein Verfahren zur Übertragung von Farbstoffen bereitzustellen, wobei die Farbstoffe die obengenannten Forderungen i) bis vii) möglichst gut erfüllen sollten,

Es wurde nun gefunden, daß die Übertragung von Azofarbstoffen von einem Träger auf ein mit Kunststoff beschichtetes Papier durch Diffusion mit Hilfe eines Thermokopfes vorteilhaft gelingt, wenn man einen Träger verwendet, auf dem sich ein oder mehrere Azofarbstoffe der Formel I



befinden. in der

R^1 und R^2 gleich oder verschieden sind und unabhängig voneinander jeweils Alkyl, Alkanoyloxyalkyl, Alkoxy-carbonyloxyalkyl oder Alkoxy-carbonylalkyl, wobei die Reste jeweils bis zu 20 Kohlenstoffatomen aufweisen und durch Phenyl, C_1 - C_4 -Alkylphenyl, C_1 - C_4 -Alkoxyphenyl, Benzoyloxy, C_1 - C_4 -Alkylbenzyloxy, C_1 - C_4 -Alkoxybenzyloxy, Halogen, Hydroxy oder Cyano substituiert sein können, Wasserstoff, gegebenenfalls durch C_1 - C_{20} -Alkoxy oder Halogen substituiertes Phenyl, gegebenenfalls durch C_1 - C_{20} -Alkyl, C_1 - C_{20} -Alkoxy oder Halogen substituiertes Benzyl oder einen Rest der Formel II



worin

Y	für C ₂ -C ₆ -Alkylen
m	für 1, 2, 3, 4, 5 oder 6 und
R ⁶	für C ₁ -C ₄ -Alkyl oder gegebenenfalls durch C ₁ -C ₄ -Alkoxy substituiertes Phenyl stehen,
R ³	Wasserstoff, C ₁ -C ₁₀ -Alkyl, C ₁ -C ₁₀ -Alkoxy oder den Rest -NH-CO-R ¹ , wobei R ¹ die obengenannte Bedeutung besitzt,
R ⁴	Wasserstoff, Chlor, C ₁ -C ₄ -Alkyl, C ₁ -C ₄ -Alkoxy, C ₁ -C ₄ -Alkylthio oder gegebenenfalls durch C ₁ -C ₄ -Alkyl, C ₁ -C ₄ -Alkoxy oder Halogen substituiertes Phenyl und
R ⁵	Cyano oder den Rest -CO-OR ¹ , -CO-NHR ¹ oder -CO-NR ¹ R ² , wobei R ¹ und R ² jeweils die obengenannte Bedeutung besitzen, bedeuten,

wobei R⁵ nicht Cyano oder C₁-C₄-Alkoxycarbonyl bedeutet, wenn R⁴ Wasserstoff oder Chlor ist.

Die oben ausgenommenen Verbindungen sind in der EP-A- 302 628 beschrieben, die für alle benannten Vertragsstaaten Stand der Technik gemäß Art. 54 (3) EPÜ ist.

Die EP-A- 133 011 und die EP-A- 133 012 behandeln den Aufbau eines Nehmerblatts beim Farbstofftransfer.

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

Reste Y in Formel I sind z.B. Ethylen, 1,2- oder 1,3-Propylen, 1,2-, 1,3-, 1,4- oder 2,3-Butylen, Pentamethylen, Hexamethylen oder 2-Methylpentamethylen.

Geeignete Reste R¹, R², R³, R⁴ und R⁶ in Formel I sind z.B. Methyl, Ethyl, Propyl, Isopropyl, Butyl, Isobutyl, sec-Butyl oder tert-Butyl.

Reste R¹, R² und R³ sind weiterhin z.B. Pentyl, Isopentyl, Neopentyl, tert-Pentyl, Hexyl, 2-Methylpentyl, Heptyl, Octyl, 2-Ethylhexyl, Isooctyl, Nonyl, Isononyl, Decyl oder Isodecyl.

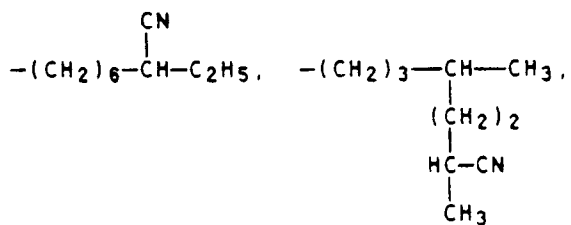
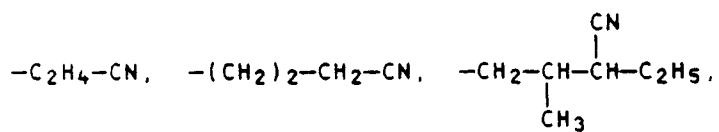
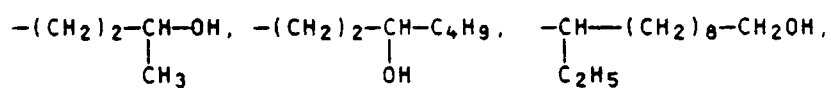
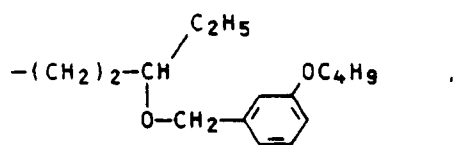
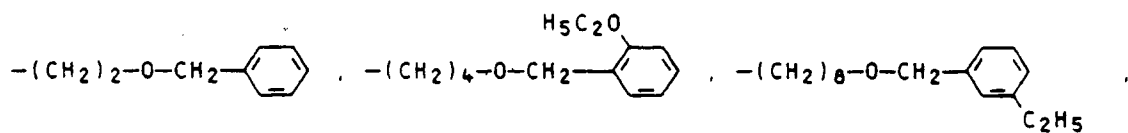
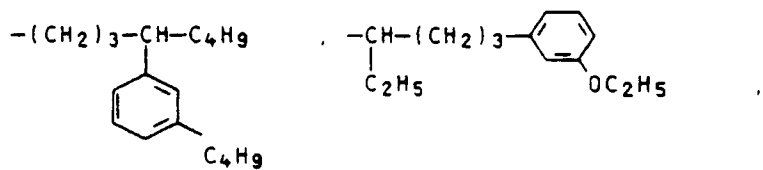
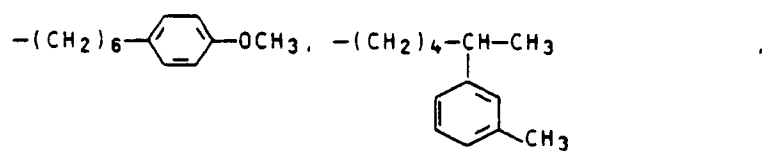
Reste R¹ und R² sind weiterhin z.B. Undecyl, Dodecyl, Tridecyl, Isotridecyl, Tetradecyl, Pentadecyl, Hexadecyl, Heptadecyl, Octadecyl, Nonadecyl oder Eicosyl. (Die Bezeichnungen Isooctyl, Isononyl, Isodecyl und Isotridecyl sind Trivialbezeichnungen und stammen von den nach der Oxosynthese erhaltenen Alkoholen (vgl. dazu Ullmanns Enzyklopadie der technischen Chemie, 4. Auflage, Band 7, Seiten 215 bis 217 sowie Band 11, Seiten 435 und 436).)

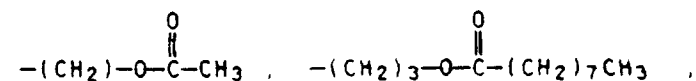
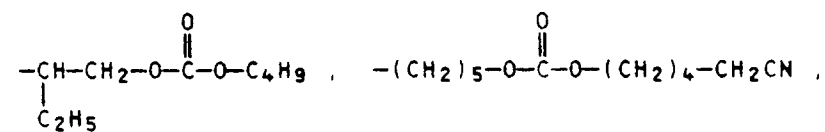
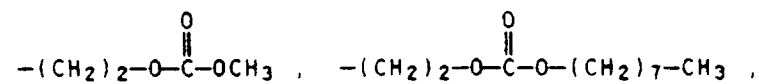
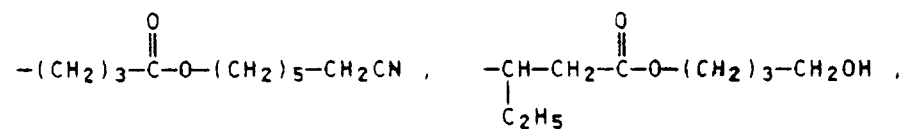
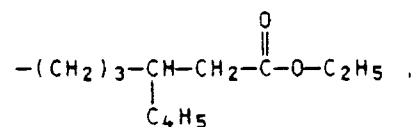
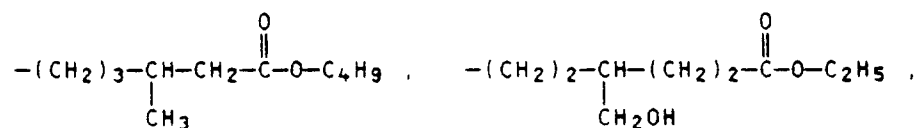
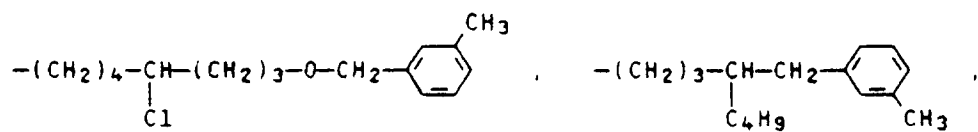
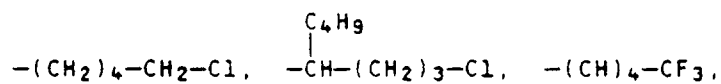
Reste R³ und R⁴ sind weiterhin beispielsweise Methoxy, Ethoxy, Propoxy, Isopropoxy, Butoxy, Isobutoxy oder sec-Butoxy.

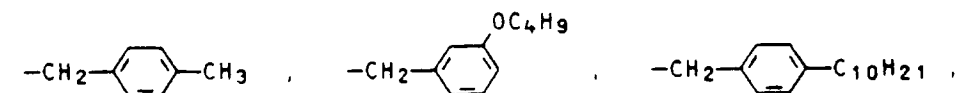
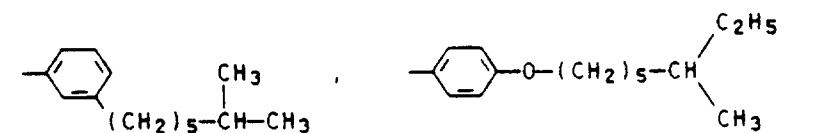
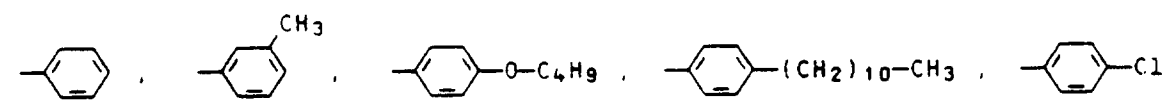
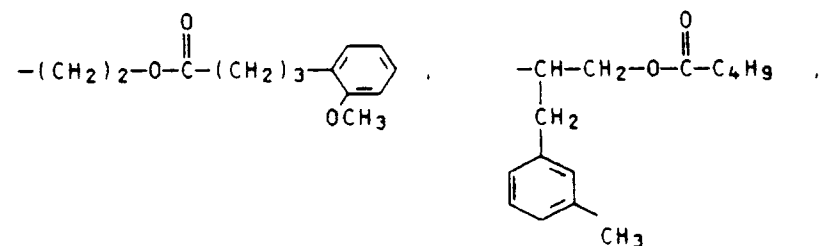
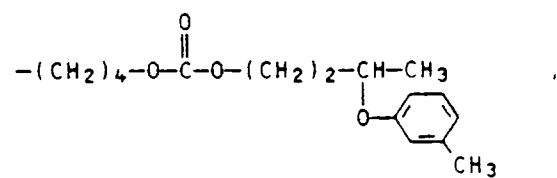
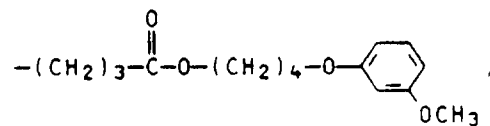
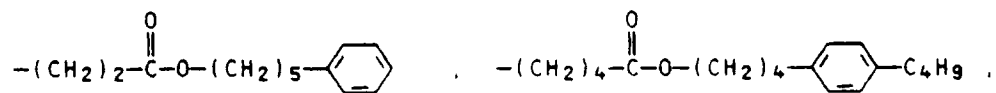
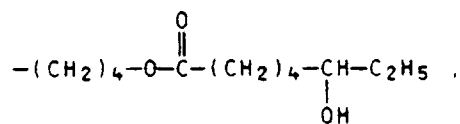
Reste R³ sind weiterhin z.B. Pentyloxy, Isopentyloxy, Neopentyloxy, Hexyloxy, Heptyloxy, Octyloxy, 2-Ethylhexyloxy, Nonyloxy oder Decyloxy.

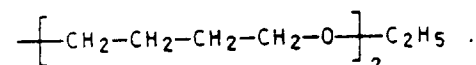
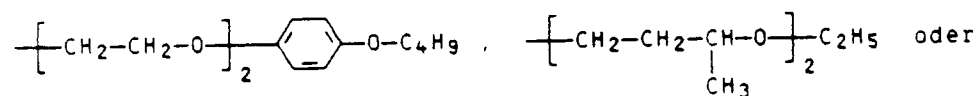
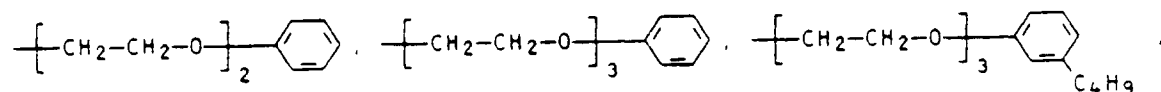
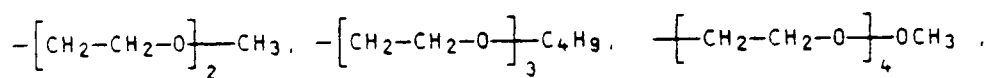
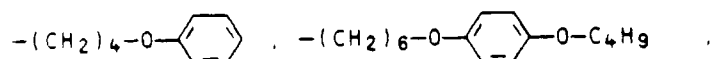
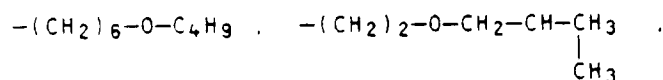
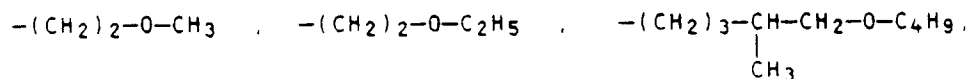
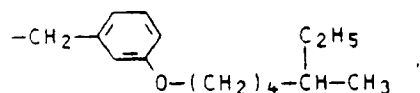
Reste R⁴ sind weiterhin z.B. Methylthio, Ethylthio, Propylthio, Isopropylthio oder Butylthio.

Reste R¹ und R² sind weiterhin z.B. Benzyl, 1- oder 2-Phenylethyl,









Vorzugsweise verwendet man im erfindungsgemäßen Verfahren einen Träger, auf dem sich ein oder mehrere Azofarbstoffe der Formel I befinden, in der

R^1 und R^2 unabhängig voneinander Alkyl, Alkanoloxyalkyl oder Alkyloxycarbonylalkyl, wobei diese Reste jeweils bis zu 12 Kohlenstoffatome aufweisen und durch Phenyl, C_1 - C_4 -Alkylphenyl, C_1 - C_4 -Alkoxyphenyl, Hydroxy oder Cyano substituiert sein können, gegebenenfalls durch C_1 - C_{12} -Alkyl oder C_1 - C_{12} -Alkoxy substituiertes Phenyl, gegebenenfalls durch C_1 - C_{12} -Alkyl oder C_1 - C_{12} -Alkoxy substituiertes Benzyl oder einen Rest der Formel II



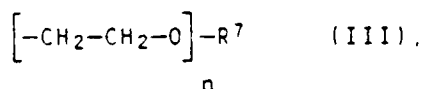
Y für C_2 - C_4 -Alkylen,
 m für 1, 2, 3 oder 4 und
 R^6 für C_1 - C_4 -Alkyl oder gegebenenfalls durch C_1 - C_4 -Alkyl oder C_1 - C_4 -Alkoxy substituiertes Phenyl stehen,
 R^3 Wasserstoff, C_1 - C_6 -Alkyl, C_1 - C_6 -Alkoxy oder den Rest $-\text{NH}-\text{CO}-\text{R}^1$, wobei R^1 die zuletztgenannte obige

Bedeutung besitzt,

- R⁴ Wasserstoff, Chlor, C₁-C₄-Alkyl, C₁-C₄-Alkoxy oder Phenyl und
 R⁵ Cyano oder den Rest -CO-OR¹-CO-NHR¹ oder -CO-NR¹R², wobei R¹ und R² jeweils die zuletztgenannte obige Bedeutung besitzen, bedeuten.

Insbesondere verwendet man im neuen Verfahren einen Träger, auf dem sich ein oder mehrere Azofarbstoffe der Formel I befinden, in der

- R¹ und R² unabhängig voneinander C₁-C₁₂-Alkyl, das gegebenenfalls durch Cyano, Phenyl, C₁-C₄-Alkylphenyl oder C₁-C₄-Alkoxyphenyl substituiert ist, oder einen Rest der Formel III



worin

- n für 1, 2, 3 oder 4 und
 R⁷ für C₁-C₄-Alkyl oder Phenyl stehen,
 R³ Wasserstoff, Methyl, Methoxy oder Acetylamin,
 R⁴ Chlor und
 R⁵ den Rest -CO-OR¹, -CO-NHR¹ oder -CO-NR¹R², wobei R¹ und R² jeweils die letztgenannte obige Bedeutung besitzen, bedeuten.

Besonders gute Ergebnisse erzielt man, wenn man einen Träger verwendet, auf dem sich ein oder mehrere Azofarbstoffe der Formel I befinden, in der R² für C₁-C₆-Alkyl steht und R¹ die zuletztgenannte obige Bedeutung besitzt oder insbesondere ebenfalls C₁-C₆-Alkyl bedeutet.

Man erzielt weiterhin besonders günstige Ergebnisse, wenn man einen Träger verwendet, auf dem sich ein oder mehrere Azofarbstoffe der Formel I befinden, in der R⁵ Cyano oder den Rest -CO-OR¹ bedeutet, worin R¹ für Alkyl, Alkanoyloxyalkyl oder Alkyloxycarbonylalkyl, wobei diese Reste jeweils bis zu 12 Kohlenstoffatomen aufweisen können, oder für den Rest der obengenannten Formel III, in der n und R⁷ jeweils die obengenannte Bedeutung besitzen, oder R⁷ insbesondere für C₁-C₆-Alkyl steht.

Die Farbstoffe der Formel I sind aus der EP-A- 201 896 bekannt oder können nach den dort genannten Methoden erhalten werden.

Im Vergleich zu den bei den bekannten Verfahren verwendeten Farbstoffen zeichnen sich die beim erfindungsgemäßen Verfahren übertragenen Farbstoffe im allgemeinen durch verbesserte Migrationseigenschaften im Aufnahme-medium bei Raumtemperatur, leichtere thermische Transferierbarkeit, höhere photochemische Stabilität, leichtere technische Zugänglichkeit, bessere Resistenz gegen Feuchtigkeit und chemische Stoffe, höhere Farbstärke, bessere Löslichkeit und insbesondere durch höhere Farbtonreinheit aus.

Weiterhin ist überraschend, daß die Farbstoffe der Formel I gut transferierbar sind, obwohl sie ein relativ hohes Molekulargewicht besitzen.

Zur Herstellung der für das neue Verfahren benötigten Farbstoffträger werden die Farbstoffe in einem geeigneten organischen Lösungsmittel, z. B. Chlorbenzol, Isobutanol, Methylethylketon, Methylenchlorid, Toluol, Tetrahydrofuran oder deren Mischungen 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 wird mittels einer Rakel auf den inerten Träger aufgetragen und die Färbung an der Luft getrocknet.

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 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.

Beispiele für solche Bindemittel sind Cellulosederivate, z. B. Methylcellulose, Ethylcellulose, Ethylhydroxyethylcellulose, Hydroxypropylcellulose, Celluloseacetat oder Celluloseacetobutyrat, Stärke, Alginate, Alkyresins, Vinylresins, Polyvinylalkohol, Polyvinylacetat, Polyvinylbutyrat oder Polyvinylpyrrolidone. Weiterhin kommen Polymere und Copolymere von Acrylaten oder deren Derivate, wie Polyacrylsäure, Polymethylmethacrylat oder Styrolacrylatcopolymere, Polyesterresins, Polyamidresins, Polyurethanresins oder natürliche CH-Resins, wie Gummi Arabicum, als Bindemittel in Betracht. Weitere geeignete Bindemittel sind in der DE-A- 3 524 519 beschrieben.

Bevorzugte Bindemittel sind Ethylcellulose oder Ethylhydroxyethylcellulose mittlerer bis kleiner Viskositätseinstel-

lungen.

Das Verhältnis Bindemittel zu Farbstoff variiert vorzugsweise zwischen 5:1 und 1:1.

Als Hilfsmittel kommen Trennmittel in Betracht, wie sie in der EP-A-227 092, EP-A-192 435 oder den dort zitierten Patentanmeldungen spezifiziert sind, darüber hinaus besonders organische Additive, welche das Auskristallisieren der

Transferfarbstoffe bei Lagerung und beim Erhitzen des Farbbandes verhindern. z. B. Cholesterin oder Vanillin.

Inerte Träger sind z. B. Seiden-, Lösch- oder Pergaminpapier oder Kunststoffolien mit guter Wärmebeständigkeit, z. B. gegebenenfalls metallbeschichteter Polyester, Polyamid oder Polyimid. Der inerte Träger wird auf der dem Thermokopf zugewandten Seite gegebenenfalls zusätzlich mit einer Gleitmittelschicht (Slipping layer) beschichtet, um ein Verkleben des Thermokopfes mit dem Trägermaterial zu verhindern. Geeignete Gleitmittel werden z. B. in der EP-A-216 483 oder EP-A-227 095 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. Ihre Glasumwandlungstemperatur sollte unter 150° C liegen. Beispielhaft sind modifizierte Polycarbonate oder Polyester zu nennen. Geeignete Rezepturen für die Nehmerschichtzusammensetzung werden z. B. in der EP-A-227 094, EP-A-133 012, EP-A-133 011, EP-A-111 004, JP-A- 199 997/1986, JP-A- 283 595/1986, JP-A- 237 694/1986 oder JP-A- 127 392/1986 ausführlich beschrieben.

Die Übertragung erfolgt mittels eines Thermokopfes, der 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.

Einzelheiten der Herstellung können den Beispielen entnommen werden, in denen sich Angaben über Prozente, sofern nicht anders vermerkt, auf das Gewicht beziehen.

Transfer der Farbstoffe

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

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

1 g Bindemittel wurde in 8 ml Toluol/Ethanol (8:2 v/v) bei 40 bis 50° C gelöst. Dazu wurde eine Lösung aus 0,25 g Farbstoff (und gegebenenfalls Hilfsmittel) in 5 ml Tetrahydrofuran eingerührt. Die so erhaltene Druckpaste wurde mit einer 80 µm Rakel auf eine Polyesterfolie (Dicke: 6 bis 10 µm) abgezogen und mit einem Fön getrocknet.

B) 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 $70^\circ \text{C} < T < 120^\circ \text{C}$) 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 80 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 $T^* [^\circ \text{C}]$ entnommen, bei der die Extinktion A der angefärbten Nehmerpapiere den Wert 2 erreicht.

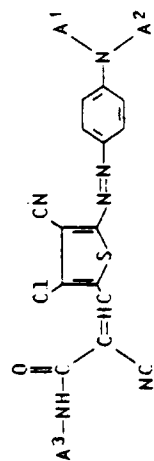
Die in folgenden Tabellen genannten Farbstoffe wurden nach A) verarbeitet und die erhaltenen, mit Farbstoff beschichteten Träger nach B) auf das Transferverhalten geprüft. In der Tabelle sind jeweils die Thermotransferparameter T^* und ΔE_T , die Absorptionsmaxima der Farbstoffe λ_{max} (gemessen in Methylenchlorid), die verwendeten Bindemittel und die Hilfsmittel aufgeführt.

Dabei gelten folgende Abkürzungen:

B = Bindemittel (EC = Ethylcellulose, EHEC = Ethylhydroxyethylcellulose,
MS = Mischung aus Polyvinylbutyrat und Ethylcellulose im Gewichtsverhältnis 2:1)
F = Farbstoff

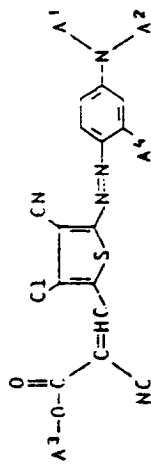
N#CC(=O)OC(=C1C=CC(=C1)S2C(=C(C#N)C=C2)N3C(=C(C#N)C=C3)N4C(=C(C#N)C=C4)N(C1)C5=CC=CC=C5N(C)C10

Tabelle 2



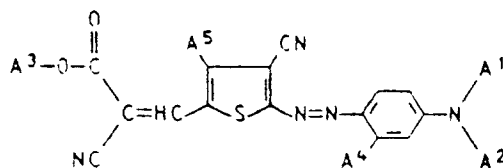
Beispiel Nr.	A ¹	A ²	A ³	λ_{max} [nm]	fl	HM	$T^* [^{\circ}\text{C}]$	ΔF_T $\left[\frac{\text{kcal}}{\text{mol}} \right]$
13	C ₄ H ₉	C ₄ H ₉	CH ₃ -(CH ₂) ₆	635	FC	-	115	10
14	C ₄ H ₉	CH ₃ (CH ₂) ₅	CH ₃ -(CH ₂) ₆	637	FC	-	126	17
15	C ₄ H ₉	CH ₃ (CH ₂) ₅	C ₄ H ₉ -O-C ₂ H ₄ -O-C ₂ H ₄	649	FC	-	111	11
16	C ₄ H ₉	C ₄ H ₉	C ₄ H ₉ -O-C ₂ H ₄ -O-C ₂ H ₄	649	FC	-	121	11

Tabelle 3



Bsp. - Nr.	A¹	A²	A³	A⁴	λ_{max} [nm]	R	HM	$T^* [^\circ\text{C}]$	$\Delta f_T \left[\frac{\text{kcal}}{\text{mol}} \right]$
17	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	C ₄ H ₉ -O-C ₂ H ₄ -O-C ₂ H ₄	C ₄ H ₉ -NH-CO-NH	645	EC	-	120	14
18	C ₄ H ₉	C ₄ H ₉	C ₄ H ₉ -O-C ₂ H ₄ -O-C ₂ H ₄	C ₂ H ₅ -CO-NH	650	FC	-	129	10
19	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	C ₄ H ₉ -O-C ₂ H ₄ -O-C ₂ H ₄	CH ₃ -O-  -CO-NH	667	FC	-	140	13
20	C ₄ H ₉	CH ₃ -COOC ₂ H ₄	C ₄ H ₉ -O-C ₂ H ₄ -O-C ₂ H ₄	CH ₃ -CO-NH	667	FC	-	145	7
21	C ₆ H ₅ -CH ₂	C ₂ H ₅	C ₄ H ₉ -O-C ₂ H ₄ -O-C ₂ H ₄	CH ₃ -CO-NH	635	EC	-	128	12
22	C ₆ H ₅ -CH ₂	CH ₃ -COOCH ₂	C ₄ H ₉ -O-C ₂ H ₄ -O-C ₂ H ₄	CH ₃ -CO-NH	614	MS	-	116	10
23	CH ₃ -COO-C ₄ H ₉	CH ₃ -COOC ₄ H ₉	C ₄ H ₉ -O-C ₂ H ₄ -O-C ₂ H ₄	CH ₃ -CO-NH	640	EC	-	115	14
24	C ₂ H ₅	H ₃ COOC-C ₂ H ₄	C ₄ H ₉ -O-C ₂ H ₄ -O-C ₂ H ₄	CH ₃ -CO-NH	632	EC	-	130	10
25	C ₂ H ₅	C ₄ H ₉ -OOC-C ₂ H ₄	C ₄ H ₉ -O-C ₂ H ₄ -O-C ₂ H ₄	CH ₃ -CO-NH	624	FC	-	131	9
26	C ₄ H ₉	C ₄ H ₉	C ₄ H ₉ -O-C ₂ H ₄ -O-C ₂ H ₄	CH ₃	661	FC	-	113	16
27	C ₄ H ₉	C ₄ H ₉	C ₄ H ₉ -O-C ₂ H ₄	CH ₃	658	EC	-	116	13
28	(CH ₃) ₂ CH	HO-C ₂ H ₄	C ₄ H ₉ -O-C ₂ H ₄ -O-C ₂ H ₄	CH ₃	636	FC	-	129	8
29	C ₂ H ₅	Cl-C ₂ H ₄	C ₄ H ₉ -O-C ₂ H ₄ -O-C ₂ H ₄	CH ₃	629	EC	-	124	12
30	C ₄ H ₉	C ₄ H ₉	C ₄ H ₉ -O-C ₂ H ₄ -O-C ₂ H ₄	OCH ₃	656	MS	-	116	12
31	C ₄ H ₉	C ₄ H ₉	C ₄ H ₉ -O-C ₂ H ₄	OCH ₃	656	FC	-	107	11
32	C ₄ H ₉	C ₄ H ₉	C ₄ H ₉ -O-C ₂ H ₄ -O-C ₂ H ₄	OCH ₃	655	FC	-	113	13

In analoger Weise können die in der folgenden Tabelle 4 aufgeführten Farbstoffe der Formel



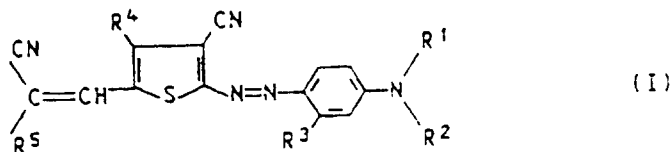
übertragen werden.

Tabelle 4

Bsp. - Nr.	A ¹	A ²	A ³	A ⁴	A ⁵
33	C ₄ H ₉	C ₆ H ₁₃	C ₂ H ₅	H	CH ₃
34	C ₄ H ₉	C ₄ H ₉	CH ₃	CH ₃ -CO-NH	CH ₂ H ₅ -O
35	C ₄ H ₉ -O-C ₂ H ₄	C ₄ H ₉	C ₄ H ₉	CH ₃	CH ₃
36	C ₄ H ₉	CH ₃ -O-C ₂ H ₄	C ₃ H ₇	CH ₃ -O	C ₆ H ₅
37	C ₄ H ₉ -O-C ₂ H ₄ -O-C ₂ H ₄	C ₂ H ₅	C ₄ H ₉	H	
38	C ₄ H ₉ -CH-CH ₂ C ₂ H ₅	C ₄ H ₉	CH ₃	CH ₃	CH ₃
39	C ₂ H ₅	C ₆ H ₅ -O-C ₂ H ₄ -O-C ₂ H ₄	C ₄ H ₉	CH ₃ -CONH	CH ₃
40	C ₃ H ₇	C ₄ H ₉	C ₄ H ₉ -O-C ₂ H ₄	C ₂ H ₅	CH ₃
41	C ₄ H ₉	C ₄ H ₉	C ₄ H ₉ -O-C ₂ H ₄ -O-C ₂ H ₄	CH ₃	C ₂ H ₅
42	C ₄ H ₉	C ₂ H ₅	C ₆ H ₅ -O-C ₂ H ₄ -O-C ₃ H ₆	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅ -O

Patentansprüche

- Verfahren zur Übertragung von Azofarbstoffen von einem Träger auf ein mit Kunststoff beschichtetes Papier durch Diffusion mit Hilfe eines Thermokopfes, dadurch gekennzeichnet, daß man einen Träger verwendet, auf dem sich ein oder mehrere Azofarbstoffe der Formel I



befinden, in der

R¹ und R² gleich oder verschieden sind und unabhängig voneinander jeweils Alkyl, Alkanoyloxyalkyl, Alkoxy-carbonyloxyalkyl oder Alkoxy-carbonylalkyl, wobei diese Reste jeweils bis zu 20 Kohlenstoffatome aufweisen und durch Phenyl, C₁-C₄-Alkylphenyl, C₁-C₄-Alkoxyphenyl, Benzyloxy, C₁-C₄-Alkylbenzyloxy, C₁-C₄-Alkoxybenzyloxy, Halogen, Hydroxy oder Cyano substituiert sein können, Wasserstoff, gegebenenfalls durch C₁-C₂₀-Alkyl, C₁-C₂₀-Alkoxy oder Halogen substituiertes Phenyl, gegebenenfalls durch C₁-C₂₀-Alkyl, C₁-C₂₀-Alkoxy oder Halogen substituiertes Benzyl oder einen Rest der Formel II



5

worin

Y für C₂-C₆-Alkylen

m für 1, 2, 3, 4, 5 oder 6 und

10 R⁶ für C₁-C₄-Alkyl oder gegebenenfalls durch C₁-C₄-Alkyl oder C₁-C₄-Alkoxy substituiertes Phenyl stehen,R³ Wasserstoff, C₁-C₁₀-Alkyl, C₁-C₁₀-Alkoxy oder den Rest -NH-CO-R¹, wobei R¹ die obengenannte Bedeutung besitzt.15 R⁴ Wasserstoff, Chlor, C₁-C₄-Alkyl, C₁-C₄-Alkoxy, C₁-C₄-Alkylthio oder gegebenenfalls durch C₁-C₄-Alkyl, C₁-C₄-Alkoxy oder Halogen substituiertes Phenyl undR⁵ Cyano oder den Rest -CO-OR¹, -CO-NHR¹ oder -CO-NR¹R², wobei R¹ und R² jeweils die obengenannte Bedeutung besitzen, bedeuten,wobei R⁵ nicht Cyano oder C₁-C₄-Alkoxy-carbonyl bedeutet, wenn R⁴ Wasserstoff oder Chlor ist.

20

2. Verfahren gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man einen Träger verwendet, auf dem sich ein oder mehrere Azofarbstoffe der Formel I befinden, in der

R¹ und R² unabhängig voneinander Alkyl, Alkanoyloxyalkyl oder Alkyloxycarbonylalkyl, wobei diese Reste jeweils bis zu 12 Kohlenstoffatome aufweisen und durch Phenyl, C₁-C₄-Alkylphenyl, C₁-C₄-Alkoxyphenyl, Hydroxy oder Cyano substituiert sein können, gegebenenfalls durch C₁-C₁₂-Alkyl oder C₁-C₁₂-Alkoxy substituiertes Phenyl, gegebenenfalls durch C₁-C₁₂-Alkyl oder C₁-C₁₂-Alkoxy substituiertes Benzyl oder einen Rest der Formel II

25

30



35

worin

Y für C₂-C₄-Alkylen,

m für 1, 2, 3 oder 4 und

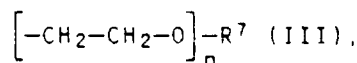
R⁶ für C₁-C₄-Alkyl oder gegebenenfalls durch C₁-C₄-Alkyl oder C₁-C₄-Alkoxy substituiertes Phenyl stehen,40 R³ Wasserstoff, C₁-C₆-Alkyl, C₁-C₆-Alkoxy oder den Rest -NH-CO-R¹, wobei R¹ die obengenannte Bedeutung besitzt,R⁴ Wasserstoff, Chlor, C₁-C₄-Alkyl, C₁-C₄-Alkoxy oder Phenyl undR⁵ Cyano oder den Rest -CO-OR¹, -CO-NHR¹ oder -CO-NR¹R², wobei R¹ und R² jeweils die obengenannte Bedeutung besitzen, bedeuten.

45

3. Verfahren gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man einen Träger verwendet, auf dem sich ein oder mehrere Azofarbstoffe der Formel I befinden, in der

R¹ und R² unabhängig voneinander C₁-C₁₂-Alkyl, das gegebenenfalls durch Cyano, Phenyl, C₁-C₄-Alkylphenyl oder C₁-C₄-Alkoxyphenyl substituiert ist, oder einen Rest der Formel III

50



55

worin

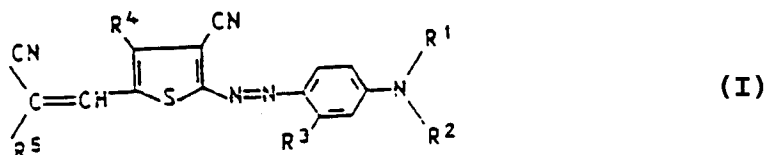
n für 1, 2, 3 oder 4 und

R⁷ für C₁-C₄-Alkyl oder Phenyl stehen,

R³ Wasserstoff, Methyl, Methoxy oder Acetylamino,
 R⁴ Chlor und
 R⁵ den Rest -CO-OR¹, -CO-NHR¹ oder -CO-NR¹R², wobei R¹ und R² jeweils die obengenannte Bedeutung besitzen, bedeuten.

Claims

1. A process for transferring azo dyes from a substrate to a polymer-coated paper by diffusion with the aid of a thermal printing head, which comprises using a transfer comprising one or more azo dyes of the formula I



where

R¹ and R² are identical or different and each is independently of the other alkyl, alkanoyloxyalkyl, alkoxy-carbo-nyloxyalkyl or alkoxy-carbonylalkyl, which each may have up to 20 carbon atoms and be substituted by phenyl, C₁-C₄-alkylphenyl, C₁-C₄-alkoxyphenyl, benzyloxy, C₁-C₄-alkylbenzyloxy, C₁-C₄-alkoxy-benzyloxy, halogen, hydroxyl or cyano, or are each hydrogen, unsubstituted or C₁-C₂₀-alkyl-, C₁-C₂₀-alkoxy- or halogen-substituted phenyl, unsubstituted or C₁-C₂₀-alkyl-, C₁-C₂₀-alkoxy- or halogen-substituted benzyl or a radical of the formula II



where

Y is C₂-C₆-alkylene,
 m is 1, 2, 3, 4, 5 or 6 and
 R⁶ is C₁-C₄-alkyl or unsubstituted or C₁-C₄-alkyl- or C₁-C₄-alkoxy-substituted phenyl,
 R³ is hydrogen, C₁-C₁₀-alkyl, C₁-C₁₀-alkoxy or -NH-CO-R¹, where R¹ is as defined above,
 R⁴ is hydrogen, chlorine, C₁-C₄-alkyl, C₁-C₄-alkoxy, C₁-C₄-alkylthio or unsubstituted or C₁-C₄-alkyl-, C₁-C₄-alkoxy- or halogen-substituted phenyl and
 R⁵ is cyano or -CO-OR¹, -CO-NHR¹ or -CO-NR¹R², where R¹ and R² are each as defined above, but R⁵ is not cyano or C₁-C₄-alkoxycarbonyl when R⁴ is hydrogen or chlorine.

2. A process as claimed in claim 1, wherein the transfer used comprises one or more azo dyes of the formula I where

R¹ and R² are each independently of the other alkyl, alkanoyloxyalkyl or alkyloxycarbonylalkyl, each of which may have up to 12 carbon atoms and be substituted by phenyl, C₁-C₄-alkylphenyl, C₁-C₄-alkoxyphenyl, hydroxyl or cyano, or are each independently of the other unsubstituted or C₁-C₁₂-alkyl- or C₁-C₁₂-alkoxy-substituted phenyl, unsubstituted or C₁-C₁₂-alkyl- or C₁-C₁₂-alkoxy-substituted benzyl or a radical of the formula II



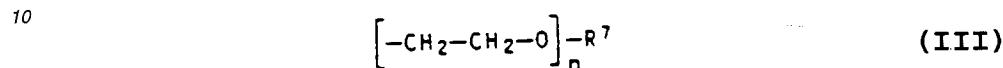
where

Y is C₂-C₄-alkylene,
 m is 1, 2, 3 or 4 and
 R⁶ is C₁-C₄-alkyl or unsubstituted or C₁-C₄-alkyl- or C₁-C₄-alkoxy-substituted phenyl,

- R^3 is hydrogen, C_1 - C_6 -alkyl, C_1 - C_6 -alkoxy or $-NH-CO-R^1$, where R^1 is as defined above,
 R^4 is hydrogen, chlorine, C_1 - C_4 -alkyl, C_1 - C_4 -alkoxy or phenyl and
 R^5 is cyano or $-CO-OR^1$, $-CO-NHR^1$ or $-CO-NR^1R^2$, where R^1 and R^2 are each as defined above.

5 3. A process as claimed in claim 1, wherein the transfer used comprises one or more azo dyes of the formula I where

- R^1 and R^2 are each independently of the other C_1 - C_{12} -alkyl which may be substituted by cyano, phenyl, C_1 - C_4 -alkylphenyl or C_1 - C_4 -alkoxyphenyl, or a radical of the formula III



where

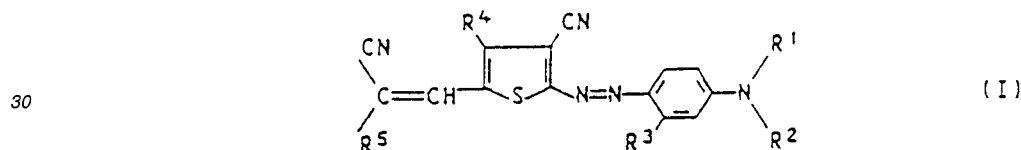
- 15 n is 1, 2, 3 or 4 and
 R^7 is C_1 - C_4 -alkyl or phenyl,
 R^3 is hydrogen, methyl, methoxy or acetylamino,
 R^4 is chlorine and
 R^5 is $-CO-OR^1$, $-CO-NHR^1$ or $-CO-NR^1R^2$, where R^1 and R^2 are each as defined above.

20

Revendications

1. Procédé pour le transfert de colorants azoïques entre un support et un papier enduit de matière plastique par diffusion à l'aide d'une tête thermique, caractérisé en ce qu'on utilise un support sur lequel se trouvent un ou plusieurs colorants azoïques de formule I

25



30

dans laquelle

35

- R^1 et R^2 sont identiques ou différents et représentent chacun, indépendamment l'un de l'autre, un reste alkyle, alcanoyloxyalkyle, alcoxy-carbonyloxyalkyle ou alcoxy-carbonylalkyle, ces restes pouvant comporter chacun jusqu'à 20 atomes de carbone et pouvant être substitués par des groupements phényle, alkyl(en C_1 - C_4)phényle, alcoxy(en C_1 - C_4)phényle, benzyloxy, alkyl(en C_1 - C_4)benzyloxy, alcoxy(en C_1 - C_4)benzyloxy, halogéno, hydroxy ou cyano, un atome d'hydrogène, un reste phényle éventuellement substitué par un groupement alkyle en C_1 - C_{20} , alcoxy en C_1 - C_{20} ou halogéno, un reste benzyle éventuellement substitué par un groupement alkyle en C_1 - C_{20} , alcoxy en C_1 - C_{20} ou halogéno, ou un reste de formule II

40



où

- Y est mis pour un reste alkylène en C_2 - C_6 ,
 m est mis pour 1, 2, 3, 4, 5 ou 6 et
 R^6 est mis pour un reste alkyle en C_1 - C_4 ou phényle éventuellement substitué par un groupement alkyle en C_1 - C_4 ou alcoxy en C_1 - C_4 ,
 R^3 représente un atome d'hydrogène, un reste alkyle en C_1 - C_{10} , alcoxy en C_1 - C_{10} ou le reste $-NH-CO-R^1$, R^1 ayant la signification donnée ci-dessus,
 R^4 représente un atome d'hydrogène, de chlore ou un reste alkyle en C_1 - C_4 , alcoxy en C_1 - C_4 , alkyl(en C_1 - C_4)thio ou phényle éventuellement substitué par un groupement alkyle en C_1 - C_4 , alcoxy en C_1 - C_4 ou par un atome d'halogène, et
 R^5 représente un groupement cyano ou le reste $-CO-OR^1$, $-CO-NHR^1$ ou $-CONR^1R^2$, R^1 et R^2 ayant chacun la signification donnée ci-dessus, et R^5 ne représentant pas un groupement cyano ou alcoxy(en C_1 - C_4)carbonyle lorsque R^4 est un atome d'hydrogène ou de chlore.

55

2. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce qu'on utilise un support sur lequel se trouvent un ou plusieurs colorants azoïques de formule I, dans laquelle

R¹ et R² représentent chacun, indépendamment l'un de l'autre, un reste alkyle, alcanoyloxyalkyle, ou alkyloxy-carbonylalkyle, ces restes pouvant comporter chacun jusqu'à 12 atomes de carbone et pouvant être substitués par des groupements phényle, alkyl(en C₁-C₄)phényle, alcoxy(en C₁-C₄)phényle, hydroxy ou cyano, un reste phényle éventuellement substitué par un groupement alkyle en C₁-C₁₂ ou alcoxy en C₁-C₁₂, un reste benzyle éventuellement substitué par un groupement alkyle en C₁-C₁₂ ou alcoxy en C₁-C₁₂, ou un reste de formule II



où

Y est mis pour un reste alkylène en C₂-C₄,

m est mis pour 1, 2, 3, ou 4 et

R⁶ est mis pour un reste alkyle en C₁-C₄ ou phényle éventuellement substitué par un groupement alkyle en C₁-C₄ ou alcoxy en C₁-C₄,

R³ représente un atome d'hydrogène, un reste alkyle en C₁-C₆, alcoxy en C₁-C₆ ou le reste -NH-CO-R¹, R¹ ayant la signification donnée ci-dessus,

R⁴ représente un atome d'hydrogène, de chlore ou un reste alkyle en C₁-C₄, alcoxy en C₁-C₄, ou phényle, et

R⁵ représente un groupement cyano ou le reste -CO-OR¹, -CO-NHR¹ ou -CONR¹R², R¹ et R² ayant chacun la signification donnée ci-dessus.

3. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce qu'on utilise un support sur lequel se trouvent un ou plusieurs colorants azoïques de formule I, dans laquelle

R¹ et R² représentent chacun, indépendamment l'un de l'autre, un reste alkyle en C₁-C₁₂ qui est éventuellement substitué par un groupement cyano, phényle, alkyl(en C₁-C₄)phényle ou alcoxy(en C₁-C₄)phényle, ou un reste de formule III



où

n est mis pour 1, 2, 3, ou 4 et

R⁷ est mis pour un reste alkyle en C₁-C₄ ou phényle,

R³ représente un atome d'hydrogène ou un reste méthyle, méthoxy ou acétylamino,

R⁴ représente un atome de chlore et

R⁵ représente le reste -CO-OR¹, -CO-NHR¹ ou -CONR¹R², R¹ et R² ayant chacun la signification donnée ci-dessus.