



EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

 Anmeldenummer: 80107480.8

 Int. Cl.³: **D 06 P 5/00**
C 09 B 29/09

 Anmeldetag: 29.11.80

 Priorität: 04.12.79 DE 2948678

 Veröffentlichungstag der Anmeldung:
 10.06.81 Patentblatt 81/23

 Benannte Vertragsstaaten:
 CH DE FR GB IT LI

 Anmelder: CASSELLA Aktiengesellschaft
 Hanauer Landstrasse 526
 D-6000 Frankfurt am Main 61(DE)

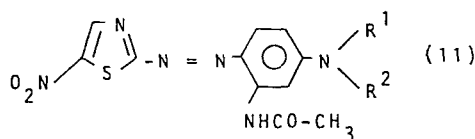
 Erfinder: Tappe, Horst, Dr.
 Ringstrasse 9
 D-6057 Dietzenbach(DE)

 Erfinder: Schuster, Claus
 Ulmenstrasse 30
 D-6232 Hofheim(DE)

 Vertreter: Urbach, Hans-Georg, Dr.
 Hanauer Landstrasse 526
 D-6000 Frankfurt am Main 61(DE)

 Verfahren zum Bedrucken von synthetischem, hydrophobem Fasermaterial nach dem Transferdruckprinzip.

 Verfahren zum Bedrucken von synthetischem, hydrophobem Fasermaterial oder von Mischungen von synthetischem, hydrophobem Fasermaterial mit präparierten Cellulosematerialien oder präparierten Cellulosematerialien nach dem Transferdruckprinzip mit sublimierbaren Azofarbstoffen der Formel II



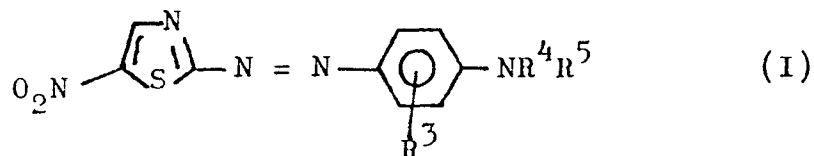
worin R¹ H, eine geradkettige oder verzweigte Alkylgruppe mit 1 bis 4 C-Atomen oder eine geradkettige oder verzweigte Alkenylgruppe mit 3 bis 4 C-Atomen, R² eine geradkettige Alkylgruppe mit 1 bis 4 C-Atomen oder eine geradkettige Alkenylgruppe mit 3 bis 4 C-Atomen bedeuten.

EP 0 030 028 A1

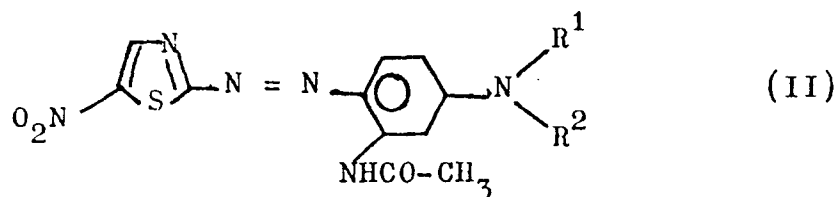
Verfahren zum Bedrucken von synthetischem, hydrophobem Fasermaterial nach dem Transferdruckprinzip

Beim Transferdruck wird ein mit der Transferdruckfarbe bedruckter Hilfsträger, im allgemeinen Papier, auf einem Kalander oder einer Bügelpresse auf das zu bedruckende Textilmaterial bei erhöhter Temperatur aufgedrückt. Dabei wird der Farbstoff durch Sublimation auf das Textilmaterial übertragen. Die erhaltenen Textildrucke besitzen eine hervorragende Punkt- und Konturschärfe und benötigen keine der üblicherweise im Textildruck erforderlichen Nachbehandlungen, wie Dämpfen, Fixieren oder Waschen.

In der GB-PS 1.504.705 werden Farbstoffe der Formel I

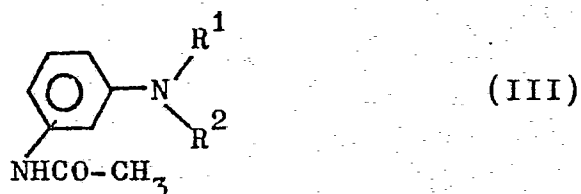


für den Transferdruck beschrieben, wobei R^4 und R^5 H, Alkyl oder Alkenyl mit 1 bis 5 C-Atomen und R^3 H, CH_3 , C_2H_5 oder OCH_3 bedeuten. Überraschenderweise wurde nun gefunden, daß die Farbstoffe der nachstehenden Formel II für das Transferdruckverfahren besonders gut geeignet sind. Die vorliegende Erfindung betrifft daher ein Verfahren zum Bedrucken von synthetischem, hydrophobem Fasermaterial oder von Mischungen von synthetischem, organischem Fasermaterial mit präparierten Cellulosefasern, ferner präparierten oder modifizierten Cellulosefasern nach dem Transferdruckprinzip, das dadurch gekennzeichnet ist, daß man als sublimierbare Farbstoffe Azofarbstoffe der allgemeinen Formel II



verwendet, worin R^1 H, eine geradkettige oder verzweigte Alkylgruppe mit 1-4 C-Atomen oder eine geradkettige oder verzweigte Alkenylgruppe mit 3-4 C-Atomen, R^2 eine geradkettige Alkylgruppe mit 1-4 C-Atomen oder eine geradkettige Alkenylgruppe mit 3-4 C-Atomen bedeuten.

Die Farbstoffe der Formel II werden nach an sich bekannten, z.B. in der DE-AS 10 19 415 beschriebenen Verfahren hergestellt, indem man 2-Amino-5-nitro-thiazol diazotiert und auf N-Acetyl-m-phenylendiaminderivate der Formel III

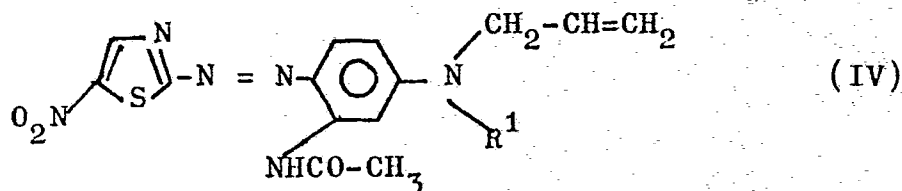


kuppelt, worin R^1 und R^2 die oben angegebene Bedeutung besitzen.

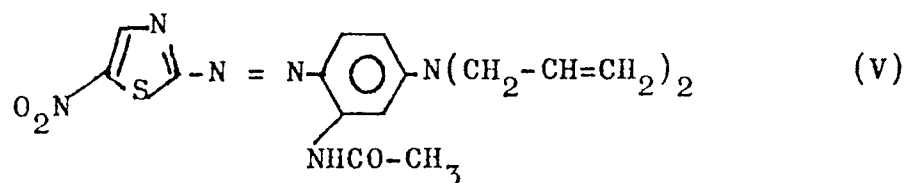
Die Kupplungskomponenten sind nach an sich bekannten Verfahren z.B. durch Umsetzungen von N-Acetyl-m-phenylendiamin und Alkyl- bzw. Alkenylhalogeniden leicht zugänglich.

Als Kupplungskomponenten kommen beispielsweise in Betracht: 1-Acetylamino-3-N,N-diethylamino-benzol, 1-Acetylamino-3-(N-allyl-N-ethyl)amino-benzol, 1-Acetylamino-3-N-allylamino-benzol, 1-Acetylamino-3-isopropylamino-benzol, 1-Acetylamino-3-tert.-butylamino-benzol, 1-Acetylamino-3-(N-1-propenyl-N-propyl)amino-benzol, 1-Acetylamino-3-(N-2-butenyl-N-n-butyl)amino-benzol, 1-Acetylamino-3-(N-isopropyl-N-methyl)amino-benzol, 1-Acetylamino-3-N-methallylamino-benzol, 1-Acetylamino-3-(N-methallyl-N-allyl)amino-benzol, 1-Acetylamino-3-(N-isopropyl-N-allyl)amino-benzol.

Bevorzugt werden Farbstoffe der Formel IV



worin R^1 die oben angegebene Bedeutung besitzt. Besonders geeignet für das erfindungsgemäße Verfahren ist der Farbstoff der Formel V



Das Transferdruckverfahren ist z.B. in den französischen Patentschriften 1.223.330 und 1.334.829 beschrieben worden. Die Farbstoffe werden z.B. in Form von Drucktinten, wie sie z.B. in der französischen Patentschrift 1.573.698 beschrieben sind, oder als Pasten auf Hilfsträger, wie Papier, andere Cellulosematerialien, wie Baumwolle oder Cellophan, Metallfolien und dergleichen, wie sie aus der französischen Patentschrift 1.575.069 bekannt sind, durch Foulardieren, Pflatsch-Walzen oder Spritzpistolen aufgebracht. Die Farbstoffe können auf die Hilfsträger auch nach Druckverfahren mit üblichen Druckmaschinen wie z.B. Rouleaux-, Tief-, Rotationsschablonen-, Flachsablonen-, Relief- oder Flexo-Druckmaschinen aufgebracht werden. Die Drucktinten stellen gegebenenfalls kunstharzhaltige Farbstofflösungen oder -dispersionen in geeigneten, organischen Lösungsmitteln, beispielsweise Kohlenwasserstoffen, wie z.B. Benzol, Toluol, Xylol, Chlorkohlenwasserstoffen, wie z.B. Chlorbenzol, Chloroform, Dichloräthan, Trichloräthylen, Perchloräthylen, Alkoholen, wie z.B. Ethanol, iso-Propanol, Benzylalkohol und Estern, wie z.B. Essigester und deren Mischungen dar.

Bei wäßrigen Systemen liegen die Farbstoffe in fein dispergierter Form vor. Die damit hergestellten Druckfarben enthalten Verdickungsmittel, wie z.B. Kernmehlderivate oder Alginat oder synthetische Verdicker, wie z.B. veresterte und/oder verätherte Cellulosederivate, bevorzugt in Kombination mit Ethanol.

Für den Transferdruck mit Farbstoffen der Formel II geeignete Substrate sind textile Materialien, die aus Polyester, Cellulosetriacetat, Cellulose 2 1/2-acetat, Polyamid, Polyacryl-

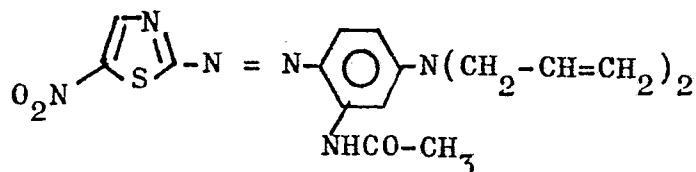
nitril, gegebenenfalls präparierte oder modifizierte Cellulosefasern und Mischungen dieser Fasern, aber auch nichttextile Gegenstände wie Folien, Bänder oder Blöcke aus handelsüblichen Polymerisat- oder Polykondensatkunststoffen.

Vom Hilfsträger werden die Farbstoffe auf das zu bedruckende Material durch Hitzeeinwirkung bei 140 - 250°C, vorzugsweise bei 160 - 220°C, während 15 - 60 Sekunden oder länger über-sublimiert. Die Hitzeeinwirkung kann auf verschiedene Weise, z.B. durch Heißluft, Heißdampf, Infrarotstrahlung oder Kontakthitze, gegebenenfalls auch unter Anwendung von vermindertem Druck, erfolgen.

Die erfindungsgemäß benutzten Farbstoffe der Formel II liefern insbesondere auf Polyester, aber auch auf präparierten Polyester-Baumwoll-Mischfasern und präparierten Cellulosefasern Drucke mit vorzüglichen Farbausbeuten, d.h. hohen Farbstärken, und mit exzellenten Echtheiten wie z.B. Lichtechtheit, Waschechtheit (Wäsche 40° und 60°) und Wasserechtheit. Ferner besitzen die erfindungsgemäß verwendeten Farbstoffe der Formel II eine gewünschte marineblaue Nuance gegenüber den violetten Farbtönen der Farbstoffe aus der GB-PS 1 504 705. In den nachfolgenden Beispielen sind Teile Gewichtsteile, Prozente, sofern nichts anderes angegeben, Gewichtsprozente.

Beispiel 1

75 Teile des Farbstoffs der Formel



50 g eines anionischen Dispergiermittels, wie z.B. eines Ligninsulfonates oder eines Kondensationsproduktes aus Naphthalinsulfonsäure und Formaldehyd, und 100 Teile Wasser werden in einer Kugelmühle durch achtestündiges Mahlen in eine feinverteilte Form übergeführt. 50 - 200 Teile der so erhaltenen, wäßrigen Dispersion werden mit 400 Teilen einer 10%igen Johannisbrotkernmehlätolverdickung und 550 bis 400 Teilen Wasser angeteigt. Mit dieser Druckpaste wird ein Papier im Tief-

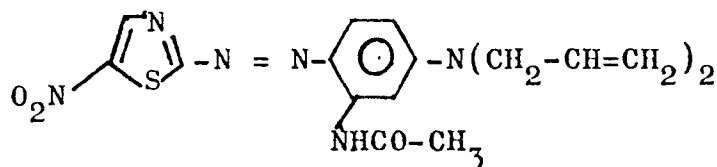
druckverfahren bedruckt. Verpreßt man dieses Papier während 15 bis 60 Sekunden bei 200°C mit einem Textil aus Polyesterfasern, so erhält man einen klaren, farbstarken, marineblauen Druck mit guten Echtheiten.

Der Farbstoff wurde auf folgendem Wege hergestellt: Eine Lösung von (0,2 Mol) diazotiertem 2-Amino-5-nitrothiazol in einem Gemisch aus Schwefelsäure, Essigsäure und Propionsäure (erhalten nach der Vorschrift des Beispiels 1 von DE-AS 1 019 415) wird bei 0 bis +5°C zu einer Lösung von 46 g N,N-Diallyl-N'-acetyl-m-phenylendiamin in 200 ml einer Mischung von Propionsäure und Essigsäure (Volumenverhältnis 1:6), die in einem Eisbad gekühlt wird, zugesetzt. Nach einer kurzen Zeit wird die Reaktionsmischung gegen Kongopapier neutralisiert, indem man Natriumacetat portionsweise zusetzt und das Kupplungsgemisch 2 bis 3 Stunden lang sich selbst überläßt. Die Mischung wird dann in Eiswasser gegossen und nach kurzem Rühren der entstandene Azofarbstoff durch Filtrieren isoliert. Es wurde gründlich mit Wasser gewaschen und getrocknet. Man erhält 54 g des Farbstoffs vom Schmelzpunkt 162°C.

Das als Kupplungskomponente benötigte N,N-Diallyl-N'-acetyl-m-phenylendiamin ist nach folgendem Verfahren zugänglich: 1000 Teile Wasser, 200 Teile Ethanol, 150 Teile N-Acetyl-m-phenylendiamin und 383 Teile Allylchlorid werden 10 Stunden am Rückfluß erhitzt, wobei man 200 Teile einer 30 %igen, wäßrigen Ammoniaklösung zusetzt. Anschließend wird 2 Stunden mit Wasserdampf destilliert, dann der Sumpf auf 20°C abgekühlt und das Produkt abfiltriert. Man erhält 195 Teile N,N-Diallyl-N'-acetyl-m-phenylendiamin vom Schmelzpunkt 75°C.

Beispiel 2

40 Teile des Farbstoffs der Formel

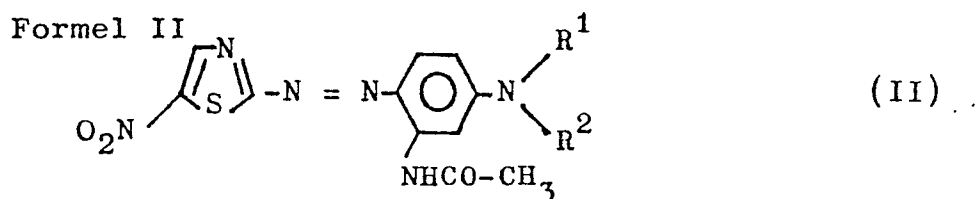


werden mit 60 Teilen Kolophonium bei 100 bis 110°C in einem Knetter bis zur vollständigen Homogenisierung geknetet und nach dem Abkühlen auf einer der üblichen Mühlen gemahlen. Man erhält ein feinkörniges Farbstoffpulver.

100 Teile der 40 %igen Farbstoffpräparation werden in 960 Teilen Firnis (beispielsweise ein Gemisch aus 20 % kolophonium-modifiziertem Maleinat-Harz, 10 % Polyvinylbutyral, 65 % Ethanol und 5 % Ethylglykol) eingerührt. Mit der so erhaltenen Drucktinte wird im Tiefdruck Papier bedruckt. Verpreßt man dieses Papier während 15 - 60 Sekunden bei 200°C mit einem Gewebe aus Polyesterfasern, so erhält man einen farbstarken, marineblauen Druck mit guten Echtheiten.

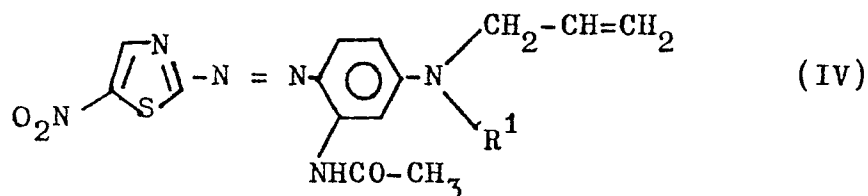
Patentansprüche:

1. Verfahren zum Bedrucken von synthetischem, hydrophobem Fasermaterial oder von Mischungen von synthetischem, hydrophobem Fasermaterial mit präparierten Cellulosematerialien oder präparierten Cellulosematerialien nach dem Transferdruckprinzip, dadurch gekennzeichnet, daß man als sublimierbaren Farbstoff einen Azofarbstoff der allgemeinen



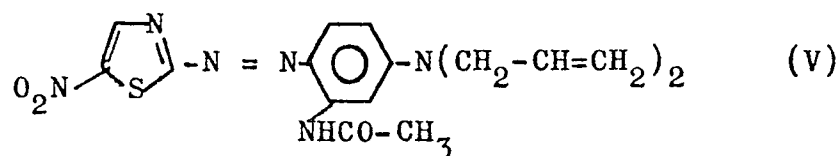
verwendet, worin R^1 H, eine geradkettige oder verzweigte Alkylgruppe mit 1-4 C-Atomen oder eine geradkettige oder verzweigte Alkenylgruppe mit 3-4 C-Atomen, R^2 eine geradkettige Alkylgruppe mit 1-4 C-Atomen oder eine geradkettige Alkenylgruppe mit 3-4 C-Atomen bedeuten.

2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man Farbstoffe der Formel IV



verwendet, worin R^1 die im Anspruch 1 angegebene Bedeutung besitzt.

3. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man den Farbstoff der Formel V



verwendet.



Europäisches
Patentamt

EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

0030028

Nummer der Anmeldung
EP 80 10 7480

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int. Cl.)
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	betrifft Anspruch	
	GB - A - 1 435 077 (YORKSHIRE CHEMICALS) * Ansprüche 1-10, 13; Seite 2, Zeilen 105-115 * --	1	D 06 P 5/00 C 09 B 29/09
DA	GB - A - 1 504 705 (KODAK) * Das ganze Dokument *	1	
DA	DE - B - 1 019 415 (EASTMAN KODAK) * Anspruch 1; Spalte 1, Zeile 36 bis Spalte 3, Zeile 64; Spalte 5, Zeilen 20-22 * --	2, 3	RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (Int. Cl.) D 06 P 5/00 1/18 B 41 M 5/02 5/26 C 09 D 11/02 C 09 B 29/09
P	CHEMICAL ABSTRACTS, Band 92, Nr. 18, 5. Mai 1980, Seite 89, Zusammenfassung Nr. 148442r, Columbus, Ohio, US, & JP - A - 79 156 882 (MITSUBISHI CHEMICAL INDUSTRIES) (11.12.1979) -----	1	
			KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTE X: von besonderer Bedeutung A: technologischer Hintergrund O: nichtschriftliche Offenbarung P: Zwischenliteratur T: der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze E: kollidierende Anmeldung D: in der Anmeldung angeführtes Dokument L: aus andern Gründen angeführtes Dokument &: Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument
Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt.			
Recherchenort	Abschlußdatum der Recherche	Prüfer	
Den Haag	05-03-1981	DEKEIREL	