

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

Anmeldenummer: 81810243.6

Int. Cl.³: **D 06 P 5/00**
B 41 M 5/02

Anmeldetag: 15.06.81

Priorität: 20.06.80 CH 4753/80

Veröffentlichungstag der Anmeldung:
30.12.81 Patentblatt 81/52

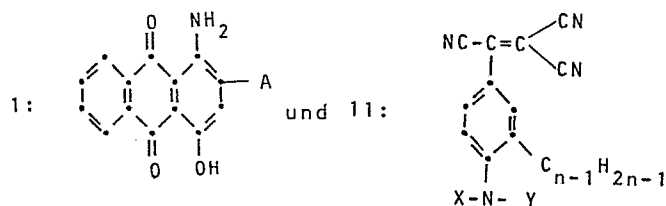
Benannte Vertragsstaaten:
BE CH DE FR GB IT LI NL

Anmelder: **CIBA-GEIGY AG**
Patentabteilung Postfach
CH-4002 Basel(CH)

Erfinder: **Mehl, Wolfgang, Dr.**
6, Chemin de la Tourelle
CH-1209 Genève(CH)

Umdruckträger.

Die Erfindung betrifft Transferdruckträger zum Bedrucken von flächenförmigen Gebilden aus Polyacrylnitril, die als Rotelement ein Gemisch von Farbstoffen der beiden Typen



enthalten, worin A eine Aethergruppe, n eine ganze Zahl im Werte von höchstens 4, X ein Wasserstoffatom oder eine niedrigmolekulare, gegebenenfalls Substituenten aufweisende Alkylgruppe und Y eine niedrigmolekulare, gegebenenfalls einen Substituenten aufweisende Alkylgruppe darstellt. Das Verhältnis der im Gemisch vorhandenen Farbstoffe der Typen I und II soll 1:3 bis 3:1 sein.

CIBA-GEIGY AG
Basel (Schweiz)

1-12918/SUB 57

Umdruckträger

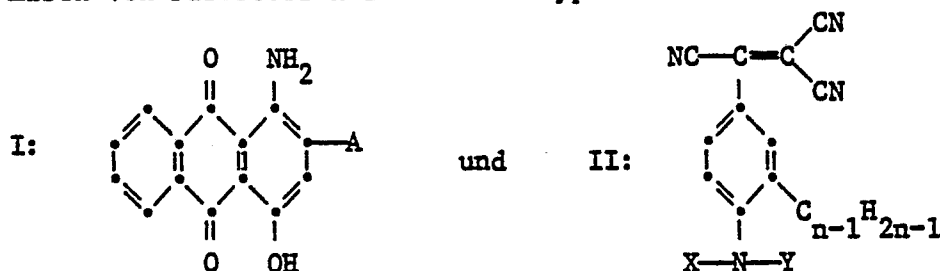
Die vorliegende Erfindung betrifft neue Umdruckträger, vor allem solche aus Papier zum trockenen Transferdruck von Polyacrylnitrilfasern.

Die für Polyesterfaser sehr verbreitete Transfer-Drucktechnik, wonach Polyesterfasermaterialien trocken bei 200° bis 210° C in Kontakt mit einem das zu transferierende Muster tragenden Träger, z.B. nach dem im französischen Patent 1 585 119 beschriebenen Verfahren, bedruckt werden, hat sich bei den Textilmaterialien aus Polyacrylnitril nicht richtig durchgesetzt. Sowohl die Umdruckträger der französischen Patente 2 262 612, womit bei tieferen Temperaturen gearbeitet werden kann, als auch diejenigen der französischen Patente 2 243 831 und 2 310 225, welche kationische Farbstoffe aufweisen, sind von der Kundschaft nie richtig angenommen worden. Dies hauptsächlich wegen der mangelnden Lichtechtheit des Rotelementes bei den transferierbaren kationischen Farbstoffen und auch, weil es mit den mittels transferierbarer, an sich auf Polyacrylnitril hinlänglich lichtechten Dispersionsfarbstoffe bedruckten Umdruckträgern nicht möglich war, brillantrote Muster zu erzeugen.

Diese Mängel der bekannten Technik werden durch die neuen Umdruckträger der vorliegenden Erfindung behoben.

Die neuen Umdruckträger sind dadurch gekennzeichnet, dass sie auf eine flexible, hitzestabile Unterlage, z.B. auf eine Papierbahn, ein bei 180° bis 210° C flüchtiges, d.h. sublimierbares oder verdampfbares Muster tragen, das als Rotelement ein Ge-

misch von Farbstoffen der beiden Typen



enthält, worin A eine Aethergruppe (z.B. eine Methoxy, Phenoxy, Hydroxyäthoxygruppe), n eine ganze Zahl im Werte von höchstens 4, X ein Wasserstoffatom oder eine niedrigmolekulare, gegebenenfalls Substituenten aufweisende Alkylgruppe und Y eine niedrigmolekulare, gegebenenfalls einen Substituenten aufweisende Alkylgruppe darstellt, wobei die im Gemisch vorhandenen Farbstoffe der Typen I und II im Verhältnis 1 : 3 bis 3 : 1 zueinander sind. Das heisst, dass im erfindungsgemässen Farbstoffgemisch der Farbstoff des einen Typs sich zu mindestens 25 Gew.-%, vorzugsweise aber zu mindestens 35 Gew.-% befindet. Es können aber auch mehrere Farbstoffe des einen Typs mit einem oder mehreren Farbstoffen des anderen im angegebenen Verhältnis vorhanden sein.

Die Erfindung betrifft ebenfalls ein Verfahren zum Bedrucken von flächenförmigen Gebilden aus synthetischen oder teilsynthetischen polymeren Materialien nach dem Transferdruckprinzip, welches dadurch gekennzeichnet ist, dass man Transferdruckträger verwendet, die ein bei 180° bis 210° C flüchtiges Muster tragen, dessen Rotelement aus einem Gemisch von Farbstoffen der beiden Typen I und II im Verhältnis von mindestens 1 : 3 bis höchstens 3 : 1 des einen Farbstofftyps zum anderen besteht.

Ein weiterer Gegenstand der Erfindung sind Drucktinten bzw. Druckpasten für den Transferdruck und die Substrate, insbesondere Polyacrylnitrilgewebe, -gewirke oder -samt sowie mehr oder weniger hochpoligen Plüsch und hochschäftige Tapeten aus Polyacrylnitril und

polyacrylnitrilähnlichen Materialien, die mit derartigen Transferdruckträgern bedruckt worden sind, d.h. dass sie als Rotelement ein Gemisch der angegebenen Art aufweisen.

Das Transferdruckverfahren ist im allgemeinen bekannt (vgl. z.B. Colour Index, 3. Ausgabe, Bd. 2, Seite 2480) und beispielsweise detailliert in den Französischen Patentschriften 1 223 330, 1 334 829 und 1 585 119 beschrieben. Dabei werden sogenannte Hilfsträger (Umdruckträger), die mit geeigneten Drucktinten bedruckt sind, in einen engen Kontakt mit dem zu bedruckenden Substrat gebracht, worauf unter Wärme- und gegebenenfalls Druckeinwirkung der Farbstoff von dem Träger auf das Substrat transferiert wird. Transferierung unter vermindertem Druck z.B. bei 80 bis 110 mbar ist ebenfalls möglich, wobei die Transfer Temperatur tiefer gehalten und/oder die Transfergeschwindigkeit erhöht werden kann.

Als Hilfsträger kommen flächenförmige Gebilde, wie Papier, Cellophan, Baumwollgewebe, Leinengewebe, Metallfolien usw. in Betracht. Bevorzugt wird Papier.

Die Druckfarben können nach üblichen Druckverfahren verdruckt werden.

Die Zusammensetzung der Drucktinten richtet sich unter anderem nach der Art des Substrates, des Druckverfahrens und des Trägermaterials.

Besonders geeignete Druckverfahren zur Herstellung von bedruckten Papierhelfsträgern sind der Tiefdruck und der Rotationsfilmdruck.

Geeignete Substrate sind vorzugsweise flächenförmige Gebilde, wie Vliese, Filze, Pelze, Folien und vor allem Gewebe und Gewirke aus Polyacrylnitril und polyacrylnitrilähnlichen Materialien (Modacryl).

Die Herstellung der Ausgangsfarbstoffe ist an sich bekannt und es sind sehr viele Farbstoffe der erwähnten Typen auf dem Markt erhältlich. Erwähnt seien nur die im Colour Index der Society of Dyers and Colourists aufgeführten Disperse Red 4, 55, 55:1, 60 und 91. Die Tricyanovinyl-Farbstoffe vom Typus II sind aus der Patentliteratur bekannt (s. z.B. die deutsche Offenlegungsschrift Nr. 2 741 392).

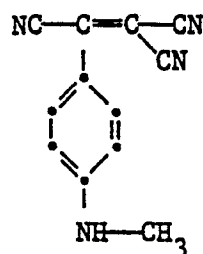
Die Herstellung der Farbstoff-Mischungen kann nach verschiedenen Methoden erfolgen.

Neben dem mechanischen Abmischen der trockenen Einzelkomponenten nach der Herstellung der Einzelfarbstoffe kommt auch das Mischen von mindestens zwei flüssigen Druckfarben in Betracht, welche je mindestens einen Farbstoff eines der angegebenen Typen enthalten. Dabei sind selbstverständlich die Mengen der beiden Druckfarben jeweils so zu wählen, dass unter Berücksichtigung der Farbstoffkonzentration nach dem Mischen eine Druckfarbe entsteht, die zwei Farbstoffe der angegebenen Art im angegebenen Verhältnis aufweist.

Mit diesen Druckfarben erhält man nach üblichen Druckmethoden die erfindungsgemässen Transferdruckträger. Diese Träger ergeben auf Polyacrylnitrilmaterialien nach der Transferdruckmethode brillantrote Muster, deren Lichtechtheit überraschenderweise höher liegt als diejenige der Muster, die man mit den einzelnen Farbstoffen vom Typ II erhält. Die Brillanz der Muster ist ebenfalls bedeutend besser als jene der Muster aus Farbstoffen des Typs I und für praktische Zwecke derjenigen der entsprechenden Muster aus Farbstoffen des Typs II fast ebenbürtig. Die Reibechtheit ist ausgezeichnet.

In den nachfolgenden Beispielen bedeuten, falls nichts anderes angegeben ist, die Teile Gewichtsteile, die Prozente Gewichtsprozente, und die Temperaturen sind in Celsiusgraden aufgeführt.

Beispiel 1: 35 Teile des 1-Amino-2-methoxy-4-hydroxy-anthrachinons werden mit 40 Teilen des Farbstoffes der Formel

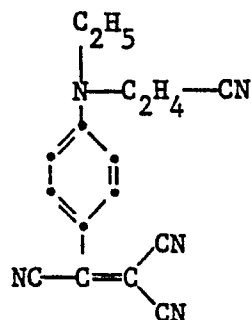


50 Teilen eines Dispergiermittels (Ligninsulfonat oder Kondensationsprodukt aus Naphthalinsulfonsäure und Formaldehyd) und 100 Volumteilen Wasser vermischt und in einer Kugelmühle durch 10stündiges Mahlen in eine fein verteilte Form übergeführt.

Die so erhaltene, ca. 30 % Rohfarbe enthaltende Dispersion wird mit 400 Teilen einer 10 Zigen Johannisbrotkernmehlätolverdickung und 500 Volumteilen Wasser angeteigt.

Mit dieser Druckpaste wird ein Papier im Rotationsfilmdruck oder im Tiefdruckverfahren bedruckt. Verpresst man dieses Papier während 15 bis 60 Sekunden bei 200° C mit einem Textil aus Polyacrylnitrilfasern, so erhält man einen kräftigen brillantroten Druck von ausgezeichneter Lichtechtheit.

Beispiel 2: 20 Teile des 1-Amino-2β-hydroxyäthyloxy-4-hydroxyanthrachinons werden mit 30 Teilen des Farbstoffes der Formel



5 bis 10 Teilen eines Emulgatorgemisches aus äthoxyliertem Nonylphenol

- 6 -

(4 bis 12 Mol Aethylenoxyd) in Wasser angeteigt. Man setzt 50 Teile Aethylcellulose N₄ (Hercules Powder) zu, knetet zwei Stunden lang und mahlt anschliessend auf einer üblichen Mühle.

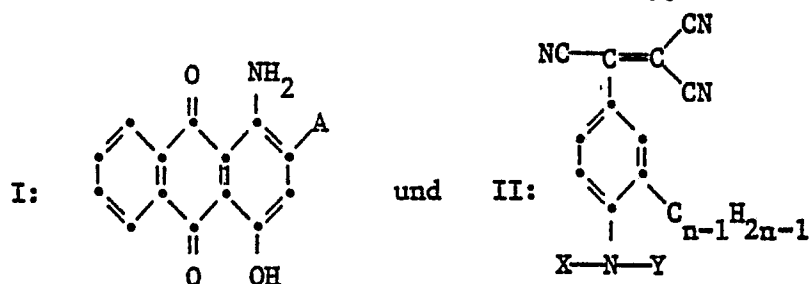
Das so erhaltene Farbstoffpulver gibt man unter Rühren in ein Gemisch aus

730 g Aethanol
50 g Aethylenglykol und
20 g Aethylcellulose N 22 (Hercules Powder).

Mit der so erhaltenen Druckfarbe kann man im Tiefdruck Papiere bedrucken. Von diesen bedruckten Papieren kann man im Transfer-Verfahren Textilien aus Polyacrylnitril, z.B. Gewirke oder Samt, bei 190° unter 100 mbar und einem Anpressdruck des Mitläufers auf dem Transferpapier von etwa 1g/cm^2 bedrucken und erhält brillantrote Drucke von ausgezeichneter Echtheit.

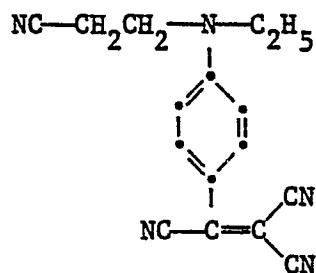
Patentansprüche

1. Transferdruckträger, dadurch gekennzeichnet, dass sie ein bei 180° bis 210° C flüchtiges Muster tragen, das als Rotelement ein Gemisch von Farbstoffen der beiden Typen



enthält, worin A eine Aethergruppe (z.B. eine Methoxy, Phenoxy, Hydroxyäthoxygruppe), n eine ganze Zahl im Werte von höchstens 4, X ein Wasserstoffatom oder eine niedrigmolekulare, gegebenenfalls Substituenten aufweisende Alkylgruppe und Y eine niedrigmolekulare, gegebenenfalls einen Substituenten aufweisende Alkylgruppe darstellt, wobei die im Gemisch vorhandenen Farbstoffe der Typen I und II im Verhältnis 1 : 3 bis 3 : 1 zueinander sind.

2. Transferdruckträger nach Patentanspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass sie als Farbstoff vom Typ II den Farbstoff der Formel



tragen.

3. Transferdruckträger nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass das Gewichtsverhältnis von Typ I zu Typ II 1 : 3, vorzugsweise 1 : 2 bis 1 : 1 beträgt.

4. Verfahren zum Bedrucken von flächenförmigen Gebilden aus Polyacrylnitril und polyacrylnitrilähnlichen Materialien nach dem Transferdruckprinzip, dadurch gekennzeichnet, dass man Transferdruckträger nach einem der vorhergehenden Patentansprüche verwendet.

5. Verfahren nach Patentanspruch 4, dadurch gekennzeichnet, dass man unter vermindertem Druck vorzugsweise bei 90 bis 110 mbar umdruckt.

6. Verfahren nach Patentanspruch 4, dadurch gekennzeichnet, dass man unter atmosphärischem Druck mit Transferdruckträgern umdruckt, die Farbstoffe vom Typ I tragen, worin A eine Methoxygruppe darstellt.

7. Die nach dem Verfahren gemäss einem der Ansprüche 4 bis 6 bedruckten Materialien.



Europäisches
Patentamt

EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

0042817

Nummer der Anmeldung

EP 81 81 0243

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int. Cl.)
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	betrifft Anspruch	
X	<u>FR - A - 2 441 496</u> (CIBA-GEIGY) * Patentansprüche 1,11 bis 18, 23,25 bis 30; Seite 16, Zeilen 25-29; Seite 17, Zeilen 2-4 und 37; Seite 18, Zeilen 1-29 * & DE - A - 2 945 686 <u>FR - A - 2 297 948</u> (SUBLISTATIC HOLDING) * Patentansprüche 1 bis 4,7,10, 11,13; Seite 3, Zeilen 5,6, 24-29 * & CH - B - 586 786 --	1,3-7	D 06 P 5/00 B 41 M 5/02
D/A	<u>DE - A - 2 741 392</u> (CIBA-GEIGY) * ganzes Dokument * ----	2	RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (Int. Cl.) D 06 P 5/00 1/16 B 41 M 5/02 5/26 C 09 D 11/02
			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	27.08.1981	DEKEIREL	