

12 **EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG**

21 Anmeldenummer: 82810128.7

51 Int. Cl.³: **B 41 M 5/02**

22 Anmeldetag: 19.03.82

30 Priorität: 25.03.81 CH 2018/81

43 Veröffentlichungstag der Anmeldung:
29.09.82 Patentblatt 82/39

84 Benannte Vertragsstaaten:
BE CH DE FR GB IT LI

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

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

54 **Poröse Umdruckbahn, deren Herstellung und Verwendung.**

57 Mit einer sublimierbare Farbstoffe enthaltenden Druck-
farbe bedruckte Uebertragungsbahn, die eine solche Poren-
struktur aufweist, dass über der ganzen Bahn eine Luftdurch-
lässigkeit von 0,5 bis 17,5 cm/s bei 1,25 mbar Druckabfall und
200°C gewährleistet ist.

EP 0 061 428 A2

1-13344.Poröse Umdruckbahn, deren Herstellung und Verwendung

Die Erfindung betrifft eine poröse Uebertragungsbahn für ein Sublimationsdruckverfahren, worin die sublimierbaren Substanzen in einem Luftstrom von der Uebertragungsbahn auf die zu bedruckende Ware transferiert werden.

Für eine solche Uebertragungsbahn wird gefordert, dass sie eine entsprechende Porosität hat, die einen gewünschten Luftstrom hindurchlässt, so dass die Uebertragungsbahn zum Bedrucken von porösen Materialien benutzt werden kann. Die meisten bekannten Uebertragungsbahnen sind nicht porös. Bei den bekannten Uebertragungs-Druckverfahren wird eine Farbe auf eine nicht poröse Papierbahn gedruckt, die Bahn angrenzend an ein Gewebe angeordnet und dann das Bild von der Uebertragungsbahn auf das Gewebe durch Einwirken von Hitze auf die Rückseite der Uebertragungsbahn übertragen, wobei ein Vakuum auf der gegenüberliegenden Seite des Gewebes angelegt werden kann, um die Farbe von der Uebertragungsbahn auf das Gewebe zu ziehen.

Poröse Uebertragungsbahnen sind bereits bekannt z.B. aus der DE-OS 28 15 864. Diese bekannten Uebertragungsbahnen haben eine hohe Porosität von 12 bis 90 m/min. Sie sind daher nicht leicht zu bedrucken. So kann man sie z.B. mit den gravierten Walzen der Tiefdrucktechnik kaum bis gar nicht und im Siebdruckverfahren nur schwer herstellen.

Viel leichter herstellbar sind die erfindungsgemässen Uebertragungs-

bahnen, deren Porosität zwischen 0,5 und 17,5 cm/sek. liegt. Es wurde ferner gefunden, dass diese neuen Uebertragungsbahnen mit niederen Porositäten sehr gut geeignet sind zu Färben und Bedrucken von sog. dreidimensionalen Textilbahnen nach der Transferdruckmethode, die in einem Gasstrom üblicherweise in einem Luftstrom durchgeführt wird.

Die Erfindung bezieht sich somit auf Uebertragungsbahnen, vorzugsweise Papierbahnen, die mit sublimierbare Farbstoffe enthaltenden Druckfarben bedruckt sind. Als sublimierbare Farbstoffe sind sowohl Farbstoffe zu verstehen, die bei atmosphärischem Druck zwischen 150 und 200°C in den Dampfzustand übergehen, als auch solche, die unter vermindertem Druck z.B. bei 100-150 mbar und 200°-220°C verdampfen. Die meisten Farbstoffe dieser Art gehen in die Dampfform ohne zu schmelzen über (Sublimation); einige verdampfen beim oder nach vorherigem Schmelzen. Diese Farbstoffe sind weitgehend bekannt und können, falls sie kommerziell nicht erhältlich wären, nach bekannten Methoden hergestellt werden.

Die Porosität der Bahn im unbedruckten Zustand ist derart beschaffen, dass sie auf der ganzen Bahn eine gleichmässige Luftdurchlässigkeit zwischen 0,5 und 17,5 cm/s bei 1,25 mbar hat (d.h. dass sie bei 1,25 mbar Druckabfall eine Menge Luft von 0,3 bis 10,5 m³ pro Minute und pro Quadratmeter durchlässt). Die Uebertragungsbahn muss in der Lage sein, wenigstens 50 % der Sublimationsfarbe freizugeben, die während des Druckvorgangs aufgedruckt worden ist.

Die erfindungsgemässe Uebertragungsbahn eignet sich besonders zum Bedrucken von dreidimensionalen Textilien wie Teppiche, Samt und dergleichen. Dazu wird eine bedruckte Uebertragungsbahn an der Vorderseite eines Textilaufbaus angeordnet und warme Luft durch die Uebertragungsbahn und den zu bedruckenden Stoff geführt, um die Farbe von der Uebertragungsbahn auf den Textilaufbau zu bewegen. Der Vorgang erfolgt kontinuierlich dadurch, dass sich Textil und Uebertragungsbahn kontinuierlich durch einen Bereich bewegen, in welchem die Farbübertragung ausgeführt wird.

Der Bedarf für ein kontinuierliches Verfahren unter Verwendung einer Uebertragungsbahn erfordert, dass das Uebertragungsmaterial in Breiten von wenigstens 0,8 m, vorzugsweise 1,40 - 2,0 m und bis zu 4,0 oder 5,0 m für das Färben von dreidimensionalen Geweben zur Verfügung steht. Die Uebertragungsbahn muss fest genug sein, dass sie dem kontinuierlichen Verfahren gewachsen ist. Ausserdem muss die Uebertragungsbahn in der Lage sein, die erforderlichen Betriebstemperaturen während wenigstens 0,5 - 2 min. auszuhalten, ohne dass sie ihre strukturelle Ganzheit verliert oder einer übermässigen Abmessungsänderung unterliegt. Die Uebertragungsbahn muss eine Oberfläche haben, die relativ glatt und durchgehend ist und nach dem Tiefdruckverfahren oder nach dem sogenannten Siebdruckverfahren bedruckbar ist. Schliesslich muss die Uebertragungsbahn eine gleichförmige Luftdurchlässigkeit über der Oberfläche der Bahn haben. Die Luftdurchlässigkeit wird, nach Frazier bestimmt, bei 0,5 bis 17,5 cm/s, vorzugsweise bei 2 bis 15 cm/s liegen. Zur Bestimmung der Porosität nach Frazier wird eine bestimmte Luftmenge durch das Papier, dessen Porosität zu messen ist, bei einem konstanten Druckabfall von 1,25 mbar gezogen; es wird die Luftmenge (X) gemessen, die pro Flächeneinheit in der

Zeiteinheit durchgeht. Eine Porosität von z.B. 15 cm/s entspricht daher einer Luftmenge von 150 Liter pro m^2 in einer Sekunde oder $9 m^3/min.$

Die erfindungsgemässe Uebertragungsbahn hat einen derartig porösen Aufbau, dass sich eine Luftdurchlässigkeit von 0,3 bis $10,5 m^3/min. m^2$ bei 1,25 cm Wassersäule einstellt. Sie hat eine nicht festgelegte Länge, da sie im kontinuierlichen Druckverfahren verwendet wird. Sie hat jedoch eine Breite von wenigstens 0,8 m, so dass sie für das Bedrucken handelsüblicher Waren dieser Breite benutzt werden kann. Bahnen in Breiten von bis zu 5 m können unter Beibehaltung der Gesamtform, d.h. ohne dass die Strukturganzheit verloren geht, verwendet werden. Die Reissfestigkeit der erfindungsgemässen Bahnen soll wenigstens 100 g sowohl in der Längs- als auch in der Querrichtung nach dem Elmendorf-Test ASTM D-689-62, sowie eine Zugfestigkeit von wenigstens $60 kg/cm^2$ bei $230^\circ C$ aufweisen. Die Uebertragungsbahn wird bei einer Luftstromtemperatur im Bereich von $190^\circ C$ bis $250^\circ C$ eingesetzt, wobei die Gesamtstruktur beibehalten wird, und ohne dass sich eine Abmessungsänderung von mehr als 1/2 % ergibt.

Zur Herstellung solcher Bahnen geht man mit Vorteil aus porösen Papieren aus, die eine glatte Oberfläche aufweisen, so dass sie am besten mit dem Rotationstiefdruckverfahren bei einer annehmbaren Ausbildung von 48 Linien/cm leicht bedruckt sind. Materialien mit rauher Oberfläche, wie Jute oder Papiere mit einer grösseren Porosität als die der vorliegenden Erfindung können nicht mit einzelnen Details nach dem Tiefdruckverfahren bedruckt werden und sind nicht brauchbar.

Bezüglich der Farbfreigabe, d.h. die Farbstoffmenge, die von der Uebertragungsbahn freigegeben wird, ist festzustellen, dass sie durch die Art des verwendeten Bindemittels beeinflusst wird.

Es ist deshalb empfehlenswert bei der Herstellung der erfindungsgemässen Bahnen Bindemittel zu verwenden, welche erfahrungsgemäss wenig Farbstoff im klassischen Transferdruckverfahren auf dem Papier zurückhalten. Beispiele derartiger Bindemittel sind die Celluloseäther und -ester wie Aethylcellulose oder Celluloseacetopropionat, Celluloseacetobutyrat und dergleichen.

Mit Vorteil verwendet man zum Bedrucken der porösen Ausgangspapieren mehr Farbstoff als im herkömmlichen Transferdruckverfahren, wonach höchstens 1,0 bis 1,2 g Farbstoff pro Quadratmeter bedruckter Ware verwendet werden. Hier sind Mengen von 1,5 bis 4,5 g/m² durchaus üblich. Mit solchen Mengen ist es auch möglich von der porösen Uebertragungsbahn auf das endgültige dreidimensionale Substrat genug Farbstoff zu transportieren um tiefe gut penetrierte Drucke herzustellen. Dies war bis jetzt mit den klassischen nicht porösen Zwischenträger nicht möglich.

Die erfindungsgemässen Uebertragungsbahnen kann man nach praktisch allen kontinuierlichen Druckmethoden herstellen. So können sie sowohl nach der Siebdruck- als auch nach der indirekten Tiefdruckmethode bedruckt werden, wobei eventuelle farblose Stellen vorzugsweise mit einer farblosen gegebenenfalls einen sublimierbaren optischen Aufheller enthaltenden Druckfarbe ebenfalls bedruckt werden. Sie können auch nach der klassischen Tiefdruckmethode hergestellt werden. Nach dieser Methode sind höhere Farbstoffmengen anwendbar, als nach der indirekten Methode und die Menge Druckfarbe, die pro Flächeneinheit auf die zu bedruckende Bahn abgelegt wird, lässt sich besser kontrollieren als nach der Siebdruckmethode.

Als Farbstoffe verwendet man zur Herstellung der erfindungsgemässen Bahnen sublimierbare Dispersionsfarbstoffe, die das Maximum ihrer Uebertragungskurve bei Temperaturen, die höher als 210°C liegen, in 30 Sekunden unter Drucke erreichen, die zwischen 50 und 1000 mbar

erreichen. Farbstoffe, die leichter sublimieren, wie die Farbstoffe der amerikanischen Patentschrift 4 088 442 sind nicht zu empfehlen. Höher sublimierende, d.h. solche die bei 50-100 mbar bei 220°-230°C zu wenig flüchtig sind, werden ebenfalls keine brauchbaren Uebertragungsbahnen liefern. Es sind also Farbstoffe zu verwenden, die entweder beim klassischen Transferdruck unter atmosphärischem Druck oder unter vermindertem Druck auf die sogenannten Vakuumkander Verwendung finden, wobei es vorteilhaft ist, bei Verwendung eines weniger leicht flüchtigen Farbstoffs ebenfalls einen leichter flüchtigen Farbstoff gleicher oder ähnlicher Farbe mitzuverwenden.

Als Beispiele von brauchbaren Farbstoffen seien die folgenden erwähnt:

- a) Phenylamide der 1-Phenylazo-2-hydroxynaphthalin-3-carbonsäure, deren Phenylreste übliche Substituenten vorzugsweise stickstofffreie Substituenten aufweisen
- b) Phenyl oder Naphthylamide der Aceto- oder Benzoylessigsäure, deren Phenylkerne ebenfalls übliche Substituenten aufweisen können,
- c) Diphenylaminoanthrachinone mit üblichen Substituenten in den Phenylkernen
- d) 1,4-Diaminoanthrachinon-2,3-carbonsäurealkylimide, deren Alkylkette einen oder zwei Phenylkerne aufweist,
- e) 1-Benzoylaminoanthrachinonfarbstoffe, die eine Phenylaminogruppe in 4- oder 5-Stellung aufweisen und deren Phenylkerne übliche Substituenten enthalten können,
- f) Monoazofarbstoffe mit einem Phenoxy-CH₂-, Phenoxy-CO oder Phenoxy-CO-O-Substituenten.

Es kommen auch die klassischen Transferfarbstoffe in Betracht wie z.B. als Gelb: o-(p'-Acetaminophenylazo)-p-kresol, Hydroxychinophthalon und sein Bromderivat, 4-(o'-Nitro-p'-methyl-phenylazo)-3-methyl-5-pyrazolon

als Rot: 2-Methoxy-, 2-Phenoxy- oder 2-Hydroxyäthoxy-4-hydroxy-1-aminoanthrachinon, 1,4-Diamino-2-methoxyanthrachinon,

als Blau: 1-Amino-4-phenylamino-anthrachinon, 1-Amino-2-cyano-4-phenylamino-anthrachinon, 1-Amino-2-cyano-4-äthylamino-anthrachinon, 1,5-Dihydroxy-4-amino-8-isopropylaminoanthrachinon, Mono- und Dibromdiaminoanthrarafin,

als Violett: 1-Anilino- oder 1-Toluidino-4-hydroxyanthrachinon.

In den nachfolgenden Beispielen bedeuten die Teile und Prozente, sofern nichts anderes vermerkt ist, Gewichtsteile bzw. Gew.% und die Temperaturen sind in Celsiusgraden angegeben.

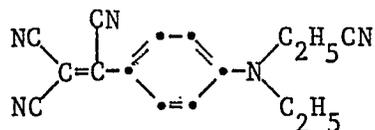
Beispiel 1: Nach den Tiefdruckverfahren werden auf eine 1,6 m breite Papierbahn aus porösem Papier mit alkoholischen Drucktinten folgender Zusammensetzung mehrfarbige Motive bedruckt:

Drucktinte a)

8 gewichtsprozentige Aethylcelluloselösung in mit 2 % Methyläthylketon denaturiertem Aethylalkohol, die 10 % des blauen, fein gemahlene 1-Amino-5-isopropylamino-4,8-dihydroxyanthrachinons enthält.

Drucktinte b)

wie a) aber mit 10 % des roten Farbstoffes der Formel



Drucktinte c)

wie a) aber mit 10 % des gelben Farbstoffes aus diazotiertem m-Nitranilin und N-Aethyl-3-cyan-4-methyl-6-hydroxypyridon-2.

Das erhaltene Papier, das bei 200°C eine Porosität nach Frazier von 16 cm/sek. aufweist, kann wie folgt verwendet werden:

Die bedruckte Seite der Papierbahn wird auf eine Bahn aus PAC-velours gelegt und von der Rückseite des Papiers 200° warme Luft während 15 Sekunden in der Weise durchgepresst, dass das Papier auf dem Velours einen Anpressdruck von 3 mbar bewirkt. Nach Trennung des Papiers vom Velours weist die Veloursbahn einen brillanten Aufdruck in verschiedenen licht- und nassechten Motiven.

Beispiel 2: Mit denselben Drucktinten wie im Beispiel 1 werden 1,6 m breite Papierbahnen im Tiefdruckverfahren bedruckt, die bei 200° und einem Druckabfall von 1,25 mbar eine Porosität nach Frazier von 2, 10 und 15 cm/sek. aufweisen.

Die erhaltenen Papierbahnen können im Gasstrom-Transfer zum Bedrucken von PAC-Geweben oder, insbesondere die porösesten, ebenfalls zum Bedrucken von dreidimensionalen Textilien aus Polyacrylnitril in echten Nuancen verwendet werden.

Patentansprüche

1. Mit einer sublimierbare Farbstoffe enthaltenden Druckfarbe bedruckte Uebertragungsbahn gekennzeichnet durch

a) eine gleichmässige Porenstruktur mit einer über der ganzen Bahn gleichen Luftdurchlässigkeit von 0,5 bis 17,5 cm/s bei 1,25 mbar Druckabfall und 200°C

b) eine beliebige Länge und eine Breite von mindestens 80 cm mit einer solchen Reiss- und Zugfestigkeit, dass sie im Tiefdruckverfahren bedruckt und zwischen 150° und 230°C ohne Verlust der Struktur und mit einer Dimensionsänderung unter 0,5 % verwendet werden kann, und

c) eine Freigabe von wenigstens 50 % der aufgedruckten sublimierenden Farbstoffen in höchstens 35 Sekunden bei 200°-220°C gegebenenfalls unter vermindertem Druck.

2. Papierbahn gemäss Patentanspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass sie mit Farbstoffen bedruckt ist, deren Maximum ihrer Transferkurve über 230°C liegt.

3. Papierbahn gemäss einem der Patentansprüche 1 und 2, dadurch gekennzeichnet, dass sie transferierbare Motive trägt, deren Grundfarben aus mindestens zwei Farbstoffen ähnlicher Nuance aber unterschiedlicher Sublimierbarkeit bestehen, wobei der eine Farbstoff einen klassischen Transferdruckfarbstoff darstellt, der bei 205°C unter atmosphärischem Druck in 30 Sekunden zu mindestens 70 % übertragbar ist, während der andere Farbstoff ähnlicher Nuance weniger leicht flüchtig ist und bei 205°C in 30 Sek. zu mindestens 70 % erst unter einem vermindertem Druck von 100-200 mbar übertragbar ist.

4. Papierbahn gemäss Patentanspruch 3, dadurch gekennzeichnet, dass der wenig flüchtige Farbstoff im Gemisch mit dem leichter flüchtigen mindestens ein Viertel des Gemisches ausmacht.

5. Papierbahn gemäss einem der Patentansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, dass sie mit organischen Druckfarben bedruckt ist.

6. 35-75 g/m² schwere Papierbahnen gemäss einem der Patentansprüche 1 bis 5 die eine Reissfestigkeit von wenigstens 100 g und eine Zugfestigkeit von wenigstens 60 kg/cm² aufweisen.

7. Papierbahn gemäss einem der Patentansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, dass das poröse Papier im unbedruckten Zustand 30-100 g/m³ schwer ist.

8. Papierbahn gemäss einem der Patentansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, dass sie in den bedruckten Stellen 1,5 bis 4,5 g Farbstoff pro Quadratmeter aufweist.

9. Papierbahn gemäss einem der Patentansprüche 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, dass gegebenenfalls vorhandene weisse Stellen einen sublimierbaren Aufheller tragen.

10. Verfahren zur Herstellung von bedruckten Uebertragungsbahnen gemäss einem der Patentansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, dass man eine unbedruckte mindestens 0,8 m breite Stoffbahn vorzugsweise aus Papier, die eine regelmässige Porenstruktur und eine über die ganze Bahn gleiche Luftdurchlässigkeit von 0,5 - 17,5 cm/s bei 1,25 mbar und 200°C aufweist, mittels einer oder mehreren Druckfarben bedruckt, die sublimierbare Farbstoffe enthaltend, die bei 205-220°C gegebenenfalls unter vermindertem Druck übertragbar sind.

11. Verfahren gemäss Patentanspruch 10, dadurch gekennzeichnet, dass man organische oder organisch-wässrige Druckfarben verwendet.

12. Verfahren gemäss Patentanspruch 10, dadurch gekennzeichnet, dass man wässrige Druckfarben nach der Siebdruckmethode verwendet.

13. Verfahren gemäss einem der Patentansprüche 10 und 11, dadurch gekennzeichnet, dass eine poröse Papierbahn nach der Tiefdruckmethode mit sublimierbare Farbstoffe enthaltenden Druckfarben bedruckt wird, deren Bindemittel auf die Porosität der Papierbahn bei 200°C praktisch ohne Einfluss sind.