

19



Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets

11 Veröffentlichungsnummer:

0 160 767
A1

12

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

21 Anmeldenummer: 84810182.0

51 Int. Cl.⁴: **D 06 P 5/00**
B 41 M 5/025, D 06 L 3/12

22 Anmeldetag: 12.04.84

43 Veröffentlichungstag der Anmeldung:
13.11.85 Patentblatt 85/46

84 Benannte Vertragsstaaten:
CH DE FR GB IT LI

71 Anmelder: **SICPA HOLDING S.A.**
Hauptstrasse 8
CH-8750 Glarus(CH)

72 Erfinder: **Amon, Albert**
Villa Rochebleu Avenue C.-Secrétan 26
CH-1005 Lausanne(CH)

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

74 Vertreter: **Mohnhaupt, Dietrich et al,**
DIETLIN, MOHNHAUPT & CIE 16, rue du Mont-Blanc
CH-1201 Genève(CH)

54 Verfahren zum Bedrucken von Naturseide-Substraten im Transferdruck.

57 Beim Bedrucken von Seide nach der Technik des Sublimations-Transferdruckes tritt Vergilben ein. Dies verhindert man dadurch, dass man die Seide mit einem flüssigen oder festen Imprägniermittel vorbehandelt, trocknet und vor, während oder nach der Vorbehandlung einen optischen Aufheller aufbringt, der nicht für Seide, sondern für Polyesterfasern vorgesehen ist. Anstelle oder neben dieser Massnahme kann man Farbstoffe verwenden, die bei tieferen Temperaturen als solchen übergehen, die zu einer Vergilbung führen würden, an sich aber migrieren, und die Migration durch Vorbehandlung mit migrationsverhindernden, festen Imprägniermitteln verhindert.

Man erhält farbstarke, brillante, echte Drucke.

Verfahren zum Bedrucken von Naturseide-Substraten
im Transferdruck

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zum Bedrucken von Textilmaterialien, die ganz oder teilweise aus Naturseidenfasern bestehen, nach dem Prinzip des Transferdrucks von einem Umdruckträger bei erhöhter Temperatur. Das Prinzip solcher Druckübertragungsverfahren ist z.B. in den FR-PS 1 233 330 und 1 585 119 beschrieben.

Da Naturseide und naturseidenhaltige Textilmaterialien ausgesprochen Modeartikel sind, würde der Transferdruck bei der farblichen Ausstattung dieser Textilgebilde grosse Vorteile bieten, insbesondere Flexibilität der Dessin-Lagerhaltung, die Möglichkeit, hochwertige Dessins rationell herzustellen, Einfachheit des Verfahrens, Abwesenheit von Gewässerverschmutzung, Erzeugung von Halbtönen usw. Dazu kommt, dass es sich bei der Seidenstoffen sehr oft um leichte Ware bis

herunter zu 20 g/m^2 handelt, die sich in Transferdruckmaschinen sehr bequem, nach den klassischen Flottenverfahren aber nur mit grossen Schwierigkeiten, wenn überhaupt, färben lässt.

5 Naturseide besitzt jedoch praktisch keine Affinität zu Dispersionsfarbstoffen, die im Transferdruck verwendet werden, so dass es nicht möglich ist, echte Drucke zu erzeugen. Zur Behebung dieser Schwierigkeit wurde nun bereits vorgeschlagen, das Textilsubstrat
10 vorzubehandeln, um eine solche Affinität zu erzeugen.

Zwei Wege hat man grundsätzlich ins Auge gefasst. In der JP-A B-106 883 ist beschrieben, dass man Naturseidenfasern durch Aufpfropfen von Styrol oder anderen Vynilmonomeren chemisch modifiziert. Dieses
15 Verfahren verleiht den Seidenfasern eine gewisse Affinität zu Dispersionsfarbstoffen, ist jedoch umständlich und teuer und beeinflusst natürlich auch andere Eigenschaften der Naturfaser nicht immer in vorteilhaftem Sinne. Es hat sich daher nicht eingeführt.

20 Als zweite Möglichkeit, die Affinität der Seidenfaser gegenüber Dispersionsfarbstoffen zu erhöhen, wird in der JP-A 53-78386 und der FR-A 2 296 537 vorgeschlagen, eine temporäre Affinität der besprochenen Art dadurch herbeizuführen, dass man vor dem Transferdruck das
25 Textilmaterial aus Naturseide mit einem wässrigen Imprägniermittel behandelt und das Textilgut dann trocknet. Die Wirkung dieser Vorbehandlung scheint darin zu bestehen, dass das Wasser der Behandlungsflotte die Seidenfaser aufquellt, und dass dann der so erzeugte Quellungszustand
30 nach dem Wasserentzug erhalten bleibt. Beim Transfer-

druck dienen dann die verbliebenen Imprägniermittel als lösende Phase für die Dispersionsfarbstoffe, die sich auf diese Weise - wahrscheinlich nur zu einem kleinen Teil - in Faserhohlräume einlagern können. Für diesen Mechanismus spricht, dass annehmbare Echtheiten erst erreicht werden, wenn man das Imprägniermittel nach erfolgtem Druck auswäscht; der eingelagerte Farbstoff sollte dann wegen der Abwesenheit des lösenden Imprägniermittels fixiert sein.

0 Allerdings hat sich dieses an sich elegante Verfahren in der Praxis auch nicht durchsetzen können, da die Seide bei den für den Transferdruck üblichen Temperaturen von 200 bis 210° während der Transferzeit bei Anwesenheit solcher Imprägniermittel - meist Polyalkohole - stark vergilbt; will man dies vermeiden, indem man die Transfertemperatur senkt, z.B. auf 190 bis 200°C, so werden die zum Seidendruck erforderlichen brillanten Farbtöne mit den für Transferdruck von Polyester üblichen Dispersionsfarbstoffen nicht erreicht und das Vergilben auch nur vermindert und nicht ganz behoben.

In diese Gruppe des Transferdruckes von Seide gehört die in der JP-A 53-78386 beschriebene Verfahrensvariante, die gut reibechte Drucke liefern soll und darin besteht, dass ein Seidengewebe mit einem mehrwertigen Alkohol behandelt wird, dessen Siedepunkt über 140°C liegt, und das vorbehandelte Gewebe mit basischen Farbstoffen thermisch trocken bedruckt wird. Die Waschechtheit ist nicht angegeben, dürfte aber unzureichend sein, da die Färbung nicht waschechter sein kann als das eingebrachte Polyol. Da weiterhin der Transferdruck mit basischen Farbstoffen

umständlich und die Anzahl der erreichbaren Farbtöne mit solchen Farbstoffen begrenzt ist, die Seidenstoffe von diesen Farbstoffen schlecht penetriert werden und ausserdem ebenfalls ein Vergilben des Substrats beobachtet wird, kann dieser Vorschlag auch nicht zum Ziel führen.

Schliesslich sind Farbstoffe bekannt geworden, z.B. C.I. Solvent Blue 36, die bei relativ tiefen Temperaturen, z.B. 170 bis 180°C, in 30 bis 40 sec und mit guter Ausbeute vom Umdruckträger auf Seide übertragen werden. Diese Farbstoffe sind aber bei Zimmertemperaturen so beweglich, dass sie in den verwendeten, in der Seide befindlichen Quellmitteln so schnell und stark migrieren und rekristallisieren, dass bereits nach einer Lagerzeit von wenigen Stunden - also eine Lagerzeit, die vor dem Waschen in der Regel in Kauf genommen werden muss und kaum verkürzt werden kann, deutliche Niveauunterschiede und Verfärbungen im ursprünglich erhaltenen Druckbild eintreten. Auch bei den beiden eingangs besprochenen, mit Imprägniermittel arbeitenden bekannten Verfahren soll recht bald gewaschen werden; nach der FR-A 2 296 537 wird gleich nach dem Transferdruck kalt gespült und 15 Minuten bei 50° geseift.

Es ist das Ziel und die Aufgabe der vorliegenden Erfindung, ein Verfahren zum Transferdruck von Reinseiden- und Mischfasertextilien anzugeben, das die besprochenen Nachteile nicht besitzt, während die dem Transferdruck innewohnenden Vorteile beibehalten werden. Auch die bisher benutzten Vorrichtungen zur Verfahrensdurchführung sollen weiterbenutzt werden können.

Die Vergilbung der Naturseide beim Transferdruck könnte grundsätzlich dadurch kompensiert, d.h. unsichtbar gemacht werden, indem man die Seide mit einem für dieses Material speziell entwickelten optischen Aufheller behandelt (z.B. "Uvitex WG", Ciba-Geigy AG). Solche optische Aufheller eignen sich jedoch nicht für kombinierte Anwendung und müssen getrennt, d.h. in einem gesonderten Färbeprozess, aufgetragen werden. Eine solche zweite Vorbehandlung bzw. Nachbehandlung wäre für das betrachtete Transferdruckverfahren zu kompliziert und teuer und daher nicht tragbar.

Ueberraschenderweise wurde gefunden, dass eine Vergilbung der Seide beim oben genannten zweiten Verfahren des Standes der Technik zuverlässig vermieden werden kann, wenn man vor, bei oder nach der beschriebenen Vorbehandlung des Textilgutes einen für die optische Aufhellung von Polyestermaterialien, also nicht für Naturseide, vorgesehenen optischen Aufheller aufbringt, d.h. vor dem Transferdruck selbst. Normalerweise gibt man solche Aufheller der wässrigen Vorbehandlungsflotte bei, die das Imprägniermittel enthält.

Als optische Aufheller für Polyester, die beim erfindungsgemässen Verfahren verwendbar sind, kommen im allgemeinen solche in Betracht, die nichtionogene heterocyclische Verbindungen darstellen, insbesondere Oxazol- und Triazinderivate. Nach dem heutigen Stand der Technik sind die bekannten optisch aufhellend wirkenden Stilbenderivate nicht für Polyester und daher auch nicht im Rahmen der Erfindung geeignet. Als Industrieprodukte, die erfindungsgemäss verwendbar sind und in obige Klasse gehören, kommen beispielsweise die folgenden in Betracht :

	Fluolite XMF	(ICI)
	Uvitex ERN	(Ciba-Geigy)
	Uvitex ET	(Ciba-Geigy)
	Uvitex EBF	(Ciba-Geigy)
5	Hostalux EBS	(Hoechst)
	Hostalux EBU	(Hoechst)
	Hostalux ERU	(Hoechst)
	Ultraphor SFG	(BASF)

Die angewendete Menge der optischen Aufheller in der
10 wässrigen Vorbehandlungsflotte soll so gewählt werden,
dass die nach der Applikation auf der Seide zurückbleibende
Menge zur Vermeidung eines vergilbten Aussehens gerade aus-
reicht; höhere Mengen bringen keinen Vorteil. Die aus-
reichende Menge lässt sich durch ganz wenige Versuche
15 sehr rasch bestimmen. Sie liegt in der Grössenordnung
von 0,2 bis 5 Gew.-%, bezogen auf trockenes, vorzube-
handelndes Seidengewebe. Wenn man die Vorbehandlungs-
flotte in solchen Mengen auf das Seidengewebe aufbringt,
dass eine ca. 100 %ige Auflage resultiert, so enthält
20 die Vorbehandlungsflotte bevorzugt 0,2 bis 5 Gew.-% an
Aufheller.

Die Vorbehandlung an sich kann nach den Arbeits-
weisen der oben aufgeführten Veröffentlichungen aus-
geführt werden; am verbreitetsten ist das Klotzen auf
25 dem Foulard. Die Vorbehandlungsflotte enthält soviel
Imprägniermittel, dass nach dem Aufbringen auf das Seiden-
gewebe und dem Trocknen 15 bis 30 Gew.-%, bevorzugt
etwa 20 Gew.-% an Imprägniermittel im Gewebe verbleiben.

Als Imprägnierungsmittel, die vor dem Transfer-
30 druck in wässriger Phase, d.h. in Lösung, Suspension
oder Dispersion, als Vorbehandlungsmittel aufgebracht

werden können, dienen im allgemeinen mehrwertige, monomere oder polymere Polyalkohole, die bei Temperaturen unter 60°C fest sind und im Temperaturbereich von 60 bis 160°C schmelzen, farblos sind, Seide nicht angreifen und im flüssigen, jedoch nicht im festen Zustand auf die verwendeten Dispersionsfarbstoffe lösend einwirken, wobei diese letztere Bedingung natürlich nur auf die Kombination aus gewähltem Farbstoff und eingesetztem Imprägnierungsmittel zuzutreffen braucht.

5

10

Als Imprägnierungsmittel im erfindungsgemässen Verfahren haben sich besonders bewährt :

15

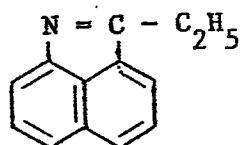
20

Polyäthylenglycol mit einem durchschnittlichen Molekulargewicht von 200 bis 1000, insbesondere 300 bis 600; Polypropylenglycol mit einem durchschnittlichen Molekulargewicht von 400 bis 1100, insbesondere 400 bis 900; Polyäthylen-polypropylen-glycol; 1,1,1-Tris-(hydroxymethyl)-propan; 1,1,1-Tris-(hydroxymethyl)-äthan; ε-Caprolactam; Nicotinsäureamid; Isonicotinsäureamid; Isopropylenharnstoff; Äthylenharnstoff und Glyoxylmonourein.

25

Als Farbstoffe eignen sich die für den Transferdruck normalerweise auf Polyestersubstrate verwendeten Farbstoffe, im allgemeinen Dispersionsfarbstoffe, wie beispielsweise C.I. Disperse Red 60, C.I. Disperse Yellow 54, C.I. Disperse Blue 331, C.I. Disperse Blue 72, C.I. Disperse Blue 19, C.I. Disperse Violet 1. Je wasserunlöslicher die Farbstoffe sind, desto besser sind in der Regel die erzielbaren Waschechtheiten.

Die Verwendung der Trichromien, die als
Blaufarbstoff 1,4-Diisopropylaminoanthrachinon, als
Rotfarbstoff 1-Amino-2-chlor-4-hydroxyanthrachinon
(es kann auch 1-Amino-2-brom-4-hydroxyanthrachinon
5 benutzt werden), und als Gelbfarbstoff das Produkt mit
der Formel



enthalten zum Bedrucken von Seide ist neu und soll
besonders hervorgehoben werden.

Allerdings handelt es sich dabei um migrierende
10 Farbstoffe, und zur Vermeidung von Migration sollen die
angegebenen Trichromien nur in Verbindung mit Seiden-
substraten eingesetzt werden, die mit einem der vor-
stehend beschriebenen Imprägniermittel vorbehandelt sind,
die bis mindestens 60°C fest sind.

15 Die Ausführung des Transferdruckes kann
in der Praxis wie üblich vorgenommen werden; es wird
auf die oben genannten Veröffentlichungen zum Stand
der Technik verwiesen. Allerdings wurde gefunden,
dass für spezielle Substrate und Effekte auch besonders
20 angepasste Verfahrensbedingungen eingestellt werden
sollten. Die für Naturseide erforderlichen brillanten
Farbtöne und ausreichenden Allgemeinechtheiten des
Druckes werden mit Umdruckbedingungen von 30 Sekunden/

205°C erreicht. Die Penetration des Druckbildes, die für viele Seidenprodukte wie Schals usw. verlangt wird - Vorder- und Rückseite sollen sich nicht sichtbar voneinander unterscheiden -, ist für leichtere Seidenstoffqualitäten mit einem Flächengewicht von höchstens 50 g/m² hervorragend. Höhergewichtige Stoffe erhalten dieses Druckbild, wenn der Anpressdruck des Umdruckträgers an das Textilmaterial erhöht wird, z.B. auf 10³ bis 10⁶ Pa, z.B. und bevorzugt 5 x 10³ Pa und darüber.

Eine andere Möglichkeit, schwerere Seidenqualitäten, d.h. über 50 g/m², mit perfekter Penetration zu drucken, besteht in der Verwendung von Farbstoffen, die bei Temperaturen von 190°C und darunter in 30 Sekunden mit praktisch 100%iger Ausbeute vom Umdruckträger auf die vorbehandelte Seide übergehen. Um das bekannte Problem der Verschlechterung des Druckbildes zu lösen, wurden Versuche angestellt. Es ist gelungen, Imprägnierungsmittel zu finden, die mit diesen rasch sublimierenden Farbstoffen, z.B. C.I. Solvent Blue 36, keine migrierenden Systeme bilden; dies scheint auf Unverträglichkeit von Farbstoff und Imprägnierungsmittel zurückzuführen zu sein, die bei Temperaturen unter etwa 60°C gefordert wird, wie oben bereits angegeben wurde. Solche Imprägnierungsmittel sind diejenigen der oben aufgeführten Aufzählung mit Ausnahme der flüssigen Polyglycole. Die hergestellten Transferdrucke sind bis zu 8 Wochen bei einer Lagerung unter 40°C gegen eine Veränderung des Druckbildes beständig; dann sollte allerdings mit dem Spülen bzw. Waschen nicht länger zugewartet werden. Es genügt, die Ware einige Zeit mit warmem Wasser von 40°C zu spülen.

Die verwendeten Farbstoffe sind in der Regel schwach wasserlöslich. Beim Nachwaschen des bedruckten Substrates ist darauf Rücksicht zu nehmen. Wenn bei der Vorbehandlung des Seidengewebes flüssige, leicht
5 und schnell lösliche Glycole eingesetzt wurden, ist eine Kaltspülung ausreichend. Bei Verwendung (oder Mitverwendung) wachsartiger Glycole, die etwas länger zur Auflösung brauchen, wendet man am besten warmes Wasser an. Bei einem Zusatz von Tensiden zum rascheren Benetzen sollte
10 sorgfältig auf die Löslichkeit der Farbstoffe geachtet werden. Der Spülflotte können, wenn gewünscht, Tenside zugesetzt werden. Dann wird getrocknet.

Bei dieser Verfahrensvariante ist es nicht erforderlich, einen optischen Aufheller für Polyester einzusetzen. Die Erfindung beruht also auf einer zweifachen Grundlage : Entweder man wendet Bedingungen beim Transfer an, bei denen Materialvergilbung auftreten würde,
15 verhindert sie aber durch Zugabe von optischem Aufheller; oder man wendet Bedingungen an, bei denen anschliessend eine schnelle Farbstoffmigration auftreten müsste, verhindert diese aber durch Verwendung migrationsverhindernder Imprägniermittel. Beide grundlegenden Massnahmen können kombiniert werden.

25 Eine zweite Möglichkeit, farbstarke Drucke mit hoher Penetration zu erhalten, besteht darin, Umdruckpapiere mit extrem hohem Farbstoffangebot zu benutzen. Diese Massnahme liegt nicht auf der Hand, denn es war zu befürchten, dass sich bei grossen Farbtiefen schlechte Reibechtheiten einstellen würden
30 (siehe z.B. BASF-Druckschrift CTE-072 d, Seite 10). Ueberraschenderweise wurde dies jedoch nicht beobachtet. Stattdessen wurde gefunden, dass mit den bekannten

Farbstoffen für den Transferdruck auf Polyester, beispielsweise C.I. Disperse Red 60, C.I. Disperse Yellow 54 und C.I. Disperse Blue 331 für den Transferdruck auf Seide die Richttypentiefe 2/1 bei Erhaltung der
5 Textilechtheiten erreicht werden konnte, wenn Transferpapiere mit einem Farbstoffangebot von 1 bis $2,5 \text{ g/m}^2$, bevorzugt etwa $1,5 \text{ g/m}^2$ benutzt werden. Wenn man diese Hilfsträger im Tiefdruck mit der üblichen Gravur herstellt, so wird dieser Wert mit einer Druck-
0 tinte erhalten, die einen Farbstoffgehalt von 15 Gew.-% aufweist. Beim Transferdruck von Polyester wird im allgemeinen ein Farbstoffangebot von $0,75 \text{ g/m}^2$ nicht überschritten.

5 Die angegebenen Farbstoffmengen beziehen sich auf den Quadratmeter bedruckter Fläche, d.h. diejenigen Flächenbereiche gehen in die Rechnung nicht ein, die keinen Farbstoff aufweisen. Es ist ganz besonders überraschend, dass die Erhöhung der Farbstärke auch bei extrem
0 leichten Seidenqualitäten mit einem Flächengewicht von weniger als 50 g/m^2 beobachtet wird, bei dem schon bei einem konventionellen Farbstoffangebot von $0,75 \text{ g/m}^2$ die Farbstärke auf Vorder- und Rückseite des Gewebes praktisch identisch ist.

5 Der Fachmann konnte nicht vorhersehen, dass ein Farbstoffangebot, welches etwa das Doppelte des üblichen beträgt, zu diesen überraschenden Resultaten führt, weil schon bei der normalen Farbstoffmenge auf dem Transferpapier nach dem Transferdruck ein Farbstoffrest auf
0 dem Hilfsträger zurückbleibt. Es wird auch auf das nachfolgende Beispiel 4 verwiesen.

Die exakte Auswahl der Parameter des Verfahrens, insbesondere das auf dem Umdruckträger vorliegende Farb-

stoffangebot, hängt vom Gewicht und von der Konstruktion des Seidensubstrates und den gewünschten Effekten ab. Im allgemeinen sind die Ergebnisse tadellos, wenn das Farbstoffangebot 50 bis 100 % grösser als beim üblichen Transferdruck auf Polyester ist.

Ganz besonders brillante Nuancen und im allgemeinen hohe Echtheiten werden mit den Farbstoffen C.I. Solvent Yellow 160, C.I. Disperse Red 55, C.I. Disperse Blue 56 und C.I. Disperse Blue 60 erzielt.

Allerdings sollte man annehmen, dass diese Farbstoffe für den Transferdruck auf Seide nicht eingesetzt werden können, da sie relativ langsam sublimieren und auf Polyester bei 210°C/60 Sekunden umgedruckt werden müssen (siehe z.B. für C.I. Disperse Blue 60: "Transfer Printing of Polyester", Technische Anleitung BR 1107, Yorkshire Chemicals Limited, Leeds, U.K.).

Bei diesen Umdrucksbedingungen tritt eine nicht tolerierbare Vergilbung der Seide auch ohne Vorbehandlung mit Quellungsstabilisatoren auf, und die Penetration des Textils mit Farbstoff ist sehr schlecht.

Ueberraschenderweise hat sich aber herausgestellt, dass durch Mischen dieser Farbstoffe mit den für den Transferdruck auf Polyester kommerziell in grossem Umfang eingesetzten Farbstoffen C.I. Disperse Yellow 54, C.I. Disperse Red 60 und C.I. Disperse Blue 33 ein Farbstoffsystem erhalten wurde, das bei Umdruckbedingungen 200-205°C/40 sec Drucke mit ausgezeichneter Penetration, guter Brillanz und hervorragenden Echtheiten liefert.

Besonders überraschend war die Beobachtung, dass der Farbstoff C.I. Solvent Yellow 160, der auf Naturseide Drucke von hoher Brillanz, aber sehr schlechter Lichtechtheit (Note 2) liefert, Drucke mit guter Brillanz und guter Lichtechtheit (Note 4,5) ergibt, wenn in der Drucktinte etwa 30-70 % dieses Farbstoffs, insbesondere etwa 50 % mit 70-30 %, insbesondere etwa 50 % des Farbstoffs C.I. Disperse Yellow 54 gemischt werden.

Die Umdruckträger, die in aller Regel aus Papier bestehen, erhält man auf übliche bekannte Weise. Es soll auch zu diesem Verfahrensmerkmal auf die bereits zitierte Literatur verwiesen werden.

Das erfindungsgemässe Verfahren hat den zusätzlichen Vorteil, dass die bei den Transferdruckern meist bereits vorhandenen umfangreichen Muster- und Dessinkollektionen ohne Mehrarbeit und Aenderungen eingesetzt werden können.

Beispiel 1

Ein entschlichtetes und gebleichtes Seidengewebe der Qualität "Chiffon" mit einem Flächengewicht von 25 g/m^2 wird mit einer wässrigen Flotte, die 200 g/l Polyäthylenglycol 300 und 20 g/l des optischen Aufhellers "Uvitex ET" (Ciba-Geigy) enthält, auf 100%ige Gewichtszunahme geklotzt und im Spannrahmen 1 Minute bei 120°C getrocknet.

Darauf wird ein Transferpapier mit einem Flächengewicht von 40 g/m^2 gelegt, das im Tiefdruck mit Tinte bedruckt wurde, welche die Farbstoffe C.I. Disperse Red 60, C.I. Disperse Yellow 54 und C.I. Disperse Blue 331 enthalten.

Es wird 30 sec bei 205°C umgedruckt. Es entsteht ein brillanter Druck mit guten Echtheiten und einem Auflösungsvermögen, das bei einer Ware mit diesem geringen Flächengewicht mit konventionellen Druckverfahren nicht zu erreichen ist. Die Penetration des Gewebes mit Farbstoff ist so gut, dass Vorder- und Rückseite praktisch die gleiche Intensität haben.

Innerhalb von zwei Monaten nach dem Umdruck wird das Polyäthylenglycol mit Wasser aus dem Gewebe ausgespült und dieses auf einem Spannrahmen getrocknet.

Beispiel 2

Ein entschlichtetes und gebleichtes Seidengewebe mit einem Flächengewicht von 70 g/m² wird mit einer wässrigen Flotte, die 20 Gew.-% ϵ -Caprolactam enthält, auf 100 % Gewichtszunahme geklotzt und zwei Minuten bei 100°C getrocknet. Darauf wird ein Transferpapier mit einem Flächengewicht von 60 g/m² gelegt, das im Tiefdruck mit Tinten bedruckt wurde, die als Blaufarbstoff 1,4-Diisopropylaminoanthrachinon, als Rotfarbstoff 1-Amino-2-chlor-4-hydroxyanthrachinon (es kann auch 1-Amino-2-brom-4-hydroxyanthrachinon benutzt werden), und als Gelbfarbstoff das Produkt mit der Formel



Der Umdruck erfolgt in 30 sec bei 170°C.

Es entsteht ein brillanter Druck mit guten Echtheiten und sehr guter Penetration der Farbstoffe in das Seidengewebe. Eine Vergilbung eines eventuellen

Weissfonds tritt nicht ein.

5 .Innerhalb von zwei Monaten nach dem Umdruck
wird das Quellmittel mit Wasser vom 40°C aus dem
Gewebe ausgespült und dieses auf einem Spannrahmen ge-
trocknet.

Beispiel 3

10 Ein entschlichtetes und gebleichtes Seiden-
gewebe mit einem Flächengewicht von 120 g/m² wird
mit einer wässrigen Flotte, die 20 Gew.-% ε-Caprolactam
enthält, auf 100 %
Gewichtszunahme geklotzt und zwei Minuten bei 120°C
in einem Spannrahmen getrocknet.

15 Darauf wird ein Transferpapier mit einem
Flächengewicht von 40 g/m² gelegt, das im Tiefdruck
mit Drucktinte bedruckt wurde, die sich dadurch aus-
zeichnen, dass erstens die Gesamtkonzentration an
Farbstoff etwa zweimal so gross ist wie im konventionel-
len Transferdruck für Polyester üblich und zweitens
die Grundfarbstoffe aus Mischungen der Farbstoffe
20 vom Beispiel 1 mit denen aus Beispiel 2 bestehen.
Für einen hochbrillanten Rotton wird beispielsweise
eine Tinte benutzt, die 9 Gew.-% des Farbstoffes
C.I. Disperse Red 60 und 10 Gew.-% des Farbstoffes
1-Amino-2-chlor-4-hydroxyanthrachinon enthält.

25 Der Umdruck erfolgt in 40 sec bei 200°C.
Es entsteht ein hochbrillanter Druck mit guten Echt-
heiten und hervorragender Penetration der Farbstoffe
in das Seidengewebe.

Innerhalb von zwei Monaten nach dem Umdruck wird das Quellmittel mit Wasser von 40°C aus dem Gewebe ausgespült und dieses auf einem Spannrahmen getrocknet.

Beispiel 4

5 Ein nach Beispiel 1 vorbehandeltes Seidengewebe mit einem Flächengewicht von 25 g/m² wird 40 Sekunden bei 205°C mit einem Transferpapier bedruckt, bei dem einheitlich 0,75 g Farbstoff C.I. Disperse Red 60 per Quadratmeter verteilt sind.

10 Der nach dem Umdruck auf dem Papier zurückgebliebene Farbstoff wurde in Dimethylformamid gelöst und spektrometrisch bestimmt. Es waren 24 % der ursprünglichen Farbstoffmenge auf dem Papier zurückgeblieben.

15 Zu einem zweiten Versuch wurde ein Transferpapier, das 1,5 g des gleichen Farbstoffs pro m² enthielt, unter den gleichen Bedingungen wie im vorstehenden Versuch umgedruckt. Nach dem Umdruck wurde farbmäßig festgestellt, dass die Farbtiefe auf dem
20 Seidengewebe 1,8 mal höher als bei dem ersten Versuch war, dass nun eine Richttypentiefe von 2/1 sowohl auf der Vorder- als auch auf der Rückseite des Gewebes erzielt worden war, und dass 25,4 % des Farbstoffs auf dem Basispapier (Hilfsträger) zurückgeblieben waren.

25 Beispiel 5

Ein entschlichtetes und gebleichtes Seidengewebe mit einem Flächengewicht von 70 g/m² wird mit einer wässrigen Flotte, die 20 % Polyäthylenglycol 300 (und 2 % Uvitel EBF (Ciba-Geigy) enthält, auf 100 %
30 Gewichtszunahme geklotzt und zwei Minuten bei 100°C

getrocknet. Darauf wird ein Transferpapier mit einem
Flächengewicht von 40 g/m^2 gelegt, das im Tiefdruck
mit Tinten bedruckt wurde, die als Rotfarbstoff
10 % C.I. Disperse Red 60 und 10 % C.I. Disperse Red 55,
5 als Gelbfarbstoff 10 % C.I. Disperse Yellow 54 und 10 %
C.I. Solvent Yellow 160 und als Blaufarbstoff 10 %
C.I. Disperse Blue 331 und 10 % C.I. Disperse Blue 60
enthalten.

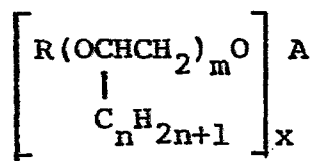
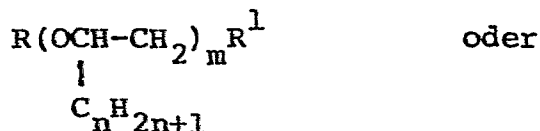
Der Umdruck erfolgt bei 205°C in 40 m.

10 Es entsteht ein sehr brillanter Druck mit sehr
guten Echtheiten und guter Penetration der Farbstoffe
in das Seidengewebe.

PATENTANSPRÜCHE

1. - Verfahren zum Bedrucken von Textilmaterialien, die ganz oder teilweise aus Naturseidenfasern bestehen, nach dem Prinzip des Transferdruckes von einem Umdruckträger bei erhöhter Temperatur, bei dem man die Textilmaterialien mit einer wässrigen Zubereitung eines Imprägniermittels vorbehandelt und das vorbehandelte Textilmaterial trocknet, dadurch gekennzeichnet, dass man Farbstoffe verwendet, die bei Temperaturen von 190°C und darunter in 30 Sekunden mit im wesentlichen 100 %iger Ausbeute vom Umdruckträger auf das vorbehandelte Textilmaterial übergehen, und zwecks Erzielung eines stabilen und echten Druckes die Vorbehandlung mit der wässrigen Lösung, Suspension oder Dispersion eines Imprägnierungsmittels vornimmt, welches unter 60°C fest ist und im Temperaturbereich von 60 bis 160°C schmilzt, im wesentlichen farblos ist, Seide nicht angreift und im flüssigen, aber nicht im festen Zustand auf die jeweils angewandten Farbstoffe lösend einwirkt, dass man bei Temperaturen von höchstens 210°C umdruckt, und dass man das bedruckte Textilmaterial spült oder wäscht.

2. - Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass man als Imprägniermittel Verbindungen der Formel



verwendet, worin bedeuten :

- n Null oder 1,
m eine natürliche Zahl,
R Wasserstoff, C₁- bis C₈-Alkyl, C₇- bis
5 C₁₅-aralkyl oder -alkaryl, $\text{R}^2\overset{\text{O}}{\underset{\text{O}}{\text{C}}}-$, R^2SO_2- oder
 $\text{R}^2-\overset{\text{O}}{\underset{\text{O}}{\text{C}}}-$,
R¹ -OH, -OR², -SR², -NHR², $-\text{N}(\overset{\text{R}^2}{\underset{\text{R}^2}{\text{C}}}-\text{bis C}_8\text{-Alkyl})$
 $-\text{N}(\overset{\text{R}^2}{\underset{\text{R}^2}{\text{C}}}-\text{bis C}_7\text{- bis C}_{15}\text{-aralkyl oder -alkaryl}), -\overset{\text{O}}{\underset{\text{O}}{\text{C}}}-\text{R}^2$,
 $-\text{OSO}_2\text{R}^2$, $-\overset{\text{O}}{\underset{\text{O}}{\text{C}}}-\text{R}^2$, $-\text{N}-\overset{\text{H}}{\underset{\text{H}}{\text{Phenyl}}}$ oder $-\text{N}-\overset{\text{H}}{\underset{\text{H}}{\text{Naphthyl}}}$,
10 R² C₁- bis C₈-Alkyl, C₅- bis C₁₀-Cycloalkyl,
C₇- bis C₁₅-aralkyl oder -alkaryl, C₆- oder
C₁₀-Aryl oder Furfuryl,
A $\text{ROCH}_2\overset{\text{OR}}{\underset{\text{OR}}{\text{CH}}}\text{CH}_2-$, $-\text{CH}_2\overset{\text{OR}}{\underset{\text{OR}}{\text{CH}}}\text{CH}_2-$, $-\text{CH}_2\overset{\text{C}}{\underset{\text{C}}{(\text{CH}_2\text{OR})_3}}$,
 $-\text{CH}_2\overset{\text{C}}{\underset{\text{CH}_2-}{(\text{CH}_2\text{OR})_2}}$, $(-\text{CH}_2)_3\overset{\text{C}}{\underset{\text{C}}{\text{CH}_2\text{OR}}}$, $(-\text{CH}_2)_4\overset{\text{C}}{\underset{\text{C}}{}}$,
15 $-\text{CH}_2-\overset{\text{OR}}{\underset{\text{OR}}{(\text{CH})_y}}-\text{CH}_2\text{OH}$, $-\text{CH}_2-\overset{\text{OR}}{\underset{\text{OR}}{(\text{CH})_y}}\text{CH}_2-$ oder
 $-\text{CH}_2-\overset{\text{OR}}{\underset{\text{OR}}{(\text{CH})_y}}-\overset{\text{OR}}{\underset{\text{OR}}{(\text{CH})_z}}\text{CH}_2-$ mit y = 2, 3 oder 4
und z = 0, 1, 2, 3 oder 4, wobei z nicht grösser
als y ist, und

x die Zahl der nicht abgesättigten Valenzen
 von A.

3. - Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass man als Imprägniermittel, das den angegebenen Eigenschaften entspricht, ein Polyäthylenglycol,
5 ein Polypropylenglycol, ein Polyäthylen-polypropylen-glycol, 1,1,1-Tris-(hydroxymethyl)-propan, 1,1,1-Tris-(hydroxymethyl)-äthan, ϵ -Caprolactam, Nicotinsäureamid, Isonicotinsäureamid, Isopropylenharnstoff, Äthylenharnstoff oder Glyoxalmonourein verwendet.
10

4. - Abänderung des Verfahrens gemäss Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass man für Polyesterfärbungen geeignete Farbstoffe einsetzt, ein flüssiges oder festes Imprägniermittel verwendet, und dass man vor, während oder
15 nach der Vorbehandlung mit dem wässrigen Imprägniermittel einen für die optische Aufhellung von Polyestermaterialien vorgesehenen optischen Aufheller aufbringt.

5. - Verfahren nach Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, dass man als Imprägniermittel einen mehrwertigen Alkohol, insbesondere ein Polyäthylenglycol
20 mit einem durchschnittlichen Molekulargewicht von 200 bis 1000, bevorzugt von 300 bis 600, oder ein Polypropylenglycol mit einem durchschnittlichen Molekulargewicht von 400 bis 1100, bevorzugt 400 bis 900 verwendet und bei Temperaturen von 190 bis 230°C umdrückt.
25

6. - Verfahren nach Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, dass man die Flotte, die den optischen Aufheller enthält, in solchen Mengen aufbringt, dass sich eine Menge an Aufheller in der Seide von 0,2 bis
30 5 Gew.-% ergibt.

7. - Verfahren nach Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, dass man bei erhöhtem Anpressdruck des Umdruckträgers an das Textilmaterial, insbesondere bei einem Kontaktdruck von 10^3 bis 10^6 Pa, bevorzugt mehr als $5 \cdot 10^3$ Pa, arbeitet.

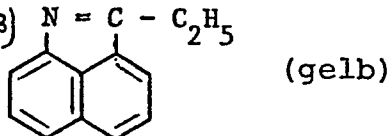
8. - Verfahren nach einem der vorstehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass man die wässrige Vorbehandlungs-Zubereitung in solchen Mengen aufbringt, dass das vorbehandelte, getrocknete Seidengewebe 15 bis 30 Gew.-%, bevorzugt etwa 20 Gew.-% an Imprägniermittel enthält.

9. - Verfahren nach einem der vorstehenden Ansprüche, zur Erzeugung von brillanten Drucken, dadurch gekennzeichnet, dass man Umdruckträger verwendet, die 1 bis 2,5 g Farbstoff pro m^2 bedruckter Fläche, bevorzugt etwa $1,5 \text{ g/m}^2$, aufweisen.

10. - Umdruckträger zur Ausführung des Verfahrens nach Anspruch 9, der auf einem flächigen Substrat 1 bis 2,5 g sublimierbaren Farbstoff pro m^2 bedruckter Fläche enthält.

11. - Verwendung von Trichromien aus

- 1) 1,4-Diisopropylamino-anthrachinon (blau),
2) 1-Amino-2-chlor-oder -brom-4-hydroxy-anthrachinon (rot) und 3) $\text{N} = \text{C} - \text{C}_2\text{H}_5$



25 zum Bedrucken von Seidengeweben im Transferdruck,

die mit einem festen Imprägniermittel gemäss Anspruch 1 vorbehandelt sind.

12. - Verwendung von Mischungen aus

- 5 a) C.I. Solvent Yellow 160 und C.I. Disperse Yellow 54,
- b) C.I. Disperse Red 66 und C.I. Disperse Red 60,
- c) C.I. Disperse Blue 56 oder C.I. Disperse Blue 60 und C.I. Disperse Blue 331

10 zum Bedrucken von Seidengeweben im Transferdruck nach
 hierin beschriebenen Arbeitsweisen mit besonders hoher
 Brillanz und gleichzeitig hohen Echtheiten.



EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betrifft Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int. Cl. 4)
X	GB-A-2 112 422 (CHINA DYEING WORKS LTD & CIBA-GEIGY) * Ansprüche 1-10; Beispiel; Seite 1, Zeile 93 - Seite 2, Zeile 34; Seite 2, Zeilen 58-68 *	1-3, 8, 11	D 06 P 5/00 B 41 M 5/025 D 06 L 3/12
D, X	FR-A-2 296 537 (CIBA-GEIGY) * Ansprüche 1-8; Seite 13, Zeilen 8-10; Beispiele 40, 43, 46 *	1, 3	
D, X	CHEMICAL ABSTRACTS, Band 89, Nr. 20, 13. November 1978, Seite 68, Nr. 164888j, Columbus, Ohio, US; & JP - A - 78 78 386 (TOYO INK MFG. CO., LTD.) 11-07-1978 * Zusammenfassung *	1, 2	
A	CHEMICAL ABSTRACTS, vol. 80, Nr. 12, 25. März 1974 Seite 58, Nr. 60974g, Columbus, Ohio, US; & JP - A - 72 43 156 (TOPPAN PRINTING CO., LTD.) 31-10-1972 * Zusammenfassung *	1	RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (Int. Cl. 4) D 06 P B 41 M D 06 L
A	CHEMICAL ABSTRACTS, Band 87, Nr. 24, 12. Dezember 1977, Seite 74, Nr. 186001a, Columbus, Ohio, US; & JP - A - 77 66 785 (SUMITOMO CHEMICAL CO., LTD.) 02-06-1977 * Zusammenfassung *	4	
Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt.			
Recherchenort DEN HAAG		Abschlußdatum der Recherche 28-08-1984	Prüfer DEKEIREL M. J.
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 Patentdokument, 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			



Europäisches
Patentamt

EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

0160767

Nummer der Anmeldung

EP 84 81 0182

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			Seite 2
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betrifft Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int. Cl. 4)
A	FR-A-2 230 795 (SUBLISTATIC HOLDING S.A.) * Beispiel 2 * -----	4	
			RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (Int. Cl. 4)
Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt.			
Recherchenort DEN HAAG		Abschlußdatum der Recherche 28-08-1984	Prüfer DEKEIREL M.J.
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			