

(44) Auslegeschrift

veröffentlicht:

SCHWEIZERISCHE EIDGENOSSENSCHAFT

BUNDESAMT FÜR GEISTIGES EIGENTUM

(51) Int. Cl.³: D

D 06 P C 09 B 5/13 67/00

Patentgesuch für die Schweiz und Liechtenstein

Schweizerisch-liechtensteinischer Patentschutzvertrag vom 22. Dezember 1978

12 AUSLEGESCHRIFT A3

(11)

66 Recherchenbericht siehe Rückseite

618 062 G

② Gesuchsnummer: 3568/75
 ② Teilgesuch von: 11896/74
 ② Anmeldungsdatum: 02.09.1974
 ② Erfinder: Dr. Carl Becker, Basel Dr. Jacques Wegmann, Bettingen Andres Schaub, Biel-Benken
 ④ Gesuch bekanntgemacht: 15.07.1980

- (54) Verfahren zum Bedrucken von organischem Textilmaterial im Transferumdruckverfahren.
- Das Trägermaterial wird mit einer Druckpaste auf wässriger Basis oder auf Basis einer Wasser-in-Oel-Emulsion bedruckt.

15.07.1980

Die Druckpaste enthält neben mindestens einem Verdicker ein spezifisches, wässriges, dispergiermittelarmes Farbstoffpräparat von in Wasser unlöslichem bis schwerlöslichem Farbstoff, dessen Teilchengrösse kleiner als 10μ ist. Dieses Präparat enthält mindestens 10 Gewichtsprozent Wasser, mindestens 30 Gewichtsprozent des Farbstoffes, ein anionaktives Dispergiermittel in einer Menge von höchstens 10 Gew.-%, ein nichtionogenes Dispergiermittel in einer Menge von höchstens 5 Gew.-% und ein hydrotropes Mittel in einer Menge von höchstens 35 Gew.-%.



Eidgenössisches Amt für geistiges Eigentum Bureau fédéral de la propriété intellectuelle Ufficio federale della proprietà intellettuale

RAPPORT DE RECHERCHE RECHERCHENBERICHT

Demande de brevet No.: Patentgesuch Nr.:

CH 3568/75

II.B Nr.:

HO 12 803

	Documents considérés comme pertinents Einschlägige Dokumente		
Catégorie Kategorie	Citation du document avec indication, en cas de besoin, des parties pertinentes Kennzeichnung des Dokuments, mit Angabe, soweit erforderlich, der massgeblic	Revendications concernées Shen Teile Betrifft Anspruch Nr.	
A	DE - A - 2 001 507 (ICI)		
A	FR - A - 2 185 719 (CIBA-GEIGY)		
A	<u>FR - A - 2 160 970</u> (BAYER)		
			Domaines techniques recherchés Recherchierte Sachgebiete (INT, CL,2)
			C 09 B 67/00 D 06 P 5/00 D 06 P 1/16 C 09 D 11/02
			Catégorie des documents cités Kategorie der genannten Dokumente: X: particulièrement pertinent von besonderer Bedeutung A: arrière-plan technologique technologischer Hintergrund O: divulgation non-écrite nichtschriftliche Offenbarung P: document intercalaire Zwischenliteratur T: théorie ou principe à la base de l'invention der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze E: demande faisant interférence kollidierende Anmeldung L: document cité pour d'autres raisons aus andern Gründen angeführtes Dokument &: membre de la même famille, document correspondant Mitglied der gleichen Patentfamilie; übereinstimmendes Dokument
Etendu	e de la recherche/Umfang der Recherche		
Revendic	ations ayant fait l'objet de recherches alle		
Revendic	ations n'ayant pas fait l'objet de recherches herchierte Patentansprüche: on:		
Date d'a	chèvement de la recherche/Abschlussdatum der Recherche	Examinateur I.I.B./I.I.B Prüfer	

2.0ktober_1978_

PATENTANSPRÜCHE

- 1. Transferumdruckverfahren zum Bedrucken von organischem Textilmaterial, dadurch gekennzeichnet, dass das Trägermaterial mit einer Druckpaste auf wässriger Basis oder auf Basis einer Wasser-in-Öl-Emulsion bedruckt ist, die neben mindestens einem Verdicker ein wässriges, dispergiermittelarmes, stabiles, hochkonzentriertes, feindisperses, fliessbares Farbstoffpräparat von in Wasser unlöslichem bis schwerlöslichem Farbstoff, dessen Teilchengrösse kleiner als $10\,\mu$ ist, aufweist, wobei dieses Präparat mindestens $10\,\mathrm{Gew}.\%$ Wasser, mindestens $30\,\mathrm{Gew}.\%$ des Farbstoffes, ein anionaktives Dispergiermittel in einer Menge von höchstens $10\,\mathrm{Gew}.\%$, ein nichtionogenes Dispergiermittel in einer Menge von höchstens $10\,\mathrm{Gew}.\%$, ein höchstens $10\,\mathrm{Gew}.\%$
- 2. Verfahren gemäss Patentanspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass die Farbstoffteilchengrösse kleiner als 2 μ ist.
- 3. Verfahren gemäss Patentansprüchen 1 und 2, dadurch gekennzeichnet, dass der Verdicker auf Polyacrylbasis beruht.
- 4. Verfahren gemäss Patentansprüchen 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, dass das Farbstoffpräparat 35 bis 65 Gew.%, insbesondere 40 bis 60 Gew.%, des Farbstoffes, 1 bis 5 Gew.% eines anionaktiven Dispergiermittels und 5 bis 20 Gew.% eines hydrotropen Mittels enthält.
- 5. Verfahren gemäss Patentanspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass das Farbstoffpräparat Dispersionsfarbstoffe oder Küpenfarbstoffe enthält.
- 6. Verfahren gemäss Patentanspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass als anionaktive Dispergiermittel Kondensationsprodukte von aromatischen Sulfonsäuren mit Formaldehyd, Ligninsulfonate oder Polyphosphate, als nichtionogene Dispergiermittel Fettalkoholpolyglykoläther, Phenoläther oder Rizonolsäureester und als hydrotrope Mittel stickstoffhaltige Verbindungen, wie insbesondere Harnstoff oder Dimethylharnstoff, eingesetzt werden.
- Das gemäss dem Verfahren des Patentanspruchs 1 im Transferumdruckverfahren bedruckte organische Textilmaterial.

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zum Bedrucken von organischem Textilmaterial im Transferdruckverfahren sowie das nach diesem Verfahren bedruckte Textilmaterial.

Handelsformen von in Wasser unlöslichen bis schwerlöslichen Farbstoffen sind sowohl als Flüssigmarken als auch als Pulvermarken bekannt. Letztere haben den Nachteil, dass sie vor der applikatorischen Verwendung erst in Wasser dispergiert werden müssen; erstere haben den Nachteil, dass sie grosse Mengen Dispergiermittel, meist über 30 Gew.%, und wenig Farbstoff in der Grössenordnung von etwa 20 Gew. % enthalten. Es war deshalb das Bedürfnis vorhanden, insbesondere zur Bereitung von Druckpasten für das Bedrucken von Trägermaterialien und deren Einsatz im Transferdruck eine Handelsform für derartige Farbstoffe zu schaffen, die direkt gebrauchsfähig ist und einerseits einen relativ kleinen Gehalt an Dispergiermittel und anderseits einen hohen Farbstoffgehalt aufweist und die zudem elektrolytarm sein soll, um den Einsatz von auch elektrolytempfindlichen Verdickungsmitteln zur Bereitung der Druckpasten universeller zu gestalten.

Es sind schon Verfahren zum Bedrucken von organischem Textilmaterial im Transferumdruckverfahren unter Verwendung von Farbstoffpräparaten bekannt, z. B. aus der DE-OS 2 001 507 und aus den französischen Patentschriften 2 185 719 und 2 160 970. Die dort verwendeten Präparate enthalten jedoch relativ viel Dispergator und/oder Elektrolyt.

Es wurden nun wässrige Farbstoffpräparate gefunden, die die aufgezeigten Nachteile nicht aufweisen, und die für die Verwendung im Transferdruck besonders geeignet sind.

Die vorliegende Erfindung betrifft somit ein Verfahren zum Bedrucken von organischem Textilmaterial im Transferdruckverfahren, dadurch gekennzeichnet, dass das Trägermaterial mit einer Druckpaste auf wässriger Basis oder auf Basis einer Wasser-in-Öl-Emulsion bedruckt ist, die neben mindestens einem Verdicker ein wässriges, dispergiermittelarmes, stabiles, hochkonzentriertes, feindisperses, fliessbares Farbstoffpräparat von in Wasser unlöslichem bis schwerlöslichem Farbstoff, dessen Teilchengrösse kleiner als $10~\mu$ ist, aufweist, wobei dieses Präparat mindestens $10~{\rm Gew.\%}$ Wasser, mindestens $30~{\rm Gew.\%}$ des Farbstoffes, ein anionaktives Diespergiermittel in einer Menge von höchstens $10~{\rm Gew.\%}$, ein nichtionogenes Dispergiermittel in einer Menge von höchstens $5~{\rm Gew.\%}$ und ein hydrotropes Mittel in einer Menge von höchstens $35~{\rm Gew.\%}$ enthält.

Vorzugsweise enthält das Farbstoffpräparat 35 bis 65 Gew.%, insbesondere 40 bis 60 Gew.% Farbstoff, 1 bis 5 Gew.% eines anionaktiven Dispergiermittels, 1 bis 3 Gew.% eines nichtionogenen Dispergiermittels und 5 bis 20 Gew.% eines hydrotropen Mittels.

Als in Wasser unlösliche bis schwerlösliche Farbstoffe kommen insbesondere solche mit einer Teilchengrösse unter 2μ und vor allem Dispersionsfarbstoffe in Betracht.

Genannt seien z. B. die Basisfarbstoffe der Celliton®- und Palanil®-Farbstoffe der BASF, der Cibacet®- bzw. Terasil®- Farbstoffe von Ciba-Geigy, der Artisil®- und Foron®-Farbstoffe von Sandoz und der Duranol®-Farbstoffe der ICI, um nur einige zu nennen. Chemisch gesehen handelt es sich um verschiedene Farbstoffklassen wie z. B. um Nitrofarbstoffe, Aminoketonfarbstoffe, Ketoniminfarbstoffe, Methinfarbstoffe, Nitrodiphenylaminfarbstoffe, Chinolinfarbstoffe, Aminonaphthochinonfarbstoffe, Cumarinfarbstoffe und insbesondere um Anthrachinonfarbstoffe und Azofarbstoffe, wie Monoazo und Disazofarbstoffe.

Des weiteren kommen Küpenfarbstoffe in Frage. Typische Vertreter gehören z. B. folgenden chemischen Klassen an: Indigoide Farbstoffe; Anthrachinonküpenfarbstoffe, wozu auch die Anthrimide, Anthrachinonacridone, Anthrachinonthiazol sowie Anthrachinonylazine und schliesslich Derivate von kondensierten Ringsystem gehören; Naphthalinfarbstoffe; Perylenfarbstoffe; verschwefelte Carbazole und Chinonfarbstoffe.

Es versteht sich, dass der Farbstofftyp innerhalb dieser gegebenen Definition weitgehend bestimmt wird vom Einsatzgebiet dieser wässrigen Farbstoffpräparate. Als Farbstoffe wird man solche verwenden, welche im Rahmen dieser Definition für das Transferumdruckverfahren geeignet sind, insbesondere Dispersionsfarbstoffe, welche bei atmosphärischem Druck zwischen 150 und 220° C zu mindestens 60% in weniger als 60 Sekunden in den Dampfzustand übergehen, hitzestabil und unzersetzt transferierbar sind.

Als solche Dispersionsfarbstoffe seien beispielsweise die Monoazofarbstoffe der Formel

$$H_{\text{CO-Y}}^{\text{HN}} = N \longrightarrow 0H$$

worin X und Y je einen Alkylrest mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen bedeuten,

20

25

$$H_{3}C$$

$$N = N - C$$

$$C = N$$

$$C = N$$

$$CH_{3}$$

und
$$NO_2$$
 $N = N - CH$ $CO-CH_3$ $CO-NH$ CO

und vor allem der Chinophthalonfarbstoff der Formel

und die Anthrachinonfarbstoffe der Formeln

(Z = Alkyl mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen),

$$\begin{array}{c|cccc}
0 & NH & 2 & 0 & -R \\
\hline
& & & & & & & \\
\hline
& & & & & & & \\
\hline
& & & & & & & \\
\hline
& & & & & & & \\
\hline
& & & & & & & \\
\hline
& & & & & & & \\
\hline
& & & & & & & \\
\hline
& & & & & & & \\
\hline
& & & & & & & \\
\hline
& & & & & & & \\
\hline
& & & & & & & \\
\hline
& & & & & & & \\
\hline
& & & & \\
\hline
& & & & \\
\hline
& & & & \\
\hline
& & & & \\
\hline
& & & & \\
\hline
& & & & \\
\hline
& & & & & \\
\hline
& & & & & \\
\hline
&$$

$$\begin{array}{c|c}
0 & NH_2 \\
\hline
0 & OH
\end{array}$$

$$(R = Hal)$$

 $(R_1 = Alkyl mit 3 bis 4 Kohlenstoffatomen),$

(A = Alkyl oder Aryl), sowie die bromierten bzw. chlorierten 1,5-Diamino-4,8-dihydroxyanthrachinone genannt.

Von Bedeutung ist ferner auch die Farbstoffauswahl bei Farbstoffkombinationen, denn nur Farbstoffe, die in ihrer Transfercharakteristik ähnlich sind, sollten im Transferverfahren kombiniert werden.

Im übrigen ist es auch möglich, Gemische gleicher oder verschiedener Farbstofftypen im definitionsgemässen Rahmen sowie zusätzlich optische Aufheller in den wässrigen Farbstoffpräparaten einzusetzen.

Als anionaktive Dispergiermittel kommen z. B. in Betracht:
Sulfatierte primäre oder sekundäre rein aliphatische Alkohole, deren Alkylkette 8 bis 18 Kohlenstoffatome aufweist,
z. B. Natriumlaurylsulfat, Kalium-α-methylstearylsulfat, Natriumtridecylsulfat, Natriumoleylsulfat, Kaliumstearylsulfat oder die Natriumsalze der Kokosfettalkoholsulfate;

sulfatierte ungesättigte höhere Fettsäuren oder Fettsäureester, wie Ölsäure, Elaidinsäure oder Ricinolsäure bzw. deren niedere Alkylester, z. B. Äthyl-, Propyl- oder Butylester, und die solche Fettsäuren enthaltenden Öle, wie Olivenöl, Rizinusöl, Rüböl;

die mit Hilfe einer organischen Dicarbonsäure, wie Maleinsäure, Malonsäure oder Bernsteinsäure, vorzugsweise jedoch mit einer anorganischen mehrbasischen Säure, wie o-Phosphorsäure oder insbesondere Schwefelsäure, in einen sauren Ester übergeführten Anlagerungsprodukte von 1 bis 20 Mol Äthylenoxyd an Fettamine, Fettsäuren oder aliphatische Alkohole mit 8 bis 20 Kohlenstoffatomen in der Alkylkette, z. B. an Stearylamin, Oleylamin, Stearinsäure, Ölsäure, Laurylalkohol, Myristylalkohol, Stearylalkohol oder Oleylalkohol, wie z. B. das Ammoniumsalz von sulfatiertem Laurylalkoholtriglykoläther oder von 1 bis 3 Mol Äthylenoxyd an Alkylphenole, wie der saure Schwefelsäureester des Anlagerungsproduktes von 2 Mol Äthylenoxyd an 1 Mol p-Nonylphenol, der saure Schwefelsäureester des Anlagerungsproduktes von 1,5 Mol Äthylenoxyd an 1 Mol p-tert.-Octylphenol, der saure Schwefelsäureester des Anlagerungsproduktes von 5 Mol Äthylenoxyd an 1 Mol p-Nonylphenol, des sauren Phosphorsäureesters des Anlagerungsproduktes von 2 Mol Äthylenoxyd an 1 Mol p-Nonylphenol, des sauren Maleinsäureesters des Anlagerungsproduktes von 2 Mol Äthylenoxyd an 1 Mol p-Nonyl-phenol:

sulfatierte veresterte Polyoxyverbindungen, z. B. sulfatierte partiell veresterte mehrwertige Alkohole, wie das Natriumsalz des sulfatierten Monoglycerids der Palmitinsäure; anstelle der Sulfate können auch Ester mit anderen mehrwertigen Mineralsäuren, z. B. Phosphate, verwendet werden;

primäre und sekundäre Alkylsulfonate, deren Alkylkette 8 bis 20 Kohlenstoffatome enthält, z. B. Ammoniumdecylsulfonat, Natriumdodecylsulfonat, Natriumhexadecansulfonat, und Natriumstearylsulfonat;

Alkylarylsulfonate, wie Alkylbenzolsulfonate mit geradkettiger oder verzweigter Alkylkette mit mindestens 7 Kohlenstoffatomen, z. B. Natriumdodecylbenzolsulfonat, 1,3,5,7-Tetramethyloctylbenzolsulfonat, Natrium-octadecylbenzolsulfonat; wie Alkylnaphthalinsulfonate, z. B. Natrium-1-isopropylnaphthalin-2-sulfonat; Natriumdibutyl-naphthalinsulfonat; oder wie Dinaphthylmethansulfonate, z. B. das Dinatriumsalz des Di-(6-sulfonaphthyl-2)-methans;

Sulfonate von Polycarbonsäureestern, z. B. Natriumdioctyl- $_{20}$ sulfosuccinat, Natriumdihexyl-sulfophthalat;

die als Seifen bezeichneten Natrium-, Kalium-, Ammonium-, N-Alkyl-, N-Hydroxyalkyl-, N-Alkoxyalkyl- oder N-Cyclohexylammonium- bzw. Hydrazinium- und Morpholiniumsalze von Fettsäuren mit 10 bis 20 Kohlenstoffatomen, wie Laurin-, Palmitin-, Stearin-, oder Ölsäure von Naphthensäuren, von Harzsäuren, wie Abietinsäure, z. B. die sogenannte Kolophoniumseife;

Ester von Polyalkoholen, insbesondere Mono- oder Diglyceride von Fettsäuren mit 12 bis 18 Kohlenstoffatomen, z. B. die Monoglyceride der Laurin-, Stearin-, Palmitin- oder Ölsäure, sowie die Fettsäureester von Zuckeralkoholen, wie Sorbit, Sorbitane und der Saccharose, beispielsweise Sorbitan-monolaurat (Span 20), -palmitat (Span 40), -stearat (Span 60), Oleat (Span 80), -sesquioleat, -trioleat (Span 85) oder deren Oxyäthylierungsprodukte (Tween).

Besonders günstig haben sich als anionaktive Dispergiermittel Kondensationsprodukte von aromatischen Sulfonsäuren mit Formaldehyd wie Kondensationsprodukte aus Formaldehyd und Naphthalinsulfonsäuren oder aus Formaldehyd, Naphthalinsulfonsäure und Benzolsulfonsäure, oder ein Kondensationsprodukt aus Rohkresol, Formaldehyd und Naphthalinsulfonsäure, dann Ligninsulfonate und Polyphosphate erwiesen.

Normalerweise liegen die anionischen Dispergiermittel in Form ihrer Alkalisalze, ihrer Ammoniumsalze oder ihrer wasserlöslichen Aminsalze vor. Vorteilhafterweise sollen fremdelektrolytarme Qualitäten eingesetzt werden. Es ist auch möglich, Gemische von anionischen Dispergiermitteln anzuwenden.

Als nichtionogene Dispergiermittel sind beispielsweise genannt:

Anlagerungsprodukte von z. B. 5 bis 50 Mol Alkylenoxyden, insbesondere von Äthylenoxyd, wobei einzelne Äthylenoxydeinheiten durch substituierte Epoxyde, wie Styroloxyd und/oder Propylenoxyd, ersetzt sein können, an höhere Fettsäuren oder an gesättigte oder ungesättigte Alkohole, Mercaptane oder Amine mit 8 bis 20 Kohlenstoffatomen oder an Alkylphenole oder Alkylthiophenole, deren Alkylreste mindestens 7 Kohlenstoffatome aufweisen;

Umsetzungsprodukte aus höhermolekularen Fettsäuren und Hydroxyalkylaminen. Diese lassen sich beispielsweise aus höhermolekularen Fettsäuren, vorzugsweise solchen mit etwa 8 bis 20 Kohlenstoffatomen, z. B. Caprylsäure, Stearinsäure, Olsäure und insbesondere dem unter dem Sammelbegriff «Kokosölfettsäure» zusammengefassten Säuregemisch, und Hydroxyalkylaminen, wie Triäthanolamin oder vorzugsweise Diäthanolamin, sowie Mischungen dieser Amine, herstellen,

wobei die Umsetzung so erfolgt, dass das molekulare Mengenverhältnis zwischen Hydroxyalkylamin und Fettsäure grösser als 1, z. B. 2:1, ist. Derartige Verbindungen sind in der amerikanischen Patentschrift Nr. 2 089 212 beschrieben;

. Alkylenoxyd-, insbesondere Äthylenoxyd-Kondensationsprodukte, wobei einzelne Äthylenoxydeinheiten durch substituierte Epoxyde, wie Styroloxyd und/oder Propylenoxyd, ersetzt sein können.

Besonders vorteilhaft haben sich Fettalkoholpolyglykolto äther, besonders solche mit mehr als 20 Mol Äthylenoxyd, erwiesen, wie Cetyl-Stearylalkohol, veräthert mit 25 Mol Äthylenoxyd, Stearyl-Oleylalkohol, veräthert mit 80 Mol Äthylenoxyd, und Oleylalkohol, veräthert mit 20 Mol Äthylenoxyd. Des weiteren sind sehr gut geeignet Phenoläther wie p-Nonylphenol, veräthert mit 9 Mol Äthylenoxyd, Ricinolsäureester mit 15 Mol Äthylenoxyd und Hydroabietylalkohol, veräthert mit 25 Mol Äthylenoxyd.

Diese nichtionogenen Dispergiermittel sollen vorteilhaft elektrolytarm sein. Gemische derartiger Mittel sind möglich und weisen zum Teil synergetische Effekte auf.

Unter hydrotropen Mitteln, die in den wässrigen Farbstoffpräparaten zur Anwendung gelangen, sind solche zu verstehen, die befähigt sind, die Dispersion der in Wasser unlöslichen bis schwerlöslichen Farbstoffe in eine stabile entflockte Form überzuführen, ohne dass hierbei eine chemische Reaktion zwischen dem Farbstoff und der hydrotropen Substanz stattfindet. Diese Verbindungen sollen wasserlöslich sein. Als diese Eigenschaften aufweisende Substanzen kommen z. B. in Betracht: Hydrotrope Salze wie benzoesaures Natrium, benzolsulfosaures Natrium, p-toluolsulfosaures Natrium oder N-benzylsulfanilsaures Natrium. Besonders vorteilhaft haben sich in diesem Zusammenhang aber stickstoffhaltige Verbindungen erwiesen wie Harnstoff und seine Derivate, beispielsweise Dimethylharnstoff oder Guanidinchlorid, oder die Amide wie Acetamid und Propionamid und deren Derivate, insbesondere N-Methylacetamid.

Bei der erfindungsgemässen Anwendung der hydrotropen Substanz in Kombination mit Dispersionen der definitionsgemässen Farbstoffe wird eine Stabilisierung der entflockten Dispersion erreicht, ohne dass ein eigentliches Anlösen der Farbstoffe erfolgt.

Dank dieser Kombination, nämlich dem anionaktiven und nichtionogenen Dispergiermittel sowie dem hydrotropen Mittel in den angegebenen Mengen, ist es möglich, wässrige Farbstoffpräparate von insbesondere Dispersionsfarbstoffen zu erhalten, welche einerseits dispergatorarm und anderseits farbstoffreich sind und welche sich vor allem auszeichnen durch ihre Stabilität sowohl bei Hitze als auch bei Kälte in einem Temperaturbereich von etwa minus 10 bis plus 60° C; durch ihre mehrmonatige Lagerstabilität; durch die freie Fliessbarkeit; feindispersen Form und durch ihre niedere Viskosität im Bereich von etwa 1 bis 1000 cp/20° C.

Infolge des hohen Gewichtsanteils an Farbstoff sind die wässrigen Farbstoffpräparate sehr kompakt und dadurch raumsparend. Eine Reduktion des Lager-, Versand- und Transportraumes ist daher gewährleistet.

Falls gewünscht und erforderlich, können diesen Farbstoffpräparaten weitere eigenschaftsverbessernde Zusätze beigegeben werden, wie z. B. hygroskopische Mittel, z. B. Glykole oder Sorbite; Antifrostmittel, z. B. Äthylenglykol, Monopropylenglykol; Antimicrobica; Fungicide, z. B. wässrige Formalinlösung; Antischaummittel und viskositätsverbessernde Mittel

Durch die Anwesenheit von etwa 10% Sorbit kann zudem eine einwandfreie Redispergierbarkeit des völlig eingetrockneten Teiges erreicht werden.

Dank ihrem hohen Farbstoffgehalt sind sie den bisher auf dem Markt befindlichen Flüssigmarken wesentlich überlegen,

da sie sich wegen ihres kleineren Gehaltes an Dispergier- und Stellmitteln zu niedrigviskosen Drucktinten von ausreichender Farbstoffkonzentration verarbeiten lassen. Beim Drucken auf Papier nach lösungsmittelfreien, rein wässrigen Druckverfahren mittels Rouleaux-, Flexo- und insbesondere Rotationsfilmdruckmaschinen werden dispergiermittelarme, hochkonzentrierte Präparationssysteme gefordert. Da Papier verglichen mit Textilmaterialien ein deutlich verringertes Aufnahmevermögen für Drucktinten besitzt, können insbesondere für tiefe Töne die für den direkten Druck auf Textilien geeigneten Rezepturen nicht verwendet werden.

Die Herstellung der neuen wässrigen Farbstoffpräparate erfolgt beispielsweise dadurch, dass man den definitionsgemässen Farbstoff in Wasser mit mindestens einem der genannten anionaktiven und/oder nichtionogenen Dispergiermittel vermischt und vermahlt, was z. B. in einer Kugelmühle oder Sandmühle erfolgt und die restlichen Komponenten vorgängig, während oder auch erst nach dem Mahlprozess zugibt, so dass ein Präparat entsteht, dessen Teilchengrösse kleiner als $10\,\mu$, insbesondere kleiner als $2\,\mu$ ist.

Diese wässrigen Farbstoffpräparate finden Verwendung zur Herstellung von Druckpasten auf wässriger Basis oder auf Basis einer Wasser-in-Öl-Emulsion. Die Druckpasten eignen sich zum Bedrucken von Trägermaterialien, wie insbesondere Papier, welche im Transferumdruckverfahren auf Textilmaterialien Verwendung finden.

Die zur Herstellung dieser Druckpasten verwendeten Verdicker können, da die Farbstoffpräparate elektrolytarm sind, im Gegensatz zu handelsüblichen Präparationen von Dispersionsfarbstoffen auch elektrolytempfindlich sein. Besonders wertvoll haben sich in diesem Zusammenhang vor allem Verdicker auf Polyacrylbasis bewährt.

Die folgenden Beispiele erläutern die Erfindung, ohne sie darauf zu beschränken. Teile bedeuten Gewichtsteile. Die Temperaturen sind in Grad Celsius angegeben.

A. Herstellung der Farbstoffpräparate Beispiel 1 500 Teile des trockenen Farbstoffes der Formel

werden in eine Lösung von 30 Teilen eines anionaktiven Dispergiermittels (Formaldehyd kondensiert mit naphthalinsulfonsaurem Natrium) und 110 Teilen Harnstoff als hydrotropes Mittel in 220 Teilen Wasser und 50 Teilen Monopropylenglykol unter intensivem Rühren langsam eingetragen und wäh-15 rend etwa 1 Stunde homogenisiert und entlüftet. Diese 55%ige Farbstoffanrührung wird sodann in einer offenen Mühle mittels 2000 Teilen Siliquarzitkugeln (1 mm Ø) während etwa 10 Stunden gemahlen. Nach dieser Zeit erhält man eine Dispersion, deren Teilchengrösse kleiner als 5μ ist. Durch Zugabe von weiteren 60 Teilen Monopropylenglykol, 10 Teilen 35% iger wässriger Formalinlösung sowie 20 Teilen eines Fettalkoholpolyglykoläthers als nichtionogenes Dispergiermittel (Cetyl-Stearylalkohol, veräthert mit 25 Mol Äthylenoxyd) wird das Mahlgut auf 1000 Teile verdünnt und während 15 Minuten 25 homogenisiert. Gegebenenfalls wird noch ein Antischaummittel zugesetzt. Sodann wird vom Mahlkörper abgetrennt, wobei man ein freifliessendes wässriges Präparat mit einem Farbstoffgehalt von etwa 50 Gew. % erhält. Dieses ist niederviskos (500 cp/20°) und bleibt auch während mehrwöchiger Lagerzeit unverändert.

Verwendet man anstelle des angegebenen Farbstoffes, des anionaktiven Dispergiermittels, des nichtionogenen Dispergiermittels und des hydrotropen Mittels gleiche Teile der in folgender Tabelle I angegebenen Komponenten, verfährt im übrigen wie angegeben, so erhält man ebenfalls lagerstabile, freisliessende wässrige Farbstoffpräparate mit analogen Eigenschaften, deren Farbstoffgehalt und jeweilige Mahldauer vom Farbstoff bestimmt wird und zwischen 40 und 60 Gew. % resp. 5 bis 10 Stunden beträgt.

Tabelle I

Bsp. Nr.	Farbstoff	anionaktives Dispergiermittel	nichtionogenes Dispergiermittel	hydrotropes Mittel
2	O NH-CH ₃	Ligninsulfonat	Fettalkoholpolyglycoläther (Stearyl/Oleylalkohol veräther mit 80 Mol Äthylenoxyd)	Acetamid
3	OH O C C	Polyphosphat (Calgon [®])	Phenoläther (p-Nonylphenol veräther mit 9 Mol Äthylenoxyd)	Harnstoff
4	O NH ₂ CN O NH-	Kondensationsprodukt aus ca. 2 Mol Naphthalinsulfonsäure und 1 Mol Formaldehyd	Gemisch aus 6 Teilen Ricinolsäurester mit 15 Mol Äthylenoxyd mit 1 Teil Fettalkohol- polyglykoläther (Cetyl/Stearylalkohol veräthert mit 25 Mol Äthylenoxyd)	Acetamid

Tabelle I (Fortsetzung)

Bep. Nr.	Farbstoff	anionaktives Dispergiermittel	nichtionogenes Dispergiermittel	hydrotropes Mittel
5	O NH ₂ C1 O NH ₂	Kondensationsprodukt aus Naphthalinsulfon- säure, Formaldehyd und Benzolsulfonsäure	Fettalkoholpolyglykoläther (Oleylalkohol veräthert mit 20 MolÄthylenoxyd)	Acetamid
6	CH^3 C-HN $-$ N=N $-$ CH 3	Ligninsulfonat	Hydroabietylalkohol veräthert mit 25 Mol Äthylenoxyd	Dimethyl- harnstoff
7	O NH ₂ OCH ₃	Gemisch von 1 Teil Kondensationsprodukt aus Rohkresol, Formaldehyd und Naphthalinsulfonsäure mit 1 Teil Ligninsulfonat	Fettalkoholpolyglykoläther (Cetyl/Stearylalkohol veräthert mit 25 MolÄthylenoxyd)	Dimethyl- harnstoff
8	O NH - C - C - NH - C - C - NH - C - C - C - C - NH - C - C - C - C - NH - C - C - C - C - NH - C - C - C - C - NH - C - C - C - C - NH - C - C - C - C - NH - C - C - C - C - NH - C - C - C - C - NH - C - C - C - C - NH - C - C - C - C - C - C - NH - C - C - C - C - NH - C - C - C - C - C - C - NH - C - C - C - C - C - C - C - C - C -	Kondensationsprodukt aus 2 Mol Naphthalin- sulfonsäure und 1 Mol Formaldehyd (salzarm)	Fettalkoholpolyglykoläther (Cetyl/Stearylalkohol veräthert mit 25 Mol Äthylenoxyd)	Harnstoff
9	Gemisch der Farbstoffe (% = Gew.%) Beispiel 1 38% Beispiel 2 47,5% Beispiel 3 14,5%	Kondensationsprodukt aus ca. 2 Mol Naphthalinsulfonsäure und 1 Mol Formaldehyd	Fettalkoholpolyglykoläther (Cetyl/Stearylalkohol veräthert mit 25 MolÄthylénoxyd)	Harnstoff
10	O NH ₂ C1 O OH CH ₃	Kondensationsprodukt aus ca. 2 Mol Kresol, 0,2 Mol 2-Naphthol- 6-sulfosäure und 3 Mol Formaldehyd	dito	Guanidin- chlorid
11	O NH-CH CH ₃ CH ₃	Poly-2-naphthyl- methan-sulfosäure	dito	N-Methyl- acetamid

B. Applikation der Farbstoffpräparate

Beispiel 12

Durch Einrühren eines gemäss den Beispielen 1 bis 7 bzw. 9 hergestellten Präparats mittels kräftigem Rühren in eine wässrige Polyacrylatlösung erhält man Druckfarben. Mit diesen Druckfarben kann Papier im Rotationsfilmdruckverfahren bedruckt werden. Das so bedruckte Papier kann sodann im Transferumdruckverfahren, vorzugsweise in der Anwendung auf Polyestertextilmaterialien, verwendet werden, wobei man konturenscharfe, farbkräftige Drucke erhält.

Beispiel 13

Eine Druckpaste wird hergestellt, indem 15 Teile eines Farbstoffpräparats gemäss Beispiel 1 in 85 Teile einer 2,5% igen wässrigen Lösung einer Natrium-Alginatverbindung als Stammverdickung eingerührt werden.

Diese Druckpaste von etwa 8000 cP wird mit einer Tiefdruckvorrichtung auf Papier gebracht. Das so bedruckte Papier kann im Transferverfahren, z. B. auf Polyestertextilien, Verwendung finden. Es resultieren scharfstehende egale Drucke von hoher Farbtiefe.

Bemerkenswert dabei ist, dass die Viskosität der Stammverdickung, deren Konstanz sehr wichtig für einen guten Druckausfall ist, durch das Einrühren der hohen Farbstoffmenge nur sehr geringfügig verändert wird.

Werden anstelle des angeführten Farbstoffes und der erwähnten Stammverdickung solche der nachstehenden Tabelle II in der angeführten Menge eingesetzt, so werden ebenfalls Druckpasten erhalten, die entweder im Flachfilmdruck, im Rotationsfilmdruck, im Tiefdruck oder im Reliefdruck oder in anderen geeigneten Druckverfahren, wie Sprühen, Spritzen, Streichen usw. auf Papier oder anderen geeigneten Zwischenträgern, eingesetzt werden können.

Tabelle II

Beispiel	Farbstoffpräparat	Stammver	dickung
14	15 Teile gemäss Beispiel 2		2,5%ige wässrige Lösung von schwach alkalischem, anionischem Kernmehlderivat
15	15 Teile gemäss Beispiel 3		2%ige wässrige Lösung von neutralem, nichtionogenem, depolymerisiertem Guarmehl
16	15 Teile gemäss Beispiel 4		2%ige wässrige Lösung von neutralem, nichtionogenem hydroxyäthyliertem Johannisbrotkernmehl
17	15 Teile gemäss Beispiel 5		einer Öl-in-Wasser-Emulsion mit 1,5 % Kernmehläther
18	15 Teile gemäss Beispiel 6		8%ige wässrige Lösung von nichtionogener, neutraler Kernmehlätherverdickung
19	15 Teile gemäss Beispiel 7		2,5%ige wässrige Lösung von anionischer, alkalischer Kernmehlätherverdickung
20	15 Teile gemäss Beispiel 9	85 Teile	3,5%ige wässrige Lösung von einer Mischung von Kernmehläther und Stärkeäther
21	15 Teile gemäss Beispiel 1	85 Teile	5%ige wässrige Lösung von anionischem schwach alkalischem Stärkeäther
22	15 Teile gemäss Beispiel 2	85 Teile	2%ige wässrige Lösung von Carboxymethylcellulose
23	15 Teile gemäss Beispiel 3	85 Teile	1,25% ige wässrige Lösung von Hydroxyäthylcellulose
24	15 Teile gemäss Beispiel 4	85 Teile	0,8% ige wässrige Lösung einer Hochpolymeren-Polyacrylsäure
25	15 Teile gemäss Beispiel 5	85 Teile	6%ige wässrige Lösung von selbstvernetzendem, verdickendem Polymerisatteig auf Acrylatbasis
26	15 Teile gemäss Beispiel 6	85 Teile	6%ige wässrige Lösung eines Teiges aus Mischpolymerisat auf Maleinsäurebasis
27	15 Teile gemäss Beispiel 7	,	6%ige wässrige Lösung von Kernmehläther mit kolloider Kieselsäure
28	15 Teile gemäss Beispiel 9	85 Teile	10%ige wässrige Lösung von ligninhaltiger Carboxymethylcellulos
29	15 Teile gemäss Beispiel 1	85 Teile	einer Wasser-in-Öl-Emulsion mit Na-Alginat als Schutzkolloid

Beispiel 30

150 Teile des Farbstoffpräparats gemäss Beispiel 8 werden in 850 Teile einer Lösungsdispersion thermoplastischer Körper 60 takt gebracht. Der übertragene Farbstoff wird nun mittels eieingearbeitet und auf ein gestrichenes Papier im Tiefdruckverfahren aufgebracht. Nach dem Trocknen und gegebenenfalls Lagern wird das Papier unter Druck während 2 bis 10 Sekun-

den bei 200° mit einem normal für den Druck vorbehandelten Baumwoll-Gewebe von 120 g/m² Flächengewicht in Konner NaOH-Na-dithionit-Lösung fixiert und fertiggestellt. Ein kräftiger, egaler, die Gravurfeinheiten exakt wiedergebender Druck von gelber Farbe ist das Resultat.