



Patentgesuch für die Schweiz und Liechtenstein

Schweizerisch-liechtensteinischer Patentschutzvertrag vom 22. Dezember 1978

⑫ **AUSLEGESCHRIFT** A3

⑪

618 063 G

②① Gesuchsnummer: 7719/75

②② Anmeldungsdatum: 13.06.1975

③③ Priorität(en): 14.06.1974 JP 49-68439

④② Gesuch
bekanntgemacht: 15.07.1980

④④ Auslegeschrift
veröffentlicht: 15.07.1980

⑦① Patentbewerber:
Toyo Boseki Kabushiki Kaisha, Osaka (JP)

⑦② Erfinder:
Michio Fujisawa, Otsu (JP)
Hatsuo Matsumoto, Otsu (JP)
Shuzo Sawada, Otsu (JP)
Kiyoshi Yamane, Otsu (JP)
Hideo Kato, Kashiwara (JP)
Takayuki Shimizu, Habikino (JP)
Shigeo Kato, Kashiwara (JP)

⑦④ Vertreter:
A. Braun, Basel

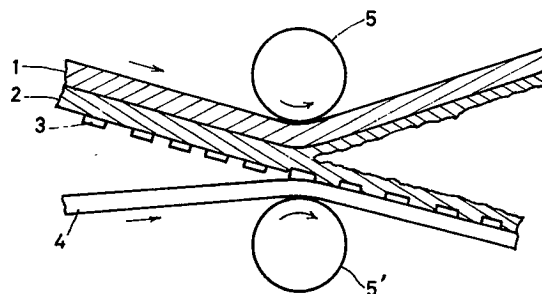
⑤⑥ Recherchenbericht siehe Rückseite

⑤④ **Transferdruckverfahren.**

⑤⑦ Auf einem temporären Träger (1) bildet man eine ablösbare Schicht (2). Auf die Schicht (2) druckt man mit einer Druckfarbe ein Muster (3). Die Schicht (2) mit dem Muster (3) transferiert man in bekannter Weise durch Erhitzen unter Druck auf einen textilen Gegenstand (4). Nach dem Fixieren des Farbstoffes wäscht man den Gegenstand (4), um die Schicht (2) zu entfernen. Die Schicht (2) enthält

- a) 10 bis 90 Gew.% mindestens eines der im Patentanspruch 1 genannten thermoplastischen Polymere und
- b) 90 bis 10 Gew.% mindestens eines der im Patentanspruch 1 genannten Plastifizierungsmittel.

Die Plastifizierungsmittel schmelzen zwischen 30 und 120 °C. Sie sind in Wasser oder in alkalihaltigem Wasser und in organischen Lösungsmitteln löslich.





RAPPORT DE RECHERCHE RECHERCHENBERICHT

Demande de brevet No.:
Patentgesuch Nr.:

7719/75

I.I.B. Nr.:

HO 11 441

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 massgeblichen Teile	Revendications con- cernées Betrifft Anspruch Nr.
	<u>US - A - 2 556 078 (C.S.FRANCIS)</u> - Patentanspruch 1; Spalte 2, Zeile 27 bis Spalte 4, Zeile 2; Spalte 5, Zeile 32/33; Spalte 6, Zeile 11-63; Spalte 8, Zeile 35-50. ----- <u>GB - A - 559 879 (BRITISH HAUMAGRAPH TRANSFERS)</u> - Patentansprüche 1 bis 7; Seite 1, Zeile 64 bis Seite 2, Zeile 105. ----- <u>FR-- A - 1 306 830 (AGFA)</u> - Patentansprüche 1 und 2; Seite 2, linke Spalte, letzter Absatz bis rechte Spalte, Absatz 2. -----	Patentan- sprüche 1,2,13, 16,17 Patentan- sprüche 14,16 4,6
Domaines techniques recherchés Recherchierte Sachgebiete (INT. CL.²)		
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		

Etendue de la recherche/Umfang der Recherche

Revendications ayant fait l'objet de recherches
Recherchierte Patentansprüche:

Revendications n'ayant pas fait l'objet de recherches
Nicht recherchierte Patentansprüche:

Raison:
Grund:

Date d'achèvement de la recherche/Abschlussdatum der Recherche

15. Dezember 1975

Examineur I.I.B./I.I.B Prüfer

PATENTANSPRÜCHE

1. Transferdruckverfahren, bei dem man auf einem temporären Träger eine ablösbare Schicht bildet, auf diese ablösbare Schicht mit einer Druckfarbe ein Muster druckt, das erhaltene Transferflächengebilde mit der bedruckten Fläche nach unten auf einen textilen Gegenstand aufbringt, das dermassen aufeinander geschichtete Gebilde unter Druck erhitzt, den temporären Träger ablöst, den Farbstoff auf dem textilen Gegenstand fixiert und den Gegenstand hierauf wäscht, um die ablösbare Schicht zu entfernen, dadurch gekennzeichnet, dass die ablösbare Schicht

a) 10 bis 90 Gew. % mindestens eines der folgenden thermoplastischen Polymere: Hydroxypropyl-cellulose, Hydroxypropyl-hydroxyäthyl-cellulose, Hydroxypropyl-methyl-cellulose-phthalat, Hydroxypropyl-hydroxyäthyl-cellulose-phthalat und Vinylcopolymere, die aus einer äthylenisch ungesättigten Mono- oder Dicarbonsäure und einem anderen äthylenisch ungesättigten Monomer, das damit copolymerisierbar ist, aufgebaut sind; und

b) 90 bis 10 Gew. % mindestens eines Plastifizierungsmittels, dessen Schmelzpunkt zwischen 30 und 120° C liegt, enthält, wobei man als Plastifizierungsmittel eine Hydroxyfettsäure, die einen Schmelzpunkt zwischen 30 und 120° C aufweist und in Wasser oder in alkalihaltigem Wasser und in organischen Lösungsmitteln löslich ist, und/oder einen Hydroxybenzoesäureniederalkylester, der in Wasser oder in alkalihaltigem Wasser und in organischen Lösungsmitteln löslich ist, verwendet.

2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass das thermoplastische Polymer in der ablösbaren Schicht einen Erweichungspunkt zwischen 60 und 200° C aufweist.

3. Verfahren nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, dass das thermoplastische Polymer in der ablösbaren Schicht ein Vinylcopolymer ist, das aus 5 bis 20 Mol %, vorzugsweise 10 bis 15 Mol %, Acrylsäure und/oder Methacrylsäure und 95 bis 80 Mol %, vorzugsweise 90 bis 85 Mol %, eines copolymerisierbaren, äthylenisch ungesättigten Monomeren, das sich zur Hauptsache aus Methacrylsäureestern zusammensetzt, besteht.

4. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass die in der ablösbaren Schicht verwendeten Hydroxyfettsäuren Monohydroxyfettsäuren, Dihydroxyfettsäuren und/oder Trihydroxyfettsäuren sind.

5. Verfahren nach Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, dass die Hydroxyfettsäuren einen Schmelzpunkt zwischen 50 und 100° C aufweisen.

6. Verfahren nach Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, dass als Hydroxyfettsäuren 12-Hydroxystearinsäure, 2-Hydroxypalmitinsäure, 14-Hydroxypalmitinsäure, 16-Hydroxypalmitinsäure, 2-Hydroxytetradecansäure, 11-Hydroxytetradecansäure, 2-Hydroxydodecansäure, ω -Hydroxylaurinsäure, 3,11-Dihydroxytetradecansäure und/oder 9,10-Dihydroxyundecansäure verwendet werden.

7. Verfahren nach Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, dass als Hydroxyfettsäure 12-Hydroxystearinsäure, 11-Hydroxypalmitinsäure oder ω -Hydroxylaurinsäure verwendet wird.

8. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass die ablösbare Schicht aus a) 30 bis 90 Gew. % mindestens eines der genannten thermoplastischen Polymere und b) 70 bis 10 Gew. % mindestens eines der genannten Plastifizierungsmittel besteht.

9. Verfahren nach Anspruch 8, dadurch gekennzeichnet, dass die ablösbare Schicht einen Erweichungspunkt zwischen 50 und 150° C, vorzugsweise zwischen 70 und 120° C, aufweist.

10. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass der temporäre Träger aus Papier, aus einem Film oder aus einer Folie, insbesondere eine metallische Folie, besteht.

11. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass der Farbstoff mindestens ein saurer Farbstoff, saurer

Beizfarbstoff, basischer Farbstoff, kationischer Farbstoff, Direktfarbstoff, Naphtholfarbstoff, Küpenfarbstoff, Schwefelfarbstoff, Reaktivfarbstoff und/oder Dispersionsfarbstoff ist.

12. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass der dem Transferdruck zu unterwerfende textile Gegenstand ein Garn, Cord oder Gewebe, eine Wirkware, ein Nonwoven, Schmelzspinn-Verbundstoff oder Teppich oder eine Brücke ist und aus natürlichen oder regenerierten Cellulosefasern, insbesondere Baumwolle, Hanf oder Reyon, aus Proteinfasern, insbesondere Wolle oder Seide, aus halbsynthetischen Fasern, insbesondere Celluloseacetatfasern, aus proteinhaltigen Fasern, insbesondere Protein-Acrylnitril-Pfropfcopolymerfasern, aus synthetischen Fasern, insbesondere Polyester-, Polyamid-, Polyurethan- oder Polyacrylnitrilfasern, oder aus Mischungen dieser Fasern besteht.

13. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass man den Transferdruck zwischen Kalandern bei einer Temperatur zwischen 80 und 180° C, vorzugsweise zwischen 100 und 150° C, und bei einem Druck zwischen 1 und 100 kg/cm², vorzugsweise von 50 kg/cm², während einer Zeit von höchstens einigen Sekunden durchführt.

Die vorliegende Erfindung bezieht sich auf ein Transferdruckverfahren, bei dem man auf einem temporären Träger eine ablösbare Schicht bildet, auf diese ablösbare Schicht mit einer Druckfarbe ein Muster druckt, das erhaltene Transferflächengebilde mit der bedruckten Fläche nach unten auf einen textilen Gegenstand aufbringt, das dermassen aufeinander geschichtete Gebilde unter Druck erhitzt, den temporären Träger ablöst, den Farbstoff auf dem textilen Gegenstand fixiert und den Gegenstand hierauf wäscht, um die ablösbare Schicht zu entfernen.

Das sogenannte Trockentransferdruckverfahren ist beispielsweise aus der US-Patentschrift Nr. 3 363 557 und der französischen Patentschrift Nr. 1 223 330 bekannt; bei diesem Verfahren legt man ein Textilgut auf ein Transferflächengebilde, das einen temporären Träger, z. B. Papier, aufweist, der mit einer einen sublimierbaren Farbstoff enthaltenden Druckfarbe bedruckt ist. Dieses Verfahren ist aber auf die Verwendung von sublimierbaren Farbstoffen beschränkt, weswegen man in dieser Weise nur textile Flächengebilde mit einer hohen thermischen Beständigkeit, wie z. B. Gewebe aus Polyester, Acetaten usw., bedrucken kann. Ferner hat dieses Verfahren den Nachteil, dass das bedruckte textile Flächengebilde eine schlechte Sublimierechtheit und einen steifen Griff aufweist. Hinzu kommt, dass nur die Oberflächenschicht des textilen Flächengebildes gefärbt werden kann.

Andererseits sind (z. B. aus der japanischen «Utility Model Publication» No. 21921/66 und der japanischen «Patent Publication» Nr. 18194/68) mehrere Verfahren für den Transferdruck auf Textilien, z. B. Textilien aus Baumwolle, Wolle, Nylon, Acrylfasern, Seide usw., bekannt, bei welchen man nicht sublimierbare Farbstoffe verwendet. Ein solches Verfahren besteht beispielsweise darin, dass man eine ablösbare Schicht, die aus einem thermoplastischen Harz, z. B. Polyäthylen, Polyvinylacetat, Polyvinylchlorid, einem Polyacrylsäureester, einem Gummi usw., besteht, auf einem temporären Träger bildet, mit einer einen Farbstoff enthaltenden Druckfarbe ein Transfermuster auf die ablösbare Schicht druckt, um ein Transferflächengebilde zu erhalten, auf diesem Transferflächengebilde ein textiles Flächengebilde anordnet, die aufeinandergelegten Flächengebilde unter Druck erhitzt, um das Harz der ablösbaren Schicht zu erweichen und das Muster zusammen mit der ablösbaren Schicht auf das textile Flächenge-

bilde zu übertragen, und den Farbstoff fixiert. Diese Methode umfasst somit das Erweichen des Harzes der ablösbaren Schicht durch Hitze, um sie in flüssige Form überzuführen, wobei das Muster innerhalb dieser Schicht vom temporären Träger getrennt und das Muster auf das textile Flächengebilde übertragen wird. Da das Erweichen beim Erhitzen reversibel ist, muss das Ablösen rasch geschehen, während die ablösbare Schicht noch in halbflüssigem Zustand vorliegt, da andernfalls der temporäre Träger und das textile Flächengebilde wieder aneinander fixiert werden, so dass eine Trennung unmöglich ist oder keine gleichmässige und beständige Übertragung erreicht wird. Um dieses Problem zu lösen, ist eine Hitzeübertragung bei höheren Temperaturen erforderlich. Eine solche Übertragung in der Hitze verursacht aber eine thermische Veränderung auf dem textilen Flächengebilde selbst. Textilien aus thermoplastischen synthetischen Fasern erhalten nämlich auf diese Weise einen steifen Griff, während im Falle von Naturfasertextilien eine Vergilbung und eine Festigkeitsverringung verursacht werden, so dass die so erhaltenen bedruckten Produkte wirtschaftlich uninteressant werden. Da ferner das Harz der ablösbaren Schicht, die beim Transferprozess auf die Textilien übergegangen ist, in Wasser unlöslich ist, kann es durch übliches Waschen mit Wasser oder mit Seife nicht entfernt werden. Solche Produkte haben daher den Nachteil, dass ihre Luftdurchlässigkeit verringert ist oder dass ihr Griff steif wird. Das wasserunlösliche Harz kann allerdings durch Waschen mit speziellen Lösungsmitteln entfernt werden, doch können dadurch Flecken durch in Freiheit gesetzten, nicht fixierten Farbstoff verursacht werden.

Andererseits kann man wasserlösliche Harze, z. B. geröstete Maisstärke, Natriumalginat, Stärke, Methylcellulose usw., durch Waschen mit Seife entfernen, ohne dass der Griff steif wird. Diese wasserlöslichen Harze sind aber nicht hermoplastisch, weswegen sie nicht als ablösbare Schicht für Hitzetransferflächengebilde verwendet werden können.

Ausser diesen Methoden sind auch aus den japanischen Auslegungsschriften Nr. 21 447/70 und 22 094/70 Transferdruckmethoden bekannt geworden, bei welchen man als ablösbare Schicht harte Harze, z. B. Colophonium, Colophoniumester, Alkydharze, Petrolharze und Phenolharze, verwendet. Auch sind Transferdruckmethoden bekannt geworden, bei welchen man Wachse, z. B. Paraffinwachse, mikrokristalline Wachse, Polyäthylenglycol usw., verwendet. Diese Methoden haben aber verschiedene Nachteile. So wird beispielsweise während des Druckverfahrens die Druckfarbe von der ablösbaren Schicht, die aus einem beliebigen vorgenannten harten Harz oder Wachs besteht, abgestossen, wodurch ein schlechter Druck entsteht, oder aber die Druckfarbe dringt durch die ablösbare Schicht tief in den temporären Träger ein, wodurch der Transferwirkungsgrad des Farbstoffes auf die durch Transferdruck zu bedruckenden Textilien verringert oder die Ränder der gedruckten Muster unscharf werden. Da sich das Lösungsmittel aus der bedruckten Schicht nur schlecht austreiben lässt, kann auch ein ungenügendes Trocknen erfolgen, wodurch während der Lagerung Schwierigkeiten entstehen. Da ferner die oben erwähnten harten Harze oder Wachse ein verhältnismässig niedriges Molekulargewicht und somit schlechte filmbildende Eigenschaften haben, bilden sich während des Druckens Löcher oder Prägungen in der ablösbaren Schicht, so dass sich im bedruckten Transferflächengebilde leicht Risse bilden können, wodurch das gedruckte Muster Risse und Deformationen aufweisen kann. Wegen der Unebenheit der Oberfläche der ablösbaren Schicht wird überdies das Aussehen der bedruckten Textilien schlecht. Es kommt hinzu, dass insbesondere niedrigschmelzende Harze, wie Wachse und Colophonium, bei der Trocknungstemperatur in der Druckmaschine schmelzen oder erweichen, so dass die Führungswalzen verschmutzt werden, wodurch die Bildung von klaren Mustern

beeinträchtigt werden kann. Ferner kann man die harten Harze oder Wachse, die während des Transferdruckes auf die Textilien übergegangen sind, durch übliches Waschen in Wasser oder Seifen nur sehr schwer entfernen; man braucht hierfür spezielle Waschmethoden oder spezielle organische Lösungsmittel. Überdies findet ein erneutes Beschmutzen durch die harten Harze oder Wachse und nicht fixierte Farbstoffe, die während des Waschprozesses entfernt worden sind, statt. Um diese Nachteile zu beseitigen, kann man ein Gemisch eines Waxes und eines thermoplastischen Polyäthylen- oder Vinylharzes, das mit dem Wachs verträglich ist, als ablösbare Schicht verwenden (vgl. japanische Auslegeschrift Nr. 2367/1972) oder ein durch Oxydation eines Polyäthylens erhaltenen Wachs als ablösbare Schicht verwenden (vgl. US-Patentschrift Nr. 2 862 832). Verglichen mit den oben erwähnten üblichen Verfahren verbessern diese Verfahren in einem gewissen Masse das Eindringen der Druckfarbe, die Deformation der bedruckten Oberfläche, die Rissbildung und Blockierung, ohne dass aber bezüglich der Entfernung des Harzes irgendeine Verbesserung bewirkt würde. Da diese Harze nämlich wasserunlöslich sind, können die Harze, die in das Faserprodukt eingedrungen sind, durch übliches Waschen mit Wasser oder Seifen nicht entfernt werden. Demzufolge wird die Luftdurchlässigkeit der bedruckten Textilien verringert, und der Griff wird steif. Überdies haftet ein Teil des Harzes und des nicht fixierten Farbstoffes, die während des Waschens entfernt worden sind, am Produkt, wodurch eine Verschmutzung eintritt. Diese Methoden sind daher nicht in der Lage, die Mängel der bedruckten Textilien als Handelsware zu beheben.

Die britische Patentschrift Nr. 559 879 beschreibt ein Verfahren zum Bedrucken von Nylon enthaltenden Textilien nach dem Transferdruckverfahren, bei dem ein Farbstoffpräparat verwendet wird, das einen Farbstoff, ein Harz, z. B. ein hartes Phenol-Formaldehyd-Harz, und ein phenolische oder Carboxylgruppen enthaltendes Fixiermittel sowie gegebenenfalls einen Weichmacher und gegebenenfalls ein Wachs enthält. Diese Harze und Wachse sind jedoch nicht wasserlöslich und können daher durch Waschen mit Wasser oder durch Seifen nicht entfernt werden. Wenn sie aber nicht entfernt werden, ist der Griff der Textilien hart oder steif und wird die Luftdurchlässigkeit der Textilien beeinträchtigt. Daher müssen die Harze und Wachse mit Hilfe eines geeigneten organischen Lösungsmittels entfernt werden (Seite 2, Zeilen 90 und 91), was teuer und beschwerlich ist. Das erfindungsgemässe Verfahren hat diese und andere oben erwähnte, mit der Verwendung von harten Harzen sowie Wachsen verbundene Nachteile nicht.

Die französische Patentschrift Nr. 1 306 830 bezieht sich auf ein Druckverfahren, bei dem man eine Druckform, die eine Reliefschicht aufweist, die einen Farbstoff mit einem Schmelzpunkt oder Sublimationspunkt zwischen 80 und 220° C und ein Bindemittel mit einem Erweichungspunkt über diesem Schmelzpunkt oder Sublimationspunkt enthält, auf eine Temperatur über dem Schmelzpunkt oder Sublimationspunkt und unter dem Erweichungspunkt erhitzt, wodurch der Farbstoff durch Schmelzen bzw. Sublimation sehr langsam auf das zu bedruckende Papier übertragen wird, während das Bindemittel auf der Druckform zurückbleibt. Es können so bis zu 100 Kopien angefertigt werden. Dieses Verfahren eignet sich nicht für das Bedrucken von Textilien, da es unmöglich ist, allen Farbstoff auf einmal auf Textilien zu übertragen. Da die Farbstoffübertragung hauptsächlich an den Berührungsstellen zwischen der Druckform und den Textilien erfolgen würde, wäre es schwierig, scharfe und tiefgefärbte Drucke zu erhalten, wenn die Textilien nicht genügend glatt wären. Ferner können nur niedermolekulare und hydrophobe Dispersionsfarbstoffe verwendet werden, und das Verfahren hat die Nachteile, die weiter oben im Zusammenhang mit der US-Patentschrift Nr.

3 363 557 und der französischen Patentschrift Nr. 1 223 330 erwähnt wurden.

Die US-Patentschrift Nr. 2 556 078 bezieht sich auf ein Übertragungsflächengebilde zur Herstellung von Laminaten. Der übertragbare Film muss hydrophob sein im Gegensatz zur erfindungsgemäss verwendeten ablösbaren Schicht, die in Wasser oder alkalischem Wasser löslich ist und nach dem Transferdruck und Fixieren durch Waschen entfernt wird. Dagegen verbleibt der übertragbare Film nach der US-Patentschrift Nr. 2 556 078 nach der Übertragung dauernd als Schicht eines Laminats auf dem Gegenstand, auf den er übertragen wurde. Er kann also gar nicht für den Transferdruck auf Textilien verwendet werden. Wenn nämlich eine thermoplastische Transferschicht nicht vollständig entfernt wird, werden der Griff der Textilien sowie die Feuchtigkeits- und Luftdurchlässigkeit der Textilien beeinträchtigt.

Die Erfindung ermöglicht den Transferdruck auf Textilmaterialien, insbesondere auf Wirkwaren, Gewebe, Non-wovens und Schmelzspinn-Verbundstoffe, die sich aus verschiedenen Arten von Fasermaterialien, z. B. aus natürlichen Fasern, regenerierten Fasern, halbsynthetischen Fasern und/oder synthetischen Fasern, zusammensetzen, wobei ein scharfes, genaues und fotografieähnliches Muster entsteht. Dabei wird der Griff von Textilien, selbst wenn sie aus Fasern mit geringer thermischer Beständigkeit, z. B. aus Acrylfasern, Nylonfasern, Seide usw., bestehen, nicht steif, und man erhält gleichzeitig einen echten Druck, der die mechanischen Eigenschaften nicht beeinträchtigt oder gelb wird, indem man den Transferdruck in wirksamer Weise bei niedriger Temperatur und bei niedrigem Druck durchführt. Die Erfindung ermöglicht die Herstellung eines bedruckten textilen Gegenstandes bei niedrigen Herstellungskosten, wobei keine erneute Verschmutzung oder Beeinträchtigung von Griff und Luftdurchlässigkeit eintritt, weil nach der Fixierungsbehandlung des Farbmittels die ablösbare Schicht und das Druckfarbebindemittel durch gewöhnliches Waschen mittels Wasser oder durch Seifen ohne Anwendung besonderer Waschbedingungen entfernt werden können.

Das erfindungsgemässe Transferdruckverfahren ist dadurch gekennzeichnet, dass die ablösbare Schicht

a) 10 bis 90 Gew. % mindestens eines der folgenden thermoplastischen Polymere: Hydroxypropyl-cellulose, Hydroxypropyl-hydroxyäthyl-cellulose, Hydroxypropyl-methyl-cellulose-phthalat, Hydroxypropyl-hydroxyäthyl-cellulose-phthalat und Vinylcopolymere, die aus einer äthylenisch ungesättigten Mono- oder Dicarbonsäure und einem anderen äthylenisch ungesättigten Monomer, das damit copolymerisierbar ist, aufgebaut sind; und

b) 90 bis 10 Gew. % mindestens eines Plastifizierungsmittels, dessen Schmelzpunkt zwischen 30 und 120° C liegt; enthält, wobei man als Plastifizierungsmittel eine Hydroxyfettsäure, die einen Schmelzpunkt zwischen 30 und 120° C aufweist und in Wasser oder in alkalihaltigem Wasser und in organischen Lösungsmitteln löslich ist, und/oder einen Hydroxybenzoesäureniederalkylester, der in Wasser oder in alkalihaltigem Wasser und in organischen Lösungsmitteln löslich ist, verwendet.

Das erfindungsgemässe Verfahren hat nicht die Nachteile der bisher üblichen Verfahren, weil eine vollkommen neue ablösbare Schicht benützt wird. Da die verwendeten thermoplastischen Polymere ausgezeichnete filmbildende Eigenschaften aufweisen, werden Nachteile, wie das Eindringen der Druckfarbe in die ablösbare Schicht während des Druckens des Musters, das Ausbluten und die Deformation der gedruckten Muster, die Rissbildung und das Blockieren während der Lagerung der bedruckten Transferflächengebilde, das Verschmutzen der Führungsrollen in der Druckmaschine usw., vermieden. Ferner erlaubt eine gute Glätte der Oberfläche der ablösbaren Schicht ein delikates, feines Bedrucken an den stark gefärbten Stellen, was ein charakteristisches Merkmal des Trans-

ferdruckes ist. Wegen der ausgezeichneten filmbildenden Eigenschaften des thermoplastischen Polymers besteht keine Gefahr, dass das Muster während der Fixierungsbehandlung des Farbmittels nach der Transferbehandlung deformiert wird. Da die erfindungsgemäss verwendete ablösbare Schicht eine Kombination des thermoplastischen Polymers und des Plastifizierungsmittels, welches eine plastifizierende Wirkung auf das thermoplastische Polymer ausübt, darstellt, ist es möglich, das Muster vom Transferflächengebilde bei verhältnismässig niedriger Temperatur und verhältnismässig niedrigem Druck in gleichmässiger Weise und mit hohem Wirkungsgrad dauerhaft auf den zu bedruckenden textilen Gegenstand zu übertragen. Da ferner beide Komponenten der ablösbaren Schicht wasserlöslich oder in alkalischem Wasser löslich sind, lässt sich die ablösbare Schicht, welche auf den zu bedruckenden textilen Gegenstand übertragen worden ist, leicht und vollständig durch übliches Waschen mit Wasser oder durch Seifen oder durch alkalisches Seifen entfernen. Auch der Umstand, dass die Komponenten der ablösbaren Schicht nicht nur in Wasser oder in alkalihaltigem Wasser löslich sind, sondern auch in organischen Lösungsmitteln löslich sind, bietet wertvolle Vorteile. Da nämlich die Überzugsflüssigkeit eine Lösung in einem organischen Lösungsmittelmedium sein kann, wird, selbst wenn der temporäre Träger Papier ist, die glatte Beschaffenheit des Transferflächengebildes durch Quellen oder Deformation des Musters infolge Kontraktion, wie dies im Falle der Verwendung von wässrigen Medien eintritt, nicht verschlechtert werden. Daher ist es möglich, ein Transferflächengebilde zu erzeugen, welches hervorragende Druckeigenschaften und gute Musterechtheit besitzt. Die Verwendung eines organischen Lösungsmittels als Medium erlaubt ferner eine kurze Trocknungszeit und eine rasche Herstellung der Transferflächengebilde.

Ein weiteres bemerkenswertes Merkmal ist die leichte Herstellbarkeit der Überzugsflüssigkeit. Das thermoplastische Polymer der ablösbaren Schicht hat eine hohe Löslichkeit in organischen Lösungsmitteln mit hoher Polarität, z. B. in alkoholischen Lösungsmitteln, wie Methylalkohol, Äthylalkohol oder Isopropylalkohol, in ketonischen Lösungsmitteln, wie Aceton, Methyläthylketon oder Methylisobutylketon, in Methylcellulose, Dimethylformamid usw. Andererseits zeigt das Plastifizierungsmittel der ablösbaren Schicht infolge des Vorhandenseins einer Hydroxylgruppe im Molekül eine gute Verträglichkeit mit den oben erwähnten organischen Lösungsmitteln und ist in diesen Lösungsmitteln leicht löslich. Somit lässt sich eine gleichmässige und hochkonzentrierte Überzugsflüssigkeit unter Anwendung eines einzigen organischen Lösungsmittels herstellen. Ferner trennt sich diese Überzugsflüssigkeit während des Lagerns und während der Applikation des Überzugs nicht in zwei Schichten, so dass ein beständiger und gleichmässiger Überzug erzeugt werden kann. Ferner hat die erfindungsgemäss verwendete ablösbare Schicht die Eigenschaft, dass das Plastifizierungsmittel allmählich im Laufe der Zeit während der Lagerung das Phänomen der Schichtentrennung oder Migration verursacht. Diese Eigenschaft verhindert wirksam das Blockieren, welches oft während der Lagerung der aufgerollten Transferflächengebilde eintritt. Ferner kann die erfindungsgemäss verwendete ablösbare Schicht nicht nur leicht durch Waschen mit Wasser oder durch Seifen oder durch alkalisches Seifen entfernt werden, sondern sie haftet nicht erneut, nachdem sie endgültig entfernt worden ist. Überdies verhindert das thermoplastische Polymer, dass das Textilgut durch das entfernte nicht fixierte Farbmittel befleckt wird, so dass man klare, bedruckte Textilmaterialien erhält.

Wie oben erwähnt, hat das erfindungsgemässe Verfahren, verglichen mit den bisher bekannten Methoden, zahlreiche Vorteile hinsichtlich des Wirkungsgrades und der Wirtschaftlichkeit.

Die vorliegende Erfindung wird nachstehend an Hand der folgenden Beschreibung unter Zuhilfenahme der beiliegenden Zeichnungen näher erläutert. In der Zeichnung ist Fig. 1 eine schematische Schnittansicht des Transferflächengebildes und Fig. 2 eine schematische Darstellung, die den Mechanismus des Transfervorgangs erläutert, wobei das erfindungsgemäss verwendete Transferflächengebilde und der zu bedruckende textile Gegenstand übereinander geschichtet sind und mit heissen Walzen unter Druck erhitzt werden, um den Transferdruck auszuführen.

Gemäss Fig. 1 ist ein temporärer Träger 1 mit dem Material der ablösbaren Schicht, das aus dem thermoplastischen Polymer und dem Plastifizierungsmittel zusammengesetzt ist, beschichtet, um die ablösbare Schicht 2 zu bilden. Auf die ablösbare Schicht 2 ist ein Muster 3 gedruckt. Wie aus Fig. 2 hervorgeht, werden das so erhaltene Transferflächengebilde und der zu bedruckende textile Gegenstand 4 übereinandergeschichtet, wobei die bedruckte Oberfläche des Transferflächengebildes mit dem textilen Gegenstand 4 in Berührung ist. Diese übereinandergeschichteten Gegenstände werden hierauf unter Hitze und Druck zwischen heissen Platten oder heissen Walzen 5, 5' ein- oder hindurchgeführt, wodurch die ablösbare Schicht 2 erweicht und zusammen mit dem Muster 3 auf den zu bedruckenden textilen Gegenstand 4 übertragen wird. Gewöhnlich wird lediglich die obere Walze 5 erhitzt, während die untere Walze 5' nicht erhitzt wird.

Als Materialien für den temporären Träger 1, welcher das Substrat für das Transferflächengebilde darstellt, kommen verschiedene Arten von Papieren, z. B. Pergaminpapier, Kopierpapier oder Kraftpapier, ferner aus Viskose, Acetat, Polyester, Polyamiden oder Polyolefinen gebildete Folien, Metallfolien, z. B. Aluminiumfolien, flächenförmige Gebilde mit glatten Oberflächen, z. B. Gewebe mit Leinwandbindung, Laminat aus synthetischem Papier und Folien usw., in Frage, obwohl man vorzugsweise Papiere und Folien verwendet.

Als thermoplastische Polymere kann man u. a. verschiedene Vinylcopolymere aus äthylenisch ungesättigten Mono- oder Dicarbonsäuren, z. B. Acrylsäure, Methacrylsäure, Maleinsäure oder Fumarsäure, und anderen äthylenisch ungesättigten damit copolymerisierbaren Monomeren, z. B. Acrylsäureester, Methacrylsäureester, Acrylnitril, Vinylacetat, Vinylpropionat, Vinylchlorid oder Acrylamid, verwenden. Das Copolymerisationsverhältnis der äthylenisch ungesättigten Mono- oder Dicarbonsäure und des anderen damit copolymerisierbaren Monomers hängt von der Art der zu verwendenden ungesättigten Carbonsäure und der zu copolymerisierenden anderen Komponente ab. Im allgemeinen ist die ungesättigte Carbonsäure in einer Menge von 5 bis 20 Mol% und die copolymerisierbare Komponente in einer solchen von 95 bis 80 Mol% vorhanden. Die meisten der so erhaltenen Copolymeren sind in Wasser unlösliche, aber in alkalischem Wasser lösliche Polymere, welche beim Neutralisieren der freien Säuregruppen mittels Alkali wasserlöslich werden. Unter den oben erwähnten Vinylcopolymeren werden besonders solche aus 10 bis 15 Mol% Acrylsäure und/oder Methacrylsäure und 90 bis 85 Mol% eines copolymerisierbaren, äthylenisch ungesättigten Monomers, das zur Hauptsache aus Acrylsäureester und/oder Methacrylsäureester besteht, bevorzugt. Die oben erwähnten thermoplastischen Polymere haben vorzugsweise einen Erweichungspunkt zwischen 60 und 200°C. Polymere mit einem Erweichungspunkt von weniger als 60°C sind klebrig, weswegen Transferflächengebilde, die solche Polymere enthalten, in Form von Rollen während der Lagerung zum Blockieren neigen. Andererseits erfordern Polymere mit einem Erweichungspunkt von über 200°C höhere Transfertemperaturen, weil solche Polymere ein schlechtes Transfervermögen besitzen.

Als Plastifizierungsmittel kann man beispielsweise Monohydroxyfettsäuren, wie Hydroxystearinsäure, Hydroxytetradecansäure,

Hydroxycapronsäure und Hydroxybehensäure, Dihydroxyfettsäuren, z. B. 2,10-Dihydroxytridecansäure, 3,11-Dihydroxytetradecansäure, 2,15-Dihydroxypentadecansäure und 15,16-Dihydroxyhexadecansäure, Trihydroxyfettsäuren, z. B. 8,9,10-Trihydroxyhexadecansäure und 9,10,16-Trihydroxyhexadecansäure, oder Hydroxybenzoesäure-n-äthyl-, -n-propyl- und -n-butylester verwenden. Hydroxyfettsäuren und Hydroxybenzoesäureniederalkylester mit einem Schmelzpunkt von weniger als 30°C sind klebrig und neigen daher zum Blockieren, obwohl sie eine starke Plastifizierungswirkung hätten. Andererseits haben Hydroxyfettsäuren oder Hydroxybenzoesäureniederalkylester, die einen Schmelzpunkt von mehr als 120°C aufweisen, eine schlechte Plastifizierungswirkung, ein schlechtes Transfervermögen und eine geringe Löslichkeit in organischen Lösungsmitteln. Somit eignen sich diese beiden Gruppen nicht. Es ist wünschenswert, dass die Hydroxyfettsäure mehr als 6 Kohlenstoffatome aufweist. Verwendet man als temporären Träger Papier und als Plastifizierungsmittel eine Hydroxyfettsäure mit einer kleinen Anzahl von Kohlenstoffatomen, die eine starke Affinität zum Papier hat, so dringt das Plastifizierungsmittel während der Lagerung der Transferflächengebilde tief in das Papier ein, wodurch das Transfervermögen stark verringert wird. Unter den oben erwähnten Plastifizierungsmitteln werden besonders Hydroxyfettsäuren mit einem Schmelzpunkt zwischen 50 und 100°C, die mehr als 6 Kohlenstoffatome enthalten, bevorzugt. Solche Hydroxyfettsäuren sind beispielsweise 12-Hydroxystearinsäure (Schmelzpunkt 78°C), 2-Hydroxypalmitinsäure (Schmelzpunkt 93,5°C), 11-Hydroxypalmitinsäure (Schmelzpunkt 65,5°C), 14-Hydroxypalmitinsäure (Schmelzpunkt 72,8°C), 16-Hydroxypalmitinsäure (Schmelzpunkt 95°C), ω -Hydroxylaurinsäure (Schmelzpunkt 84°C), 2-Hydroxydodecansäure (Schmelzpunkt 78,5°C), 2-Hydroxytetradecansäure (Schmelzpunkt 88,5°C), 11-Hydroxytetradecansäure (Schmelzpunkt 51 bis 52°C), 3,11-Dihydroxytetradecansäure (Schmelzpunkt 68°C), 9,10-Dihydroxyundecansäure (Schmelzpunkt 82 bis 83°C) usw. Unter diesen werden 12-Hydroxystearinsäure, 11-Hydroxypalmitinsäure und ω -Hydroxylaurinsäure besonders bevorzugt.

Die erfindungsgemäss verwendete ablösbare Schicht kann auch eine kleine Menge gewisser Additive, z. B. Füllstoffe, Sikkative oder andere Harze, enthalten, vorausgesetzt, dass das angestrebte Ziel nicht beeinträchtigt wird. Verwendet man weniger als 10 Gew.% Plastifizierungsmittel, so werden die Plastifizierungswirkung und das Transfervermögen schlecht. Verwendet man andererseits mehr als 90 Gew.% davon, so blutet das Muster in die ablösbare Schicht aus, wodurch ein scharfer Druck an den Musterrändern verhindert wird. Zusätzlich werden in diesen Fällen die Druckfarbenbäder verunreinigt, die Glätte der überzogenen Flächen verschlechtert usw. Das die ablösbare Schicht bildende Material enthält vorzugsweise 30 bis 90 Gew.% eines der oben erwähnten thermoplastischen Polymere und 70 bis 10 Gew.% eines der oben erwähnten Plastifizierungsmittel. Ausserdem wird es bevorzugt, dass die erfindungsgemäss verwendete ablösbare Schicht einen Schmelzpunkt normalerweise zwischen 50 und 150°C und vorzugsweise zwischen 70 und 120°C aufweist.

Das erfindungsgemäss verwendete Transferflächengebilde kann hergestellt werden, indem eine oder mehrere Arten der oben erwähnten Plastifizierungsmittel und eine oder mehrere Arten der oben erwähnten thermoplastischen Polymere, gelöst in einem organischen Lösungsmittel, mit Hilfe einer Tiefdruckwalzen- oder Walzenstreichmaschine auf den temporären Träger aufgestrichen und getrocknet werden, um die ablösbare Schicht zu bilden. Sofern der zu verwendende temporäre Träger aus Papier mit relativ rauher Oberfläche besteht, kann man die Oberfläche mit einem Harz, z. B. Polyvinylalkohol, Natriumalginat, Carboxymethylcellulose, Styrol-Butadien-Copolymer usw., beschichten, bevor die ablösbare Schicht gebildet

wird, um auf diese Weise die unebenen Stellen auszufüllen, wodurch die Überzugswirkung des Materials der ablösbaren Schicht gesteigert und die Druck- und Transferwirkung verbessert werden können. Die Menge des aus dem Material der ablösbaren Schicht bestehenden Überzugs hängt von der Art des temporären Trägers und von der Zusammensetzung des Materials der ablösbaren Schicht ab. Normale Werte liegen bei 0,5 bis 15 g/m² und vorzugsweise bei 2 bis 5 g/m², bezogen auf den getrockneten Überzug.

Die nächste Arbeitsstufe umfasst das Bedrucken der ablösbaren Schicht mit einem Transfermuster. Das Muster kann nach üblichen Flachdruck-, Reliefdruck-, Tiefdruck- oder Schablonendruckmethoden gedruckt oder von Hand abgezogen werden. Die zu verwendenden Druckfarben sind nicht von besonderer Bedeutung, doch wird man für die Druckfarbenbindemittel vorzugsweise ein wasserlösliches oder in alkalischem Wasser lösliches und in organischen Lösungsmitteln lösliches thermoplastisches Polymer verwenden, welches identisch ist mit dem für das ablösbare Schichtmaterial verwendeten Polymer. Der für die Druckfarbe verwendete Farbstoff ist ebenfalls nicht von Bedeutung. Wesentlich ist nur, dass er in bezug auf den zu bedruckenden textilen Gegenstand eine Affinität aufweist. So kann man beispielsweise verschiedene Farbstoffe verwenden, wie saure Farbstoffe, saure Beizenfarbstoffe, basische Farbstoffe, kationische Farbstoffe, Direktfarbstoffe, Naphtholfarbstoffe, Küpenfarbstoffe, Schwefelfarbstoffe, Reaktivfarbstoffe, Dispersionsfarbstoffe usw. Die Wahl des Farbstoffes hängt von der Beschaffenheit des zu bedruckenden textilen Gegenstandes ab. Chemisch betrachtet, kann es sich um Azofarbstoffe, Antrachinonfarbstoffe, Indigoidfarbstoffe, Thioindigoidfarbstoffe, Diphenylmethanfarbstoffe oder Triphenylmethanfarbstoffe, ferner um Phthalocyaninfarbstoffe, Nitrofarbstoffe, Thiazolfarbstoffe, Xanthenfarbstoffe, Acridinfarbstoffe, Azinfarbstoffe, Oxazinfarbstoffe, Thiazinfarbstoffe oder Cyaninfarbstoffe usw. handeln. Erforderlichenfalls kann man mittels eines wasserlöslichen oder eines in alkalischem Wasser löslichen Polymers eine Überzugsschicht über dem Muster anbringen.

Das so erhaltene Transferflächengebilde wird normalerweise aufgerollt und hierauf für den Transferdruck verwendet oder gelagert. Beim Transferdruckverfahren werden die bedruckte Fläche des Transferflächengebildes und der zu bedruckende textile Gegenstand so aufeinandergelegt, dass die bedruckte Fläche des Transferflächengebildes mit der Fläche des textilen Gegenstandes in Berührung ist, worauf man die übereinandergeschichteten Gegenstände unter Druck mittels Kalandrierwalzen oder heissen Platten, normalerweise bei einer Temperatur zwischen 80 und 180° C und vorzugsweise zwischen 100 und 150° C, momentan oder während einer kurzen Zeit erhitzt, wodurch das Muster auf dem Transferflächengebilde zusammen mit der ablösbaren Schicht auf den zu bedruckenden textilen Gegenstand übertragen wird. Beim erfindungsgemässen Verfahren erfolgt die Übertragung vorzugsweise momentan unter Hitze und Druck durch die heissen Kalandrierwalzen bei einer Temperatur zwischen 80 und 180° C, vorzugsweise zwischen 100 und 150° C, und bei einem Druck zwischen 1 und 100 kg/cm², vorzugsweise zwischen 10 und 50 kg/cm², wobei der Transferwirkungsgrad einen Wert von über 90% erreicht. Dies ermöglicht daher eine kontinuierliche Übertragung und ergibt grosse technische und wirtschaftliche Vorteile. Bei Anwendung von Hitze und Druck mittels einer heissen Plattenpresse bei einer Temperatur zwischen 100 und 150° C und einem Druck zwischen 0,2 und 5 kg/cm² erreicht der Transferwirkungsgrad mehr als 90%.

Nach der Übertragung kann der temporäre Träger entfernt werden. Bei dem erfindungsgemäss verwendeten Transferflächengebilde ist die Abtrennung äusserst leicht. Der temporäre Träger lässt sich, nachdem er aus den heissen Walzen heraus-

kommt oder aus den heissen Platten entfernt worden ist, ohne Kraftanwendung abtrennen. Diese ausserordentlich glatte und leichte Abtrennbarkeit stellt einen der hervorragendsten Vorteile des erfindungsgemäss verwendeten Transferflächengebildes dar, wodurch eine gleichmässige und dauerhafte Übertragung erfolgen kann. Nach der Übertragung kann der bedruckte textile Gegenstand in üblicher Weise mittels gesättigtem Wasserdampf, überhitztem Dampf oder mittels Trockenhitze je nach der Art des zu bedruckenden textilen Gegenstandes und je nach der Art des Farbmittels fixiert werden, um das Farbmittel zu fixieren und die Farbe zu entwickeln. Hierauf können durch Seifen oder reduzierende Wäsche die nicht fixierten Teile des Farbmateri als, das Druckfarbenbindemittel und die ablösbare Schicht gelöst und entfernt werden. Auf diese Weise erhält man ein farbechtes, bedrucktes Produkt, welches sich durch tiefe Farbtönung und scharf begrenzte Musterränder auszeichnet.

Nach dem erfindungsgemässen Transferdruckverfahren können Textilmaterialien, z. B. Garne, Corde, Gewebe, Wirkwaren, Nonwovens, Schmelzspinn-Verbundstoffe, Teppiche oder Brücken usw., aus Naturfasern, wie Baumwolle, Hanf, Seide oder Wolle, regenerierten Fasern, z. B. Reyon- oder Polynosicfasern, halbsynthetischen Fasern, z. B. Acetatfasern, proteinhaltigen Fasern, z. B. Protein-Acrylnitril-Pfropfcopolymerfasern, synthetischen Fasern, z. B. Polyamid-, Polyester- oder Polyacrylnitrilfasern, «Polychlal»-Fasern, Polyurethanfasern, Polypropylenfasern und Mischungen solcher Fasern, bedruckt werden.

Nach dem vorliegenden Verfahren kann man durch Bildung einer ablösbaren Schicht der oben spezifizierten Zusammensetzung ein ausserordentlich klares Transferflächengebilde erhalten, welches scharfe Musterränder und ein photographieähnliches, mehrfarbiges Muster aufweist, weil die ablösbare Schicht zur Druckfarbe eine geeignete Affinität hat, und zwar eine solche Affinität, dass die Druckfarbe nicht abgestossen, aber auch nicht die Färbbarkeit beeinträchtigt wird, und überdies sich für den Druck hervorragend eignet, indem sie gute filmbildende Eigenschaften hat und kein Ausbluten der Druckfarbe, keine Deformation und Rissbildung des Musters und kein Verschmutzen der Druckmaschine verursacht. Überdies hat die ablösbare Schicht ein gutes Adhäsionsvermögen in bezug auf den Träger (die ablösbare Schicht wird während der Behandlung nicht losgelöst, lässt sich aber unter milden Transferbedingungen leicht abtrennen und verursacht während der Lagerung keine Blockierung) und eine geeignete Erweichungstemperatur (die ablösbare Schicht hat eine solche Thermoplastizität, dass sie an dem zu bedruckenden textilen Gegenstand innig haftet, ohne aber während der Fixierung des Farbmittels zu fließen und das Muster zu deformieren), so dass durch Aufbringen, insbesondere auf textile Gegenstände, mit geringer thermischer Beständigkeit hervorragende bedruckte Gegenstände erhalten werden können, welche weder in bezug auf den Griff noch auf die mechanischen Eigenschaften nachteilig beeinflusst werden. Demzufolge eignet sich die erfindungsgemäss verwendete ablösbare Schicht für das Bedrucken von Acryl-, Polyamid- und Seidegeweben, welche temperatur- und druckempfindlich sind. Ferner können die erfindungsgemäss verwendete ablösbare Schicht und das gemäss Erfindung verwendete Druckfarbenbindemittel durch einfaches Seifen nach dem Fixieren des Farbmittels gelöst und entfernt werden, so dass weder bezüglich des Griffes noch der Luftdurchlässigkeit beeinträchtigte bedruckte textile Gegenstände bei niedrigen Herstellungskosten erhalten werden können. Schliesslich besteht nicht die Gefahr einer Verschmutzung durch nichtfixiertes Farbmittel, welches beim Seifen entfernt wird, weil das in der ablösbaren Schicht und im Farbmittelbindemittel verwendete thermoplastische Polymer als Suspendiermittel für das Farbmittel wirkt. Daher kann man erfindungsgemäss be-

druckte textile Gegenstände von hoher Qualität, die klar und echt sind, erhalten.

Die Erfindung sei durch die folgenden Beispiele erläutert, wobei sämtliche Teile Gewichtsteile bedeuten.

Beispiel 1

Die nachstehend angegebene Masse (a) für ablösbare Schicht wurde mit Hilfe einer Tiefdruckmaschine gleichmässig auf ein Pergaminpapierblatt aufgetragen, so dass die trockene Überzugsmenge 2,5 g/m² betrug, und dann getrocknet.

(a) Masse für die ablösbare Schicht

Hydroxypropyl-cellulose (HPC-SL [®] , Nippon Soda Co., Ltd.)	13 Teile
12-Hydroxystearinsäure	7 Teile
Methanol	40 Teile
Toluol	40 Teile

Anschliessend wurde das zu übertragende Muster mit Hilfe der Druckfarbe (b) nach dem Tiefdruckverfahren auf die ablösbare Schicht aufgebracht.

(b) Druckfarbe

Sumikaron Red E-FBL Conc. (Sumitomo Chemical Co., Ltd.; C.I. Disperse Red 60)	7 Teile
Copolymer von Äthylacrylat, Methyl- acrylat und Acrylsäure (50/30/12 Mol%)	15 Teile
Toluol	30 Teile
Methyläthylketon	30 Teile
Isopropanol	18 Teile

Ein veloursähnliches Polyestergewebe wurde auf die bedruckte Fläche gelegt und unter einem Druck von 30 kg/cm² mit einer Geschwindigkeit von 5 m/Minute zwischen auf 130° C erhitzten Kalandern hindurch geleitet. Beim Verlassen des Kalenders war das Pergaminpapier des Trägers bereits abgetrennt. Der Transferwirkungsgrad der Druckfarbe betrug ungefähr 90%. Das transferbedruckte Gewebe wurde hierauf während 30 Minuten bei 130° C gedämpft, um den Farbstoff zu fixieren und die Farbe zu entwickeln. Hierauf wurde das Gewebe bei 70° C während 20 Minuten in einer aus 2 g/Liter Natriumhydroxyd, 2 g/Liter Natriumdithionit und 2 g/Liter Amylase (ein Detergens; Dai-ichi Kogyo Seiyaku Co., Ltd.) reduzierend gewaschen, um nicht fixierten Farbstoff, die ablösbare Schicht und das Druckfarbenbindemittel zu lösen und zu entfernen, und dann mit Wasser gewaschen und getrocknet. Auf diese Weise erhielt man ein bedrucktes Produkt, das ein photographieähnliches Muster und einen ausgezeichneten Griff nebst scharfen Musterrändern aufwies. Bei einem Vergleichs-Transferflächengebilde, bei dem nur Hydroxypropyl-cellulose als ablösbare Schicht verwendet wurde, lag der Transferwirkungsgrad unter 30%. Bei einem anderen Vergleichsversuch, bei dem nur 12-Hydroxystearinsäure verwendet wurde, trat neben Schwierigkeiten beim Musterdruck zur Herstellung des Transferflächengebildes eine Deformation des Musters beim Transferdruck ein, so dass kein verwendbares Produkt erhalten werden konnte.

Beispiel 2

Die nachstehend angegebene Masse (c) für die ablösbare Schicht wurde mit Hilfe einer Tiefdruckwalzenmaschine gleichmässig auf eine Cellophanfolie aufgetragen, so dass die trockene Überzugsmenge 3 g/m² betrug, und dann getrocknet.

(c) Masse für die ablösbare Schicht

Copolymer von Äthylacrylat, Methylmethacrylat und Acrylsäure (50/38/12 Mol%)	10 Teile
--	----------

8

11-Hydroxypalmitinsäure	10 Teile
Toluol	20 Teile
Isopropanol	20 Teile
Methyläthylketon	40 Teile

5 Dann wurde ein Muster mit Hilfe der Druckfarbe (d) nach dem Tiefdruckverfahren auf die ablösbare Schicht aufgebracht.

(d) Druckfarbe

Sumiacryl Brilliant Red N-4G Conc. (Sumitomo Chemical Co., Ltd.; C.I. Basic Red 14)	5 Teile
Mit Colophonium modifiziertes Alkydharz (Malkyd 30 A [®] ; Arakawa Rinsan Co.)	20 Teile
15 Methanol	20 Teile
Isopropanol	55 Teile

Auf die bedruckte Oberfläche der so erhaltenen ablösbaren Schicht wurde ein aus einer Acrylfaser (Exlan[®]; Japan Exlan Co. Ltd.) zusammengesetztes Gewirke aufgelegt und bei einem Druck von 5 kg/cm² mit einer auf 105° C erhitzten Plattenpresse 10 Sekunden lang gepresst. Hierauf wurde die Cellophanfolie entfernt und war das Muster auf das Gewirke übertragen. Der Transferwirkungsgrad der Druckfarbe lag bei ungefähr 90%. Hierauf wurde das transferbedruckte Gewirke während 20 Minuten bei 110° C gedämpft, um den Farbstoff zu fixieren und die Farbe zu entwickeln. Danach wurde das Gewirke mit einer wässrigen Lösung, die sich aus 2 g/Liter Seifenflocken und 2 g/Liter Natriumcarbonat zusammensetzte, bei 60° C während 10 Minuten geseift, um nicht fixierten Farbstoff, die ablösbare Schicht und das Druckfarbenbindemittel zu lösen und zu entfernen. Dann wurde das Gewirke gewaschen und getrocknet. Auf diese Weise erhielt man ein bedrucktes Produkt, auf dem das Muster mit scharfen Rändern reproduziert war und das einen hervorragenden Griff aufwies.

Beispiel 3

Eine Masse (e) für die ablösbare Schicht wurde mit einer Tiefdruckmaschine auf eine Polyäthylenterephthalatfolie (Polyesterfolie der Patentinhaberin, 25 µm dick) aufgebracht, so dass die Überzugsmenge in trockenem Zustande 3 g/m² betrug, und dann getrocknet.

(e) Masse für die ablösbare Schicht

45 Hydroxypropyl-methyl-cellulose-phthalat (HP-50 [®] ; Shin-etsu Chemical Co., Ltd.)	10 Teile
ω-Hydroxylaurinsäure	10 Teile
Methanol	60 Teile
Isopropanol	20 Teile

50 Hierauf wurde ein Muster mit Hilfe der Druckfarbe (f) nach dem Tiefdruckverfahren auf die ablösbare Schicht gedruckt und die Druckfarbe dann getrocknet.

(f) Druckfarbe

55 Suminol Fast Blue-PR Conc. (Sumitomo Chemical Company Limited; C.I. Acid Blue 129)	10 Teile
Copolymer von Äthylacrylat, Methyl- methacrylat und Acrylsäure (50/38/12 Mol%)	15 Teile
Isopropanol	20 Teile
Methyläthylketon	30 Teile
Toluol	15 Teile

65 Ein von der Patentinhaberin erzeugter Nylonkreppon wurde auf die bedruckte Oberfläche des so erhaltenen Transferflächengebildes aufgelegt und bei einem Druck von 30 kg/cm² mit einer Geschwindigkeit von 5 m/Minute zwischen Kalandern

walzen, die auf 100° C erhitzt waren, hindurchgeführt. Hierauf wurde die Polyesterfolie abgetrennt und entfernt. Der Transferwirkungsgrad der Druckfarbe lag bei ungefähr 100%. Dann wurde das transferbedruckte Gewebe während 30 Minuten bei 150° C gedämpft, um den Farbstoff zu fixieren und die Farbe zu entwickeln. Danach wurde es mit einer wässrigen, aus 2 g/Liter Natriumcarbonat und 5 g/Liter Marseiller Seife zusammengesetzten Lösung bei 70° C während 10 Minuten geseift, um nicht fixierten Farbstoff, die ablösbare Schicht und das Druckfarbenbindemittel zu lösen und zu entfernen. Das Gewebe wurde hierauf mit Wasser gewaschen und getrocknet. Auf diese Weise erhielt man ein bedrucktes Gewebe, das scharfe Musterränder und einen guten Griff aufwies.

Beispiel 4

Eine 5%ige wässrige Lösung von Polyvinylalkohol (Gesenol NH-20; Nippon Synthetic Chemical Industry Co., Ltd.) wurde mit Hilfe einer Tiefdruckmaschine auf ein Kopierpapier aufgebracht, so dass die Überzugsmenge in trockenem Zustand 0,5 g/m² betrug, und dann getrocknet und zwischen Kalandervalzen hindurchgeführt, um ein geleimtes Papier von hervorragender Glätte zu erhalten. Dieses Papier wurde mit der gleichen Masse (a) für die ablösbare Schicht wie in Beispiel 1 beschichtet, so dass die trockene Überzugsmenge 2,5 g/m² betrug, und dann getrocknet. Auf diese ablösbare Schicht wurde unter Verwendung der Druckfarbe (g) durch Offsetdruck ein Muster appliziert und die Druckfarbe getrocknet.

(g) Druckfarbe

Sumifix Brilliant Red BS Conc. (Sumitomo Chemical Company Limited; C.I. Reactive Red 111)	10 Teile
Hydroxypropyl-cellulose	5 Teile
Mit Colophonium modifiziertes Maleinsäureharz (Malkyd 30 A; Arakawa Rinsan Co.)	10 Teile
Isopropanol	30 Teile
Toluol	30 Teile
Äthylacetat	15 Teile

Ein Baumwollpopeline, der mit der Behandlungsflüssigkeit (h) imprägniert, bis auf eine Feuchtigkeitsaufnahme von 70% abgequetscht und getrocknet worden war, wurde auf die bedruckte Oberfläche des so erhaltenen Transferflächengebildes aufgelegt und bei einem Druck von 30 kg/cm² mit einer Geschwindigkeit von 5 m/Minute zwischen auf 150° C erhitzten Kalandervalzen hindurchgeführt. Beim Verlassen der Kalandervalzen war der temporäre Träger, nämlich das Kopierpapier, bereits abgetrennt. Die Übertragung erfolgte ausserordentlich gleichmässig und glatt. Der Transferwirkungsgrad der Druckfarbe erreichte einen Wert von 95%.

(h) Behandlungsflüssigkeit

Natriumalginat	5 Teile
Natriumbicarbonat	3 Teile
Harnstoff	5 Teile
Wasser	87 Teile

Dieses durch Transferdruck bedruckte Gewebe wurde hierauf während 10 Minuten bei 100° C gedämpft, um den Farbstoff zu fixieren und die Farbe zu entwickeln. Danach wurde das Gewebe mit einer wässrigen Lösung, die aus 2 g/Liter Natriumcarbonat und 5 g/Liter Marseiller Seife zusammengesetzt war, während 10 Minuten bei 80° C geseift, um nicht fixierten Farbstoff, das Druckfarbenbindemittel und die ablösbare Schicht zu lösen und zu entfernen, und dann mit Wasser gewaschen und getrocknet. Auf diese Weise erhielt man ein klares, tief gefärbtes, bedrucktes Gewebe mit scharfen Musterrändern.

Beispiel 5

(i) Masse für die ablösbare Schicht (erfindungsgemäss)

Hydroxypropyl-cellulose	12 Teile
12-Hydroxystearinsäure	12 Teile
5 Methanol	40 Teile
Isopropanol	16 Teile
Toluol	20 Teile

(j) Druckfarbe

10 Dispersionsfarbstoff (Sumitomo Chemical Company Limited)	7 Teile
gelbe Druckfarbe: Sumikaron Yellow SE-5G conc. (C.I. Disperse Yellow 5)	
15 rote Druckfarbe: Sumikaron Red S-BL Conc. (C.I. Disperse Red 88)	
blaue Druckfarbe: Sumikaron Blue S-BG Conc. (C.I. Disperse Blue 73)	
20 Hydroxypropyl-cellulose	5 Teile
Mit Colophonium modifiziertes Maleinsäureharz (Malkyd 32; Arakawa Rinsan Co.)	10 Teile
Isopropanol	50 Teile
25 Toluol	15 Teile
Äthylacetat	13 Teile

Auf einem Kopierpapier, dessen Oberfläche mit Polyvinylalkohol (Gesenol NH-20®; Japan Synthetic Chemical Industry Co.) geleimt und in einem heissen Kalandersatiniert worden war, wurden die Bildung einer ablösbaren Schicht und der Dreifarbendruck unter Anwendung einer Vierfarbentiefdruckmaschine kontinuierlich ausgeführt, wobei man die obige Masse (i) für die ablösbare Schicht und die obigen Dreifarbendruckfarben (j) zur Herstellung des Transferflächengebildes verwendete. Während des Druckprozesses traten weder eine Verschmutzung der Führungswalzen der Druckmaschine noch eine Deformation des Musters oder eine Rupfwirkung ein. Man erhielt im Gegenteil einen ausgezeichneten Druck mit scharfen Musterrändern und guter Druckwirkung auch in den «Hochlicht»-Teilen. Die Transferflächengebilde zeigten auch nach einer Lagerung von 6 Monaten bei Zimmertemperatur in Form von Rollen keine Blockierungserscheinungen. Ein Gewebe aus texturiertem Polyestergera wurde auf die bedruckte Fläche des Transferflächengebildes aufgelegt und unter einem Druck von 30 kg/cm² mit einer Geschwindigkeit von 5 m/Minuten zwischen Kalandervalzen, die auf 130° C erhitzt waren, hindurchgeführt. Beim Verlassen des Kalanders hatten sich das Kopierpapier und das Polyestergera bereits voneinander getrennt. Der Transferwirkungsgrad der Druckfarbe betrug ungefähr 90%. Nachdem man das durch Transfer bedruckte Gewebe dann zur Fixierung des Farbstoffes und zur Entwicklung der Farbe während 30 Minuten bei 130° C gedämpft hatte, wurde es der gleichen reduzierenden Waschbehandlung wie in Beispiel 1 unterworfen, um sowohl nicht fixierten Farbstoff als auch die ablösbare Schicht und das Druckfarbenbindemittel zu lösen und zu entfernen, und darauf mit Wasser gewaschen und getrocknet. Auf diese Weise erhielt man ein bedrucktes Produkt, welches scharfe Musterränder und wunderschöne Farbtöne aufwies und dessen Griff in keiner Weise beeinträchtigt worden war.

Überdies wurde in folgender Weise ein Versuch ausgeführt, um das erfindungsgemässe Verfahren und die üblichen Methoden zu vergleichen:

Als Träger wurde das oben erwähnte, mit Polyvinylalkohol geleimte Papier verwendet. Auf der Oberfläche des Papiers wurden die Beschichtung und der Dreifarbendruck kontinuier-

lich mit einer Vierfarbentiefdruckmaschine vorgenommen, wobei man die herkömmlichen Massen (k) bis (o) für die ablösbaren Schichten und die oben erwähnten Dreifarbendruckfarben (j) zur Bildung der Transferflächengebilde verwendete.

Massen für die ablösbare Schicht (Vergleichsbeispiele)

(k)	Colophoniumester (Ester Gum A®; Arakawa Rinsan Co.)	40 Teile
	Calciumcarbonat	20 Teile
	Toluol	40 Teile
(l)	Polyäthylen (AC Polyethylene 629®; Allied Chemical Co., Ltd.)	10 Teile
	Paraffinwachs	10 Teile
	Nonylphenol-Äthylenoxyd	5 Teile
	Wasser	75 Teile
(m)	Polyamidharz	30 Teile
	Polyäthylenglycol 6000	5 Teile
	Äthylcellulose	3 Teile
	Toluol	40 Teile
	Äthanol	22 Teile
(n)	Picotex 120® (Esso Standard Petroleum Co., Ltd.)	30 Teile
	Stearinsäure	5 Teile
	Äthylcellulose	3 Teile
	Toluol	62 Teile
(o)	Polyvinylalkohol (Gosenol CH-17®; Japan Synthetic Chemical Industry Co.)	5 Teile
	Resorcin	20 Teile
	Äthanol	15 Teile
	Wasser	60 Teile

Bei Verwendung der Masse (k) trat während des Druckprozesses eine Verschmutzung der Führungswalzen und eine Rupfwirkung auf, so dass keine zufriedenstellenden Drucke erzielt werden konnten. Bei Verwendung der Massen (l) und (o) wurde die Glätte zufolge der Quellung des Papiers beim Beschichtungsprozess schlecht, so dass keine guten Drucke erzielt werden konnten. Wegen einer starken Schrumpfung des Papiers gelang auch die genaue Musterung nicht. Schliesslich dauerte der ganze Prozess wesentlich länger, weil diese Massen langsam trockneten. Bei Verwendung der Massen (m) und (n) bestanden keine Probleme hinsichtlich der Beschichtungs- und Druckoperation. Hingegen trug ein bedrucktes Produkt, das durch Transferdruck auf ein Polyestergerewebe, Fixieren und reduzierende Waschbehandlung unter den gleichen Bedingungen wie bei der vorliegenden Erfindung erhalten worden war, einen Teil der Masse für die ablösbare Schicht, die an dem Gewebe haften blieb, so dass der Griff steif wurde und die Luftdurchlässigkeit ebenfalls beträchtlich herabgesetzt wurde. Bei einem Vergleichsversuch, bei dem Stearinsäure anstelle der 12-Hydroxystearinsäure in der Masse für die ablösbare Schicht (i) verwendet wurde, schied sich die Stearinsäure während der Beschichtungsoperation ab, wodurch die Bildung eines Überzuges verunmöglicht wurde.

Beispiel 6

(p) Masse für die ablösbare Schicht

Hydroxypropyl-methyl-cellulose-phthalat (HP-50®; The Shin-etsu Chemical Industry Co.)	10 Teile
12-Hydroxystearinsäure	15 Teile
Toluol	25 Teile
Methanol	30 Teile
Isopropanol	20 Teile

(q) Druckfarbe

Sauerer Farbstoff (Sumitomo Chemical Company Limited)	15 Teile
---	----------

gelbe Druckfarbe:	Aminyl Yellow F-5G1 (C.I. Acid Yellow 127)
rote Druckfarbe:	Aminyl Brilliant Red F-4B (C.I. Acid Red 247)
5 blaue Druckfarbe:	Aminyl Sky Blue F-R (C.I. Acid Blue 112)

Hydroxypropyl-cellulose	5 Teile
Mit Colophonium modifiziertes Maleinsäureharz (Malkyd-32®; Arakawa Rinsan Co.)	10 Teile
10 Isopropanol	35 Teile
Methanol	35 Teile

Auf einem feinen Qualitätspapier, dessen Oberfläche wie in Beispiel 5 mit Polyvinylalkohol geleimt und in einem heissen Kalandersatiniert worden war, wurden die Bildung der ablösbaren Schicht und der Dreifarbendruck kontinuierlich mit Hilfe einer Vierfarbentiefdruckmaschine unter Verwendung der obigen Masse (p) für die ablösbare Schicht und der Dreifarbendruckfarben (q) durchgeführt, um ein Transferflächengebilde herzustellen. Während des Druckprozesses traten keine Verschmutzung der Führungswalzen der Druckmaschine, keine Deformation des Musters und keine Rupfwirkung auf. Es wurde im Gegenteil ein ausgezeichneter Druck mit scharfen Musterrändern und guten Druckwirkungen in den «Hochlicht»-Teilen erzielt. Nach einer Lagerung von 6 Monaten bei Zimmertemperatur in Form von Rollen zeigten solche Transferflächengebilde keine Blockierungserscheinungen. Eine Wollmousseline wurde auf die bedruckte Fläche dieses Transferflächengebildes gelegt und bei einem Druck von 50 kg/cm mit einer Geschwindigkeit von 5 m/Minute zwischen Kalanderswalzen, die auf 140° C erhitzt waren, hindurchgeführt. Beim Verlassen des Kalanders hatte sich das feine Qualitätspapier bereits vom Wollgewebe getrennt. Der Transferwirkungsgrad der Druckfarbe betrug 92%. Nachdem das durch Transferdruck bedruckte Gewebe zur Fixierung des Farbstoffes und zur Entwicklung der Farbe während 60 Minuten bei 100° C gedämpft worden war, wurde es mit einer wässrigen Lösung, die 1 g/Liter Polyphosphorsäure und 2 g/Liter Amylasin enthält, bei 60° C während 10 Minuten geseift, um nicht fixierten Farbstoff, die ablösbare Schicht und das Druckfarbenbindemittel zu lösen und zu entfernen, und dann gewaschen und getrocknet. Auf diese Weise erhielt man ein bedrucktes Produkt, das scharfe Musterränder und ausgezeichnete Farbtöne aufwies, ohne dass sein Griff beeinträchtigt worden wäre.

Beispiel 7

(t) Masse für die ablösbare Schicht

Copolymer von n-Butylacrylat, Methylmethacrylat und Methacrylsäure (20/65/15 Mol%)	10 Teile
12-Hydroxystearinsäure	15 Teile
Toluol	15 Teile
Isopropanol	20 Teile
Methanol	40 Teile

Ein Kopierpapier wurde mit Hilfe einer Tiefdruckmaschine mit einer Styrol-Butadien-Copolymeremulsion (Hycar LX 204®; The Japan Geon Co.) beschichtet, so dass die Überzugsmenge in trockenem Zustande 0,5 g/m² betrug, und dann getrocknet und zwischen heissen Kalandersalzen hindurchgeführt, um ein geleimtes Papier mit ausgezeichneter Glätte zu erhalten. Auf dieses geleimte Papier wurde die Masse (t) für die ablösbare Schicht mit einer Tiefdruckmaschine aufgetragen, so dass die Überzugsmenge in trockenem Zustand 3 g/m² betrug, und dann getrocknet. Auf diese ablösbare Schicht wurde die Druckfarbe (u) mit einer Walzenstreichmaschine gleichmässig aufgetragen, so dass die Überzugsmenge in trockenem Zustande 10 g/m² ausmachte.

(u) Druckfarbe

Sumikaron Blue S-BG Conc. Cake (Sumitomo Chemical Company Limited;	
C.I. Disperse Blue 73)	10 Teile
Hydroxypropyl-cellulose	20 Teile
Mit Colophonium modifiziertes Malein-säureharz (Malkyd-32®)	10 Teile
Isopropanol	60 Teile

Ein Gewebe aus texturiertem Polyestergarn wurde auf das so erhaltene Transferflächengebilde aufgelegt, worauf der Transferdruck, die Farbentwicklung, das reduzierende Waschen, das Waschen mit Wasser und das Trocknen nach den Angaben in Beispiel 1 erfolgten.

Beispiel 8

(v) Masse für die ablösbare Schicht

Copolymer von Acrylnitril, Äthylacrylat und Methacrylsäure (60/30/10 Mol%)	10 Teile
11-Hydroxypalmitinsäure	15 Teile
Toluol	20 Teile
Methyläthylketon	15 Teile
Isopropanol	20 Teile
Methanol	20 Teile

In gleicher Weise wie in Beispiel 4 wurde ein mit Polyvinylalkohol geleimtes Papier hergestellt, auf das die Masse (v) für die ablösbare Schicht mit einer Tiefdruckmaschine aufgetragen wurde, so dass die trockene Überzugsmenge 3,5 g/m² betrug, und dann getrocknet. Die so erhaltene ablösbare Schicht wurde unter Verwendung der Druckfarbe (w) mit einer Tiefdruckmaschine mit einem Muster versehen.

(w) Druckfarbe

Sumikaron Blue S-BG Conc. Cake (Sumitomo Chemical Company Limited;	
C.I. Disperse Blue 73)	10 Teile

Hydroxypropyl-cellulose	5 Teile
Mit Colophonium modifiziertes Malein-säureharz (Malkyd-32®)	10 Teile
Isopropanol	75 Teile

Ein Gewebe aus texturiertem Polyestergarn wurde auf das so erhaltene Transferflächengebilde aufgelegt, worauf der Transferdruck, die Farbentwicklung, das reduzierende Waschen, das Waschen mit Wasser und das Trocknen in der gleichen Weise wie in Beispiel 1 erfolgten. Auf diese Weise erhielt man ein bedrucktes Gewebe, das scharfe Musterränder aufwies und dessen Griff nicht beeinträchtigt worden war.

Beispiel 9

(x) Masse für die ablösbare Schicht

Hydroxypropyl-cellulose	13 Teile
Hydroxybenzoesäure-n-propylester	13 Teile
Isopropanol	37 Teile
Methanol	37 Teile

Die oben erwähnte Masse (x) für die ablösbare Schicht wurde mittels der Tiefdruckmethode gleichmässig auf ein Pergaminpapier aufgetragen, so dass die trockene Überzugsmenge 2,5 g/m² betrug. Dann wurde unter Verwendung der Druckfarbe (b) gemäss Beispiel 1 mittels der Tiefdruckmethode ein Muster auf diese ablösbare Schicht appliziert. Hierauf wurde ein Acetatgewebe auf die so bedruckte Oberfläche aufgelegt und bei einem Druck von 10 kg/cm mit einer Geschwindigkeit von 5 m/Minuten zwischen Kalandervalzen, die auf 120° C erhitzt waren, hindurchgeführt, um das Muster zu übertragen. Das durch Transferdruck bedruckte Gewebe wurde nach halbstündigem Dämpfen bei 110° C während 10 Minuten bei 60° C mit einer wässrigen Lösung, die 1 g/Liter Natriumtripolyphosphat und 2 g/Liter Amylase enthielt, geseift und hierauf mit Wasser gewaschen und getrocknet. Auf diese Weise erhielt man einen Acetatdruck mit scharfen Musterrändern, dessen Griff in keiner Weise beeinträchtigt war.

FIG. 1

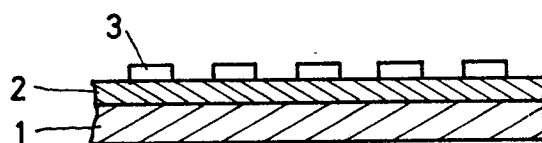


FIG. 2

