



NORGE

[NO]

**STYRET
FOR DET INDUSTRIELLE
RETTSVERN**

[B] (11) UTLEGNINGSSKRIFT Nr. 132598

(51) Int. Cl.² D 06 P 3/04, D 06 P 7/00

(21) Patentsøknad nr. 776/69
(22) Inngitt 25.02.69
(23) Løpedag 25.02.69

(41) Alment tilgjengelig fra 27.08.69
(44) Søknaden utlagt, utlegningsskrift utgitt 25.08.75
(30) Prioritet begjært 26.02.68, Sveits, nr. 2724/68

(54) Oppfinnelsens benevnelse Fremgangsmåte til fremstilling av trykk og fargninger på polyamidmaterialer ved termo-transfertrykkfremgangsmåten.

(71)(73) Søker/Patenthaver CIBA-GEIGY AG,
Klybeckstrasse 141,
CH-4002 Basel, Sveits.

(72) Oppfinner DÉFAGO, Raymond, Riehen,
LITZLER, Alfred, Itingen,
HERTIG, Jean, Basel,
ANGLIKER, Hans-Jörg, Basel,
LIECHTI, Hans Wilhelm, Oberwil/BL,
Sveits.

(74) Fullmektig Bryns Patentkontor A/S, Oslo.

(56) Anførte publikasjoner Norsk patent nr. 129360
Alment tilgjengelig norsk søknad nr. 4530/68

132598

Det er i britisk patent nr. 1.052.625 omtalt at man kan overføre fargede trykkmønstre som ble fremstilt ved hjelp av sublimerbare fargestoffer, fra en hjelpebærer på anodisk oksydert aluminium.

Fra de franske patenter nr. 1.223.330 og 1.334.829 er det likeledes kjent at denne transfertrykkmetode (overføringsstrykkmetode) er egnet til fargning av syntetisk materiale, spesielt av tekstilmaterialer av lineære polyestere. Ved transfertrykk lar det seg som bekjent på naturlige materialer som ull og bomull ikke fremstille brukbare trykk. Videre er det for tilfredsstillende friksjonsløs overføring av de med sublimerbare fargestoffer fremstilte trykk fra hjelpebærer på det endelige materiale som skal trykkes unngåelig med et omhyggelig utvalg av fargestoffene som anvendes. Det må nemlig anvendes fargestoffer som har meget like sublimeringsegenskaper, da man ellers bare får uskarpe trykk. Den gode reproduktibilitet avhenger likeledes sterkt av overholdelse av arbeidsbetingelsene. Disse kjente ulemper ved transfertrykkfremgangsmåten unngås mest mulig ved foreliggende nye fremgangsmåte.

Oppfinnelsen vedrører en fremgangsmåte til fremstilling av trykk og fargninger på tekstile flatestrukturer av naturlige og syntetiske polyamidmaterialer på tørr måte, hvorved man etter termo-transfertrykkfremgangsmåten anbringer en hjelpebærer som er påført en trykkfarge i kontakt med polyamidmaterialet og varmer opp inntil 240°C , idet fremgangsmåten er karakterisert ved at man anvender en hjelpebærer som er påført en trykkfarge inneholdende fiberreaktive dispersjonsfargestoffer som sublimerer under 240°C , fortrinnsvis under 200°C .

Som fiberreaktive fargestoffer kommer ved foreliggende fremgangsmåte i betraktning såkalte dispersjonsfargestoffer som under atmosfæretrykk sublimerer praktisk talt fullstendig ved temperaturer under 240°C , eller hvis damptrykk ved 200°C er høyere enn 10^{-5} torr, fortrinnsvis 10^{-4} til 1 torr. De kan tilhøre de forskjelligste kjemiske klasser, som f.eks. perinon- eller chinofthalonrekken, akridin-, xanton-, diazin- eller oksazinrekken eller med fordel antrachinon- eller azorekken. Nitrofargestoffer og styrylfargestoffer kommer likeledes i betraktning. Disse dispersjonsfargestoffer er fri for sure vannoppløseliggjørende grupper, spesielt for sulfonsyregrupper og inneholder en fiberreaktiv gruppering. Som slike grupperinger skal det eksempelvis nevnes epoksygrupperingen, de umettede alifatiske acylrester som propioisyre-, akrylsyre-, klorakrylsyre, klorkrotonsyre- og klormaleinsyrerester, såvel som vinyl- SO_2 -grupperingen. Fordelaktig inneholder imidlertid fargestoffene fiberreaktive grupperinger med avspaltbare substituenten, f.eks. sulfonsyre-N, β -kloretylamidgrupper, β -kloretylsulfonylgrupper, acylrester av alifatiske halogenkarboksylsyrer, fremfor alt kloracetyl, β -klorpropionyl, α,β -dibrompropionyl og diklorpropionylrester, videre fiberreaktive substituenten fra den aromatiske og spesielt den heterocykliske rekke, som f.eks. nitroklorbenzensulfonyl- og nitroklorbenzoylgrupperinger, klorbenzdiazol, mono- og dihalogen-1,3,5-triazinylgrupper, di- og triklorpyrimidylgrupper, diazin- og triazinrester med avspaltbare sulfonylgrupperinger, klorpyridazinrester og lignende.

Disse fiberreaktive substituenten er i fargestoffmolekylet direkte eller over et broledd, spesielt over et oksygen-, svovel- eller nitrogenatom, resp. over en sulfamid- eller karbamidgruppe bundet til en aromatisk ring. Eksempler på slike fargestoffer er ofte omtalt i litteraturen, f.eks. i de franske patenter nr. 1.198.423, 1.189.668, 1.274.098, 1.276.443 og i de engelske patenter nr. 850.977, 862.269 og 825.377; de kan fremstilles etter i og for seg vanlige metoder. Vanligvis ligger molekylvektene ved de sublimerbare fargestoffer som skal anvendes ifølge oppfinnelsen under 650.

Ved fremgangsmåten ifølge oppfinnelsen kan det

fortrinnsvis som fiberreaktive dispersjonsfargestoffer anvendes slike som ved atmosfæretrykk sublimerer mellom 150 og 200°C. Videre kan det fortrinnsvis som fiberreaktive dispersjonsfargestoffer anvendes slike som inneholder resten av en alifatisk 2 - 4 karbonatomholdig syre. Videre kan man som fiberreaktive dispersjonsfargestoffer anvende slike som inneholder en avspaltbar substituent, spesielt en sulfonyl-, en sulfonsyreester-, en ammoniumgruppering eller med fordel et halogenatom, og som har en molekylvekt på mindre enn 650.

Disse sublimerbare fiberreaktive dispersjonsfargestoffer anvendes etter de vanlige for transfertrykk kjente fremgangsmåter. Først påføres de i form av vandige, organiske vandige eller rent organisk vannfrie trykkfarger på en hjelpebærer (metallfolie eller papirbånd) eventuelt til fremstilling av flerfargede tegninger eller motiver og tørkes. Ved det egentlige transfertrykk bringes den således trykte hjelpebærer i kontakt med de naturlige eller syntetiske polyamidmaterialer som skal trykkes, og holdes så lenge på sublimeringstemperatur inntil de på hjelpebæreren påførte tegninger eller motiver overføres på polyamidmaterialet. Hertil er det vanligvis tilstrekkelig med en kort (10 til 60 sekunder) oppvarming ved 150 til 220°C. Transfertrykk kan uavbrutt gjennomføres på en oppvarmet valse eller også ved hjelp av en oppvarmet plate (strykejern eller varm presse) i tørr varm luft under atmosfærisk trykk eller i vakuum. En etterbehandling, f.eks. en ettervasking eller en damping av det trykte polyamidmateriale, er vanligvis verken nødvendig til fiksering av fargestoffet på det trykte materiale eller for fjerning av ikke fikserte fargestoffmengder.

Ved fremgangsmåten ifølge oppfinnelsen kan naturlig og syntetiske polyamidmaterialer trykkes, nemlig såvel ren ull eller rene superpolyamider, som også deres blandingsvevnader med hverandre. Polyamidmaterialene som skal farges eller trykkes, kan foreligge i form av vevnader, virker eller flor (non wovens) såvel som folier eller film.

De oppnådde trykkes ekthet er vanligvis utmerket. Også med fargestoffer hvis sublimereregenskaper ikke er meget like, får man etter den foreliggende fremgangsmåte vanligvis bedre resultater enn etter de vanlige transfertrykk-fremgangs-

måter, hvoretter ikke fiberreaktive dispersjonsfargestoffer kommer til anvendelse. Arbeidsbetingelsene er forøvrig de samme som i den kjente transfertrykkfremgangsmåten. Således kan man trykke samtidig eller i rekkefølge de to sider av en vevnad eller et virke eller en folie resp. et flor med like eller forskjellige motiver, f.eks. i like eller forskjellige nyanser.

I følgende eksempler betyr deler, hvis intet annet er angitt vektdeler, prosentene vektprosent. Mellom vektdel og volumdel består samme forhold som mellom gram og millimeter.

Eksempel 1.

Til trykning av et rødt motiv på en blandingsvevnad bestående av ull og polyheksametylenadipamid tilberedes først en trykkfarge på følgende måte: Man dispergerer 6 deler av 1-(2-klor-4-nitrofenylazo)-4-N-etyl-N-kloracetoksyetylaminobenzen med 6 deler triacetylcellulose i 89 deler av en oppløsningsmiddelblanding, inneholdende overveiende metylenklorid og isopropyl- eller etylalkohol. Ved hjelp av en eller flere valser trykker man motivet ved hjelp av det således dannede blekk på en papirbane eller en tynn aluminiumfolie og tørker.

Den således dannede hjelpebærer presses sammen med blandingsvevnaden som skal trykkes på en elektrisk ved 215°C oppvarmet valse. Etter en kontaktvarighet på 30 sekunder får man på blandingsvevnaden en rød tegning med skarpe linjer.

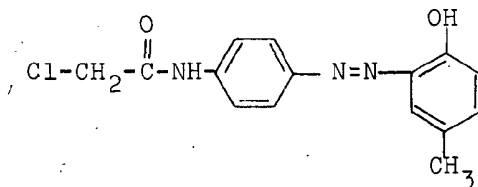
På ren ull eller også på ren polyheksametylenadipamid, enten det er i form av virke eller flor, får man likeledes røde, ektefikserte trykkmønstre.

Eksempel 2.

Med 30 deler av det i eksempel 1 nevnte fiberreaktive azofargestoff og 30 deler johannesbrødkjerner mel tilbereder man i 1000 deler vann en trykkfarge, hvormed man trykker en med et silikonsjikt utstyrt papirbane, således at det pr. m^2 papir er tilstede 250 deler trykkfarge. Den således dannede hjelpebærer tørkes og presses deretter i 20 sekunder ved hjelp av en ved 220°C oppvarmet metallplate på en nylonvevnad. Man får ekte trykkmønstre.

Eksempel 3.

2 deler gult fargestoff av formel



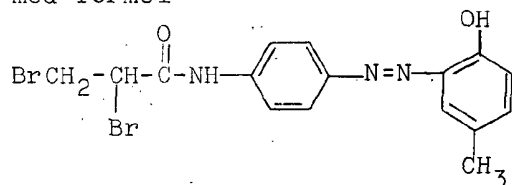
deigddannes med 4 deler metyletylketon og innføres i en homogen pasta, bestående av 82 deler metyletylketon og 8 deler etylcellulose type N (fabrikat fra Herkules Powder Company, USA) og fortynnes med ytterligere 4 deler metyletylketon.

Den således dannede strykeferdige pasta påføres nå ved hjelp av en "hand-coater", f.eks. type 3 eller en annen egnet belegningsinnretning på bærematerialet (sjikttykkelse 24, u) og tørkes i luft. Som bæremateriale kan det bl.a. anvendes kalandrert opak-cellulose (40 g/m²) eller også aluminium-folie.

Ved kort tids innvirkning av tørrvarme kan dette fargestoff overføres fra bærestoffet til det tekstile substrat. Fargestoffet sublimerer ved 220°C i løpet av 15 sekunder og gir en kovalent binding på nylon-6,6-badetrikkot. Den kovalente fikseringsgrad av det på denne måte fremstilte transfertrykk kan bestemmes ved ekstrahering i 1 time ved koketemperatur med en blanding av dimetylformamid/vann i forhold 1:1. Den samme bærefolie kan også anvendes til trykning av ullvevnader. Den kovalente fiksering foregår i dette tilfelle f.eks. i løpet av 30 sekunder ved 200°C.

Eksempel 4.

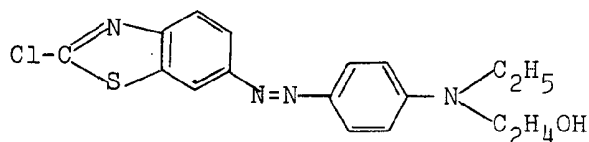
I nyanse, fargestyrke og ekthet likeverdige transfertrykk på polyamid-6,6-vevnad og ull ble også dannet med fargestoffet med formel



Eksempel 5.

2 deler av fargestoffet med formel

132598



deigddannes med 8 deler av en blanding av metyletylketon og etanol i forhold 1:1 og innrøres i en homogen pasta bestående av 41 deler metyletylketon, samme mengde etanol og 8 deler etylcellulose (type N 7).

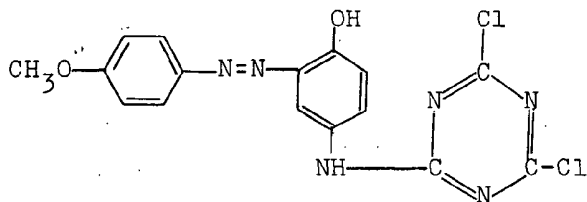
Denne strykeferdige trykkvæske påføres ved hjelp av en "hand-coater" jevnt på kalandrert opak-cellulose og tørkes i luft.

For transfertrykk under vakuum ble det anvendt en autoklav med planslepet bunn. Røreinnretningen ble erstattet med et med teflon belagt stempel.

For transfertrykk blir dette stempel samtidig med nylon-anorak-vevnaden som skal trykkes og fargestoffbæreren spent og således innført i autoklaven, at vevnaden ikke kan berøre de til transferbetingelser oppvarmede flater. Etter oppnåelse av det ønskede undertrykk presses det spente stempel kort tid på den oppvarmede bunn (belastning ca. 40 g/cm²), idet det oppstår høyverdige transfertrykk. Ved 160°C og et vakuum på 11 mm kvikksølvshøyde (11 torr) ble stemplet trykket i 30 sekunder mot bunnen. De på denne måte oppnådde transfertrykk tilsvare i nyanse og styrke slike transfertrykk som ble dannet ved 220°C under normale atmosfæriske betingelser.

Eksempel 6.

4 deler av det gule fargestoff med formel



deigddannes med 6 deler metyletylketon og innrøres i en homogen pasta bestående av 82 deler metyletylketon og 8 deler hydroksypropylcellulose ("Klucel E" fra firma Hercules Powder Company,

USA).

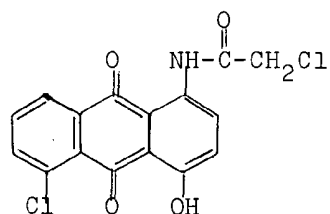
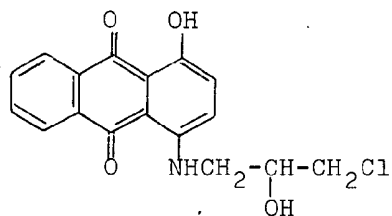
Denne strykeferdige pasta påføres nå på ovenfor omtalt måte på papirstrimler og tørkes i luften.

Ved kort tids innvirkning av tørrvarme kan dette fargestoff overføres fra papiret til substratet. Ved en innvirkningsvarighet på 15 sekunder ved 220°C kan det på polyamid-6,6-vevnader oppnås høyverdige gultrykk. Den kovalente fiksingsgrad av det på denne måte fremstilte transfertrykk er spesielt høy og kan bestemmes ved ekstrahering i 1 time ved koketemperatur med en blanding av dimetylformamid/vann i forhold 1:1.

Eksempel 7.

På tekstiler av nylon-6,6 kan det med fargestoffer av nedenfor nevnte formel I frembringes fiolett-fargede transfertrykk av høy brillans.

Anvender man fargestoffer med formel 2, så oppstår rødbrune trykk.



P a t e n t k r a v :

1. Fremgangsmåte til fremstilling av trykk og fargninger på tekstile flatestrukturer av naturlige og syntetiske polyamidmaterialer på tørr måte, hvorved man etter transfertrykkfremgangsmåten anbringer en hjelpebærer som er påført en trykkfarge i kontakt med polyamidmaterialet og varmer opp inntil 240°C, k a r a k t e r i s e r t v e d a t m a n anvender en hjelpebærer som er påført en trykkfarge inneholdende

132598

— fiberreaktive dispersjonsfargestoffer som sublimerer under 240°C, fortrinnsvis under 200°C.

2. Fremgangsmåte ifølge krav 1, k a r a k t e r i - s e r t v e d at man som fiberreaktive dispersjonsfargestoffer anvender slike som ved atmosfæretrykk sublimerer mellom 150 og 200°C.

3. Fremgangsmåte ifølge krav 2, k a r a k t e r i - s e r t v e d at man som fiberreaktive dispersjonsfargestoffer anvender slike som inneholder resten av en alifatisk, 2 - 4 karbonatomholdig syre.

4. Fremgangsmåte ifølge krav 2, k a r a k t e r i - s e r t v e d at man som fiberreaktive dispersjonsfargestoffer anvender slike som inneholder en avspaltbar substituent, spesielt en sulfonyl-, en sulfonsyreester-, en ammoniumgruppering eller med fordel et halogenatom, og som har en molekylvekt på mindre enn 650.

5. Fremgangsmåte ifølge krav 2, k a r a k t e r i - s e r t v e d at man holder materialet som skal trykkes 20 til 120 sekunder i kontakt med fargestoffdampen i vakuum.

—