

(19)



SUOMI - FINLAND

(FI)

PATENTTI- JA REKISTERIHALLITUS

PATENT- OCH REGISTERSTYRELSEN

FINNISH PATENT AND REGISTRATION OFFICE

(10) **FI 751342 A7**

(12) **JULKISEKSI TULLUT PATENTTIHAKEMUS
PATENTANSÖKAN SOM BLIVIT OFFENTLIG
PATENT APPLICATION MADE AVAILABLE TO THE
PUBLIC**

(21) Patentihakemus - Patentansökan - Patent application **751342**

(51) Kansainvälinen patenttiluokitus - Internationell patentklassifikation -
International patent classification
D06P

(22) Tekemispäivä - Ingivningsdag - Filing date **07.05.1975**

(23) Saapumispäivä - Ankomstdag - Reception date **07.05.1975**

(41) Tullut julkiseksi - Blivit offentlig - Available to the public **08.11.1976**

(43) Julkaisupäivä - Publiceringsdag - Publication date **12.06.2019**

(32) (33) (31) Etuoikeus - Prioritet - Priority

30.04.1975 BE 155991 29.04.1975 DE 2519136

29.04.1975 FR 7513331 23.04.1975 IT 4926575

06.05.1975 JP 5415475 25.04.1975 NL 7504929

23.04.1975 SE 7504685 22.04.1975 ZA 7502573

(71) Hakija - Sökande - Applicant

1 •British Industrial Plastics Ltd., Asbestor House, 77/79 Fountain Street Manchester 2, United Kingdom, ISO-BRITANNIA, (GB)

(72) Keksijä - Uppfinnare - Inventor

1 •Lambert, Donald Spencer, United Kingdom, ISO-BRITANNIA, (GB)

(74) Asiamies - Ombud - Agent

Kolster Oy Ab, Salmisaarenaukio 1, 00180 Helsinki

(54) Keksinnön nimitys - Uppfinningens benämning - Title of the invention

Väripainatusta koskevia parannuksia

Förbättringar vid färgtryck

British Industrial Plastics Limited; 77 Fountain Street, Manchester M2 2EA,
Englanti

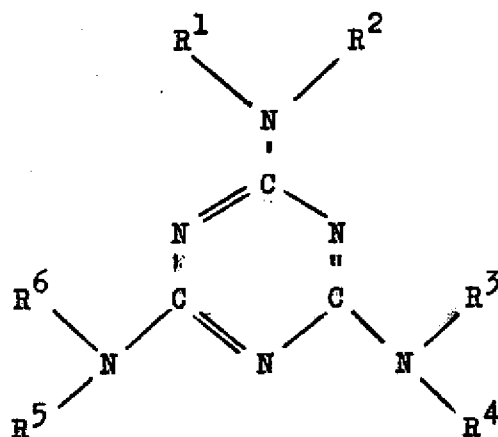
Väripainatusta koskevaa parannuksia - Förbättringar vid färgtryck

Eräs menetelmä, jota käytetään tekstiilimateriaalien väripainatukseen, on höyryfaasisiirtopainotekniikka, jossa tekstiilille, paperille tai muulle väliaineelle painettu kuvio, joka normaalisti sisältää yhden tai useampia haihtuvia dispergoituja väriaineita, siirretään kankaalle saatamalla painokuvio kosketukseen kankaan kanssa valvotuissa aika-, paine- ja lämpötilaolosuhteissa. Tavallisesti käytetään dispergoituja väriaineita, jotka kykenevät sublimoitumaan 180°C :n alueella. Tätä tekniikkaa ei kuitenkaan voida soveltaa hyväksyttävien tuloksien luonnonkuitukankaisiin; sen lajin käyttö on polyesterikankaiden, polyamidikankaiden (joissa värin pysyvyys saattaa kuitenkin olla ei-toivotun alhainen) ja tiettyjen akryylikankaiden väripainatuksessa. Polyesteri/puuvilla-seoäkankaalla kuviolla pyrkii olemaan merkelöity tai "vaihteleva" ulkonäkö, sillä nämä väriaineet eivät ole substantiivisia selluloosapohjaisille kuiduille. Muilla alusta-aineilla esiintyy samoja ja myös muita ja pahempia haittoja.

Tämä keksintö tarjoaa käytettäväksi menetelmän alusta-aineiden väripainamiseksi, jossa jäljempänä määritellyllä tavalla alkyloidulla melamiini-formaldehydihartsilla käsitellylle alusta-aineelle suoritetaan siirtopainanta.

Vaihtoehtona tämä keksintö tarjoaa käytettäväksi väripainatusmenetelmän, jossa alusta-aineelle suoritetaan siirtopainatus ja painettua alusta-ainetta käsitellään alkyloidulla melamiiniformaldehydihartsilla jäljempänä määritellyllä tavalla.

~~Alkyloitu melamiiniformaldehydiharts~~ on harts, joka käsittää yksikköjä, joilla on yleinen kaava:



jossa R^1 , R^2 , R^3 , R^4 , R^5 ja R^6 valitaan kaikki vetyatomista ja $-CH_2OR$ -ryhmistä, joissa R on vetyatomi tai metyyli-, etyyli- tai propyyli-ryhmä siten, että yhdisteessä on 0-2 moolia vetyatomeja ja 4-6 moolia $-CH_2OR$ -ryhmiä moolia kohti melamiiniydyntä, vähintään 1,5 moolin R-ryhmistä ollessa muita kuin vetyatomeja. Yleisen kaavan I yksiköt jotka muodostavat hartsin, voivat olla läsnä monomeerinä tai sen oligomeereina tai molempien seoksena. Yhdisteessä on mieluummin 4-6 moolia R-ryhmiä, jotka ovat muita kuin vetyatomeja, moolia kohti melamiiniydyntä.

Alkyloitu melamiiniformaldehydiharts on mieluummin melamiiniharts, nimellisesti heksametyloitu, mikä tarkoittaa, että metyloilyryhmien lukumäärä keskimäärin melamiiniydyntä kohti lähestyy kuutta, ja sillä on suhteellisen suuri kiinteiden aineiden pitoisuus, esim. luokkaa 90 paino-% reaktiokykyisiä kuiva-aineita.

Alkyloidun melamiiniformaldehydihartsin kiinteiden aineiden määrä, joka on läsnä päällysteenä alusta-aineen pinnalla tai siinä olevana kyllästeenä, on mieluummin välillä 0,5-10 paino-% alusta-aineesta riippuen alusta-aineen materiaalista ja tuotteen halutuista ominaisuuksista. Alusta-aine on mieluummin tekstiilimateriaali, mieluummin sellainen, joka koostuu luonnonkuiduista tai niiden ja synteettisten kuitujen seoksesta, mutta se voi valinnaisesti olla muuta materiaalia, kuten puuta tai yhdistelmäateriaalia esim. hartsitettua huopaa.

Yllä määritellyn alkyloidun melamiiniformaldehydihartsin käyttö ei sulje pois alusta-aineen lisäkäsittelyä yhdellä tai useammalla muulla viimeistelyaineella, kuten muilla hartseilla, vedenpitäväksi tekevillä aineilla yms. edellyttäen, että tällainen muu viimeistelyaine on

- a) yhteensopiva alkyloidun melamiiniformaldehydihartsin kanssa ja
- b) sopiva käytettäväksi siirtopainatusmenetelmässä tai sen tuotteen pinnalla.

Alkyloitua melamiiniformaldehydihartsia voidaan käyttää vesipitoisessa tai orgaanisessa liuotinsysteemissä ja normaalisti se vaatii katalysointia katalyyttiä lisäämällä. Sopivia katalyyttejä ovat magnesiumkloridi; $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$; $(\text{NH}_4)\text{H}_2\text{PO}_4$; sinkkistearaatti; ammoniumsulfaatti, -nitraatti, -kloridi tai -tiosyanaatti; fosfori-, kloorivety- tai typpihappo; ja orgaaniset suolat. Metalliset rautakatalyytit voivat antaa ei-toivottuja värinmuutoksia joillakin väriaineilla ja niiden vaikutus on testattava ennen painotuotannon toteuttamista.

Koko alusta-aineen käsittely- ja siirtopainoprosessi voi saada minkä tahansa eri muodoista, esim. jonkin seuraavista:

- a) Käsitellään alusta-ainetta hartsilla, kuivataan ja kovetetaan käsitelty alusta-aine ja painetaan sitten kovetettu alusta-aine;
- b) käsitellään alusta-aine hartsilla, kuivataan käsitelty alusta-aine ja painetaan kuivattu alusta-aine siten, että hartsi kovettuu ja painojälki kiinnittyy samanaikaisesti;
- c) painetaan alusta-aine ja käsitellään sitten hartsilla painojäljen kiinnittämiseksi;
- d) käsitellään alusta-aine hartsilla, höyry- tai märkäkovetetaan hartsi, pestään käsitelty alusta-aine, kuivataan pesty alusta-aine ja painetaan sitten.

Alusta-ainetta voidaan käsitellä hartsilla pohjustustekniikan normaali-muodolla tai ruiskuttamalla hartsi alusta-aineelle tai valssipäälystetekniikalla tai jollakin muulla sopivalla menetelmällä.

Seuraavat esimerkit kuvaavat keksinnön suositeltavia toteutusmuotoja esimerkin 1 ollessa vertailuesimerkki, joka esittää tunnettua siirtopainoprosessia, jota käytetään vertailuna.

Esimerkki 1

Vertailuesimerkki

Kudotulle 100 %:selle polyesteritekstiilille suoritettiin siirtopainatus saattamalla kaupallinen siirtopainopaperi kesketukseen tekstiilin kanssa 200-210°C:ssa kolmeksi minuutiksi, paperilla olleaan dispergoidun väriainekuvion siirtämiseksi tekstiilille. Näin saadulla siirtopainetulla

tekstiilillä oli hyvä sävyn syvyys ja värin pysyvyys.

Esimerkki 2

A. Metyloitua melamiiniformaldehydihartsia, joka sisälsi yllä esitetyn yleisen kaavan yksikköjen monomeereja ja oligomeereja, ja jossa oli keskimäärin 0,5 vetyatomia, noin 0,5 $-\text{CH}_2\text{OH}$ -ryhmää ja 5 $-\text{CH}_2\text{OCH}_3$ -ryhmää melamiiniydintä kohti ja jonka kuiva-ainepitoisuus kovetuksessa oli vähintään 95 paino-%, liuotettiin veteen väkevyydeksi 80 paino-osaa sanottua hartsia 1000 paino-osaa kohti vettä, ja kaksi paino-osaa monoammoniumdivetyfosfaattia 1000 paino-osaa kohti vettä lisättiin hartsia kovettavana katalyyttinä. Tekstiili, joka sisälsi tasaseoksen (50/50) puuvillaa ja polyesteriä, kyllästettiin saadulla liuoksella 70 %:n märkäimeytymisasteeseen saakka, jolloin saatiin käsitelty tekstiili, joka kuivuttuaan sisälsi noin 5 paino-% hartsin kuiva-ainetta laskettuna tekstiilin painosta.

Kuivatulle, käsitellylle tekstiilille suoritettiin siirtopainatus käyttäen samaa siirtopainopaperia kuin esimerkissä 1 käytettiin samoissa siirtopaino-olosuhteissa.

Painetun tekstiilin sävyn syvyys oli jonkinverran alhaisempi kuin esimerkin 1 tuotteella, mutta sillä oli kohtuullinen värin pysyvyys myös pesun jälkeen.

B. Kohdassa A määritellyn kaltainen tekstiili painettiin samalla siirtopainopaperilla, mutta esikäsittelemättä hartsilla.

Saadulla tuotteella oli huono sävyn syvyys ja huono värin pysyvyys johtuen väriaineiden irtoamisesta puuvillakomponenteista pesun aikana; tämä kuvaa hartsikäsitteilyn edullista vaikutusta.

Esimerkki 3

A. 100 %:sta puuvillatekstiiliä käsiteltiin metyloidulla melamiiniformaldehydihartsilla ja painettiin senjälkeen tarkalleen esimerkissä 2 kuvatulla tavalla. Tuotteen värisävyn syvyys oli hyväksyttävä samoin kuin värin pysyvyyskin pesua vastaan.

B. 100 %:nen puuvillatekstiili, jota ei ollut käsitelty metyloidulla melamiiniformaldehydihartsilla, painettiin esimerkissä 1 kuvatulla tavalla. Saadulla tuotteella oli huono värisävyn syvyys eikä itse asiassa mitään värin pysyvyyttä pesua vastaan.

Esimerkki 4

A. Käsitteily- ja siirtopainoprosessi (a)

Käytetty hartsikoostumus:

metyloitua heksametylolimelamiinihartsia valmistaja (BIP)	80 g
pehmenntä (Crosoft TO-valmistaja Crossfields Ltd)	30 g
30 %:ista MgCl_2 -vesiliuosta	9,6 g
vettä	ad 1 l.

100 %:isen puuvillakankaan käsittely:

Kangas pohjustettiin hartsi-liuoksessa kalanteroimalla, käyttäen 65 %:in puristusta, kuivattiin 120°C:ssa ja sen jälkeen sitä paistettiin 2 1/2 minuuttia 160°C:ssa hartsin kovettamiseksi.

Polyesteri/puuvillakankaidenkäsittely:

Kangas pohjustettiin hartsi-liuoksessa kalanteroimalla, käyttäen 65 %:in puristusta, minkä jälkeen pitämällä kangasta 45 sekuntia 185 %:ssa se kuivattiin ja samalla hartsi kovetettiin.

Tämän jälkeen suoritettiin siirtopainatus kummallekin kangaslaadulle siirtopainokoneessa painoajan ollessa 25 sekuntia ja -lämpötilan 210°C.

B. Käsittely- ja siirtopainoprosessi (d)

Käytetty hartsi-koostumus:

metyloitua heksametylolimelamiinihartsia (valmistaja BIP)	75 g
rikkihappoa	8 g
vettä	ad 1 l.

Puuvilla tai polyesteri/puuvillakangas pohjustettiin hartsi-liuoksella (pH 2), höyrykuivattiin 35 %:in kosteuteen ja sitten pestiin ja neutraloitiin. Tämän jälkeen kangas johdettiin katalyyttiliuoskylvyn läpi ja lopuksi suoritettiin kovettaminen kolmessa minuutissa 150°C:ssa.

Tämän jälkeen suoritettiin siirtopainatus kummallekin kangaslaadulle siirtopainokoneessa painoajan ollessa 25 sekuntia ja -lämpötilan 215°C.

Käsittely- ja siirtopainoprosessien (a) ja (d) etu liittyy siihen, että kaikista amino-formaldehydihartseista vapautuu kovettuessa formaldehydiä. Formaldehydi ei ole myrkyllistä, mutta se on melko epämiellyttävän hajusta ja nykyisten normien mukaan sitä ei saa olla työskentelytilan ilmassa enempää kuin 1 1/2 - 2 ppm.

Useimmissa siirtopainokoneissa ei ole kalliita kaasunpoistolaitteita, ja jos hartsi ei ennen siirtopainamista ole täysin kovettunut, se kovettuu painamisen aikana ja tällöin vapautuu formaldehydiä.

Jos taas hartsi on täysin kovettunut ennen siirtopainamista, kuten keksinnön mukaisessa käsittely- ja siirtopainoprosesseissa (a) ja (d), saadaan hyvä painojälki, joka on hyvin pesunkestävä. Tällöin painamisen aikana vapautuneen formaldehydin määrä pysyttelee sallituissa rajoissa.

Tämän keksinnön mukaisesti käsiteltyjen luonnonkuituista koostuvien tai niitä sisältävien tekstiilien sävyn syvyyttä ja värin pysyvyyttä voidaan parantaa käyttäen siirtopainoaikoja ja/tai -lämpötiloja,

joita on jonkin verran nostettu polyesteritekstiileille käytetyistä arvoista. Kolmen minuutin painatusaikaa on käytetty yllä olevissa esimerkeissä kulloinkin käytetyn hartsin riittävän kovettumisen aikaansaamiseksi; on ilmeistä, että tätä aikaa voidaan vaihdella tarpeen mukaan erilaiset kovettumisominaisuudet omaaville hartseille, esim. 30 sekunnista (normaali painoaika) 5 minuuttiin.

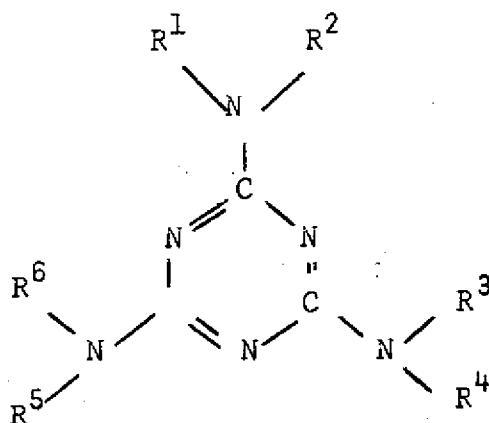
Todetaan, että keksintö on sovellettavissa muihin alusta-aineisiin, kuten asbestitekstiileihin, yhdistelmäateriaaleihin ja puuhun, joihin nykyistä siirtopainotekniikkaa ei voida tyydyttävästi käyttää.

Hieman värin pysyvyyttä ja sävyn syvyyttä saatetaan menettää tietyillä synteettisillä kuiduilla, kuten polyesterillä, mutta hyöty näiden ominaisuuksien suhteen puuvilla/polyesteri-seostekstiilin puuvillaosassa tavallisesti enemmän kuin kompensoi tämän haitan ja useimmissa tapauksissa saavutetaan erittäin "tasapainoitettu" painojälki.

Alkyloituja melamiiniformaldehydihartseja on käytetty aikaansaamaan esimerkiksi rypistymättömyyttä tekstiileille levittämällä tällaisia hartseja jälkikäsitteilynä muutoin valmiille materiaaleille; näin ollen keksintö perustuu sellaisten hartsien käyttöön kiinnitysaineina siirtopainoväriaineille, joita on ennen käytetty valmistuksen aikaisemmassa vaiheessa.

Patenttivaatimukset:

1. Menetelmä alusta-aineen väripainamiseksi käsittelemällä sitä hartsilla ja suorittamalla sille siirtopainatus, ~~t u n n e t t u siitä, että alusta-ainetta käsitellään alkyloidulla melamiini-~~maldehydihartsilla joka muodostuu yksiköistä, joilla on yleinen kaava:



jossa R^1 , R^2 , R^3 , R^4 , R^5 ja R^6 valitaan kukin vetyatomista ja $-CH_2OR$ -ryhmistä, joissa R on vetyatomi tai metyyli-, etyyli- tai propyyli-ryhmä, yhdisteen sisältäessä 0-2 moolia vetyatomeja ja 4-6 moolia $-CH_2OR$ -ryhmiä moolia kohti melamiiniydintä, vähintään 1,5 moolin R-ryhmistä ollessa muita kuin vetyatomeja, ja hartsi kovetetaan ennen kuin käsitellylle alusta-aineelle suoritetaan siirtopainatus.

2. Patenttivaatimuksen 1 mukainen menetelmä, ~~t u n n e t t u siitä, että alusta-aine on tekstiilimateriaali, joka koostuu synteettisestä kuidusta ja luonnonkuidusta.~~

3. Patenttivaatimuksen 1 tai 2 mukainen menetelmä, ~~t u n n e t t u siitä, että hartsi sisältää 4-6 moolia R-ryhmiä, jotka ovat muita kuin vetyatomeja, moolia kohti melamiiniydintä.~~

Viitejulkaisuja - Anförda publikationer

Julkisia suomalaisia patenttihakemuksia: - Offentliga finska patent-
ansökningar: _____

~~Hakemus-, kuulutus- ja patenttijulkaisuja - Ansökningspublikationer,~~
utläggings- och patenskrifter: _____

Suomi - Finland _____

Iso-Britannia - Storbritannien _____

Norja - Norge _____

Ranska - Frankrike _____

Ruotsi - Sverige _____

Saksa - BRD - Tyskland _____

Sveitsi - Schweiz P 514 026 (D06 p 7/00) _____

Tanska - Danmark _____

USA P 3 142 529 (8-18), P 3 458 271 (D06 p 5/00), P 3 564 996 (D06 p 5/00) _____

Muita julkaisuja: - Andra publikationer: _____

5/1-81 *Anteimi Oksanen*

Allekirjoitus

Merkitse hakemusjulkaisun (esim. saksal. Offenlegungsschrift) numeron eteen K ja
vastaavasti kuulutus- ja patenttijulkaisun numeron eteen K ja P