

⑫ **EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG**

⑰ Anmeldenummer: 80100607.3

⑮ Int. Cl.<sup>3</sup>: **B 41 M 5/02**  
**B 41 M 1/26**

⑱ Anmeldetag: 06.02.80

⑳ Priorität: 09.02.79 DE 7903604 U  
 11.04.79 DE 2914704  
 11.07.79 DE 7919777 U  
 11.07.79 DE 7919791 U  
 11.07.79 DE 7919792 U  
 11.07.79 DE 7919806 U  
 11.07.79 DE 7919807 U  
 11.07.79 DE 7919836 U  
 11.07.79 DE 7919853 U

㉓ Veröffentlichungstag der Anmeldung:  
 03.09.80 Patentblatt 80/18

㉔ Benannte Vertragsstaaten:  
 AT BE CH DE FR GB IT LU NL SE

㉖ Anmelder: Schulzen, Herbert  
 Wilhelmstrasse 33  
 D-6208 Bad Schwalbach(DE)

㉗ Anmelder: Reuter, Gottfried, Dr.  
 Am rauhen Berge 3  
 D-2844 Lemförde(DE)

㉘ Erfinder: Schulzen, Herbert  
 Wilhelmstrasse 33  
 D-6208 Bad Schwalbach(DE)

㉙ Erfinder: Reuter, Gottfried, Dr.  
 Am rauhen Berge 3  
 D-2844 Lemförde(DE)

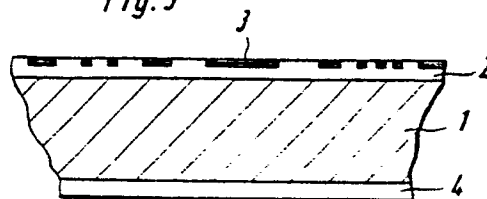
㉚ Vertreter: Weber, Dieter, Dr. et al,  
 Gustav-Freytag-Strasse 25  
 D-6200 Wiesbaden 1(DE)

㉛ **Verfahren zum Bedrucken eines beim Erhitzen über 220 Grad C beständigen Substrates und Anwendung dieses Verfahrens.**

㉜ Um auf Substraten, die beim Erhitzen über 220° C beständig sind, klare hitzebeständige Aufdrucke zu bekommen, verwendet das erfindungsgemäße Transferdruckverfahren unter Beschichten des Substrates mit einem, gegenüber den Druckfarben affinen Kunststoff, Auflegen eines mit sublimierbaren Dispersionsfarbstoffen bedruckten Hilfsträgers auf die Kunststoffbeschichtung und Übertragung der Dispersionsfarbstoffe durch trockene Hitzebehandlung in die Kunststoffbeschichtung als Kunststoff für die Beschichtung des Substrates wenigstens einen vernetzten Duroplasten aus der Gruppe der Phenoplasten, Aminoplasten, Polyester, Polyphenylsulfidharze, Siliconharze, Acrylatharze, Alkydharze, Polyäthylensulfidharze und/ oder ungesättigten Polyesterharze.

Dieses Verfahren ist besonders anwendbar beim Bedrucken von Keramikfliesen, Metallplatten oder -bahnen und Haushaltsgeräten.

Fig. 3



EP 0 014 901 A2

1 Beispielsweise aus den DE-OSen 1 771 812, 2 337 798,  
2 436 783 und 2 458 660 ist es bekannt, Textilstoffe nach  
dem sogenannten Transferdruckverfahren zu bedrucken, indem  
Hilfsträger, insbesondere aus Papier oder Aluminiumfolien,  
5 mit sublimierbaren Farbstoffen unter Verwendung von Binde-  
mitteln bedruckt und die so bedruckten Hilfsträger ihrer-  
seits zum Bedrucken der Textilien verwendet werden. Hierbei  
werden die Hilfsträger mit der bedruckten Seite auf die zu  
bedruckenden Textilien gelegt, wonach durch Erhitzen des  
10 Hilfsträgers auf der nicht bedruckten Seite etwa auf 160  
bis 220° C die Farbstoffe auf das Textilmaterial sublimiert  
werden. Wenn das Textilmaterial aus Baumwollgewebe besteht,  
werden gemäß den genannten Veröffentlichungen spezielle Maß-  
nahmen angewendet, um die Farbstoffe auf der Baumwolle zu  
15 binden.

Aus der DE-OS 2 642 350 ist es auch bereits bekannt, hitze-  
beständige Flächengebilde, die als solche die sublimierba-  
ren Farbstoffe nicht annehmen, wie beispielsweise Holz, Me-  
20 talle, bestimmte Kunststoffe, Glas, Keramikmaterialien, Na-  
tur- und Kunststoffherzeugnisse oder dergleichen, nach dem  
Transferdruckverfahren zu bedrucken, indem man solche Sub-  
strate vor oder gleichzeitig mit dem Transferdruck mit  
einer Oberflächenschicht aus einem thermoplastischen Kunst-  
25 stoff versieht, der sich mit der Oberfläche des Substrates  
verbindet und die sublimierten Dispersionsfarbstoffe auf-  
nimmt. Stets wurden bei diesen bekannten Verfahren als  
Kunststoffbeschichtungen Thermoplasten benutzt.

30 Es stellte sich nun heraus, daß solchermaßen im Transfer-  
druckverfahren erhaltene Artikel zumindest bei bestimmten  
Anwendungen keine ausreichende Migrationsbeständigkeit ha-  
ben, was zur Folge hat, daß die Farbstoffe in der Oberflä-  
chenschicht auf dem Substrat wandern und das aufgedruckte  
35 Bild oder Muster zum Verwischen bringen. Dieser Nachteil  
tritt besonders dann und besonders stark ein, wenn das be-  
druckte Substrat bei seiner späteren Verwendung kurzfristig  
hohen Temperaturen oder Dauererwärmung ausgesetzt wird.

1 Dies ist bei vielen Haushaltsgegenständen der Fall, wie be-  
spielsweise bei Ofenkacheln, Heizungsverkleidungen, Fußbo-  
denbelägen in Räumen mit Fußbodenheizung, Herden, Kochtöp-  
fen, Küchenmaschinen aller Art usw. Insbesondere bei sol-  
5 chen Anwendungen sind daher die bislang bekannten Polytrans-  
ferdruckverfahren nicht geeignet, da sie keine klaren Druck-  
bilder ergeben oder dazu führen, daß die anfangs klaren Bil-  
der mit der Zeit verwischen.

10 Die der Erfindung zugrundeliegende Aufgabe bestand somit da-  
rin, ein neues Verfahren zum Bedrucken von beim Erhitzen  
über  $220^{\circ}$  C beständigen Substraten zu bekommen, das zu ein-  
wandfreien klaren Druckbildern führt, die auch nicht mit  
der Zeit, nicht einmal bei Dauererwärmung oder kurzfristi-  
15 ger Erhitzung durch Migration verschwimmen oder verwischt  
werden und auch nicht gilben.

Das erfindungsgemäße Verfahren zum Bedrucken eines beim Er-  
hitzen über  $220^{\circ}$  C beständigen Substrates nach dem Transfer-  
20 druckverfahren unter Beschichten des Substrates mit einem  
gegenüber den Druckfarben affinen Kunststoff, Auflegen  
eines mit sublimierbaren Dispersionsfarbstoffen bedruckten  
Hilfsträgers auf die Kunststoffbeschichtung und Übertragung  
der Dispersionsfarbstoffe durch trockene Hitzebehandlung in  
25 die Kunststoffbeschichtung ist dadurch gekennzeichnet, daß  
man als Kunststoff für die Beschichtung des Substrates we-  
nigstens einen vernetzten Duroplasten aus der Gruppe der  
Phenoplasten, Aminoplasten, Polyester, Polyphenylensulfid-  
harze, Siliconharze, Acrylatharze, Alkydharze, Polyäther-  
30 sulfonharze, Polyamidimidharze und/oder ungesättigten Poly-  
esterharze verwendet.

Überraschenderweise wurde gefunden, daß mit diesem Verfah-  
ren die Migrationstendenz der Farbstoffe praktisch vernach-  
35 lässigbar wird, selbst wenn die bedruckten Substrate wäh-  
rend des Bedruckens oder nach dem Bedrucken relativ hohen  
Temperaturen ausgesetzt werden. Die Verringerung der Migra-  
tionstendenz ist einerseits auf die dreidimensionale Vernet-

1 zung der Duroplasten und andererseits auf die Struktur der  
Dispersionsfarbstoffe, die ihrerseits zu einer unüblichen  
hohen Sublimationstemperatur führt, zurückzuführen. Auch  
gibt es praktisch keine Verfärbung oder Vergilben der Be-  
5 schichtung durch Alterung oder Erhitzen.

Aufgrund der überraschenderweise erfindungsgemäß eingefro-  
renen Migrationstendenz der Farbstoffe kann man die nach  
dem erfindungsgemäßen Verfahren bedruckten Substrate Stoß-  
10 temperaturbelastungen über  $220^{\circ}\text{C}$  und Langzeitdauer-tempera-  
turbelastungen beispielsweise auf  $150^{\circ}\text{C}$  aussetzen, ohne  
daß irgendeine Farbstoffmigration erkennbar wäre.

Aus diesem Grund kann man viele Haushaltsgegenstände, wie  
15 Kochtöpfe, Bratpfannen, Elektroküchengeräte, Rechauds, Waf-  
feleisen, Grills, Toaster, Kaffeemaschinen, Ofenkacheln,  
Heizungsverkleidungen, Aschenbecher und viele andere Gegen-  
stände erstmals im Sinne der Raster- oder Halbtontechnik  
photographiegetreu bedrucken, ohne daß beim Druckvorgang  
20 oder später ein Verwischen des Bildes erfolgt.

Die Substrate können dabei etwa aus Metallen, wie Aluminium  
oder Stahl, aus Glas, Keramikmaterialien, Natur- oder Kunst-  
steinerzeugnissen, hitzebeständigem Kunststoff oder derglei-  
25 chen bestehen. Beispielsweise kann man nunmehr Keramikflie-  
sen, die man bisher nur im Siebdruckverfahren dekorieren  
konnte, nach der Halbtontechnik mit photographisch getreuen  
Bildern bedrucken und solche Fliesen selbst in erhitzten  
Bereichen, wie auf Wärmetischen, als Ofenkacheln oder als  
30 Fußbodenkacheln in Räumen mit Fußbodenheizung, verwenden,  
ohne daß durch Migration der photographiegetreue Aufdruck  
verwischt würde. Die Keramikfliesen können aus üblichen  
Fliesenmaterialien, wie Ton, Steingut, Steinzeug, Porzellan,  
Schamotte oder dergleichen, bestehen. Die Substrate können  
35 aber auch Platten aus Natursteinen, wie Granit, Marmor,  
Schiefer, Dolomit oder beliebigen anderen Natursteinen,  
oder aus einem Kunststoffmaterial, aus Holz oder Metall  
sein. Andere Substrate können beispielsweise Formkörper aus

1 mit organischen Di- und/oder Polyisocyanaten umgesetzte Phenolharze sein, besonders solche aus Schaumstoffen gemäß der DE-OS 2 542 900.

5 Andere Substrate, die nach dem erfindungsgemäßen Verfahren bedruckt werden können, sind Werkstoffe in Bahnform, die bandbeschichtet und in Bandform bedruckt werden können. Diese können wiederum aus Metall, Kunststoff oder dergleichen bestehen.

10

Besonders geeignet ist das Verfahren auch zum Bedrucken der verschiedensten Haushaltsgeräte, die zeitweilig oder langfristig erhöhten Temperaturen ausgesetzt werden, wie von Kochgeschirren aller Art, Toastern, Wärmeplatten, Waffelei-  
15 sen, Grillgeräten, Thermosbehältern und Heizgeräten. Alle diese werden zumindest auf ihren Sichtseiten mit dem Duroplasten oder zunächst mit einem anderen Kunststoff und zuletzt mit dem Duroplasten beschichtet, bevor im Transferdruckverfahren die Dekoration aufgedruckt wird.

20

Wenn hier von Kochgeschirren die Rede ist, so seien darunter alle beliebig geformten Behälter mit oder ohne Henkel oder Griff zu verstehen, wie sie in Haushalt und Küche Verwendung finden. Beispielsweise sind es Kochtöpfe, Bratpfan-  
25 nen, Schnellkopftöpfe, Wasserkessel, Milchkannen, Bräter, Kasserollen, Schalen, jeweils mit oder ohne Deckel, und andere Behältnisse, die dazu dienen, Speisen oder Getränke zu erwärmen. Derartige Kochgeschirre bestehen gewöhnlich aus Metall, wie Stahl, Aluminium, emailliertem Stahl, kön-  
30 nen aber auch aus Keramikmaterial oder vor allem auch aus feuerfestem Glas bestehen. Die Wärmeplatten können erfindungsgemäß auf ihrer Wärmefläche mit Dekor bedruckt werden, ohne daß dieses durch das Erhitzen an Qualität verliert. Die Wärmefläche kann aus irgendeinem wärmeleitfähigem Mate-  
35 rial, wie Stahl oder Keramik, bestehen.

Die Thermosbehälter können in der Form von Flaschen, Kannen, Henkelkrügen, Bechern oder Kästen oder in anderen üb-

1 lichen Formen für diesen Zweck vorliegen. Im allgemeinen dienen sie zur Aufbewahrung von Getränken oder Speisen im Haushalt, doch können sie auch technischen Zwecken dienen.

5 Erfindungsgemäß zu bedruckende Heizgeräte mit einem Gehäuse und wenigstens einer Sichtseite sind in verschiedenen Ausführungen bekannt. So kann es sich dabei beispielsweise um Ölöfen, Gasöfen, Kohleöfen, Elektroöfen oder Wärmespeicher handeln. Wesentlich ist, daß alle diese Heizgeräte ein Ge-  
10 häuse, das im allgemeinen im wesentlichen quaderförmig ausgebildet ist, mit wenigstens einer Sichtseite haben. Dieses Gehäuse besteht im allgemeinen aus Metall, kann aber auch in bestimmten Bereichen mit Keramikplatten, Kunststoffplatten, Holzplatten oder dergleichen verkleidet oder ergänzt  
15 sein.

Die Vernetzung der erfindungsgemäß verwendeten Duroplaste kann auf unterschiedliche Weise erfolgen. Zur Anwendung kommen Vernetzungsmittel, die befähigt sind, die linearen  
20 Molekularketten des auf dem Substrat zunächst aufgebracht Vorläufers des vernetzten Duroplasten, welcher reaktionsfähige Zentren hat, durch Bildung intermolekularer Brücken in Netzwerke von dreidimensionaler Struktur zu überführen. Dabei können die Vernetzungsmittel entweder selbst als inter-  
25 molekulare Brücken in das Netzwerk eingebaut werden oder eine direkte Vereinigung reaktionsfähiger Zentren von Kette zu Kette aktivieren.

Beispielsweise kann das Netzwerk durch Polyadditionsreakti-  
30 onen oder Polykondensationsreaktionen, aber auch durch radikalische, peroxidkatalysierte Polymerisation gebildet werden.

Zur Beeinflussung der Härtung der Duroplasten können Akzele-  
35 ratoren, wie beispielsweise Kobaltoktanoat, Dimethylanilin oder Peroxide, zugesetzt werden.

Eine besonders günstige Gruppe von Duroplasten ist die der

1 Siliconharze, besonders jene mit Methyl-, Äthyl- und Phenyl-  
substituenten, wie Methylphenylsiliconharze. Sie sind je  
nach den Substituenten wasserabweisend und schwer brennbar,  
zeigen eine gute Formfestigkeit bei hohen Temperaturen und  
5 verfügen über eine gute Oberflächenhärte neben einer ausge-  
zeichneten Affinität gegenüber den zu verwendenden Disper-  
sionsfarbstoffen. Gut geeignet sind auch Siliconpolyester-  
harze.

10 Ein anderes Mittel zur Vernetzung der Duroplaste besteht in  
der Anwendung von vernetzender Bestrahlung, wie Infrarot-  
strahlen, Ultraviolettstrahlen oder ionisierender Bestrah-  
lung, wie Gammastrahlen, Röntgenstrahlen oder Elektronen-  
strahlen. Diese Methode ist an sich bekannt und beispiels-  
15 weise in "defazet Deutsche Farben-Zeitschrift" 1977, Seite  
257 bis 264 und in "Maschinenmarkt", Würzburg, 84 (1978),  
64, Seiten 1249 bis 1252 beschrieben. Die Vorteile dieser  
Vernetzungsmethode bestehen in einer sehr hohen Produktions-  
geschwindigkeit und Gleichmäßigkeit der Vernetzung. Die Här-  
20 tung oder Vernetzung erfolgt bei Raumtemperatur. Es können  
pigmentierte und nicht-pigmentierte Systeme gleichermaßen  
verwendet werden.

Bei der Elektronenbestrahlung wird der nasse Lackfilm mit  
25 einem Schutzgas abgedeckt. Gute Inertisierung in Verbindung  
mit hoher Ionisationsdichte durch die Elektronenstrahlung  
führt zu einem hohen Vernetzungsgrad der Duroplastmoleküle.  
Die Erzeugnisse sind nach einer Härtingszeit von ca. 0,2  
Sekunden sofort stapelbar und weiter verarbeitbar. Diese  
30 Technologie ermöglicht größere Oberflächenhärte, erhöhte  
Abriebfestigkeit, erhöhte Dichte, verbesserte Beständigkeit  
gegen Chemikalien, gute Farbstoffaffinität, verminderte  
Entflammbarkeit und hohe Durchsatzgeschwindigkeiten.

35 Besonders geeignet für diese Vernetzungsmethode durch Be-  
strahlung sind ungesättigte Acrylatharze und ungesättigte  
Polyesterharze, wie sie beispielsweise in dem obigen Arti-  
kel "defazet" beschrieben sind, dessen Inhalt hier einbezo-

1 gen wird.

Bei dem erfindungsgemäßen Verfahren geht man gewöhnlich so vor, daß man das Substrat zunächst wenigstens auf der zu  
5 bedruckenden Oberfläche mit einem Vorläufer des vernetzten Duroplasten versieht. Dies kann durch Eintauchen, Aufbürsten, Besprühen, Aufstreichen oder Aufwalzen einer Lösung oder Dispersion des Vorläufers des Duroplasten geschehen. Stattdessen kann aber auch eine Aufbringung ohne Lösungsmittel durch Extrudier-, Laminier- oder Pulverbeschichtung  
10 erfolgen.

Dem Vorläufer des Duroplasten können dabei bereits bestimmte Stoffe, wie Pigmente, zugesetzt werden. Stattdessen kann  
15 auch unter der Vorläuferbeschichtung eine zur Erzielung farblicher Effekte oder zur Verbesserung der Oberflächenbeschaffenheit geeignete Zwischenschicht, wie beispielsweise eine pigmentierte Zwischenschicht, aufgebracht werden.

20 Nach der Aufbringung des Vorläufers des Duroplasten erfolgt in an sich bekannter Weise die Vernetzung oder Aushärtung, wobei man auf dem Substrat eine harte und widerstandsfähige Beschichtung bekommt. Auf diese Oberflächenschicht wird nunmehr mit der bedruckten Seite zu dieser Schicht hin der  
25 bedruckte Hilfsträger aufgelegt, worauf durch Erhitzen von der nicht bedruckten Seite des Hilfsträgers her eine Übertragung der Dispersionsfarben durch Sublimation auf und in die Duroplasten-Oberflächenbeschichtung des Substrates erfolgt.

30

Unter den erfindungsgemäß verwendeten Duroplasten können mit wenigen Vorversuchen leicht jene herausgesucht werden, die für die speziell verwendeten Dispersionsfarbstoffe ausreichende Affinität besitzen. Derartige Routineversuche  
35 liegen im Können des Durchschnittsfachmannes.

Als Dispersionsfarbstoffe verwendet man zweckmäßig solche, die oberhalb 200, besonders oberhalb 220<sup>o</sup> C sublimieren.

1 Die erfindungsgemäß verwendeten Dispersionsfarbstoffe subli-  
mieren zweckmäßig oberhalb  $250^{\circ}\text{C}$ , vorzugsweise oberhalb  
300 $^{\circ}\text{C}$ , besonders oberhalb  $350^{\circ}\text{C}$ . Aus apparativen Gründen  
ist es allerdings zweckmäßig, solche Farbstoffe auszuwäh-  
5 len, die nicht erst oberhalb  $500^{\circ}\text{C}$ , vorzugsweise nicht  
erst oberhalb  $400^{\circ}\text{C}$ , sublimieren.

Zweckmäßig handelt es sich bei den verwendeten Dispersions-  
farbstoffen um hochmolekulare Dispersionsfarbstoffe mit Mo-  
10 lekulargewichten oberhalb 280, vorzugsweise oberhalb 340  
und bis zu Molekulargewichten von 1000. Eine bevorzugte  
Gruppe solcher Dispersionsfarbstoffe sind bestimmte Anthra-  
chinon-, Monoazo- und Azomethinfarbstoffe, doch ist das er-  
findungsgemäße Verfahren nicht auf diese Farbstoffgruppen  
15 beschränkt.

Während in den bisher für Transferdruckverfahren eingesetz-  
ten Farbstoffen keine ionischen, stark wasserlöslich machen-  
den Gruppen, wie  $-\text{SO}_3\text{H}$  oder  $-\text{COOH}$ , enthalten sein durften,  
20 können beim erfindungsgemäßen Verfahren solche Farbstoffe  
erfolgreich verwendet werden. Auch kann die Zahl der nicht  
ionischen polaren Gruppen, wie  $-\text{NO}_2$ ,  $-\text{CN}$ ,  $-\text{SO}_2\text{R}$  ( $\text{R} = \text{Alkyl}$ ),  
 $-\text{OH}$ ,  $-\text{NH}_2$  oder  $-\text{NHR}$  ( $\text{R} = \text{Alkyl}$ ), höher sein als bei den bis-  
her verwendbaren Farbstoffen. Neben alkylsubstituierten Ami-  
25 nogruppen, wie Isobutylaminogruppen, können auch lineare  
Reste enthalten sein, was bisher im Transferdruckverfahren  
vermieden wurde. Bei Azofarbstoffen sind Cynogruppen den  
Nitrogruppen vorzuziehen, und Fluoratome eignen sich besser  
als Chloratome. Trimethylsilylgruppen können dabei in den  
30 Azofarbstoffen den Dampfdruck erhöhen.

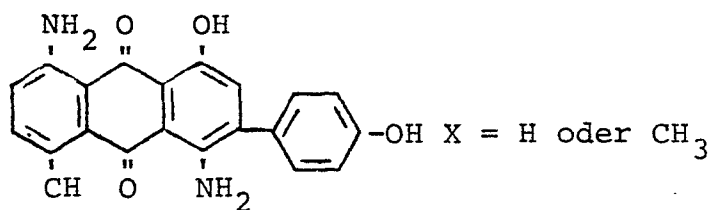
Zusammenfassend läßt sich bezüglich der brauchbaren Disper-  
sionsfarbstoffe sagen, daß in dem erfindungsgemäßen Verfah-  
ren im Gegensatz zu bekannten Transferdruckverfahren nun-  
35 mehr sogenannte sublimiererechte Dispersionsfarbstoffe einge-  
setzt werden können. Bevorzugt sind Anthrachinon-, Monoazo-  
und Azomethinfarbstoffe, deren Moleküle stark mit Amino-,  
Alkoxy-, Oxalkyl-, Nitro-, Halogen- und Cyanogruppen be-

1 setzt sind. Diese Farbstoffgruppen sind in Colour-Index, Volume 1, Seiten 1655 bis 1742 definiert.

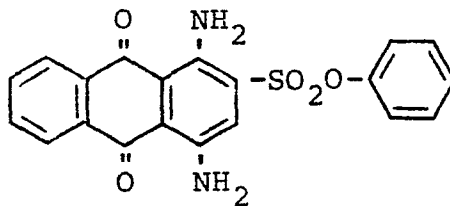
Bevorzugte Beispiele von Farbstoffen, die erfindungsgemäß 5 verwendet werden, sind solche der folgenden Formeln. Diese Farbstoffe waren bei den bisherigen Transferdruckverfahren nicht brauchbar.

Blaue Farbstoffe:

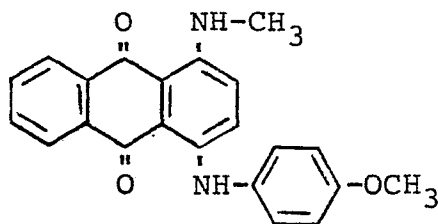
10



15



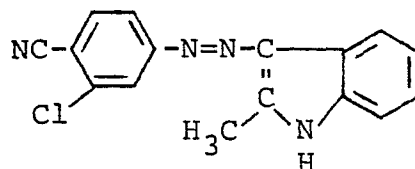
20



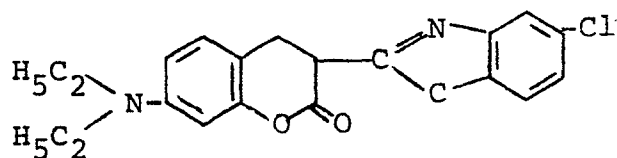
25

Gelbe Farbstoffe:

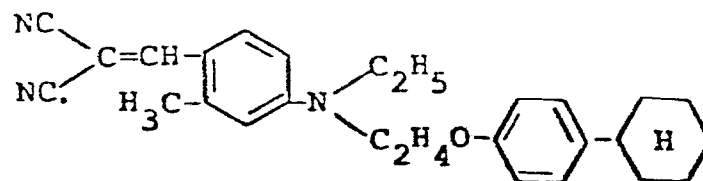
30



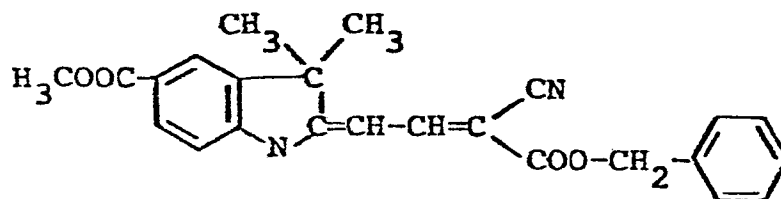
35



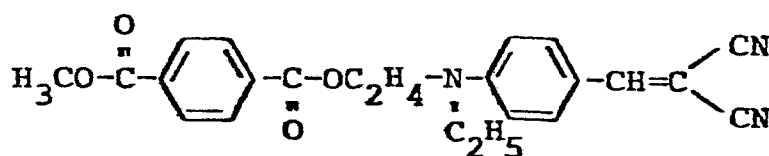
1



5

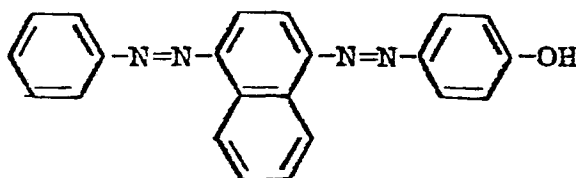


10



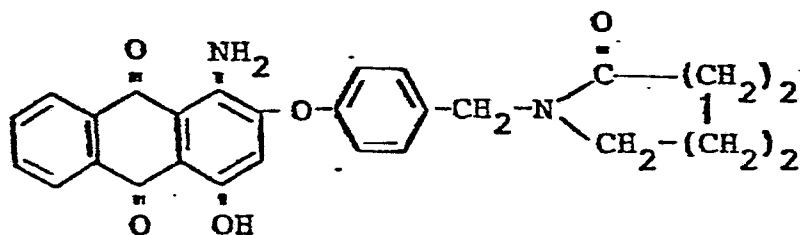
15

Orangefarbiger Farbstoff:



20

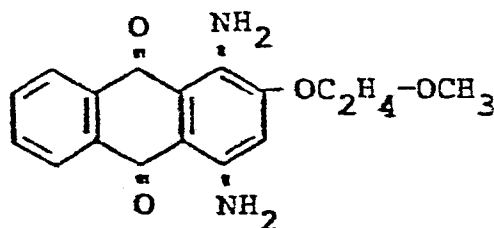
Roter Farbstoff:



25

30

Violetter Farbstoff:



35

1 Der Hilfsträger kann mit diesen Farbstoffen kontinuierlich im Tiefdruck oder diskontinuierlich im Offset-Druck bedruckt werden, wobei Bilder oder Muster spiegelverkehrt aufgedruckt werden müssen. Dabei kann man feinste Rasterung anwenden.

5 Das Bedrucken kann auch im klassischen Siebdruckverfahren oder auf Rotationsfilmdruckmaschinen erfolgen.

Die Hilfsträger, wie Transferpapiere, sollen mindestens ein Gewicht von  $60 \text{ g/m}^2$ , maximal ein Gewicht von  $120 \text{ g/m}^2$  be-  
10 sitzen. Die Reißlänge soll bei 5000 m, der Berstdruck bei ca. 3 bis  $3,5 \text{ kg/cm}^2$ , die Absorption bei 60 bis 80 g Wasser je Quadratmeter in 60 Sekunden (nach Kobb) und die Porosität bei 40 ml/Sek. liegen. Außer Papieren kommen als Hilfs-  
15 träger auch Metallfolien und gegebenenfalls elastische, jedoch nicht farbstoffaffine Kunststofffolien in Betracht, soweit diese die Umdrucktemperaturen oberhalb  $220^\circ \text{ C}$  aushalten.

Mit dem erfindungsgemäßen Verfahren kann man auf kontin-  
20 uierlichen Veredelungsstraßen für Aluminiumbleche bei Ofentemperaturen von ca.  $250^\circ \text{ C}$  arbeiten. Bei Ausschalten der Kühlzone läßt sich das Aluminiumblech gleichzeitig mit Transferpapier über eine Kalandervalze führen. Die im Aluminium vorhandene Trocknungshitze von  $250^\circ \text{ C}$  ermöglicht den  
25 Umdruck auf das Aluminium ohne weitere Energiezufuhr.

In der Zeichnung sind drei Anwendungsbeispiele des erfindungsgemäßen Verfahrens dargestellt. In der Zeichnung zeigt  
Fig. 1 eine perspektivische Darstellung einer erfindungsgemäß bedruckten Fliese oder Platte aus Keramikmateri-  
30 al oder Metall,

Fig. 2 eine perspektivische Darstellung einer erfindungsgemäß bedruckten Metallbahn,

Fig. 3 einen weggebrochenen vergrößerten Ausschnitt aus dem  
35 Querschnitt der Fliese oder Platte gemäß Fig. 1 entlang der Linie III-III und

Fig. 4 eine perspektivische Darstellung einer auf der Wärme-  
fläche erfindungsgemäß bedruckten Wärmeplatte.

1 In Fig. 1 ist in perspektivischer Weise eine Fliese oder  
Platte dargestellt, die als Einzelplatte beschichtet und  
bedruckt worden sein kann. Die Beschichtung kann durch  
Tauchverfahren, Sprühverfahren oder andere bekannte Be-  
5 schichtungsverfahren erfolgen. Die Fliesen oder Platten kön-  
nen einseitig auf der Sichtseite oder beidseitig kunststoff-  
beschichtet sein.

In Fig. 2 ist alternativ eine entsprechend bedruckte band-  
10 förmige Metallbahn in Rollenform gezeigt, die sich dazu  
eignet, bandbeschichtet zu werden.

Fig. 3 der Zeichnung zeigt den Querschnitt eines erfindungs-  
gemäß bedruckten Gegenstandes am Beispiel der Fliese oder  
15 Platte der Fig. 1. Das Substrat 1 aus Metall oder einem an-  
deren für Fliesen oder Platten üblichen Material, wie Kera-  
mikmaterial, ist beidseitig mit dem Kunststoffüberzug 2 und  
einem Duroplastenüberzug 4 versehen. Der Duroplastenüberzug  
2 liegt auf der Sichtseite der Fliese oder Platte und liegt  
20 direkt auf dem Substrat 1 auf. Farbstoffe 3 sind in den Du-  
roplastenüberzug 2 derart eingelagert, daß sie an dessen  
freie Oberfläche angrenzen, sich aber in dem abgebildeten  
Fall nur über einen begrenzten Teil der Dicke des Duropla-  
stenüberzuges erstrecken, wobei dieser in seinem direkt an  
25 das Substrat 1 angrenzenden Bereich frei von Farbstoffen  
ist.

Die in Fig. 4 der Zeichnung dargestellte Wärmeplatte 7 be-  
sitzt an ihren beiden Enden je eine Griffleiste 6, zwischen  
30 denen sich das Wärmeteil 5 mit der bedruckten Wärmefläche  
befindet.

### Beispiele

#### 35 Vergleichsbeispiel

Gemäß Beispiel 7 der DE-OS 2 642 350 wurde ein Stahlblech  
von 0,5 mm Dicke mit einem durch Titandioxid mattierten

1 thermoplastischen Polyesterharz oberflächenbeschichtet. Mit Hilfe eines Transferpapiers, das mit üblichen, unterhalb  $220^{\circ}$  C sublimierten Dispersionsfarben bedruckt war, wurde auf diese Polyesterharzbeschichtung im Transferdruckverfahren bei  $200^{\circ}$  C während 30 Sekunden Verweilzeit ein Bild aufgedruckt.

Das Erzeugnis zeigte lediglich im Temperaturbereich zwischen 0 bis  $80^{\circ}$  C Drucktreue. Oberhalb  $80$  bis  $110^{\circ}$  C trat 10 eine deutliche Farbstoffmigration ein, was sich durch ein Verwischen des Flächengebilde zeigte. Über  $110^{\circ}$  C migrierten die im Sinne der Trigromie oder Quadrogromie erreichten Halbtonflächengebilde zu einem Grauwert ohne Figurierung.

#### 15 Beispiel 1

Ein Aluminiumblech wurde mit einem organischen Lösungsmittel für Fett vorbehandelt, um seine Oberfläche frei von Fett und sonstigen Verunreinigungen zu machen. Sodann wurde das 20 vorgereinigte Aluminiumblech mit Hilfe eines Sprühverfahrens zunächst mit einer weißen Grundierschicht mit einer Schichtstärke von  $40 \pm 10$   $\mu$ m beschichtet. Die Beschichtung wurde nun in einem Durchlaufofen während 10 Minuten bei  $180^{\circ}$  C getrocknet. Sodann wurde ebenfalls im Sprühverfahren 25 eine farblose Klarlackschicht auf Siliconpolyesterbasis mit einer Schichtdicke von  $15 \pm 10$   $\mu$ m aufgebracht. Die Trocknung erfolgte während 10 Minuten bei  $250^{\circ}$  C.

Die noch heißen beschichteten Bleche wurden mit einem 30 Transferdruckpapier in Berührung gebracht, das im Offsetverfahren mit oberhalb  $220^{\circ}$  C sublimierenden Farbstoffen bedruckt worden war. Beim Druckvorgang wurde auf  $250^{\circ}$  C erhitzt.

35 Die auf diese Weise erhaltenen bedruckten Aluminiumbleche zeichneten sich durch sehr gute Hitzebeständigkeit und Gebrauchstemperaturen oberhalb  $150^{\circ}$  C sowie durch hohe Beständigkeit gegenüber allen Belastungen, wie sie beispiels-

1 weise im Haushaltsbereich auftreten, aus.

### Beispiel 2

5 Biskuitkacheln wurden im Sprühverfahren zunächst mit einem bei Raumtemperatur trockenen Zweikomponenten-Polyurethansperrgrund versehen, da die Kacheln sehr saugfähig waren. Dieses Vorbehandlungsmittel war auf aliphatischem Urethanacrylat aufgebaut.

10

Sodann wurde im Gießverfahren eine Kunststoffbeschichtung aus Polyacrylat aufgebracht. Die Decklackschicht wurde mit einer Schichtstärke von  $50 \pm 10$   $\mu\text{m}$  lösungsmittelfrei aufgetragen. Die Vernetzung erfolgte innerhalb von Bruchteilen  
15 einer Sekunde bei Raumtemperatur durch Elektronenstrahlhärtung. Die Beschichtung hatte eine für Kunststoffoberflächen außergewöhnliche Kratzfestigkeit und Härte.

Die noch heißen beschichteten Kacheln wurden mit einem

20 Transferdruckträger in Berührung gebracht, der im Hochdruckverfahren mit oberhalb  $220^{\circ}\text{C}$  sublimierenden Farbstoffen bedruckt war, der Umdruck erfolgte bei  $240^{\circ}\text{C}$ .

### Beispiel 3

25

Weißbleche wurden ohne Vorbehandlung direkt durch Walzlackierung mit einem Beschichtungssystem auf der Basis eines gesättigten Polyesters und eines selbstvernetzenden Acrylatharzes beschichtet. Zunächst wurde eine weiße Grundierung auf der Basis eines gesättigten Polyesters als Grund-  
30 lack in einer Schichtdicke entsprechend 20 bis  $30\text{ g/m}^2$  aufgebracht, wonach ca. 8 Minuten bei  $160^{\circ}\text{C}$  getrocknet wurde. Sodann wurde eine farblose Klarlackschicht auf der Basis eines selbstvernetzenden Acrylatharzes in einer Schichtdik-  
35 ke entsprechend 10 bis  $20\text{ g/m}^2$  aufgetragen. Die Trocknung erfolgte innerhalb von 10 Minuten bei  $190^{\circ}\text{C}$ .

Die Weißbleche wurden zu einem späteren Zeitpunkt bei

1 250° C mit einem Transferdruckträger, der im Siebdruckverfahren mit Farbstoffen, die oberhalb 220° C sublimierten, bedruckt war, umgedruckt.

#### 5 Beispiel 4

Spanplatten wurden zunächst einem Holzschliff mit einer Körnung 80 bis 120 unterzogen. Das Beschichtungssystem bestand aus einem Material auf der Basis eines ungesättigten  
10 Polyesters mit Kobeschleuniger und organischem Peroxid als Katalysator.

Eine weiße Grundierschicht in einer Menge von 400 g/m<sup>2</sup> wurde mit einer Becherpistole bei einem Luftdruck von 3 bis  
15 3,5 bar und einer Düsengröße von 2 bis 3 mm aufgespritzt. Die Trocknung erfolgte bei Raumtemperatur bis zur Schleifbarkeit während 4 bis 6 Stunden oder bei einer Temperatur von etwa 80° C während 20 Minuten. Sodann wurde vor der Decklackierung mit Körnung 280 bis 320 geschliffen.

20

Danach wurde eine farblose Klarlackschicht mit der gleichen Becherpistole in einer Menge von 150 bis 300 g/m<sup>2</sup> aufgetragen. Die Trocknung erfolgte bei Raumtemperatur während 8 bis 10 Stunden oder bei einer Temperatur von etwa 80° C während  
25 10 bis 15 Minuten.

Zu einem späteren Zeitpunkt wurden die so beschichteten Spanplatten mit einem Transferdruckträger bedruckt, der mit oberhalb 220° C sublimierenden Farbstoffen bedruckt war.

30

Die in allen vier Beispielen erhaltenen bedruckten Erzeugnisse besaßen hervorragende Bildklarheit auch nach längerer Benutzung und bei zeitweiligem Erhitzen auf 200° C und bei Langzeiterhitzen während mehrerer Stunden auf 150° C. Eine  
35 Migration der Farbstoffe war trotz des Erhitzens nicht feststellbar, und die aufgedruckten Bilder blieben vollständig klar.

1 Patentansprüche

1. Verfahren zum Bedrucken eines beim Erhitzen über 220° C beständigen Substrates nach dem Transferdruckverfahren  
5 unter Beschichten des Substrates mit einem gegenüber den Druckfarben affinen Kunststoff, Auflegen eines mit sublimierbaren Dispersionsfarbstoffen bedruckten Hilfsträgers auf die Kunststoffbeschichtung und Übertragung der Dispersionsfarbstoffe durch trockene Hitzebehandlung in  
10 die Kunststoffbeschichtung, dadurch gekennzeichnet, daß man als Kunststoff für die Beschichtung des Substrates wenigstens einen vernetzten Duroplasten aus der Gruppe der Phenoplasten, Aminoplasten, Polyester, Polyphenylensulfidharze, Siliconharze, Acrylatharze, Alkydharze, Polyäthylensulfidharze und/oder ungestättigten Polyesterharze verwendet.
2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man als Duroplasten wenigstens ein Siliconharz oder  
20 strahlungsgehärtetes ungesättigtes Acrylatharz oder Polyesterharz verwendet.
3. Verfahren nach Anspruch 1 und 2, dadurch gekennzeichnet, daß man als Dispersionsfarbstoffe solche verwendet, die  
25 oberhalb 200° C, besonders oberhalb 220° C, sublimieren.
4. Verfahren nach Anspruch 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß man als Dispersionsfarbstoffe hochmolekulare Dispersionsfarbstoffe mit Molekulargewichten oberhalb 280, vorzugsweise zwischen 340 und 1000 verwendet.  
30
5. Verfahren nach Anspruch 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß man als Dispersionsfarbstoffe Anthrachinon-, Monoazo- und/oder Azomethinfarbstoffe verwendet.  
35
6. Anwendung des Verfahrens nach Anspruch 1 bis 5 beim Bedrucken von Keramikfliesen, Metallplatten oder -bahnen und Haushaltsgeräten, wie Kochgeschirren, Toastern, Wär-

1 platten, Waffeleisen, Grillgeräten, Thermosbehältern  
oder Heizgeräten.

5

10

15

20

25

30

35



Fig. 4

