

(19) **DANMARK**



PATENTDIREKTORATET
TAASTRUP



(12) **FREMLÆGGELSESSKRIFT**

(11) **157197 B**

(21) Patentansøgning nr.: **4225/85**

(51) Int.Cl.⁴ **C 09 D 11/10**

(22) Indleveringsdag: **18 sep 1985**

(41) Alm. tilgængelig: **20 mar 1986**

(44) Fremlagt: **20 nov 1989**

(86) International ansøgning nr.: -

(30) Prioritet: **19 sep 1984 CH 4478/84**

(71) Ansøger: ***CIBA-GEIGY AG; Klybeckstrasse 141; 4002 Basel, CH**

(72) Opfinder: **Raymond *Defago; CH, Rolf *Baeuerle; CH**

(74) Fuldmægtig: **Dansk Patent Kontor A/S**

(54) **Vandig trykfarve til transfertryk**

(56) Fremdragne publikationer

EP off.g.skrift nr. 100808, 96806
DE freml.skrift nr. 2557002
FR off.g.skrift nr. 2001089

(57) Sammendrag:

4225-85

Vandige, hurtigtørrende tryksværter til transfertryk, som indeholder mindst et til transfertryk egnet sublimerbart farvestof, et bindemiddel bestående af en polymer acrylsyre og/eller et acrylsyre/styren-copolymerisat, et syntetisk fortykkelsesmiddel og eventuelle andre tilsætningsstoffer, anvendes til transfertryk, især på polyesterfibermaterialer.

Der opnås ensartede og farvestærke tryk med skarpe konturer.

DK 157197 B

Den foreliggende opfindelse angår en vandig trykfarve til transfertryk og dens anvendelse til trykning af transfertrykpapir på dybtrykmaskiner.

5 Netop til polyesterfibermaterialer er transfertryk i de senere år blevet en vigtig trykkemetode. Som mellembærer anvendes overvejende papir, som trykkes ved hjælp af forskellige fremgangsmåder, blandt hvilke dybtryk har særlig betydning på grund af den gode trykkvalitet. I dybtryk har
10 man hidtil først og fremmest anvendt trykfarver, som indeholder organiske opløsningsmidler, f.eks. alkoholer, ethylacetat eller methylethylketon. For tekstiltrykkeren, som er vant til at arbejde med trykfarver på vandig basis, betyder dette en væsentlig omstilling, da de anvendte
15 trykmaskiner ofte ikke er eksplosionssikrede, og der vil ofte ikke findes indretninger til sikker opbevaring af store mængder organiske opløsningsmidler. Man har derfor i nogen tid forsøgt at arbejde med vandige trykfarver, især da det ved tørringen fordampende vand ikke som de
20 organiske opløsningsmidler skal fjernes fra tørreluftens af økologiske grunde.

Ved omstillingen til vandige trykfarver optræder der dog en række vanskeligheder. Et hovedproblem er tørringshastigheden for det trykte transfertrykpapir. Der kræves en
25 trykfarve, som ikke blot har gode rheologiske egenskaber, men som også tørrer hurtigst muligt, således at kontinuerligt arbejdende trykmaskiner kan indstilles på tilstrækkeligt høje trykkehastigheder.

Kendte vandige trykfarver, som indeholder naturlige fortykkelsesmidler, som f.eks. alginater, er mindre velegnede til anvendelse på dybtrykmaskiner, da tørringsprocessen forløber for langsomt, og da man ikke i alle tilfælde opnår ensartede tryk.

Fra GB-offentliggørelsesskrift nr. 2.001.089 kendes trykfarver til transfertryk, som indeholder acrylsyre/styren-copolymerer og som fortykkelsesmiddel polyacrylsyre med en molekylvægt på mindre end 100.000, og som især også indeholder urinstof.

Det har vist sig, at en vandig trykfarve, som indeholder en polymer acrylsyre og/eller en acrylsyre/styren-copolymer som bindemiddel i kombination med en højmolekylær polyacrylsyre eller hydroxyethylcellulose som fortykkelsesmiddel, tørrer hurtigt og kan anvendes såvel på maskiner med mellemtørring som ved våd-i-våd-tryk. Man opnår et homogent overfladetryk med tilfredsstillende konturskarphe

Den foreliggende opfindelse angår således en vandig transfertrykfarve indeholdende mindst ét til transfertryk egnet sublimerbart farvestof, mindst ét bindemiddel, mindst ét fortykkelsesmiddel og eventuelt andre tilsætningsstoffer, og transfertrykfarven ifølge opfindelsen er ejendommelig ved, at fortykkelsesmidlet er hydroxyethylcellulose eller polyacrylsyre med en molekylvægt på $3-10 \times 10^6$, og bindemidlet er en polymer eller copolymer af acrylsyre, methacrylsyre eller deres salte eller C(1-4)-alkylestere eller en acrylsyre/methacrylsyre-styren-copolymer eller en acryl- eller methacrylsyre-C(1-4)-alkylester-styrencopolymer, idet bindemidlets molekylvægt ligger i området 10.000-1.000.000.

Der kendes farvestoffer, som er egnede til transfertryk. Disse farvestoffer er fortrinsvis uopløselige til tungt opløselige i vand, især dispersionsfarvestoffer, som ved atmosfæretryk ved en temperatur mellem 150 og 220°C for mindst 60% vedkommende i løbet af mindre end 60 sekunder går over i damptilstanden, er varmestabile og kan overfø-

res uden sønderdeling. Farvestofferne kan også anvendes som farvestofpræparater til fremstilling af trykfarver. Sådanne farvestofpræparater er eksempelvis kendt fra
5 DE-fremlæggeskrift nr. 2.850.482 eller nr. 2.520.527.

I stedet for farvestofferne kan der også anvendes egnede optiske klaringsmidler.

Trykfarverne kan indeholde andre tilsætningsstoffer, som f.eks. antiskummidler, eksempelvis på basis af 2-ethyl-n-
10 hexanol, og eventuelt stoffer til regulering af pH-værdien, f.eks. ammoniak, alkanolaminer, såsom triethanolamin, eller natrium- eller kaliumhydroxid. Tryksværten har hensigtsmæssigt en pH-værdi i området på 6-9, især 7-8,5.

Et væsentligt træk ved opfindelsen er kombinationen af et
15 specifikt bindemiddel, nemlig en polymer acrylsyre eller en acrylsyre/styren-copolymer, som også kan anvendes i blanding, og et syntetisk fortykkelsesmiddel som defineret ovenfor. Bindemiddel og fortykkelsesmiddel inkorporeres fordelagtigt i trykfarven i en koncentration på 3-10
20 vægtprocent (aktivt stof), beregnet på den færdige formulering, idet bindemidlet sædvanligvis anvendes i overskud. De to komponenter fortykkelsesmiddel og bindemiddel anvendes hensigtsmæssigt i et vægtforhold på 1:10 til 1:70.

25 De syntetiske fortykkelsesmidler er højmolekylære polyacrylsyrer med en molekylvægt på fra $3 \cdot 10^5$ til 10^6 , fortrinsvis $3 \cdot 10^5$ til 10^6 , og hydroxyethylcellulose. Som hydroxyethylcellulose, der også henregnes til de halvsyntetiske fortykkelsesmidler, anvendes ved den foreliggende
30 opfindelse især en sådan med en molekylvægt fra 40.000 til 200.000. Særligt gode resultater opnås med en hydroxyethylcellulose, som har en substitutionsgrad på 2-4. Substitutionsgraden betegner det gennemsnitlige antal mol

ethylenoxid, som hver glucoseenhed har reageret med. Et særligt foretrukket fortykkelsesmiddel er med divinylbenzen tværbundet polyacrylsyre med en molekylvægt på $3-5 \times 10^6$. Der kan endvidere anvendes blandinger af de nævnte højmolekylære polyacrylsyrer og hydroxyethylcellulose.

Som bindemidler i trykfarverne ifølge opfindelsen anvendes en polymer acrylsyre eller en acrylsyre/styren-copolymer. Disse filmdannende polymerer, som bibringer det trykte transferpapir skrabebestandighed og virksomt forhindrer en afkastning af farvestoffet ved påføringen af trykfarven, er forbindelser, som har en molekylvægt på mere end 10.000, nemlig i området fra ca. 10.000 til ca. 1.000.000. Der anvendes især polymere acrylsyrer med en molekylvægt i området fra 10.000 til 25.000. Ved polymere acrylsyrer forstås i det foreliggende tilfælde såvel polymerer af acrylsyre/methacrylsyre og deres salte, som f.eks. alkalimetals- og ammoniumsalte, eller af acrylsyreester, hvor alkoholdelen i sådanne estere er afledt af lavaliphatiske mattede alkoholer, f.eks. C(1-4)-alkanoler, især methanol eller ethanol. Der kan naturligvis også anvendes copolymerer af forskellige acrylsyreester, f.eks. acrylsyremethylester og acrylsyreethylester, f.eks. i et molforhold på ca. 1:1.

Udtrykket acrylsyre/styren-copolymer betegner en copolymer af acrylsyre/methacrylsyre og styren, idet acrylsyren her ligeledes helt eller delvis kan være erstattet med acrylsyreester. Også her kan der anvendes acrylsyreester af lavaliphatiske mattede alkoholer, f.eks. C(1-4)-alkanoler. Der anvendes fortrinsvis sådanne copolymerer, som indeholder ca. 20 vægtprocent acrylsyre/methacrylsyre eller deres estere og 80 vægtprocent styren. Copolymerer af en blanding af (meth)acrylsyre og estere deraf eller af forskellige estere, f.eks. ethylacrylat og methylmethacrylat, med styren er egnede. Den polymere acrylsyre

anvendes hensigtsmæssigt som vandig eller vandig/alkoholisk opløsning og acrylsyre/styren-copolymer som vandig emulsion.

- 5 Trykfarven ifølge opfindelsen er lavviskos, idet viskositeten af den én gang fremstillede trykfarve praktisk taget ikke ændres selv over et længere tidsrum. Viskositetsværdierne ligger fordelagtigt i området fra ca. 15 til ca. 20 sekunder udløbstid (Ford-bæger 4, DIN 53211). Hvis
- 10 trykfarven desuden indeholder små mængder organisk opløsningsmiddel, bør det organiske opløsningsmiddelets flammepunkt ikke ligge under 50°C.

- Transfertryk gennemføres på sædvanlig måde ved hjælp af en transferpresse. Den trykte mellembærer bringes i kontakt
- 15 med substratet, som skal trykkes, og holdes på en temperatur på ca. 150 til 220°C i så lang tid, at det på mellembæreren påførte farvestof er overført til substratet. I reglen er 5-60 sekunder tilstrækkeligt. Det trykte materiale fjernes fra mellembæreren, og en efterbehandling er
- 20 sædvanligvis ikke nødvendig.

- Som mellembærer anvendes i første række de kendte papir, som er egnede til transfertryk, og som har en m²-vægt på 60-80 g, men desuden også eksempelvis cellofan eller metalfolier. En væsentlig fordel ved trykfarven ifølge
- 25 opfindelsen er, at den også kan anvendes til trykning af lettere transferpapir, dvs. transferpapir med en m²-vægt på 40-50 g.

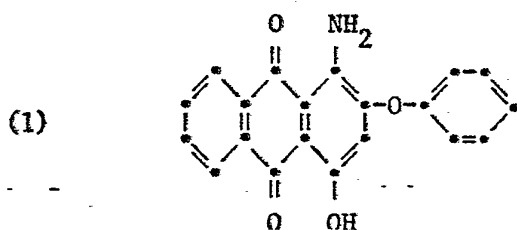
- Egnede transfertryksubstrater er først og fremmest tekstilmaterialer, især flade stoffer, såsom skind, filt, tæpper
- 30 og især vævede og strikkede tekstilmaterialer af syntetiske fibre, først og fremmest af polyesterfibermaterialer. Naturligvis kan trykfarven ifølge opfindelsen under anvendelse af en egnet mellembærer også anvendes til trykning

eller dekorering af andre materialer, som f.eks. tilsvarende forbehandlede metaldåser.

Opfindelsen forklares nærmere ved hjælp af de efterfølgende eksempler, hvori de anførte dele og procentangivelser er på vægtbasis.

Eksempel 1

Til 800 g fortynder med følgende sammensætning:
 830 dele vand,
 10 dele 15%'s vandig emulsion af polyacrylsyre tværbundet med
 10 divenylbenzen, molekylvægt ca. 4×10^6 ,
 1,5 dele 30%'s ammoniakopløsning,
 150 dele 48%'s vandig emulsion af et acrylsyre/styren-copoly-
 merisat og
 10 dele antiskummiddel (hovedbestanddel: 2-ethyl-n-hexanol)
 15 sættes 200 g vandigt præparat, som indeholder 90 g farvestof
 med formlen



idet resten består af vand og gængse tilsætningsstoffer i flydende farvestofformuleringer. Man får således 1.000 g tryk-
 20 farve, som trykkes på en mellembærer af papir ved dybtryk-
 fremgangsmåden. Trykfarven har en viskositet på 17-18 sekun-
 der udløbstid målt i et Ford-bæger 4. Påføringen på papiret
 foretages på dele af overfladen eller hele overfladen. Det
 trykte papir tørres og kan derefter på et vilkårligt tidspunkt
 25 anvendes til trykning af syntetiske fibermaterialer ved den
 termiske, tørre transfertrykfremgangsmåde. Til trykning af
 fibermateriale af f.eks. polyester sammenpresses transferpa-
 piret og en polyestervævning i 30 sekunder ved 210°C i en
 transferpresse. På vævningen fås ensartede og farvestærke røde
 30 mønstre med skarpe konturer.

Eksempel 2

Man går frem på samme måde som beskrevet ovenfor i eksempel 1, idet man dog anvender 800 g fortynder med følgende sammensætning:

- 5 680 dele vand,
- 10 dele 15%'s vandig emulsion af polyacrylsyre tværbundet med

divenylbenzen, molekylvægt ca. 4×10^6 ,
- 1,5 dele 30%'s ammoniakopløsning,
- 300 dele 24%'s vandig opløsning af en polyacrylsyre med mole-
- 10 kylvægt 22.400 og
- 10 dele antiskummiddel (hovedbestanddel: 2-ethyl-n-hexanol).

- Med den således fremstillede trykfarve, som har en viskositet på 17-18 sekunder udløbstid (Ford-bæger 4), trykkes papir ved dybtrykfrengangsmåden. Efter overføring af farvestoffet fra
- 15 papiret på polyestervævningen ved transfertrykfrengangsmåden fås røde, intensive mønstre med skarpe konturer.

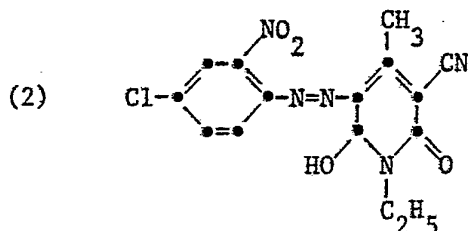
Eksempel 3

- Man går frem på samme måde som beskrevet ovenfor i eksempel 1, idet man dog anvender 800 g fortynder med følgende sammensæt-
- 20 ning:

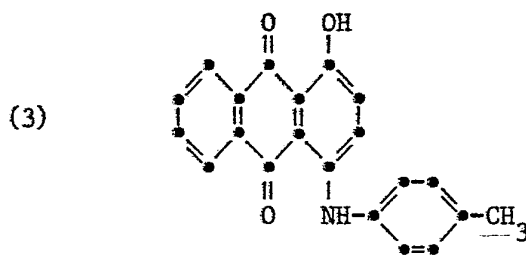
- 684 dele vand,
- 6 dele hydroxyethylcellulose (substitutionsgrad 2,5),
- 300 dele 24%'s vandig opløsning af en polyacrylsyre med en molekylvægt på 22.400 og
- 25 10 dele antiskummiddel (hovedbestanddel: 2-ethyl-n-hexanol),
- og man får ligeledes en hurtigt tørrende trykfarve, som under anvendelse af en papirmellembærer ved transfertryk på polyester giver røde, intensive mønstre med skarpe konturer.
- Viskositeten af denne trykfarve ligger ligeledes ved 17-18
- 30 sekunder udløbstid (Ford-bæger 4).

Eksempel 4

Man går frem på samme måde som beskrevet ovenfor i eksempel 1, idet man dog anvender 20 g af farvestoffet med formlen



5 20 g af farvestoffet med formlen



og 960 g fortynder med følgende sammensætninger:

(a) 823 dele vand

150 dele 48%'s vandig emulsion af et acrylsyre/styren-co-polymerisat

15 dele 15%'s vandig emulsion af polyacrylsyre tværbundet med divinylbenzen, molekylvægt ca. 4×10^6

2 dele 30%'s ammoniakopløsning og

10 dele antiskummiddel (hovedbestanddel: 2-ethylhexanol).

15 1.000 dele

(b) 795 dele vand

150 dele 48%'s vandig emulsion af et acrylsyre/styren-co-polymerisat

15 dele 15%'s vandig emulsion af polyacrylsyre tværbundet med divinylbenzen, molekylvægt ca. 4×10^6

30 dele 3%'s vandig natriumhydroxidopløsning og

10 dele antiskummiddel (hovedbestanddel: 2-ethylhexanol).

1.000 dele

(c) 788 dele vand

180 dele 40%'s vandig emulsion af et methylmethacrylat/
ethylacrylat/styren-copolymerisat

5 20 dele 15%'s vandig emulsion af polyacrylsyre tværbundet
med divinylbenzen, molekylvægt ca. 4×10^6

2 dele 30%'s ammoniakopløsning og

10 dele antiskummiddel (hovedbestanddel: 2-ethylhexanol).

1.000 dele

(d) 760 dele vand

10 180 dele 40%'s vandig emulsion af et methylcethacrylat/
ethylacrylat/styren-copolymerisat

20 dele 15%'s vandig emulsion af polyacrylsyre tværbundet
med divinylbenzen, molekylvægt ca. 4×10^6

30 dele 3%'s vandig natriumhydroxidopløsning og

15 10 dele antiskummiddel (hovedbestanddel: 2-ethylhexanol).

1.000 dele

Med alle trykfarverne får man ensartede og farvestærke grøn-
ne tryk med skarpe konturer.

P A T E N T K R A V.

1. Vandig transfertrykfarve indeholdende mindst ét til transfertryk egnet sublimerbart farvestof, mindst ét
5 bindemiddel, mindst ét fortykkelsesmiddel og eventuelt andre tilsætningsstoffer, kendetegnet ved, at fortykkelsesmidlet er hydroxyethylcellulose eller polyacrylsyre med en molekylvægt på $3-10 \times 10^6$, og bindemidlet er en polymer eller copolymer af acrylsyre, methacrylsyre eller deres
10 salte eller C(1-4)-alkylestere eller en acrylsyre/methacrylsyre-styren-copolymer eller en acryl- eller methacrylsyre-C(1-4)-alkylester-styrencopolymer, idet bindemidlets molekylvægt ligger i området 10.000-1.000.000.
2. Trykfarve ifølge krav 1, kendetegnet ved, at den
15 som fortykkelsesmiddel indeholder polyacrylsyre med en molekylvægt på $3-6 \times 10^6$.
3. Trykfarve ifølge krav 1, kendetegnet ved, at den som fortykkelsesmiddel indeholder en med divinylbenzen tværbundet polyacrylsyre med en molekylvægt på $3-5 \times 10^6$.
- 20 4. Trykfarve ifølge krav 1, kendetegnet ved, at den som fortykkelsesmiddel indeholder hydroxyethylcellulose med en molekylvægt på 40.000-200.000.
5. Trykfarve ifølge et af kravene 1-4, kendetegnet ved, at den som bindemiddel indeholder en acrylsyre-
25 styren-copolymer.
6. Trykfarve ifølge et af kravene 1-4, kendetegnet ved, at den som bindemiddel indeholder polymer acrylsyre med en molekylvægt på 10.000-25.000.

7. Trykfarve ifølge et af kravene 1-4, kendetegnet ved, at den som bindemiddel indeholder en copolymer af ethylacrylat, methylmethacrylat og styren.
- 5 8. Trykfarve ifølge krav 1, kendetegnet ved, at den har en viskositet på 15-20 sekunder udløbstid.
9. Trykfarve ifølge et af kravene 1-8, kendetegnet ved, at den som yderligere tilsætningsstof indeholder et antiskummiddel.
- 10 10. Anvendelse af trykfarven ifølge et af kravene 1-9 til trykning af transfertrykpapir på dybtrykmaskiner.