



SCHWEIZERISCHE EIDGENOSSENSCHAFT
BUNDESAMT FÜR GEISTIGES EIGENTUM

⑤① Int. Cl.³: D 06 P
D 06 P

5/13
3/72

Patentgesuch für die Schweiz und Liechtenstein

Schweizerisch-liechtensteinischer Patentschutzvertrag vom 22. Dezember 1978

⑫ **AUSLEGESCHRIFT** A3

⑪

635 718 G

⑳ Gesuchsnummer: 11743/76

㉑ Patentbewerber:
CIBA-GEIGY AG, Basel

㉒ Anmeldungsdatum: 16.09.1976

㉒ Erfinder:
Dr.-Chem. Peter Möckli, Basel

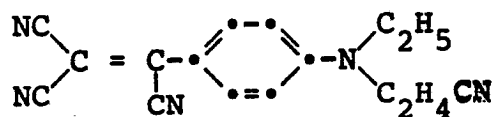
㉔ Gesuch
bekanntgemacht: 29.04.1983

㉔ Auslegeschrift
veröffentlicht: 29.04.1983

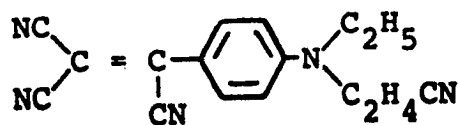
㉔ Recherchenbericht siehe Rückseite

㉔ Transferdruckverfahren.

㉔ Flächenförmige Gebilde aus Polyacrylnitrilfasern werden im Transferdruck-Verfahren bedruckt, wobei man den Tricyanostyrylfarbstoff der Formel



verwendet. Man erhält brillante, farbstarke rote Drucke mit guten Nass- und Lichteigenschaften.





RAPPORT DE RECHERCHE RECHERCHENBERICHT

Demande de brevet No.:
Patentgesuch Nr.:

11 743/76

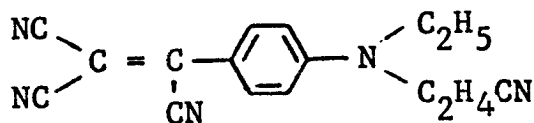
I.I.B. Nr.:

HO 12 119

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.
X	DE - A - 1 922 462 (MINNESOTA MINING) * Seite 7, Absatz 2 * ---	1,7,8
YD	FR - A - 1 223 330 (FILATURES PROUVOST) * ganz * ---	
YD	US - A - 2 762 810 (HECKERT) * ganz * ---	
YD	J. Am. Chem. Soc. 80 (1958, 2806-2815, McKUSICK et al. "Cyanocarbon Chemistry. VI. Tricyanovinylamines". * Zusammenfassung auf S. 2806; Seite 2807 links; Tabelle II * -----	
Domaines techniques recherchés Recherchierte Sachgebiete (INT. CL. 2) D 06 P 5/00 B 41 M 5/02 C 09 B 23/14 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: 1-9 Revendications n'ayant pas fait l'objet de recherches Nicht recherchierte Patentansprüche: Raison: Grund:		
Date d'achèvement de la recherche/Abschlussdatum der Recherche		Examineur I.I.B./I.I.B. Prüfer
22. April 1977		

PATENTANSPRUCH

Verfahren zum Bedrucken von flächenförmigen Gebilden aus Polyacrylnitril-Fasermaterial nach dem Transferdruckprinzip, dadurch gekennzeichnet, dass man den Farbstoff der Formel

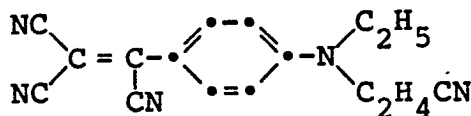


verwendet.

Es ist bekannt, dass nicht nur Gewebe aus Polyester, sondern auch solche aus anderen Fasermaterialien, wie z. B. Polyacrylnitril, im Transferdruckverfahren bedruckt werden können. Allerdings verhält sich die Polyacrylnitrilfaser im Transferdruck wesentlich problematischer, als die Polyesterfaser, so dass von den zahlreichen für Polyester geeigneten Transferfarbstoffen nur wenige auch für den Druck auf Polyacrylnitril in Frage kommen – siehe dazu den Artikel von G. Holland und A. Litherland in JSDC 488 (1971).

Aufgabe der Erfindung war es, einen roten Farbstoff zu finden, mit dem man Polyacrylnitril-Fasermaterialien im Transferdruck in farbstarken brillanten, nass- und lichtechten Nuancen bedrucken kann. Gefordert war ferner ein ausgeglichenes Transferverhalten, da der Farbstoff auch in Kombination mit anderen für Polyacrylnitril geeigneten Transferfarbstoffen brauchbar sein sollte.

Gefunden wurde, dass der Tricyanostyrylfarbstoff der Formel



die gestellten Anforderungen erfüllt.

Gegenstand der Erfindung ist somit ein Verfahren zum Bedrucken von flächenförmigen Gebilden aus Polyacrylnitril-Fasermaterial nach dem Transferdruckprinzip, dadurch gekennzeichnet, dass man den Farbstoff der angegebenen Formel verwendet.

Tricyanostyrylfarbstoffe sind bereits aus der US-Patentschrift 2 762 810 und dem Artikel von McKusick et al. im JACS 80, 2806 (1958) bekannt. Von all den, in diesen Druckschriften beschriebenen Tricyanostyrylfarbstoffen hat sich überraschenderweise gerade der Farbstoff der angegebenen Formel für das Bedrucken von PAC-Fasermaterialien im Transferdruck in hervorragender Weise zur Erzielung farbsterker, brillanter, roter Drucke mit guter Nass- und Lichtechtheit als besonders geeignet erwiesen.

Das Transferdruckverfahren ist allgemein bekannt und beispielsweise detailliert in den französischen Patentschriften 1 223 330, 1 334 829 und 1 585 119 beschrieben. Dabei werden sogenannte Hilfsträger, die mit geeigneten Drucktinten bedruckt sind, in einen engen Kontakt mit dem zu bedruckenden Substrat gebracht, worauf unter Wärme- und gegebenenfalls Druckeinwirkung der Farbstoff von dem Träger auf das Substrat transferiert wird.

Als Hilfsträger kommen flächenförmige Gebilde, wie Papier, Cellophan, Metallfolien usw. in Betracht (vgl. britische Patentschrift 1 190 889). Bevorzugt ist Papier.

Die Zusammensetzung der Drucktinten richtet sich nach der Art des Substrates, des Druckverfahrens, des Trägermaterials und anderes mehr. Gebräuchlich sind sowohl wässrige Drucktinten als auch solche auf Lösungsmittelbasis, insbesondere auf alkoholischer Basis. Im allgemeinen bestehen sie aus mindestens einem sublimierbaren Farbstoff der angegebenen Formel, einem Bindemittel, einem Lösungsmittel, gegebenenfalls Verdickungsmittel, gegebenenfalls Füllstoffe und gegebenenfalls Dispergiermittel.

Als Bindemittel kommen je nach dem Druckverfahren chemisch und/oder physikalisch trocknende Produkte in Frage, wie sie normalerweise im Textil- oder Papierdruck verwendet werden.

Als Verdickungsmittel kommen vor allem solche Produkte in Betracht, die bereits in geringer Konzentration eine deutliche Viskositätssteigerung bringen. Geeignete Verdickungsmittel sind Quelltone, Pflanzenkernmehlather sowie Alginat.

Dispergiermittel sind nichtionogene Verbindungen, wie Alkylpolyglykoläther und Alkylphenolpolyglykoläther sowie anionenaktive Verbindungen, wie Naphthalinsulfonsäureformaldehydkondensate, Ligninsulfonate und Sulfatablaugeprodukte.

Als Bindemittel kommen solche in Betracht, die nach dem Verdrucken und Trocknen auf dem Hilfsträger zusammen mit dem Farbstoff und gegebenenfalls anderen Hilfsmitteln einen dünnen elastischen Film bilden, der so therm stabil ist, dass er unter den Transferbedingungen, d. h. Temperaturen von bis zu 220 °C und einer Verweilzeit von bis zu 120 Sekunden, keine oder nur sehr geringe physikalische Veränderungen erfährt.

Geeignete Bindemittel sind: Celluloseäther, Celluloseester, Polyvinylalkohole, Polyvinylbutyrale, Polyvinylacetale, und weitere Homo- oder Kopolymerisate oder Polykondensate auf Basis von Acrylsäure, Acrylester und Maleinsäure.

Die Art der verwendeten Lösungsmittel hängt von der Art des Druckverfahrens auf den Hilfsträger und von der Zusammensetzung der Drucktinte ab.

Als Füllstoffe kommen Carbonate, Sulfate, Silicate, Oxide und dergleichen der Alkali- und Erdalkalimetalle sowie des Aluminiums und Titans in Betracht. Besonders bewährt haben sich feinteilige natürliche Calcium-Magnesiumcarbonate (Dolomit), aber auch feinteiliges Siliziumdioxid.

Die Druckfarben bzw. -tinten können nach üblichen Druckverfahren (Hoch-, Flach-, Tief- oder Sieb/Filmdruck) verdruckt werden.

Besonders geeignete Druckverfahren zur Herstellung von bedruckten Papierhelfsträgern sind der Tiefdruck und der Rotationsfilmdruck. Der Tiefdruck ist dort angezeigt, wo eine extrem hohe Rasterfeinheit gefordert ist, während sich der Rotationsfilmdruck dort empfiehlt, wo geringe Metragen bedruckt werden (d. h. bei geringer Auflagezahl) und nicht allerhöchste Anforderungen an die Rasterfeinheit gestellt sind.

Eine Tiefdruckfarbe enthält im allgemeinen ausser mindestens einem sublimierbaren Farbstoff der angegebenen Formel ein im Tiefdruck übliches Bindemittel, d. h. physikalisch trocknende natürliche oder synthetische Hartharze, z. B. Celluloseäther und ein nicht zu hoch siedendes organisches Lösungsmittel, wie Äthanol oder Toluol.

Für den Rotationsfilmdruck dagegen werden vorzugsweise wässrige Drucktinten verwendet, welche ausser dem Farbstoff ein Bindemittel, einen Füllstoff, ein Verdickungsmittel sowie gegebenenfalls organische Lösungsmittel und/oder Dispergiermittel enthalten, wobei das Bindemittel/Füllstoff-Gewichtsverhältnis vorzugsweise 1 : 6 bis 1 : 8 beträgt. Als Bindemittel kommen dabei vor allem wasserlösliche

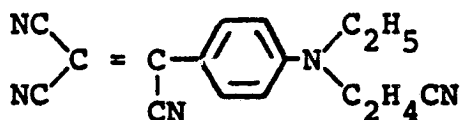
(bzw. durch übliche Verseifungsprozesse löslich gemachte) natürliche oder synthetische, physikalisch trocknende Produkte in Frage, wie sie normalerweise zur Herstellung von Flexo- und Siebdruckfarben verwendet werden.

Geeignete Transferdrucksubstrate sind vorzugsweise flächenförmige Gebilde, wie Vliese, Filze, Teppiche und vor allem Gewebe und Gewirke aus Polyacrylnitrilfasern.

Die nachfolgenden Beispiele veranschaulichen die Erfindung, ohne sie darauf zu beschränken. Teile bedeuten Gewichtsteile. Die Temperaturen sind in Celsiusgraden angegeben.

Beispiel 1

a) In einer Kugelmühle werden 5 Teile des Farbstoffes der Formel



6,5 Teile Äthylcellulose und 88,5 Teile Äthanol während 2 Stunden unter Kühlung gemahlen und gleichzeitig homogenisiert. Nach dem Abtrennen der Mahlkörper erhält man eine druckfertige Tinte.

b) Die erhaltene Drucktinte wird auf ein glattes Pergamentpapier durch Bedrucken ganzflächig aufgetragen und anschliessend getrocknet. Man erhält so ein für das Transferdruckverfahren geeignetes Zwischenträgerpapier.

c) Auf den derart vorbehandelten Zwischenträger legt man ein Gewebe aus Polyacrylnitril (ORLON®) und bringt dieses mit der behandelten Seite des Zwischenträgers in Kontakt, worauf man mittels einer Heizplatte den Zwischenträger von der unbehandelten Seite her während 30 Sekunden auf 190° erhitzt und andrückt, wobei eine zweite nicht erwärmte, isolierte Platte von der Rückseite des Drucksubstrates her den gleichmässigen Gegendruck gewährleistet. Hierauf wird das gefärbte Gewebe vom Träger getrennt.

Man erhält auf diese Weise ein brillant farbstark rot gefärbtes Polyacrylnitrilgewebe, das gute Nass- und Lichteigenschaften aufweist.

Beispiel 2

a) 75 Teile des Farbstoffes gemäss Beispiel 1, 50 Teile eines anionischen Dispergiermittels, z. B. eines Ligninsulfonates oder eines Kondensationsproduktes aus Naphthalinsulfonsäure und Formaldehyd, und 100 Teile Wasser werden vermischt und in einer Kugelmühle durch 10stündiges Mahlen in eine fein verteilte Form übergeführt. Die so erhaltene, etwa 30% Rohfarbe enthaltende Dispersion ist lagerstabil.

b) Die nach a) erhaltene wässrige Dispersion kann wie folgt zu einer Druckpaste verarbeitet werden. 50 bis 200 Teile werden mit 400 Teilen einer 10%igen Johannisbrotkernmehlähtherverdickung und 550 bis 400 Teilen Wasser angefeuchtet.

c) Mit dieser Druckpaste wird ein Papier im Tiefdruckverfahren bedruckt. Verpresst man dieses Papier während 15 bis 60 Sekunden bei 200° mit einem Textil aus Polyacrylnitrilfasern, so erhält man einen klaren, farbkraftigen roten Druck mit guten Nass- und Lichteigenschaften.