

⑫

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

⑳ Anmeldenummer: 79103382.2

⑤① Int. Cl.³: **D 06 P 5/00, D 06 P 3/60,**
B 41 M 5/02

㉔ Anmeldetag: 11.09.79

③① Priorität: 22.09.78 DE 2841239

⑦① Anmelder: **HOECHST AKTIENGESELLSCHAFT,**
Zentrale Patentabteilung Postfach 80 03 20, D-6230
Frankfurt/Main 80 (DE)

④③ Veröffentlichungstag der Anmeldung: 02.04.80
Patentblatt 80/7

⑦② Erfinder: **Nischwitz, Ehrenfried, Dr.,**
Feldbergstrasse 76, D-6384 Schmitten/Taunus (DE)
Erfinder: **Dürsch, Walter, Dr., in der Braubach 4,**
D-6240 Königstein/Taunus (DE)

④④ Benannte Vertragsstaaten: **BE CH DE FR IT**

⑤④ **Verfahren zur Vorbehandlung von Cellulosefasern, die nach dem Thermotransferverfahren bedruckt werden.**

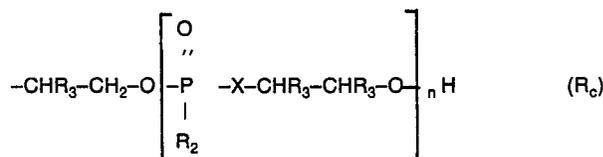
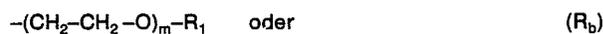
⑤⑦ 1. Verfahren zur Vorbehandlung von Textilmaterial, das ganz oder teilweise aus Cellulosefasern besteht und das nach dem Thermotransferverfahren bedruckt wird, wobei man das Textilmaterial mit einer Lösung oder Dispersion imprägniert, die

a) eine Verbindung der Formel I

oder R_b ein Sauerstoffatom und im Falle R=R_c ein Sauerstoffatom oder eine Iminogruppe (NH) bedeutet,
b) ein Glyoxal- oder Melaminformaldehyd-Harz und
c) einen Säurekatalysator enthält,
und das Textilmaterial anschließend trocknet und einer Hitzebehandlung unterwirft.



wobei R eine Gruppe der Formel R_a, R_b oder R_c



R₁ Wasserstoff oder C₁-C₄-Alkyl, R₂ C₁-C₄-Alkyl, R₃ Wasserstoff oder Methyl, n eine ganze Zahl von 1 bis 6, m eine ganze Zahl von 1 bis 10, X CH₂ oder O und Y im Falle R=R_a

EP 0 009 199 A1

Verfahren zur Vorbehandlung von Cellulosefasern, die nach dem Thermotransferverfahren bedruckt werden.

Es ist bekannt, Textilmaterial nach dem sogenannten Thermotransferverfahren zu bedrucken, bei dem der Farbstoff zunächst auf einen Hilfsträger, z.B. Papier aufgedruckt wird. Der bedruckte Hilfsträger wird dann unter Druck und bei

5 erhöhter Temperatur mit dem zu bedruckenden Textilmaterial in Kontakt gebracht, wobei der Farbstoff von dem Hilfsträger in das Textilmaterial diffundiert. Als Farbstoffe können in diesem Verfahren im wesentlichen nur Dispersionsfarbstoffe verwendet werden und zwar solche, die bis zu

10 einem gewissen Grad sublimierbar sind. Auch ist das Thermotransferverfahren auf Polyester-, Polyamid-, Polyacrylnitril- und Celluloseacetatfasern beschränkt, da sich die Dispersionsfarbstoffe ohne Schwierigkeiten nur auf diese Fasern übertragen und dort auch genügend fest fixieren

15 lassen. Cellulosefasern hingegen besitzen keine Affinität zu Dispersionsfarbstoffen, so daß ein Farbstofftransfer auf Cellulose nur in sehr geringem Maße stattfindet, der transferierte Farbstoff nicht fixiert ist und mit der ersten Wäsche fast vollständig entfernt wird. Um Textil-

20 material aus Cellulosefasern oder aus Gemischen von Synthesefasern mit überwiegendem Anteil Cellulosefasern nach dem Thermotransferdruckverfahren mit Dispersionsfarbstoffen zu bedrucken, bedarf es einer Vorbehandlung des

Textilmaterials.

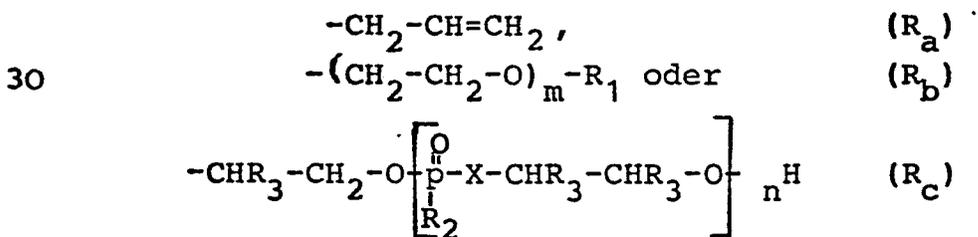
Aus den DT-OS 2 562 590, 2 418 519 und 2 453 362 ist es bereits bekannt, Textilmaterial, das ganz oder teilweise
 5 aus Cellulosefasern besteht, für das Thermotransferdruckverfahren vorzubereiten, indem man dieses Textilmaterial mit methylierten Carbamaten oder deren Äthern vorbehandelt. Diese Produkte dienen als Vernetzungsmittel für die Cellulose und man erhält damit einen leicht ver-
 10 besserten, jedoch ohne zusätzliche Quellmittel noch nicht befriedigenden Druck.

Es wurde nun gefunden, daß sich die im Thermotransferdruckverfahren gebräuchlichen Dispersionsfarbstoffe gut
 15 auf Cellulosefasern fixieren lassen, wenn man das zu bedruckende Textilmaterial zuvor mit nicht methylierten Carbamaten behandelt, die quellend wirkende Gruppen enthalten.

20 Gegenstand der Erfindung ist somit ein Verfahren zur Vorbehandlung von Textilmaterial, das ganz oder teilweise aus Cellulosefasern besteht und das nach dem Thermotransferverfahren bedruckt wird, wobei man das Textilmaterial mit einer Lösung oder Dispersion imprägniert, die
 25 a) eine Verbindung der Formel I



wobei R eine Gruppe der Formel R_a , R_b oder R_c



35 R_1 Wasserstoff oder $C_1\text{-C}_4\text{-Alkyl}$, R_2 $C_1\text{-C}_4\text{-Alkyl}$,
 R_3 Wasserstoff oder Methyl, n eine ganze Zahl von 1 bis 6, m eine ganze Zahl von 1 bis 10, X CH_2 oder O und Y im Falle $R = R_a$ oder R_b ein Sauerstoffatom und im Falle $R = R_c$ ein Sauerstoffatom oder eine Iminogruppe (NH)

bedeutet,

b) ein Glyoxal- oder Melaminformaldehydharz und

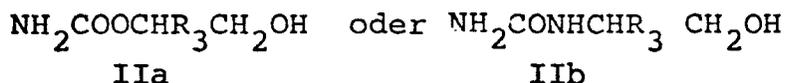
c) einen Säurekatalysator für die Kondensation dieser Harze enthält, und das Textilmaterial anschließend

5 trocknet und einer Hitzebehandlung unterwirft.

Wenn R in der Formel I einen Rest der Formel R_b darstellt, umfaßt diese Formel I beispielsweise Hydroxiäthylcarbammat, Diäthylenglykobarbammat sowie deren Methyl- und Äthylether.

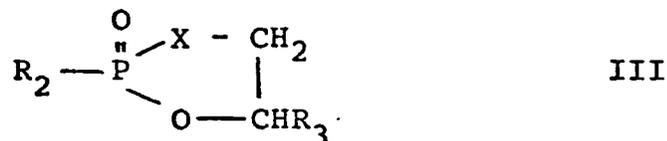
10 Die Verbindungen der Formel I, die Phosphor enthalten, (R = R_c) und wo X ein Sauerstoffatom bedeutet, sind in der deutschen Patentanmeldung P 28 06 049.3 beschrieben. Sie werden erhalten, indem man 1 Mol einer Verbindung der Formel IIa oder II b

15



mit 1 bis 6 Mol einer Verbindung der Formel III

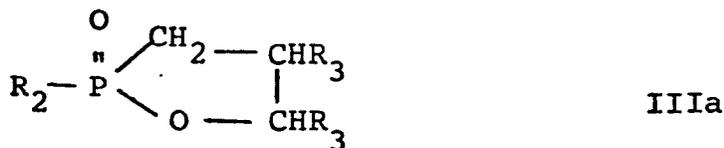
20



in Gegenwart stark alkalischer Katalysatoren, wie z.B.

25 Alkalimetalle oder Alkylalkohole umgesetzt. In analoger Weise lassen sich die Verbindungen der Formel I herstellen, wenn X in dem Rest R_c eine Methylengruppe bedeutet. In diesem Fall setzt man die Verbindungen der Formeln IIa oder II b unter den gleichen Bedingungen mit einer Ver-

30 bindung der Formel IIIa



35 um.

Als Glyoxal- oder Melaminformaldehydharze eignen sich alle derartigen Produkte, deren Verwendung in der Textilindustrie

beispielsweise als Hochveredlungsmittel, bereits seit längerem bekannt ist. Als Beispiele für solche Harze seien folgende Typen genannt: Di-hydroxy-dimethoethylenharnstoff und deren Alkyläther, Hexamethylolmelamin-hexaalkyläther oder Trimethylolmelamin-trialkylether. Diese Harze werden auf der Faser und mit der Faser durch Kondensation fixiert und zwar mit Hilfe der oben unter c) erwähnten Säurekatalysatoren. Als Säurekatalysatoren dienen dabei Salze, die in der Hitze Säure abspalten wie beispielsweise
10 Magnesiumchlorid oder Ammoniumchlorid.

Als Textilmaterial kommen Gewebe, Gewirke und non-wovens infrage, die entweder rein aus Cellulosefasern bestehen oder die Fasermischungen aus Cellulosefasern und Synthesefasern darstellen, wobei der Anteil an Synthesefasern bis zu 50 % betragen kann. Selbstverständlich lassen sich auch Textilien mit niedrigem Celluloseanteil oder Textilien aus reinen Synthesefasern mit den genannten Produkten vorbehandeln, doch ist die Vorbehandlung für solche Artikel
20 in der Praxis überflüssig, da der hohe Anteil an Synthesefasern aufgrund der guten Affinität dieser Fasern zu Dispersionsfarbstoffen einen guten und waschpermanenten Thermotransferdruck zuläßt. Aus Cellulosefasern kommen vorwiegend Baumwolle, Zellwolle und Viskoseseide, aber auch
25 Leinen, Jute, ect. infrage.

Die Verbindungen der Formel I sind im allgemeinen in Wasser oder in einem Gemisch aus Wasser und niederen Alkoholen, vorzugsweise Isopropanol, löslich und werden aus solchen
30 Lösungen durch Imprägnieren, Pflatschen, Sprühen oder ähnliche Methoden auf das Textilmaterial aufgebracht. Die Flotte enthält 8 bis 15 Gew. % der Verbindung der Formel I, 3,5 bis 6 Gew. % des Glyoxal- oder Melamin-formaldehydharzes sowie 0,1 bis 0,25 Gew. % des Säurekatalysators. Gegebenenfalls können auch 7 bis 10 Gew.% eines
35 Polyglykols mittlerer Kettenlänge (Molekulargewicht 400 bis 600) der Flotte zugegeben werden.

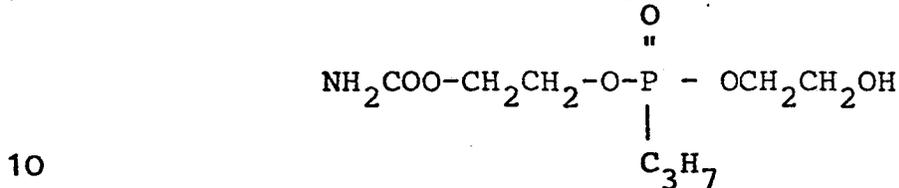
Von der Behandlungsflotte wird soviel auf das Textilmaterial aufgebracht, daß die Trockenaufgabe ca. 8 bis 15, vorzugsweise 10 bis 12 Gew. % beträgt. Nach dem Auftrag dieser Flotte wird das Textilmaterial gegebenenfalls noch auf einem Quetschwerk, z.B. einem Foulard, abgequetscht. Der Abquetscheffekt hängt von der Art der Faser ab und liegt beispielsweise bei 75 bis 100 % bei reiner Baumwolle und bei 67 - 75 % bei Baumwolle/Polyester Mischgeweben (1:1). Anschließend wird das Textilmaterial bei ca. 80 bis 110°C getrocknet und dann einer Hitzebehandlung unterworfen, beispielsweise bei 150-170°C bei einer Zeitdauer bis zu 3 Minuten. Trocknung und Hitzebehandlung können auch in einem Arbeitsgang bei ca. 150°C erfolgen. Man kann auch auf die Hitzebehandlung ganz verzichten; die für die Kondensation der Harze erforderliche Hitzebehandlung erfolgt dann erst in dem Moment, wo das so vorbehandelte Textilmaterial nach dem Thermotransferverfahren unter Wärmeeinwirkung bedruckt wird.

Das so vorbehandelte Textilmaterial ist druckfertig und kann in bekannter Weise mit einem bedruckten Hilfsträger (z.B. Papier) nach dem Thermotransferdruckverfahren bedruckt werden. Die erfindungsgemäß auf die Cellulose aufbrachten Produkte der Formel I wirken dabei als reaktive Quellmittel. Sie begünstigen den Farbstofftransfer und bewirken so eine starke Farbvertiefung. Durch den Zusatz der Glyoxal- bzw. Melamin-formaldehyd-Harze werden diese Produkte auf dem Textilmaterial waschfest fixiert, so daß damit auch der Druck waschfest bleibt. Darüber hinaus wirkt die beschriebene Ausrüstung stark weichmachend- man erhält eine Ware mit einem weichen, fließenden Griff.

Beispiel 1

Ein Baumwollgewebe mit einem Flächengewicht von 180 g/m² wird in eine wäßrige Imprägnierflotte folgender Zusammensetzung getaucht:

120 g/l einer Verbindung der Formel



100 g/l einer 45 %igen Lösung von Dimethyldihydroxyethylenharnstoff

70 g/l Polyethylenglykol (MG 400)

12 g/l Magnesiumchlorid-hexahydrat

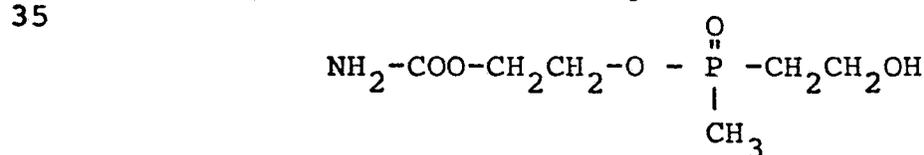
Das Gewebe wird auf einem Foulard auf eine Naßaufnahme von 100 Gew. % abgequetscht, bei 100°C getrocknet und 3 Minuten bei 150°C nacherhitzt.

Das vorbehandelte Gewebe wird anschließend zusammen mit einer mit Dispersionsfarbstoffen bedruckten Papierbahn 45 Sekunden bei einer Temperatur von 120°C unter einem Druck von 4 bar verpresst. Nach Abkühlung erhält man ein weiches Gewebe mit einem farbstarken Druck, der mehrere Maschinenfeinwäschen bei 60°C ohne merkliche Schwächung der Farben aushält.

Beispiel 2

Ein Gewebe aus Polyester/Baumwolle (50/50) mit einem Flächengewicht von 120 g/m² wird auf die gleiche Art wie in Beispiel 1 beschrieben vorbehandelt. Die Imprägnierflotte setzt sich wie folgt zusammen:

100 g/l einer Verbindung der Formel



80 g/l einer 50 %igen Lösung von Hexamethylolmelamin-
pentamethylether

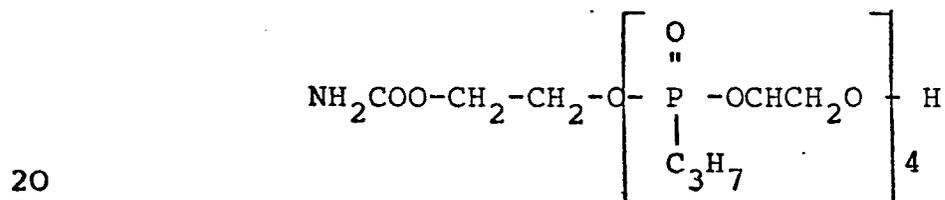
10 g/l Magnesiumchlorid-hexahydrat

5 Auch hier wird nach dem gleichen Druckverfahren ein
brillanter, farbstarker Druck erhalten, das Gewebe bleibt
trotz Melaminharzanteil sehr weich. Das Druckmuster ist
nach mehreren Maschinenfeinwäschen bei 60°C unverändert.

10 Beispiel 3

Ein Gewirk aus 100 % Baumwolle (Trikot) wird wie in
Beispiel 1 beschrieben mit einer Flotte der folgenden
Zusammensetzung imprägniert:

15 150 g/l einer Verbindung der Formel



100 g/l einer 45 %igen Lösung von Dimethyloldihydroxi-
ethylenharnstoff

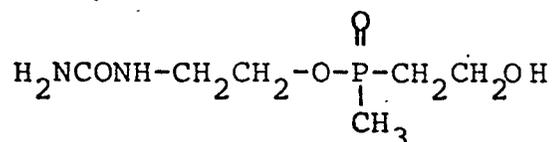
12 g/l Ammonchlorid

25 Das so vorausgerüstete Material zeigt nach dem Thermo-
transferverfahren bedruckt einen starken, scharf detaillier-
ten Druck, der auch nach mehreren Maschinenfeinwäschen
keinen Abfall zeigt.

30 Beispiel 4

Es wird das gleiche Gewebe wie in Beispiel 2 nach Beispiel 1
ausgerüstet. Die Tauchflotte besteht aus:

35 100 g/l einer Verbindung der Formel



80 g/l einer 50 %igen Lösung von Hexamethylolmelamin-
pentamethylether

10 g/l Magnesiumchlorid-hexahydrat.

- 5 Man erzielt mit dieser Zusammensetzung gleichgute Effekte
wie in Beispiel 2.

Beispiel 5

10 Ein Mischvlies mit 70 g/m^2 Flächengewicht bestehend aus
80 Gew.-Teilen Zellwolle und 20 Gew.-Teilen Polyester-
stapelfasern wird mit einer wäßrigen Lösung aus

300 Gew.-Teilen Hydroxi-ethylcarbamat

100 Gew.-Teilen einer 75 %igen Lösung von

15 Trimethylolmelamindimethylether

45 Gew.-Teilen Ammonchlorid

20 beidseitig besprüht, so daß hinterher eine Trockenauflage
von 30 Gew. %, bezogen auf Fasern, resultiert. Nach dem
Sprühen wird vorsichtig bei 100°C getrocknet.

25 Dann wird mit Hilfe einer mit Dispersionsfarbstoffen
bedruckten Papierbahn das Vlies wie in Beispiel 1 be-
schrieben bedruckt, wodurch gleichzeitig das als Binde-
mittel fungierende Melaminharz auskondensiert wird, so
daß man einen waschfesten Druck und Verbund auf dem
Vlies erhält.

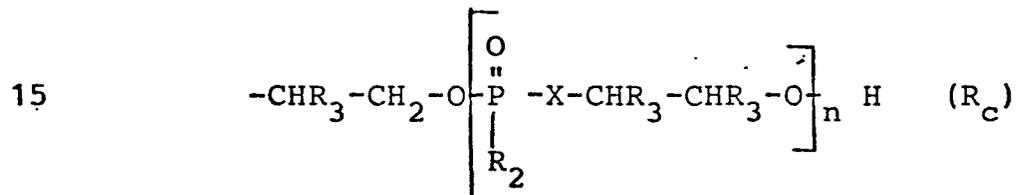
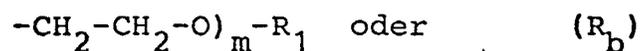
Patentansprüche:

1. Verfahren zur Vorbehandlung von Textilmaterial, das ganz oder teilweise aus Cellulosefasern besteht und das nach dem Thermotransferverfahren bedruckt wird, wobei man das Textilmaterial mit einer Lösung oder
5 Dispersion imprägniert, die

a) eine Verbindung der Formel I



10 wobei R eine Gruppe der Formel R_a , R_b oder R_c



R_1 Wasserstoff oder C_1 - C_4 -Alkyl, R_2 C_1 - C_4 -Alkyl,
20 R_3 Wasserstoff oder Methyl, n eine ganze Zahl von 1 bis 6, m eine ganze Zahl von 1 bis 10, X CH_2 oder O und Y im Falle $R=R_a$ oder R_b ein Sauerstoffatom und im Falle $R=R_c$ ein Sauerstoffatom oder eine Iminogruppe (NH) bedeutet,

25 b) ein Glyoxal- oder Melaminformaldehyd-Harz und
c) einen Säurekatalysator enthält,
und das Textilmaterial anschließend trocknet und einer Hitzebehandlung unterwirft.

2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß
30 die Lösung oder Dispersion zusätzlich noch ein Polyglykol mittlerer Kettenlänge enthält.



EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int.Cl. ³)
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	betrifft Anspruch	
X	<u>DE - A - 2 502 590 (BASF)</u> * Seite 3, 2. Hälfte; Seite 4, ganz; Beispiele 3,6 * --	1	D 06 P 5/00 3/60 B 41 M 5/02
A	<u>DE - A - 2 551 410 (HOECHST)</u> * Ansprüche 1,3; Seite 4, ganz; Beispiel 5 * --	1,2	
P	<u>DE - A - 2 829 299 (CIBA-GEIGY)</u> * Ansprüche 1,14-21; Seite 19, letzter Absatz und insbesondere die 2 letzten Zeilen * --	1	RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (Int. Cl. ³) D 06 P 5/00 3/60 B 41 M 5/02
P	<u>DE - A - 2 754 653 (SCHLOSS-HOLTE-DRUCK)</u> * Ansprüche 1,2 * ----	1	
			KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTE X: von besonderer Bedeutung A: technologischer Hintergrund O: nichtschriftliche Offenbarung P: Zwischenliteratur T: der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze E: kollidierende Anmeldung D: in der Anmeldung angeführtes Dokument L: aus andern Gründen angeführtes Dokument &: Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument
 Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt.			
Recherchenort	Abschlußdatum der Recherche	Prüfer	
Den Haag	27-11-1979	DEKEIREL	