



⑫ **EUROPÄISCHE PATENTSCHRIFT**

④⑤ Veröffentlichungstag der Patentschrift :  
**10.11.93 Patentblatt 93/45**

⑤① Int. Cl.<sup>5</sup> : **D06P 1/44, D06P 1/52**

②① Anmeldenummer : **90112177.2**

②② Anmeldetag : **27.06.90**

⑤④ **Pigmentdruck-Verfahren für flammhemmende, schwerentflammbare oder nicht-entflammbare Fasern.**

③① Priorität : **30.06.89 DE 3921448**

⑦③ Patentinhaber : **HOECHST  
AKTIENGESELLSCHAFT  
D-65926 Frankfurt (DE)**

④③ Veröffentlichungstag der Anmeldung :  
**02.01.91 Patentblatt 91/01**

⑦② Erfinder : **Karsunky, Ulrich  
Holunderweg 1  
D-6257 Hünfelden (DE)  
Erfinder : Morrison, Anna G.  
26 Tithe House Way  
Bradley, Huddersfield, West Yorkshire (GB)  
Erfinder : Mach, Horst-Roland  
Am Pfingstborn 25  
D-6246 Glashütten (DE)**

④⑤ Bekanntmachung des Hinweises auf die  
Patenterteilung :  
**10.11.93 Patentblatt 93/45**

⑧④ Benannte Vertragsstaaten :  
**DE FR GB IT**

⑤⑥ Entgegenhaltungen :  
**EP-A- 0 286 202  
DE-A- 2 400 191  
DE-C- 2 346 787**

**EP 0 405 474 B1**

Anmerkung : Innerhalb von neun Monaten nach der Bekanntmachung des Hinweises auf die Erteilung des europäischen Patents kann jedermann beim Europäischen Patentamt gegen das erteilte europäische Patent Einspruch einlegen. Der Einspruch ist schriftlich einzureichen und zu begründen. Er gilt erst als eingelegt, wenn die Einspruchsgebühr entrichtet worden ist (Art. 99(1) Europäisches Patentübereinkommen).

## Beschreibung

Die vorliegende Erfindung betrifft ein Druckverfahren für Pigmente in Verbindung mit einem Bindersystem auf textilen Flächegebilden aus flammhemmenden, schwer-entflammaren oder nicht-entflammaren, synthetischen Fasern.

Pigmentdruckverfahren zur coloristischen Musterung von flächigem Textilgut sind in der Praxis allgemein bekannt und werden seit langer Zeit weltweit ausgeübt. Dabei werden die jeweiligen Pigmente zusammen mit einem Bindersystem meist aus wäßrigen Druckpasten auf die Textilbahn aufgedruckt und sodann getrocknet. Eine nachfolgende Trockenhitzebehandlung zur Aushärtung des vorzugsweise aus Kunstharzen bestehenden Bindersystems und damit Fixierung der aufgetragenen Farbmittel schließt den Druckprozeß ab.

Beim Einsatz der bislang üblichen Bindersysteme hat es sich nun aber gezeigt, daß flammhemmende oder schwer- bzw. nicht-entflammare Fasermaterialien - oder zu diesem Zweck speziell ausgerüstete, von Natur aus sonst brennbare Fasern - diese ihre flammwidrige Eigenschaft an den mit der Druckfarbe bedeckten Stellen verlieren, oder daß das für diesen Fasertyp charakteristische Verhalten, welches in vielen Fällen für den beabsichtigten konkreten Objektssektor direkt vorgeschrieben ist, zumindest so weit in Mitleidenschaft gezogen wird, daß das erforderliche Sicherheitsniveau nicht mehr gegeben ist. Ein derartiger negativer Befund, der ursächlich auf das bei der Colorierung verwendete konventionelle Pigmentbindersystem zurückgeht, trifft auch dann zu, wenn z.B. entflammare Fasern nach dem Bedrucken eine flammhemmende Ausrüstung erhalten.

Vor allem aber verlieren synthetische Fasern, die schon aufgrund einer individuellen Modifikation ihres chemischen Aufbaus von sich aus flammwidrig sind, diese auf die besonderen Bedürfnisse ausgerichtete Eigenschaft:

Die Herstellung solcher Fasern ist u.a. in der deutschen Patentschrift DE-C-23 46 787 geschildert. Bei den zugrundeliegenden Faseraufbaustoffen handelt es sich in diesem Fall um lineare Phthalsäureester mit in der Polymerenkette einkondensierten, phosphorhaltigen Struktureinheiten, die von Carboxyphosphinsäuren (Phospholanen) hergeleitet sind. Weitere Beispiele für hochtemperaturbeständige bzw. feuerfeste Fasertypen sind solche auf Basis von aromatischen Polyamiden (Aramid) aus aromatischen Diaminen (wie m-Phenylendiamin) und Arylendicarbonsäuren (wie Isophthalsäure), oder auf Basis von Polybenzimidazolen (PBI-Fasern), welche aus aromatischen Tetraminen und Isophthalsäureestern aufgebaut sind (vgl. Römpps ChemieLexikon, 8. Auflage, Seiten 257 bzw. 3279).

Wenn man die gegenwärtig im Handel befindlichen und für den Textildruck empfohlenen Bindersy-

steme betrachtet, dann muß man feststellen, daß ausnahmslos alle diesbezüglichen Produkte leicht brennbar sind.

Neben dem Einfluß des Bindersystems auf das Brennverhalten spielt natürlich auch der Bedeckungsgrad, d.h. die Menge der auf die Warenoberfläche aufgetragenen Substanzen, eine gewisse Rolle.

Die Aufgabe der untenstehend erläuterten Erfindung war es also, die flammwidrigen Eigenschaften von Textilien, bestehend aus flammhemmenden oder schwer- bzw. nicht-entflammaren Fasern, im Anschluß an das Bedrucken mit Pigmenten und einem Bindersystem beizubehalten, oder die flammwidrigen Eigenschaften einer dem Bedrucken mit Pigmenten und Bindersystem nachfolgenden Flammfest-Ausrüstung nicht zu beeinträchtigen.

Diese Aufgabe wird erfindungsgemäß gelöst durch die Verwendung eines Pigmentbindersystems auf Basis von Polymerisaten und/oder Copolymerisaten des Vinylidenchlorids.

Vorzugsweise sind als Bindemittel für das beanspruchte Verfahren Copolymerisate mit einem Polyvinylidenchlorid-Gehalt zwischen 70 und 90 Gew.-% zu nennen, insbesondere solche auf Basis von Vinylidenchlorid und Butylacrylat.

Die jeweiligen Einsatzmengen der in Betracht gezogenen Polymerisate und/oder Copolymerisate bewegen sich zwischen 100 und 200 Gewichtsteilen pro Kilo der Druckpaste.

Nun ist es zwar aus der europäischen Patentanmeldung EP-A-0 286 202 bereits bekannt, daß derartige überwiegend Polyvinylidenchlorid aufweisende Copolymerisate im Zusammenwirken mit flammhemmenden Substanzen, wie z.B. halogenierte Wachse, Metallsalze u.ä., als Bestandteil einer Latexzubereitung zur flammhemmenden Papierausrüstung in Form von Beschichtungen oder aber auch zum Bondieren von flammfesten Fasern (z.B. Glasfasern) herangezogen werden können. Es ist aber bislang nirgendwo auf das Problem eingegangen worden, daß herkömmliche, im Pigmentdruck eingesetzte, im allgemeinen selbst brennbare Bindersysteme das substratspezifische Verhalten von flammhemmenden Fasern verschlechtern - ja sogar aufheben, und daß damit der verlangte Sicherheitsstandard nicht mehr gewährleistet ist.

Bei der gegebenen Sachlage war es daher nicht ohne weiteres zu erwarten gewesen, daß die von der EP-A-0 286 202 her bekannte Brauchbarkeit der besagten Copolymerisate des Vinylidenchlorids ohne Einschränkung auch auf den Druck von Pigmenten auf flammwidrige Fasermaterialien übertragbar ist, da einmal das dort beschriebene Beschichtungsprinzip eine Vollausrüstung des Substrats darstellt, die außerdem zwingend durch weitere flammhemmende Substanzen unterstützt wird, und umso mehr als gemäß diesem Stand der Technik an keiner Stelle ein

Hinweis zu erblicken ist, der auf eine eigenständig flammhemmende Wirkung bei dem als Latex eingesetzten Polyvinylidenchlorid bzw. Copolymerisaten davon schließen läßt.

In der praktischen Ausführung weicht das erfindungsgemäße Verfahren nicht vom üblichen Pigmentdruck ab:

Die Druckpasten mit dem erfindungsgemäßen Bindersystem werden vorzugsweise mit körperarmen, synthetischen Verdickungsmitteln oder aber mit Emulsionsverdickungen verdickt. Als Weichmacher für die Griffverbesserung der bedruckten Ware dienen die dafür üblichen Produkte, wie z.B. Dioctylphthalat, in Mengen von 30 - 50 Gewichtsteilen pro Kilo der Druckfarbe.

Unabhängig von der Zusammensetzung der Druckfarbe kommen als Pigmente nach dem beanspruchten Verfahren im Prinzip alle unter dem Gattungsbegriff "C.I. Pigments" im COLOUR INDEX, 3. Auflage 1971 sowie Ergänzungen 1975, 1982 und 1987 aufgelisteten anorganischen und besonders organischen Verbindungsklassen in Frage.

Die so zubereiteten, Pigmente aufweisenden Druckpasten werden entsprechend bekannten Techniken auf das Textilmaterial gedruckt, das erzeugte Dessin wird getrocknet und dann wie üblich durch Trockenhitze fixiert.

Die nachfolgenden Beispiele geben die allgemeine Arbeitsweise in der Form von Richtrezepten wieder. Sie können den betrieblichen Erfordernissen entsprechend in weiten Grenzen verändert werden. Die jeweiligen Prozentangaben beziehen sich stets auf das Gewicht der so bezeichneten Substanzen.

### Beispiel 1

Für die Zubereitung einer Druckfarbe werden 72 % einer praxisüblichen Öl-in-Wasser-Emulsion vorgelegt. In diesen Ansatz werden nacheinander 2 % Pigment Orange 43 (C.I.-Nr. 71105), 20 % eines Binders auf Basis eines Copolymerisats aus Vinylidenchlorid und Butylacrylat, welches 70 % Polyvinylidenchlorid-Gehalt aufweist, 5 % Dioctylphthalat als Weichmacher, sowie 1 % einer wäßrigen Ammoniaklösung (20 %ig) unter lebhaftem Rühren eingetragen.

Die so erzeugte Druckpaste wird im Flachfilmdruck auf ein Gewebe aus einer flammhemmenden, durch Integration einer organischen Phosphorverbindung in die Molekülkette modifizierten Polyesterfaser gemäß DE-C-23 46 787 aufgedruckt, bei 100 - 130°C getrocknet und anschließend bei 130°C, vorzugsweise durch Behandlung mittels Heißluft, während 3 Minuten unter Kondensation des Bindemittels fixiert.

Man erhält einen orangefarbenen Druck, der die Erfordernisse hinsichtlich DIN-Norm 4102, Teil 1, Klasse B1 und B2 "Brandverhalten von Baustoffen und Bauteilen" erfüllt.

### Beispiel 2

Eine Druckfarbe der nachstehenden Zusammensetzung erhält man, wenn als synthetische Verdickung 83 % einer 2 %igen Aufschäumung einer unvernetzten, hochmolekularen Polyacrylsäure, neutralisiert mit Ammoniak, vorgelegt und dann unter kräftigem Rühren 3 % Pigment Yellow 83 (C.I.-Nr. 21108), 10 % eines Binders auf Basis eines Vinylidenchlorid/Butylacrylat-Copolymerisats, das 90 % Polyvinylidenchlorid enthält, 3 % Dioctylphthalat als Weichmacher, sowie 1 % einer wäßrigen Ammoniaklösung (20 %ig) zugefügt werden.

Mit dieser Druckpaste wird im Rotationsfilmdruck auf Gewebe aus schwer entflammabaren Polyesterfasern (lineare Polyterephthalsäureester mit einkondensierten phosphorhaltigen Kettengliedern) bedruckt und zur Fixierung wie im Beispiel 1 thermisch nachbehandelt.

Man erhält einen gelben Druck, der den Sicherheitsbestimmungen nach DIN-Norm 4102, Teil 1, Klasse B2 "Brandverhalten von Baustoffen und Bauteilen" Rechnung trägt.

Wird der obige Druck noch einer üblichen Nachwäsche unterworfen, dann sind bei der nachherigen Brennprobe auch die Vorschriften von Klasse B1 der vorstehenden DIN-Norm beachtet.

### Beispiel 3

Man stellt sich eine Druckfarbe wie folgt her:

81 % einer herkömmlichen Öl-in-Wasser-Emulsion werden vorgelegt und darin werden in der angegebenen Reihenfolge 2 % Pigment Blue 15:1 (C.I.-Nr. 74160), 15 % eines Binders auf Basis von 90 % Polyvinylidenchlorid mit Butylacrylat als Copolymer, sowie 2 % Diammoniumphosphat als Katalysator unter Rühren gleichmäßig verteilt.

Die resultierende Druckpaste wird im Rotationsfilmdruck auf ein Gewebe aus schwer entflammabaren Polyesterfasern (lineare Polyterephthalsäureester mit einkondensierten phosphorhaltigen Kettengliedern) aufgetragen und zur Hitzefixierung wie im Beispiel 1 nachbehandelt.

Man erhält einen blauen Druck, der den Anforderungen an die Schwerentflammbarkeit von textilen Erzeugnissen entspricht.

Ersetzt man aber im vorliegenden Beispiel die dort angewendete Bindermenge durch einen Binder auf Basis eines Copolymerisats aus Acrylsäurebutylester mit Vinylacetat, so erzielt man einen blauen Druck, der beim Brandschacht-Test nicht mehr die Voraussetzungen laut der erwähnten DIN-Norm bezüglich des Brandverhaltens erreicht. Auch eine Nachwäsche bringt da keine Verbesserung.

## Patentansprüche

1. Verfahren zur Bewahrung flammhemmender Eigenschaften von textilen Flächengebilden aus flammhemmenden, schwer-entflammaren oder nicht-entflammaren synthetischen Fasern bei einem Verfahren zum Bedrucken besagter Fasern mit Pigmenten und einem Bindersystem, dadurch gekennzeichnet, daß ein Pigmentbindersystem auf Basis von Polymerisaten und/oder Copolymerisaten des Vinylidenchlorids verwendet wird. 5
2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß als Pigmentbindersystem ein Copolymerisat aus Vinylidenchlorid und Butylacrylat verwendet wird. 10
3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß der Polyvinylidenchlorid-Gehalt der verwendeten Copolymerisate zwischen 70 und 90 Gew.-% beträgt. 15
4. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß als Weichmacher für die genannten Pigmentbindersysteme Dioctylphthalat verwendet wird. 20
5. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß als Textilien solche bestehend aus linearen Phthalsäureesterfasern mit einkondensierten phosphorhaltigen Kettengliedern bedruckt werden. 25
6. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß als Textilien solche bestehend aus Fasertypen auf Basis von aromatischen Polyamiden oder Polybenzimidazolen oder Kombinationen davon bedruckt werden. 30

## Claims

1. A method of preserving flame-retardant properties of textile fabrics comprising flame-retardant, low-flammability or nonflammable synthetic fibers in a process for printing said fibers with pigments and a binder system, which comprises using a pigment binder system based on polymers and/or copolymers of vinylidene chloride. 35
2. The method of claim 1, wherein the pigment binder system used is a copolymer of vinylidene chloride and butyl acrylate. 40
3. The method of claim 1 or 2, wherein the polyvinylidene chloride content of the copolymers used 45

is between 70 and 90% by weight.

4. The method of one or more of claims 1 to 3, wherein the plasticizer used for the pigment binder systems mentioned is dioctyl phthalate. 50
5. The method of one or more of claims 1 to 4, wherein the textiles printed comprise linear phthalic ester fibers with cocondensed phosphorus-containing chain members. 55
6. The method of one or more of claims 1 to 4, wherein the textiles printed comprise types of fiber based on aromatic polyamides or polybenzimidazoles or combinations thereof. 60

## Revendications

1. Procédé pour la conservation des propriétés d'inflammation ralentie des surfaces textiles en fibres synthétiques à inflammation ralentie, difficilement inflammables ou ininflammables par un procédé d'impression pigmentaire desdites fibres et un système de liants, caractérisé en ce qu'on utilise un système de liants de pigments à base de polymères et/ou de copolymères de chlorure de vinylidène. 65
2. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce qu'on utilise un copolymère de chlorure de vinylidène et d'acrylate de butyle en tant que système de liants de pigments. 70
3. Procédé selon la revendication 1 ou 2, se caractérise en ce que la teneur en poly(chlorure de vinylidène) du copolymérisat utilise est comprise entre 70 et 90% en poids. 75
4. Procédé selon l'une ou plusieurs revendications 1 à 3, se caractérise en ce qu'on utilise le phtalate de dioctyle en tant que plastifiant pour lesdits systèmes de liants de pigments. 80
5. Procédé selon l'une ou plusieurs revendications 1 à 4, se caractérise en ce qu'on imprime des matières textiles composés de fibres d'ester linéaire d'acide phtalique comportant des éléments de chaîne phosphorés incorporés par condensation. 85
6. Procédé selon l'une ou plusieurs revendications de 1 à 4, se caractérise en ce qu'on imprime des matières textiles composées de type de fibres à base de polyamides aromatiques ou de polybenzimidazoles ou de leurs combinaisons. 90