



⑫

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

⑳ Anmeldenummer : **91810064.5**

⑤① Int. Cl.⁵ : **D06P 3/66**

㉒ Anmeldetag : **29.01.91**

③⑩ Priorität : **06.02.90 CH 376/90**

④③ Veröffentlichungstag der Anmeldung :
14.08.91 Patentblatt 91/33

⑧④ Benannte Vertragsstaaten :
AT CH DE ES FR GB IT LI NL

⑦① Anmelder : **CIBA-GEIGY AG**
Klybeckstrasse 141
CH-4002 Basel (CH)

⑦② Erfinder : **Sütterlin, Wolfgang**
Brunnenstrasse 7
W-7850 Lörrach-Haagen (DE)
Erfinder : **Hermann, Hanspeter**
Im Leh 56
W-7850 Lörrach (DE)
Erfinder : **Schaub, Andres**
Chillweg 6
CH-4105 Biel-Benken (CH)

⑤④ **Verfahren zum Bedrucken von cellulosehaltigem Textilgut mit Reaktivfarbstoffen.**

⑤⑦ Beschrieben wird ein Verfahren zum Bedrucken von cellulosehaltigem Textilgut mit Reaktivfarbstoffen, die mindestens eine Monohalogen-triazingruppe enthalten, das dadurch gekennzeichnet ist, dass das Fasermaterial ohne den Zusatz von Harnstoff in einem einstufigen Verfahren bedruckt und die getrocknete, bedruckte Ware für den Fixierprozess mit Wasser befeuchtet wird.
Mit dem neuen Verfahren erhält man unter Ausschluss von Harnstoff egale und farbkraftige Farbdruke, die sich durch ein hervorragendes Warenbild auszeichnen.

VERFAHREN ZUM BEDRUCKEN VON CELLULOSEHALTIGEM TEXTILGUT MIT REAKTIVFARBSTOFFEN

Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zum Bedrucken von cellulosehaltigem Textilgut mit Reaktivfarbstoffen, die mindestens eine Monohalogenatriazingruppe enthalten, wobei die Bedruckung des Fasermaterials in einem einstufigen Verfahren ohne den Zusatz von Harnstoff erfolgt.

Es ist schon seit langem, z.B. aus der US-A-4,604,099, bekannt, cellulosehaltige Fasermaterialien mit Reaktivfarbstoffen zu bedrucken. Dabei ist es erforderlich, beträchtliche Mengen an Harnstoff zu verwenden, der u.a. für die Erhöhung der Farbstofflöslichkeit und ganz besonders für einen ausreichenden Fixiergrad verantwortlich ist.

Neben diesen für den Druck-, Färbe- und Fixierprozess mit Reaktivfarbstoffen günstigen Eigenschaften stellt Harnstoff jedoch einen wesentlichen Lastfaktor in den Abwässern dar.

Es hat daher nicht an Versuchen gefehlt, den Harnstoff zu reduzieren bzw. eliminieren oder Ersatzprodukte zu finden. Die Ergebnisse waren jedoch wenig befriedigend.

Ueberraschenderweise wurde nun gefunden, dass es möglich ist, cellulosehaltiges Textilgut mit Reaktivfarbstoffen ohne Zusatz von Harnstoff zu bedrucken, wobei Farbdrucke mit hohem Fixiergrad erzielt werden.

Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist somit ein Verfahren zum Bedrucken von cellulosehaltigem Textilgut mit Reaktivfarbstoffen, die mindestens eine Monohalogenatriazingruppe enthalten, das dadurch gekennzeichnet ist, dass das Fasermaterial ohne den Zusatz von Harnstoff in einem einstufigen Verfahren bedruckt und die getrocknete, bedruckte Ware für den Fixierprozess mit Wasser befeuchtet wird.

Einen weiteren Erfindungsgegenstand bildet das verfahrensgemäss bedruckte cellulosehaltige Textilgut.

Bei den im erfindungsgemässen Verfahren eingesetzten Farbstoffen handelt es sich um eine Monohalogenatriazingruppe enthaltende Reaktivfarbstoffe, die zum Färben oder Bedrucken von Cellulose-Textilmaterialien geeignet sind.

Bei der Monohalogenatriazingruppe handelt es sich um eine Monofluor-, Monobrom- oder vorzugsweise um eine Monochloratriazingruppe.

Die Menge der Farbstoffe richtet sich in der Regel nach der gewünschten Farbstärke und beträgt zweckmässig 0,1 bis 300 g/kg Druckfarbe, vorteilhafterweise 0,1 bis 100 und vorzugsweise 5 bis 60 g/kg Druckfarbe.

Bei Verwendung von Reaktivfarbstoffen enthalten die Druckfarben in der Regel Fixieralkalien. Als alkalisch reagierende Verbindungen zur Fixierung der Reaktivfarbstoffe werden beispielsweise Natriumcarbonat, Natriumbicarbonat, Natriumhydroxid, Dinatriumphosphat, Trinatriumphosphat, Borax, wässriges Ammoniak oder Alkalispender, wie z.B. Natriumtrichloracetat oder Natriumformiat eingesetzt. Als Alkali kann auch eine Mischung aus Wasserglas und einer 25 %igen wässrigen Natriumcarbonatlösung verwendet werden.

Der pH-Wert der Alkali enthaltenden Druckfarben beträgt in der Regel 7,5 bis 13,2, vorzugsweise 8,5 bis 11,5.

Die für das erfindungsgemässe Verfahren verwendeten wässrigen Druckpasten enthalten neben den Farbstoffen ferner Verdickungsmittel, vorzugsweise natürlicher Herkunft, insbesondere Natriumalginat für sich allein oder in Gemisch mit modifizierter Cellulose, insbesondere mit höchstens 20 bis 25 Gewichtsprozent Carboxymethylcellulose. Gewünschtenfalls können die Druckpasten noch Konservierungsmittel, Sequestriermittel, Emulgatoren, wasserunlösliche Lösungsmittel, Oxidationsmittel und Entlüftungsmittel enthalten.

In Betracht kommen als Konservierungsmittel vor allem formaldehydabgebende Mittel, wie z.B. Paraformaldehyd und Trioxan, vor allem wässrige, etwa 30 bis 40-gewichtsprozentige Formaldehydlösungen, als Sequestriermittel z.B. nitrilotriessigsäures Natrium, ethyldiamintetraessigsäures Natrium, vor allem Natrium-*Polymethaphosphat*, insbesondere Natrium-Hexamethaphosphat, als Emulgatoren vor allem Addukte aus einem Alkylenoxid und einem Fettalkohol, insbesondere einem Addukt aus Oleylalkohol und Ethylenoxid, als wasserunlösliche Lösungsmittel hochsiedende, gesättigte Kohlenwasserstoffe, vor allem Paraffine mit einem Siedebereich von etwa 160 bis 210°C (sogenannte Lackbenzine), als Oxidationsmittel z.B. eine aromatische Nitroverbindung, vor allem eine aromatische Mono- oder Dinitrocarbonsäure oder -sulfonsäure, die gegebenenfalls als Alkylenoxidaddukt vorliegt, insbesondere eine Nitrobenzolsulfonsäure und als Entlüftungsmittel z.B. hochsiedende Lösungsmittel, vor allem Terpentinöle, höhere Alkohole, vorzugsweise C₈- bis C₁₀-Alkohole, Terpenalkohole oder Entlüftungsmittel auf Basis von Mineral- und/oder Silikonölen, insbesondere Handelsformulierungen aus etwa 15 bis 25 Gewichtsprozent eines Mineral- und Silikonölgemisches und etwa 75 bis 85 Gewichtsprozent eines C₈-Alkohols wie z.B. 2-Ethyl-n-hexanol.

Das erfindungsgemässe Verfahren eignet sich für das Bedrucken von Textilien, die aus Cellulose bestehen oder diese enthalten.

Es handelt sich dabei in der Regel vor allem um flächenförmige Textilmaterialien, wie z.B. Vliese, Filze, Teppiche, Gewirke und insbesondere Gewebe. Das erfindungsgemässe Verfahren ist geeignet für Fasermaterialien.

terialien, die gegebenenfalls mit Natronlauge vorbehandelt sind, vorzugsweise für Cellulose-Material und Regenerat-Cellulose, wie z.B. Viskose-Cellulose.

5 Beim Bedrucken der Fasermaterialien wird die Druckpaste ganzflächig oder stellenweise direkt auf das Fasermaterial aufgebracht, wobei Druckmaschinen üblicher Bauart, z.B. Tiefdruck-, Rotationssiebdruck- und Flachfilmdruckmaschinen zweckmässig eingesetzt werden.

Das Fasermaterial wird nach dem Bedrucken bei Temperaturen bis 150°C, vorzugsweise 80° bis 120°C getrocknet. Vor der Fixierung der Farbstoffe wird das Fasermaterial auf seiner Oberseite, Rückseite oder beidseitig gleichmässig mit Wasser benetzt. Die Wasserbenetzung kann dabei auf verschiedene Weisen erfolgen, beispielsweise durch direkte oder indirekte Auftragsmethoden. Direkt kann die Befeuchtung des Fasermaterials durch beispielsweise Aufsprühen mittels eines handelsüblichen Zerstäubers, durch Walzensysteme, Schablonen oder Auftrag von Wasser in Form von Schaum oder durch die sogenannte Rotorenbefeuchtung erfolgen, deren Funktionsprinzip in Textilpraxis International, 111a (1987) ausführlich beschrieben ist. Indirekt kann die Befeuchtung dadurch erfolgen, dass ein mit Wasser befeuchtetes Tuch im Dämpfer mit dem zu fixierenden Fasermaterial in Kontakt gebracht wird. Das Tuch dient hier als Feuchtigkeitsüberträger. Die Auftragsmengen an Wasser liegen dabei zwischen 5 und 50 %, vorzugsweise zwischen 10 und 40 %, bezogen auf das bedruckte, trockene Fasermaterial.

Nach dem Benetzen werden die Farbstoffe auf dem Material fixiert. Das Fixieren wird durch eine Wärmebehandlung des Materials bei Temperaturen von vorzugsweise 100° bis 220°C erzielt. Die Wärmebehandlung erfolgt im allgemeinen mit Wasserdampf unter atmosphärischem Druck.

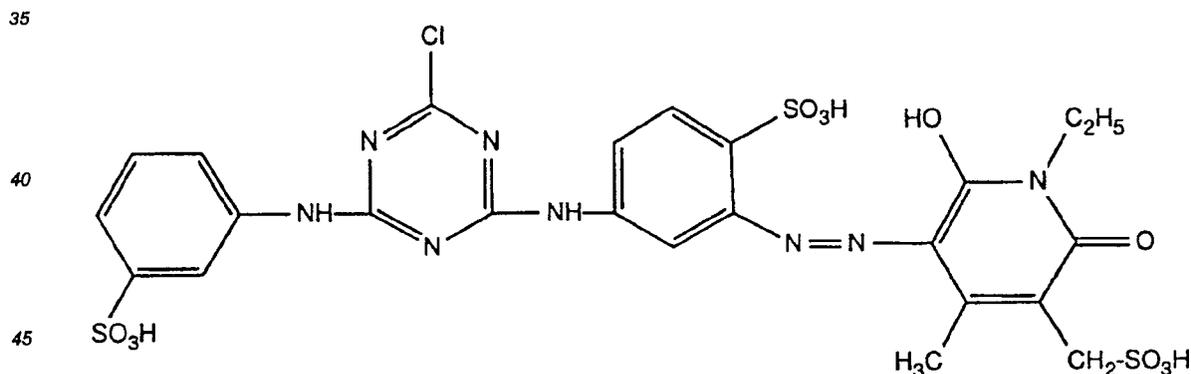
Anschließend wird das Fasermaterial in der Regel durch ein kaltes und hierauf ein heisses und gegebenenfalls wiederum ein kaltes Spülen nachgewaschen.

Man erhält mit dem erfindungsgemässen Verfahren egale und farbkraftige Farbdrucke, die sich durch ein hervorragendes Warenbild auszeichnen. Insbesondere können mittels des erfindungsgemässen Fixierverfahrens Farbdrucke mit Reaktivfarbstoffen auf cellulosehaltigen Textilien, insbesondere Viskose unter Ausschluss von Harnstoff, der in der Regel in beträchtlichen Mengen verwendet wird, erzielt werden.

Im folgenden Beispiel beziehen sich Teile und Prozentsätze, wenn nicht anders angegeben, jeweils auf das Gewicht.

30 Beispiel 1 : Ein Gewebe aus laugierter Viskose wird mit einer Druckpaste enthaltend

7 g/kg einer handelsüblichen, pulverförmigen Farbstoffformulierung der Formel (101)



50 50 g/kg einer handelsüblichen, flüssigen Farbstoffformulierung der Formel

55

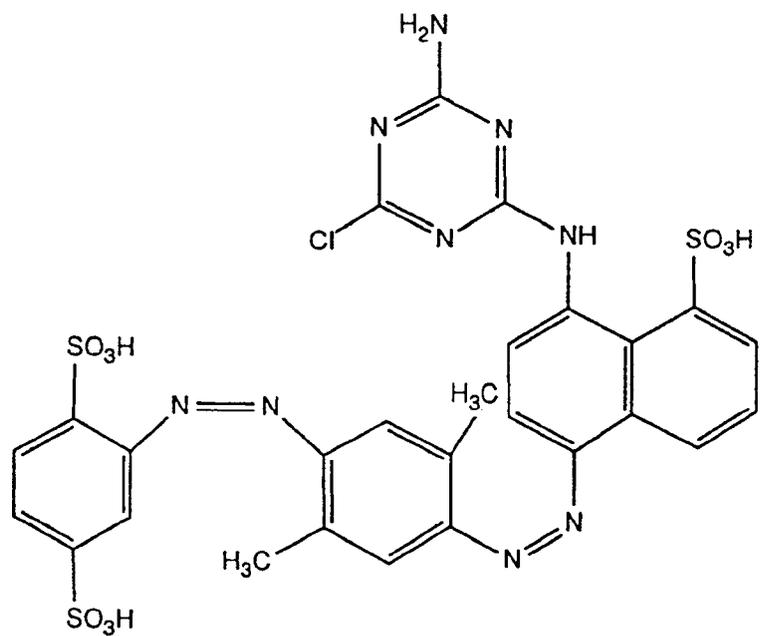
5

10

15

20

(102)



25

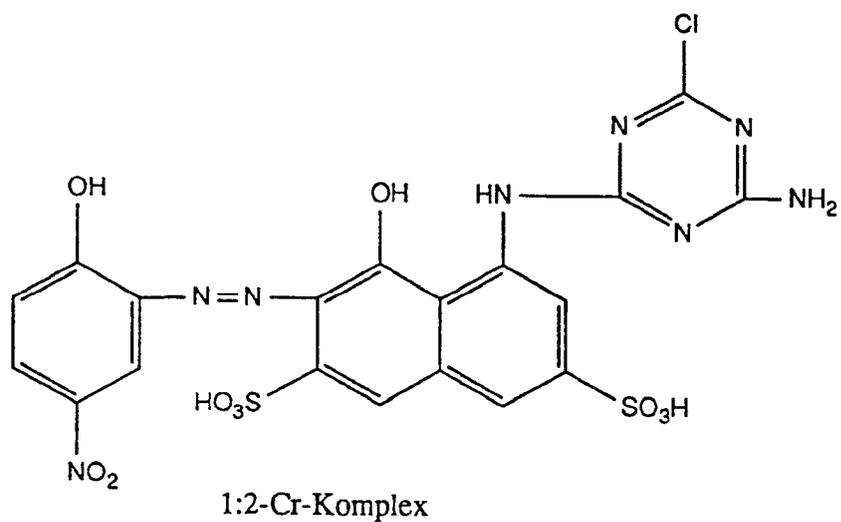
32 g/kg eines handelsüblichen, flüssigen Farbstoffgemisches der Formeln

30

35

40

(103)



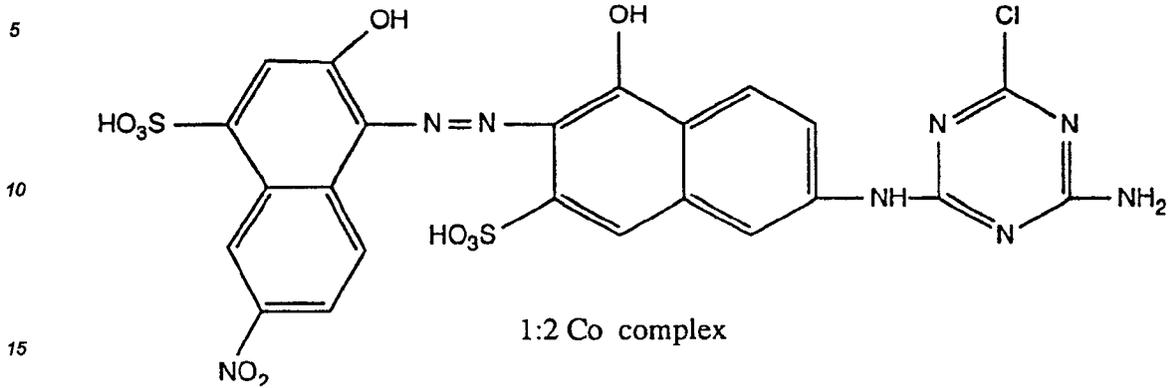
1:2-Cr-Komplex

45

und (104)

50

55

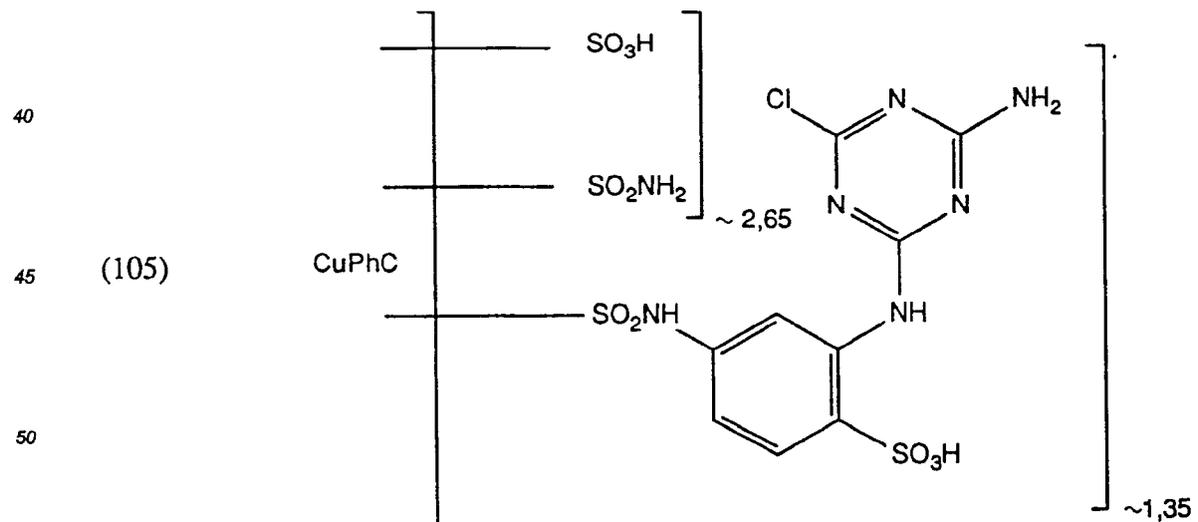


8,9 g/kg m-Nitrobenzolsulfonsäure-Na-Salz
 89 g/kg 25 %ige Na₂CO₃-Lösung
 490 g/kg 6 %ige Natrium-Alginat-Lösung
 1,8 g/kg eines Entlüftungsmittels und
 321,3 g/kg Wasser

20
 25
 musterförmig bedruckt, bei 120°C während einer Minute getrocknet, mittels eines Minimalauftragerätes mit Wasser befeuchtet (Auftragsmenge : 30 %, bezogen auf das Gewicht des Fasermaterials), danach in einem Dämpfer während 8 Minuten bei 105°C bei atmosphärischem Druck gedämpft und anschliessend mit kaltem und dann kochendem Wasser gespült, bis die nicht fixierten Anteile der eingesetzten Farbstoffe und die Hilfsmittel entfernt sind.

30
 Nach Trocknung des Gewebes bei 90 bis 100°C erhält man einen tiefen, braunen Druck.
 Verfährt man wie oben angegeben, aber ohne Wasserbefeuchtung des Fasermaterials vor dem Dämpfen, erhält man einen unbrauchbaren, sehr hellen Druck, da unter diesen Bedingungen nur eine geringe Farbstoff-Fixierung erfolgt.

35
 Beispiel 2 : Ein Gewebe aus gebleichter und laugierter Cellulose-Viskose wird mit einer Druckpaste enthaltend
 25 g/kg einer handelsüblichen granulatformigen Formulierung des Farbstoffes der Formel



55
 9 g/kg m-Nitrobenzolsulfonsäure-Natriumsalz
 60 g/kg 25 %ige Na₂CO₃-Lösung
 406 g/kg Wasser und
 500 g/kg 6%ige Natriumalginatlösung

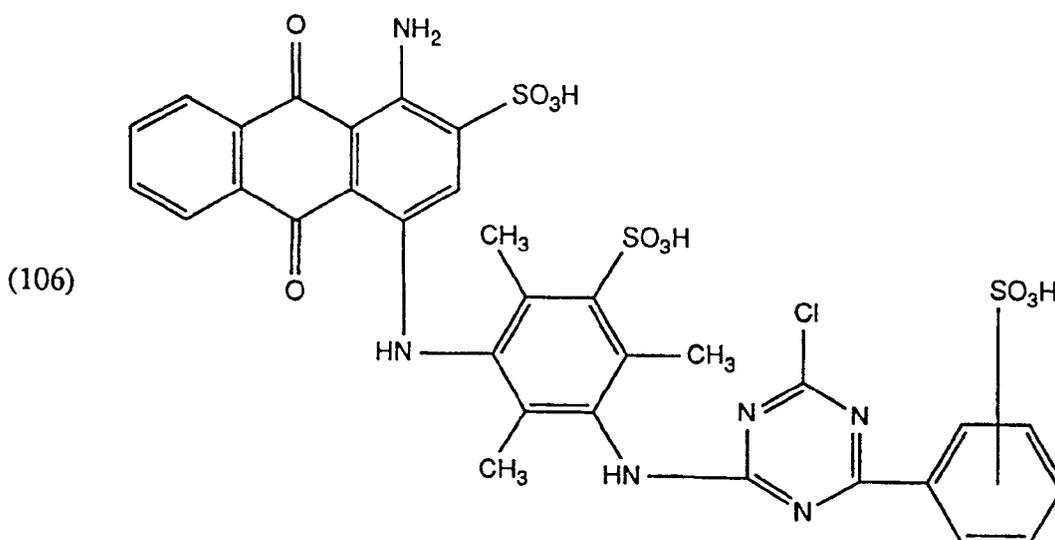
bedruckt. Anschliessend wird normal getrocknet, wobei der Gesamtfeuchtigkeitsgrad nach der Trocknung 5,5%, bezogen auf das Warengewicht, beträgt. Mittels eines Sprühdüsengerätes werden nun weitere 45 %

Wasser aufgebracht und anschliessend in einem Dämpfer während 8 Minuten unter atmosphärischem Druck bei einer Temperatur von 115°C behandelt, anschliessend mit kaltem und kochendem Wasser gespült, bis die nichtfixierten Farbstoffanteile und die Hilfsmittel entfernt sind. Nach der Trocknung erhält man eine volle, tiefe Türkis-Nuance.

Wird unmittelbar nach dem Trocknen ohne Sprühbefeuchtung gedämpft, resultiert eine Nuance, die 60 % heller und damit unbrauchbar ist.

Die gewünschte Farbtiefe ohne zusätzliche Befeuchtung erhält man erst, wenn man der Druckpaste 150 g/kg Harnstoff zusetzt.

Beispiel 3 : Eine Druckfarbe wird nach folgender Rezeptur zubereitet :
40 g des Farbstoffes der Formel



in einer handelsüblichen Granulatformulierung werden unter Rühren in 960 g einer Stammverdickung enthaltend

9,5 g m-Nitrobenzolsulfonsäure-Natriumsalz

60 g 25 %ige Na₂CO₃-Lösung

410,5 g Wasser

480 g 6%ige Natriumalginat-Lösung

zugegeben, auf eine gebleichte und mercerisierte Baumwollmaschenware gedruckt und auf einen Restfeuchtigkeitsgehalt von 3,5%, bezogen auf das Warengewicht, getrocknet.

Unmittelbar vor der 8-minütigen Fixierung in einem Dämpfer unter atmosphärischem Druck bei 115°C wird mit einer Spritzdüse Wasser bis zu einem Feuchtigkeitsgehalt von 50%, bezogen auf das trockene Warengewicht, aufgetragen.

Nach dem praxisüblichen Auswaschen resultiert ein königsblauer, tiefer Druckausfall.

Wird ohne zusätzlichen Wasserauftrag vor dem Dämpfen gearbeitet, fällt der Druck deutlich heller und unruhig aus.

Beispiel 4 : Ein Cellulosegewebe wird wie in Beispiel 2 beschrieben, bedruckt und getrocknet. Der Wasserauftrag beträgt jetzt lediglich 10% (anstelle von 45%) des Warengewichtes. Für den anschliessenden Dämpfprozess wird eine Temperatur von 102°C eingehalten. Die Dämpfzeit beträgt 8 Minuten. Die nach dem Waschen resultierende Türkis-Nuance hat die gleiche Farbstärke wie in Beispiel 2. Ein Weglassen der Befeuchtung führt zu einem um 40% helleren Druckausfall.

Erst ein Zusatz von 100 g/kg Harnstoff bewirkt ohne Befeuchtung vor dem Dämpfen eine ähnlich tiefe Nuance.

Patentansprüche

1. Verfahren zum Bedrucken von cellulosehaltigem Textilgut mit Reaktivfarbstoffen, die mindestens eine Monohalogentriazingruppe enthalten, dadurch gekennzeichnet, dass das Fasermaterial in einem einstufig-

gen Verfahren ohne den Zusatz von Harnstoff bedruckt und die getrocknete, bedruckte Ware für den Fixierprozess mit Wasser befeuchtet wird.

5

2. Verfahren gemäss Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass als cellulosehaltiges Textilgut regenerierte Cellulose verwendet wird.

10

3. Verfahren gemäss Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, dass als cellulosehaltiges Textilgut Cellulose-Viskose verwendet wird.

4. Verfahren gemäss einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, dass die Benetzung des Textilgutes vor dem Fixierprozess erfolgt.

15

5. Verfahren gemäss einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, dass das bedruckte und mit Wasser benetzte Fasermaterial mit Wasserdampf unter atmosphärischem Druck fixiert wird.

6. Das gemäss einem der Ansprüche 1 bis 5 bedruckte Fasermaterial.

20

25

30

35

40

45

50

55



Europäisches
Patentamt

EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

Nummer der Anmeldung

EP 91 81 0064

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betrifft Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int. Cl.5)
X	DE-A-3834966 (CIBA-GEIGY AG) * das ganze Dokument * ---	1-6	D06P3/66
X	DE-B-2836417 (HOECHST AG) * Spalte 2, Zeilen 3 - 15; Ansprüche 1-3 * ---	1-4	
A	EP-A-151091 (CIBA-GEIGY AG) * das ganze Dokument * ---	1-6	
D	& US 4604099 -----		
			RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (Int. Cl.5)
			D06P
Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentanträge erstellt			
Recherchewort DEN HAAG		Abschlußdatum der Recherche 10 APRIL 1991	Prüfer DELZANT J-F.
KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTE		F : der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze F : älteres Patentdokument, das jedoch erst am oder nach dem Anmeldedatum veröffentlicht worden ist D : in der Anmeldung angeführtes Dokument I : aus andern Gründen angeführtes Dokument ----- & : Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument	
X : von besonderer Bedeutung allein betrachtet Y : von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer andern Veröffentlichung derselben Kategorie A : technologischer Hintergrund O : mündliche Offenbarung P : Zwischenliteratur			

EPO FORM 1503 (03.82) (P.0401)