



Europäisches Patentamt  
European Patent Office  
Office européen des brevets



Veröffentlichungsnummer: **0 441 745 B1**

12

## EUROPÄISCHE PATENTSCHRIFT

Veröffentlichungstag der Patentschrift: **12.07.95**

Int. Cl.<sup>6</sup>: **D06P 3/66**

Anmeldenummer: **91810064.5**

Anmeldetag: **29.01.91**

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

Priorität: **06.02.90 CH 376/90**

Veröffentlichungstag der Anmeldung:  
**14.08.91 Patentblatt 91/33**

Bekanntmachung des Hinweises auf die  
Patenterteilung:  
**12.07.95 Patentblatt 95/28**

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

Entgegenhaltungen:  
**EP-A- 0 151 091**  
**DE-A- 3 834 966**  
**DE-B- 2 836 417**

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

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)**

**EP 0 441 745 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 Verfahren zum Bedrucken von cellulosehaltigem Textilgut mit Reaktivfarbstoffen, die mindestens eine Monohalogentriazingruppe 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 im allgemeinen 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. So ist aus der EP-A 0 151 091 ein Verfahren zum Bedrucken von cellulosehaltigem Textilgut bekannt, worin man auf das Textilgut eine verschäumte wässrige Zubereitung enthaltend Farbstoff, Schaumbildner, ein Acrylamid- oder Methacrylamid-Polymerisat und gegebenenfalls weitere Hilfsstoffe wie z.B. Fixieralkalien aufbringt, das solchermassen imprägnierte Textilgut zwischentrocknet und den Farbstoff daran anschliessend durch Hitzeeinwirkung fixiert. Die Ergebnisse waren jedoch wenig befriedigend.

Es sind weiterhin aus der DE-B 2 836 417 oder DE-A 3 834 966 Verfahren zum Klotzfärben von cellulosehaltigen Fasermaterialien bekannt, worin die Farbstoff-Fixierung in Abwesenheit von Harnstoff erfolgt.

Ueberraschenderweise wurde nun ein verbessertes Verfahren zum Bedrucken von cellulosehaltigem Textilgut mit Reaktivfarbstoffen gefunden, welches die Herstellung von Drucken mit einem hohen Fixiergrad ohne Zusatz von Harnstoff ermöglicht.

Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist somit ein Verfahren zum Bedrucken von cellulosehaltigem Textilgut, worin man

- (a) das Fasermaterial in einem einstufigen Verfahren mit Reaktivfarbstoffen, die mindestens eine Monohalogentriazingruppe enthalten, ohne Zusatz von Harnstoff bedruckt,
- (b) das bedruckte Fasermaterial trocknet,
- (c) das getrocknete Fasermaterial mit Wasser befeuchtet und
- (d) die Reaktivfarbstoffe auf dem Fasermaterial mit Wasserdampf unter atmosphärischem Druck fixiert.

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

Bei der Monohalogentriazingruppe handelt es sich um eine Monofluor-, Monobrom- oder vorzugsweise um eine Monochlortriazingruppe.

Die Menge der Farbstoffe richtet sich in der Regel nach der gewünschten Farbstarke 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, ethylendiamintetraessigsäures 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 Alkylenoxidadukt vorliegt, insbesondere eine Nitrobenzolsulfonsäure und als Entlüftungsmittel z.B. hochsiedende Lösungsmittel, vor allem Terpentinöle, höhere Alkohole, vorzugsweise C<sub>8</sub>- bis C<sub>10</sub>-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 C<sub>8</sub>-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, die gegebenenfalls mit Natronlauge vorbehandelt sind, vorzugsweise für Cellulose-Material und Regenerat-Cellulose, wie z.B. Viskose-Cellulose.

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 Rotorenefeuchtung 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.

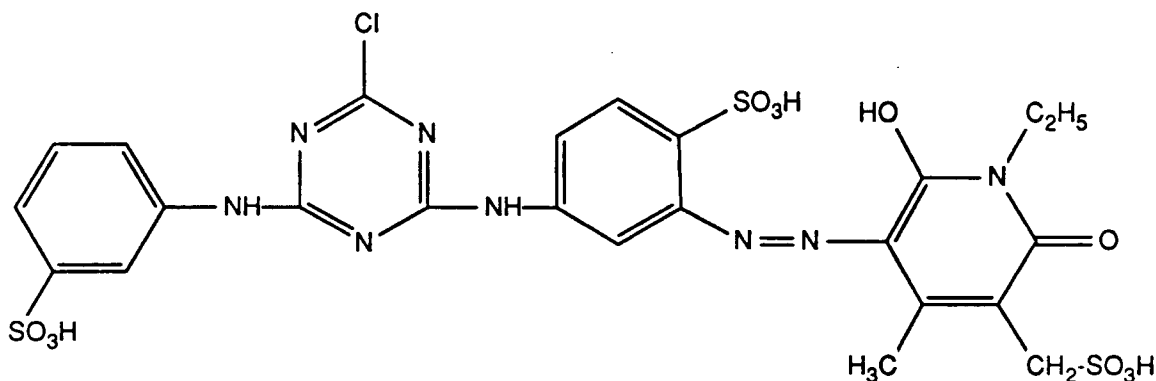
Anschliessend wird das Fasermaterial in der Regel durch ein kaltes und hierauf ein heisses und gegebenenfalls wiederum ein kaltes Spülen nachgewaschen.

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

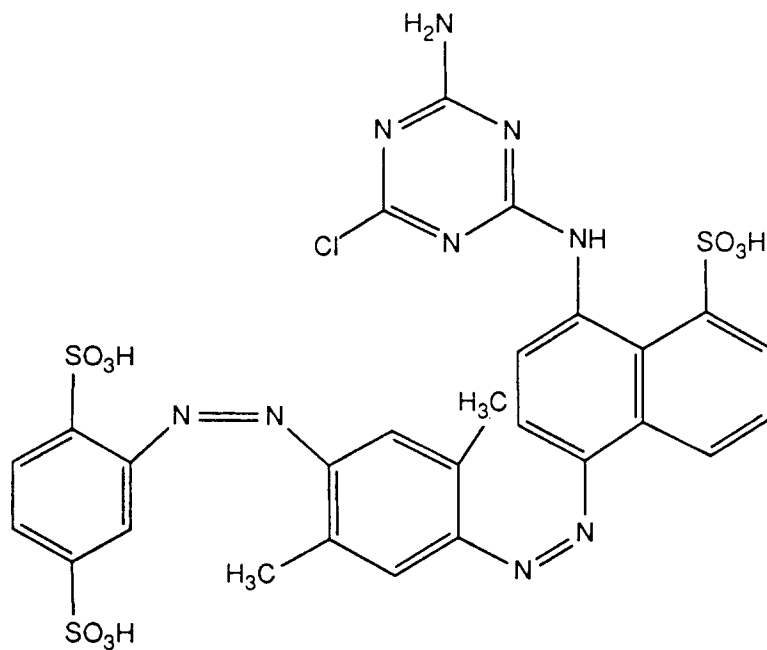
Im folgenden Beispiel beziehen sich Teile und Prozentsätze, wenn nicht anders angegeben, jeweils auf das Gewicht.

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

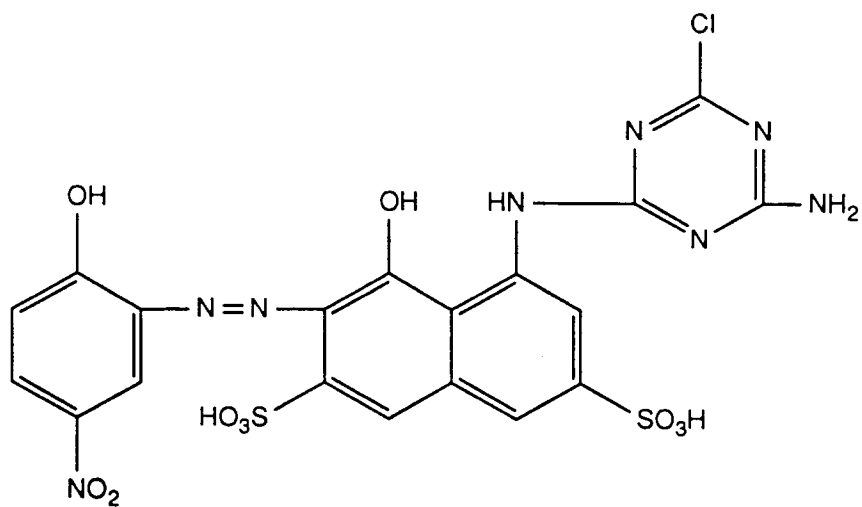
7 g/kg einer handelsüblichen, pulverförmigen Farbstoffformulierung der Formel (101)



50 g/kg einer handelsüblichen, flüssigen Farbstoffformulierung der Formel (102)

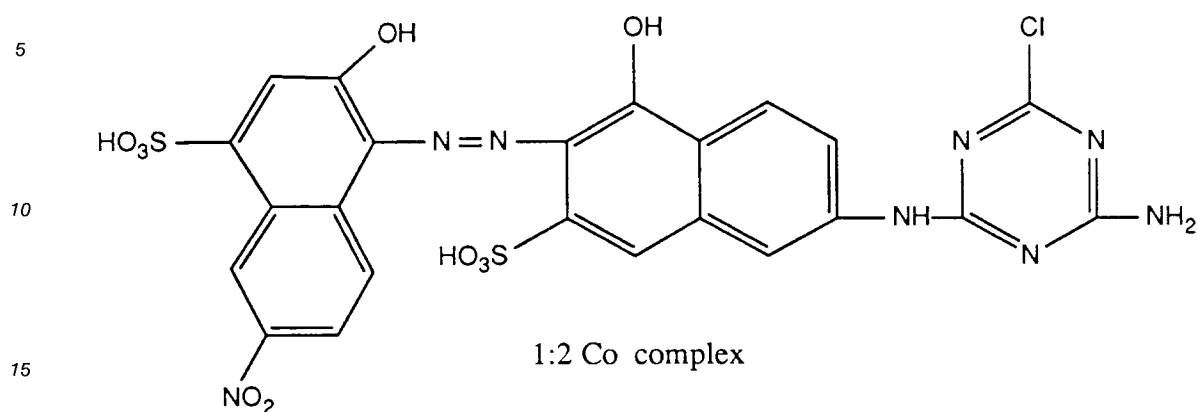


32 g/kg eines handelsüblichen, flüssigen Farbstoffgemisches der Formeln (103)



1:2-Cr-Komplex

und (104)



8,9 g/kg m-Nitrobenzolsulfonsäure-Na-Salz

20 89 g/kg 25 %ige  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ -Lösung

490 g/kg 6 %ige Natrium-Alginat-Lösung

1,8 g/kg eines Entlüftungsmittels und

321,3 g/kg Wasser

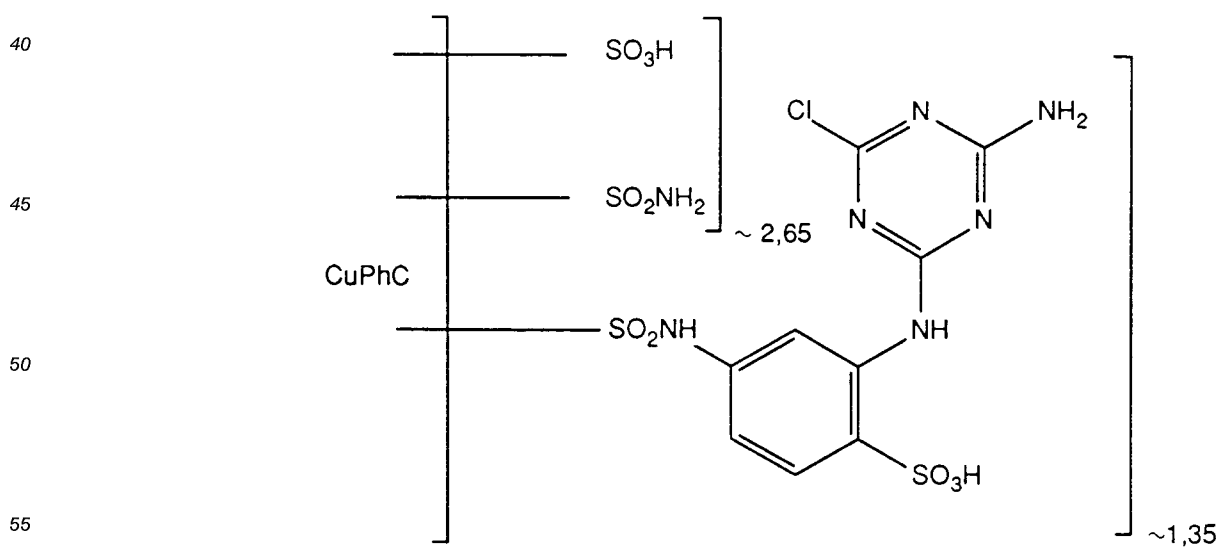
25 musterförmig bedruckt, bei  $120^\circ\text{C}$  während einer Minute getrocknet, mittels eines Minimalauftraggerätes mit Wasser befeuchtet (Auftragsmenge: 30 %, bezogen auf das Gewicht des Fasermaterials), danach in einem Dämpfer während 8 Minuten bei  $105^\circ\text{C}$  bei atmosphärischem Druck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

Nach Trocknung des Gewebes bei 90 bis  $100^\circ\text{C}$  erhält man einen tiefen, braunen Druck.

30 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 granulatförmigen Formulierung des Farbstoffes der Formel (105)



9 g/kg m-Nitrobenzolsulfonsäure-Natriumsalz

60 g/kg 25%ige Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>-Lösung

406 g/kg Wasser und

500 g/kg 6%ige Natriumalginatlösung

- 5 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
- 10 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.

15

Beispiel 3: Eine Druckfarbe wird nach folgender Rezeptur zubereitet:

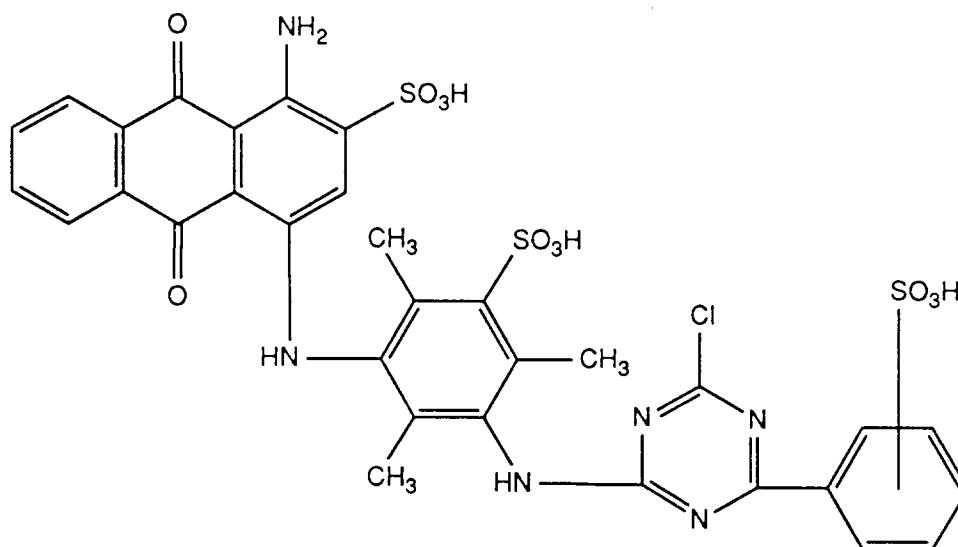
40 g des Farbstoffes der Formel (106)

20

25

30

35



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

9,5 g m-Nitrobenzolsulfonsäure-Natriumsalz

60 g 25%ige Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>-Lösung

410,5 g Wasser

- 45 480 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

50 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.

55

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 Dämpfpro-

zess 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  
5 Nuance.

### Patentansprüche

1. Verfahren zum Bedrucken von cellulosehaltigem Textilgut, worin man  
10 (a) das Fasermaterial in einem einstufigen Verfahren mit Reaktivfarbstoffen, die mindestens eine Monohalogentriazingruppe enthalten, ohne Zusatz von Harnstoff bedruckt,  
(b) das bedruckte Fasermaterial trocknet,  
(c) das getrocknete Fasermaterial mit Wasser befeuchtet und  
15 (d) die Reaktivfarbstoffe auf dem Fasermaterial mit Wasserdampf unter atmosphärischem Druck fixiert.
2. Verfahren gemäss Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass als cellulosehaltiges Textilgut regenerierte Cellulose verwendet wird.
- 20 3. Verfahren gemäss Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, dass als cellulosehaltiges Textilgut Cellulose-Viskose verwendet wird.

### Claims

- 25 1. A process for printing cellulosic textile material, in which  
(a) the fibre material is printed in a one-step process with reactive dyes which contain at least one monohalotriazine group without the addition of urea,  
(b) the printed fibre material is dried,  
(c) the dried fibre material is wetted with water, and  
30 (d) the reactive dyes are fixed on the fibre material with steam under atmospheric pressure.
2. A process according to claim 1, wherein the cellulosic textile material used is regenerated cellulose.
3. A process according to claim 2, wherein the cellulosic textile material used is viscose rayon.

### Revendications

1. Procédé d'impression d'une matière textile cellulosique, dans lequel :  
40 a) on imprime la matière fibreuse, en une seule opération de procédé, avec des colorants réactifs dont la molécule contient au moins un groupe monohalogénotriazinyle, sans addition d'urée,  
b) on fait sécher la matière fibreuse imprimée,  
c) on mouille avec de l'eau la matière fibreuse séchée, et  
d) on fixe le colorant réactif sur la matière fibreuse, avec de la vapeur d'eau, sous la pression atmosphérique.
- 45 2. Procédé conforme à la revendication 1, caractérisé en ce que l'on utilise, comme matière textile cellulosique, de la cellulose régénérée.
3. Procédé conforme à la revendication 2, caractérisé en ce que l'on utilise, en tant que matière textile  
50 cellulosique, de la rayonne ou de la fibranne.