

19



Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets



11 Veröffentlichungsnummer: **0 496 218 A2**

12

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

21 Anmeldenummer: **92100314.1**

51 Int. Cl.⁵: **D06P 1/52, C08G 73/00**

22 Anmeldetag: **10.01.92**

30 Priorität: **23.01.91 DE 4101822**

71 Anmelder: **BAYER AG**

43 Veröffentlichungstag der Anmeldung:
29.07.92 Patentblatt 92/31

W-5090 Leverkusen 1 Bayerwerk(DE)

84 Benannte Vertragsstaaten:
CH DE FR GB LI

72 Erfinder: **Reiners, Jürgen, Dr.**
Carl-Rumpff-Strasse 57
W-5090 Leverkusen 1(DE)
Erfinder: **Wigger, Herbert, Dipl.-Ing.**
Hohe Strasse 25
W-5090 Leverkusen 1(DE)
Erfinder: **Puchner, Fritz, Dr.**
Brückenstrasse 46
W-5000 Köln 50(DE)

54 **Pigmentdruck auf Faserstoffen.**

57 Wasserlösliche vernetzbare Verbindungen, die durch Umsetzung von Halogenhydrin-Gruppen enthaltenden Reaktionsprodukten aus Polyaminen und Epihalogenhydrin oder 1,3-Dihalogen-2-hydroxy-propan mit anorganischen Basen und anschließende Umsetzung mit anorganischen Säuren und/oder organischen Säuren erhältlich sind, finden Verwendung als Pigmentbindemittel und/oder Vernetzer in Textildruckpasten.

EP 0 496 218 A2

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zum Pigmentdruck auf Faserstoffen.

Beim Pigmentdruck auf Faserstoffen werden Pigmente mit besonderen Bindemitteln, vorzugsweise durch einen thermischen Kondensationsvorgang, auf der Faser fixiert. Die Echtheitseigenschaften dieser Drucke werden nicht allein durch die Pigmente bestimmt, sondern sind auch von der Art des Bindemittels und von der Vollständigkeit des Kondensationsprozesses abhängig. Das Bindemittel kann auch den Griff der Ware beeinflussen. Dabei kann eine unerwünschte Verhärtung auftreten.

Weiterhin ist die Haltbarkeit und Stabilität des Bindemittels wichtig.

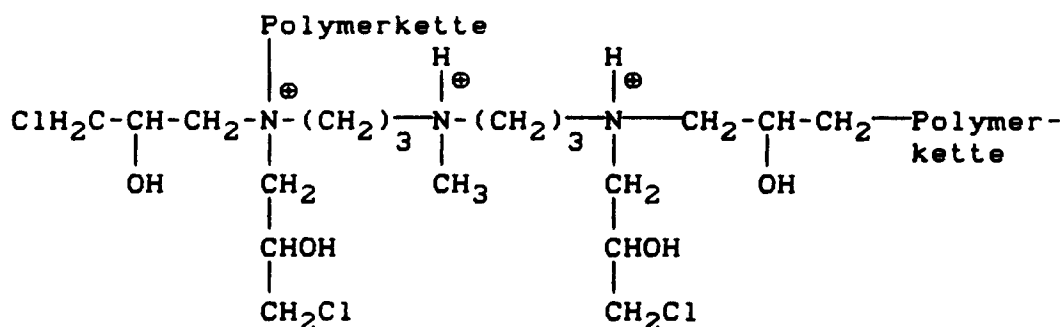
Aus der DE-PS 851 550 sind Polyharnstoffe aus Diisocyanaten und diprimären aliphatischen Diaminen bekannt. Diese Produkte haben sich als hervorragende Bindemittel für den Pigmentdruck bewährt, Nachteilig ist jedoch, daß die Produkte in ihrer Haltbarkeit begrenzt sind, was sich durch eine Viskositätsverminderung und einen entsprechenden Echtheitsabfall der Drucke bemerkbar macht.

In der DE-OS 3 914 047 sind Bindemittel beschrieben, die sich durch verbesserte Haltbarkeit auszeichnen und deren Verwendung zu Drucken führt, die, insbesondere auf Textilien, einen weichen Griff aufweisen. Als Bindemittel werden Polyamide aus Adipinsäure und Diethylentriamin vorgeschlagen.

Es ist weiterhin bekannt, zusammen mit dem Bindemittel einen Vernetzer einzusetzen.

Als Vernetzer eignen sich Verbindungen, die mit dem Polyamid zu vernetzten Strukturen reagieren können. Solche Vernetzer sind z.B. aus der DE-PS 936 328 bekannt: Eine bevorzugte Gruppe von Vernetzern bilden Kondensationsprodukte aus Epihalogenhydrin (Epichlor-, Epibromhydrin) und diprimären aliphatischen Aminen, z.B. Bis-(3-aminopropyl)-methylamin oder Bis-(3-aminopropyl)-amin.

Ein solcher Vernetzer weist z.B. die folgende Struktureinheit auf:



Halogenhydrin-Gruppen enthaltende Umsetzungsprodukte aus Polyaminen mit Epichlorhydrin oder 1,3-Dihalogen-2-hydroxy-propan sind bekannt.

So werden beispielsweise in den deutschen Offenlegungsschriften 22 29 219, 22 57 271, 29 38 588 und 29 49 870, den deutschen Patentschriften 17 20 905, 17 71 043 und 19 06 450, den europäischen Patentanmeldungen 0 131 200 und 0 126 176 und den US-Patentschriften 29 26 154, 32 24 990 und 33 32 901 selbstvernetzende, wasserlösliche Reaktionsprodukte aus Epihalogenhydrinen und basischen Polyamindaminen oder Polyaminen bzw. Gemischen hieraus beschrieben, wobei jeweils ein Überschuß an Epihalogenhydrin pro Äquivalent an freien basischen Aminogruppen verwendet wird. In der deutschen Offenlegungsschrift 16 96 248 werden ähnliche Harze beschrieben, die durch Umsetzung basischer Polyamidamine mit Glycerindichlorhydrin erhalten werden.

Nach einem weiteren bekannten Verfahren der deutschen Offenlegungsschrift 20 52 023 werden wasserlösliche, härtbare Harze durch Umsetzung von Epichlorhydrin mit Ammoniak und/oder Polyaminen gewonnen.

In der deutschen Offenlegungsschrift 23 64 583 und der US-Patentschrift 39 47 383 werden Polykondensate aus Ammoniak und Epichlorhydrin beschrieben.

Bisher in der Praxis eingesetzte und durch die zitierte Vorliteratur beschriebene vernetzbare Harze enthalten im allgemeinen 1,0 bis 2,5 Mol Epihalogenhydrin bezogen auf basischen Stickstoff im Polyamin.

Die Produkte weisen einen nachweisbar hohen Gehalt an Halogenhydrin-Reaktivgruppen auf; diese sind notwendig, um ausreichend vernetzungsfähige, genügend reaktive Produkte zu erhalten.

Obwohl die Halogenhydrin-Gruppen-haltigen Umsetzungsprodukte aufgrund ihrer kationischen Ladung eine hohe Affinität gegenüber Faserstoffen aus Cellulose (Baumwolle) oder Wolle aufweisen, erfolgt im allgemeinen beim Einsatz als Vernetzer in Textildruckpasten keine vollständige Anlagerung an die Faser. Je nach Anwendungsform gelangen Anteile der Produkte unumgesetzt, z.B. beim Reinigen der Auftragswalzen in das Abwasser und tragen zu dessen Belastung mit organisch gebundenem Halogen bei. Außerdem enthalten die bekannten Produkte Nebenkomponenten wie 1,3-Dichlor-2-propanol (DCP) und 3-Chlor- 1,2-

propandiol (CPD) bzw. entsprechende Isomere beider Verbindungen. Unter dem ökologischen Aspekt sollte jedoch eine DCP-Bildung nach Möglichkeit vermieden oder doch so gering wie möglich gehalten werden.

Der Erfindung lag daher die Aufgabe zugrunde, lagerfähige kationische Verbindungen zu schaffen, die im schwachsauren bis alkalischen Milieu selbstvernetzend und filmbildend sind und auch die anderen im Bindemittel vorhandenen basischen höhermolekularen Verbindungen (diese enthalten freie Aminogruppen) vernetzen und den gebräuchlichen Epichlorhydrin-Harzen in der Vernetzerwirkung zumindest ebenbürtig sind und gleichzeitig deutlich weniger organisch gebundenes Halogen sowie weniger DCP und CPD enthalten.

Überraschenderweise wurde nun gefunden, daß Polyamin-Epichlorhydrin-Harze, die durch Umsetzung von Polyaminen mit Epichlorhydrin und anschließende Umsetzung der intermediär gebildeten Chlorhydringruppen enthaltenden Polykondensate mit anorganischen Basen und anschließende Umsetzung mit anorganischen Säuren und/oder Carbonsäuren lagerstabile Produkte entstehen, die den bekannten Harzen in der Vernetzerwirkung mindestens gleichwertig sind, sich ökologisch aber erheblich günstiger verhalten.

Die vorliegende Erfindung betrifft also ein Verfahren zum Pigmentdruck auf Faserstoffen, das dadurch gekennzeichnet ist, daß man ein Bindemittel auf Basis

A) einer halogenhydringruppenfreien basischen höhermolekularen Verbindung,

B) eines Vernetzers, der aus Polyaminen und Epichlorhydrin, anschließende Umsetzung des Reaktionsprodukts mit anorganischen Basen und anschließende Stabilisierung mit anorganischen Säuren und/oder Carbonsäuren, erhalten wird und vorzugsweise jeweils weniger als 1,0 Gew.-% Dichlorpropanol und/oder Chlorpropandiol im Feststoff enthält, und gegebenenfalls

C) eines Homo- oder Copolymerisats einer Vinylverbindung

einsetzt.

Das Bindemittel kann weitere übliche Zusätze wie z.B. Harnstoff oder Emulgatoren enthalten, vorzugsweise sind die Zusätze kationischer Natur wie z.B. kationische Verdickungsmittel.

In einer bevorzugten Ausführungsform handelt es sich bei den erfindungsgemäß zu verwendenden Vernetzern B um neue Verbindungen B*, die aus Polyaminen und Epichlorhydrin durch anschließende Umsetzung des Reaktionsprodukts mit anorganischen Basen und anschließende Stabilisierung mit halogenhaltigen anorganischen Säuren oder Mischungen von halogenhaltigen anorganischen Säuren mit Carbonsäuren erhalten werden.

Die neuen Vernetzer B* enthalten weniger als 1,0 Gew.-% Dichlorpropanol und/oder Chlorpropandiol im Feststoff.

Vorzugsweise werden die neuen Vernetzer B* durch Umsetzung von

B1) einem wasserlöslichen, aliphatischen Polyamin mit primären, sekundären und/oder tertiären Amino- oder Hydroxy-Gruppen oder Gemischen hieraus

mit

B2) einem Epihalogenhydrin oder 1,3-Dihalogen-2-hydroxy-propan

im Molverhältnis von 1,0 bis 1,5 Mol der Komponente B2) pro Mol Basenstickstoff der Komponente B1),

B3) Umsetzung der Produkte aus B1) und B2) mit einer anorganischen Base im Molverhältnis von 0,1 bis 0,8 Mol Base pro Mol Halogenhydrin-Gruppe im Produkt aus B1) und B2)

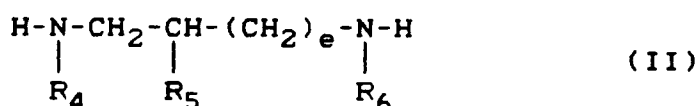
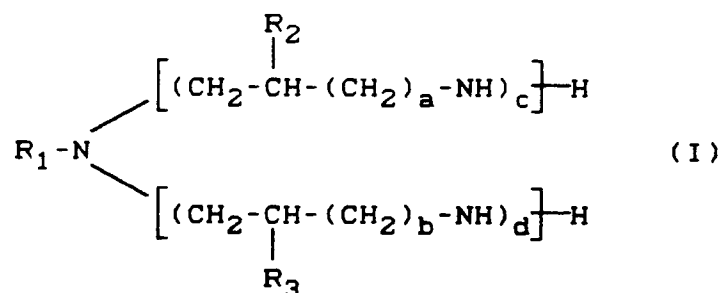
und

B4*) Umsetzung der nach B3) erhaltenen basischen Produkte mit einer halogenhaltigen anorganischen Säure oder Mischungen einer halogenhaltigen anorganischen Säure mit einer Carbonsäure bis zu pH-werten ≤ 4

erhalten.

Besonders bevorzugt werden die neuen Vernetzer B* durch Umsetzung von

B1) einem wasserlöslichen Polyamin der Formeln (I) oder (II) oder Gemischen hieraus



worin

R₁, R₄ und R₆ unabhängig voneinander für Wasserstoff oder einen gegebenenfalls durch Hydroxy oder Amino substituierten C₁-C₅-Alkylrest,
 R₂, R₃ und R₅ unabhängig voneinander für Wasserstoff, Methyl oder Ethyl,
 a, b und e unabhängig voneinander für eine ganze Zahl von 0 bis 4,
 c und d unabhängig voneinander für eine ganze Zahl von 1 bis 6

stehen,
 und/oder

einem durch Polymerisation von 1,2-Alkylenimininen hergestellten Poly(alkylenimin)
 mit

B2) einem Epihalogenhydrin oder 1,3-Dihalogen-2-hydroxy-propan im Molverhältnis von 1,0 bis 1,5 Mol, bevorzugt 1,0 bis 1,2 Mol, der Komponente B2) pro Mol Basenstickstoff der Komponente B1), und
 B3) Umsetzung der Produkte aus B1) und B2) mit einer anorganischen Base im Molverhältnis von 0,1 bis 0,8 Mol, bevorzugt 0,2 bis 0,6 Mol, Base pro Mol Halogenhydrin-Gruppe des Produktes aus B1) und B2)

und

B4*) Umsetzung der nach B3) erhaltenen basischen Produkte mit Salzsäure oder Mischungen von Salzsäure mit Ameisensäure und/oder Essigsäure bis zu pH-Werten ≤4, bevorzugt 2 bis 4

erhalten.

Die neuen Vernetzer B* eignen sich weiterhin besonders gut zur Behandlung von Papier und papierähnlichen Stoffen, insbesondere zu deren Naßfestausrüstung.

Bevorzugt ist ein Verfahren für den Pigmentdruck auf Faserstoffen, das dadurch gekennzeichnet ist, daß man ein Bindemittel auf Basis

A) eines basischen Polyamidamins

B) eines Vernetzers, der durch Umsetzung von

B1) einem wasserlöslichen, aliphatischen Polyamin mit primären, sekundären und/oder tertiären Amino- oder Hydroxy-Gruppen oder Gemischen hieraus
 mit

B2) einem Epihalogenhydrin oder 1,3-Dihalogen-2-hydroxy-propan

im Molverhältnis von 1,0 bis 1,5 Mol der Komponente B2) pro Mol Basenstickstoff der Komponente B1),

B3) Umsetzung der Produkte aus B1) und B2) mit einer anorganischen Base im Molverhältnis von 0,1 bis 0,8 Mol Base pro Mol Halogenhydrin-Gruppe im Produkt aus B1) und B2)

und

B4) Umsetzung der nach B3) erhaltenen basischen Produkte mit einer anorganischen Säure und/oder einer Carbonsäure bis zu pH-Werten ≤4

erhalten wird,

und gegebenenfalls

C) eines Homo- oder Copolymerisats einer Vinylverbindung

einsetzt.

Geeignete halogenhydringruppenfreie basische höhermolekulare Verbindungen A sind z.B. basische Polyamidamine.

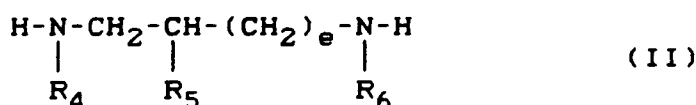
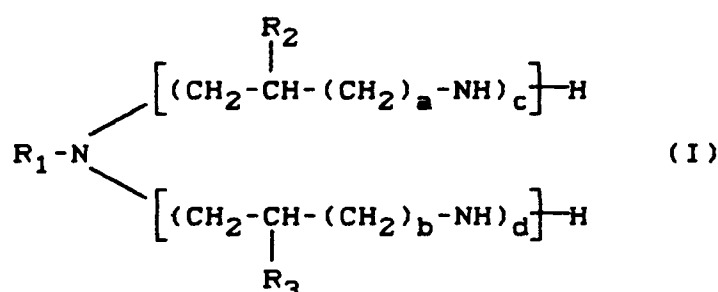
Basische Polyamidamine sind Polykondensate, die aus C₂ bis C₁₀-Dicarbonsäuren und Polyaminen mit mindestens zwei Aminogruppen, die zur Amidbildung befähigt sind, und mindestens einer weiteren primären, sekundären oder tertiären Aminogruppe, erhalten werden und Molgewichte ($\bar{M}_w$) >500 aufweisen. Diese Polyamidamine sind z.B. durch Kondensation von C₂ bis C₁₀-Dicarbonsäuren, vorzugsweise Adipinsäure, und oben genannten Polyaminen, vorzugsweise Diethylentriamin, im Molverhältnis 1:0,90 bis 1:1,10 bei 180-220 °C erhältlich. Vorzugsweise wird das Polyamid als wäßrige, insbesondere ca 50 Gew.-%ige, Lösung eingesetzt.

Die Vernetzer B sind kationische Polykondensate und haben ein Molekulargewicht von vorzugsweise 1.000 bis 200.000, insbesondere 2000 bis 100.000.

In einer bevorzugten Ausführungsform wird ein Bindemittel auf Basis von 100 Gewichtsteilen A), 50-500 Gewichtsteilen B) und 100-1000 Gewichtsteilen C) verwendet.

Besonders bevorzugt ist ein Verfahren für den Pigmentdruck auf Faserstoffen, das dadurch gekennzeichnet ist, daß man Vernetzer B) einsetzt, die durch Umsetzung von

B1) einem wasserlöslichen Polyamin der Formeln (I) oder (II) oder Gemischen hieraus



worin

R₁, R₄ und R₆ unabhängig voneinander für Wasserstoff oder einen gegebenenfalls durch Hydroxy oder Amino substituierten C₁-C₅-Alkylrest,
 R₂, R₃ und R₅ unabhängig voneinander für Wasserstoff, Methyl oder Ethyl,
 a, b und e unabhängig voneinander für eine ganze Zahl von 0 bis 4,
 c und d unabhängig voneinander für eine ganze Zahl von 1 bis 6

stehen, und/oder

einem durch Polymerisation von 1,2-Alkylenimininen hergestellten Poly(alkylenimin)

mit

B2) einem Epihalogenhydrin oder 1,3-Dihalogen-2-hydroxy-propan im Molverhältnis von 1,0 bis 1,5 Mol, bevorzugt 1,0 bis 1,2 Mol, der Komponente B2) pro Mol Basenstickstoff der Komponente B1),

und

B3) Umsetzung der Produkte aus B1) und B2) mit einer anorganischen Base im Molverhältnis von 0,1 bis 0,8 Mol, bevorzugt 0,2 bis 0,6 Mol, Base pro Mol Halogenhydrin-Gruppe des Produktes aus B1) und B2)

und

B4) Umsetzung der nach B3) erhaltenen basischen Produkte mit einer halogenhaltigen anorganischen Säure und/oder einer Carbonsäure bis zu pH-werten ≤4, bevorzugt 2 bis 4

erhalten werden.

Die wäßrigen Lösungen des Vernetzers weisen bei einem Feststoffgehalt von 5 bis 35 Gew.-%, vorzugsweise 10 bis 30 Gew.-%, eine Viskosität von 15 bis 400 mPas, vorzugsweise 20 bis 300 mPas, bei 25 °C auf.

Die Herstellung der Vernetzer B) und B*) erfolgt bevorzugt in wäßrigem Medium. Es können aber ebenfalls andere polare Lösungsmittel, wie Ethylenglykol, Diethylenglykol, Triethylenglykol, Polyethylenglykol, Glycerin, Isopropanol, Ethanol, Methanol, tert.-Butanol, Dimethylformamid oder Gemische hiervon mit

Wasser verwendet werden.

Die Ausgangskomponenten B1), B2) werden zunächst in der Weise miteinander zur Umsetzung gebracht, daß man 15 bis 60 Gew.-%ige, vorzugsweise 20 bis 50 Gew.-%ige, Lösungen in Wasser oder vorstehend genannten anderen polaren Lösungsmitteln oder Gemischen hieraus mit Wasser 20 Minuten bis 20 Stunden bei einer Temperatur von 25 bis 95 °C, vorzugsweise 40 bis 80 °C, miteinander verrührt. Spätestens wenn die Lösungsviskosität der Mischung 300 mPa.s (25 °C) erreicht hat, ist eine Zugabe von Lösungsmittel erforderlich, um eine vorzeitige Vernetzung zu verhindern.

Bereits während der Polykondensation wird dann bei Temperaturen von 15 bis 95 °C, vorzugsweise 20 bis 70 °C, mit Hilfe einer anorganischen Base gemäß B3) auf pH-Werte von 8 bis 14, vorzugsweise 8,5 bis 12, eingestellt. Dabei ist es bevorzugt, vor der Zugabe der Base auf einen Feststoffgehalt von 15 bis 30 % zu verdünnen.

Als anorganische Basen sind besonders geeignet: NaOH, KOH, LiOH, Ca(OH)₂, Ba(OH)₂, NH₃, Na₂CO₃, K₂CO₃, CaCO₃, besonders bevorzugt NH₃, NaOH und/oder KOH.

Unter Beibehalt basischer pH-Werte wird das Reaktionsgemisch anschließend 10 Minuten bis 10 Stunden, bevorzugt 15 Minuten bis 8 Stunden, bei 15 bis 80 °C, vorzugsweise 20 bis 70 °C, gerührt, bis das Gemisch eine Lösungsviskosität von 15 bis 400 mPa.s (25 °C) aufweist.

Hierbei kann Ringschluß der im Polykondensat vorliegenden Halogenhydrin-Gruppen zu Epoxy-Gruppen und Salzbildung erfolgen.

Man gibt dann zur Unterbrechung der Polykondensation so viel Säure bzw. Säure-Derivat gemäß B4) bzw. B4*) zu, daß der pH-Wert der Lösung ≤ 4 ist, vorzugsweise bei 2,0 bis 4 liegt.

Als Säuren bzw. Säure-Derivate sind besonders geeignet:

1. Mineralsäuren bzw. sauer reagierende Derivate dieser Säuren, wie Amidosulfonsäure, schweflige Säure, Salzsäure, Salpetersäure, und besonders Schwefel- und Phosphorsäure, besonders bevorzugt Salzsäure,

2. gegebenenfalls Hydroxy-Gruppen enthaltende, Mono- oder Polycarbonsäuren bzw. Derivate dieser Säuren, wie Essigsäure, Essigsäureanhydrid, Propionsäure, Oxalsäure, Malonsäure, Bernsteinsäure, Glutarsäure, Adipinsäure, Maleinsäure, Ameisensäure und Citronensäure, besonders bevorzugt Ameisensäure und Essigsäure,

oder Gemische hieraus.

Durch partielles Entfernen von Lösungsmittel im Vakuum oder Zugabe von Lösungsmittel wird der Feststoffgehalt der fertigen Produkte anschließend auf den gewünschten Gehalt eingestellt.

Als Polyamine (I) seien genannt:

Diethylentriamin, Triethyltetramin, Tetraethylenpentamin, Pentaethylenhexamin, Hexaethylenheptamin, Heptaethylenoctamin, Dipropylentriamin, Tripropylentetramin, Methyl-bis-(3-aminopropyl)-amin, Ethyl-bis-(3-aminopropyl)-amin, 2-Hydroxy-ethyl-bis-(3-aminopropyl)-amin, Dihexamethylentriamin, oder Gemische hieraus, bevorzugte Polyamine I sind Diethylentriamin und Methyl-bis(3-aminopropyl)amin.

Als Diamine (II) seien erwähnt:

Ethylendiamin, N-(2-hydroxyethyl)-ethylendiamin, N,N'-Dimethyl-ethylendiamin, 1,2-Diaminopropan, 1,3-Diaminopropan, N,N'-Dimethyl-1,3-diaminopropan, N-Methyl-1,3-diamino-propan und 1,6-Diaminohexan, vorzugsweise Ethylendiamin.

Bevorzugtes 1,2-Alkylenimin B1) ist Ethylenimin. Bevorzugte Beispiele für B2) sind Epichlorhydrin, Epibromhydrin und 1,3-Dichlor-2-hydroxy-propan.

Durch geeignete Wahl des pH-Wertes, der Konzentration, der Temperatur und der Reaktionszeit ist es möglich, Vernetzer der verschiedensten Viskosität herzustellen, wobei die maximale Viskosität durch die Löslichkeit der Produkte begrenzt wird, da eine vorzeitige Vernetzung der Kondensationsprodukte vermieden werden muß. Die Kondensationsreaktionen lassen sich durch Säurezugabe jederzeit unterbrechen. Gleichzeitig tritt durch diesen Säurezusatz eine Stabilisierung der Kondensationsprodukte ein. Die Kondensationsprodukte reagieren im alkalischen pH-Bereich oder beim Auftrocknen oder bei Erwärmung auf Temperaturen von etwa 100 °C unter Selbstvernetzung, wobei wasserunlösliche Produkte entstehen.

Die genannten Vernetzer besitzen filmbildende Eigenschaften und wirken nicht nur selbstvernetzend, sondern vernetzen auch die anderen, im Bindemittel enthaltenen halogenhydringruppenfreien basischen, höhermolekularen Verbindungen. Sie sind daher gleichzeitig (Pigment-) Bindemittel und Vernetzer.

Die Anwendung solcher Vernetzer, die gleichzeitig noch als (Pigment-)Bindemittel fungieren, hat den Vorteil gegenüber den meisten anderen Vernetzern, daß sie wegen ihrer Eigenvernetzbarkeit auch mengen-

mäßig überdosiert zur Anwendung gelangen können. Bei Überdosierung der üblichen wasserlöslichen und beim Trocknen (100 bis 150 °C) nichtflüchtigen Vernetzer bleiben diese nach der Fixierung teilweise unverändert im Film enthalten und bewirken so eine geringere Wasserfestigkeit. Trotz dieses Nachteils wendet man aber in der Praxis lieber eine kleine Überdosierung an, da sich ein - wenn auch nur geringer -

5 Mindergehalt an Vernetzern noch ungünstiger bemerkbar machen würde. Dennoch empfiehlt es sich beim Pigmentdruck, die Überdosierung des Vernetzers bei gewissen Kombinationen nicht allzu groß werden zu lassen, da sonst zuweilen Trübungen im Farbton auftreten können.

Die Vernetzer zeigen bei der Anwendung auf dem Faserstoff außerdem den großen Vorteil gegenüber den meisten anderen Vernetzern, daß sie einerseits beim Trocknen des Drucks sehr schnell vernetzen, daß

10 sie aber andererseits in saurer wäßriger Lösung bis zu Temperaturen von etwa 50 °C praktisch stabil sind, wodurch eine äußerst lange Haltbarkeit der Druckpasten erzielt wird.

Da diese reaktionsfähigen Polykondensate gegenüber anderen Vernetzern eine größere Eigenviskosität aufweisen, kann in den Druckpasten ein Verdickungsmittel eingespart werden, wodurch ein besserer Griff und eine bessere Waschechtheit der bedruckten Textilien bewirkt werden.

Gegebenenfalls enthalten die Bindemittel ein Homo- oder Copolymerisat einer Vinylverbindung C), vorzugsweise ein Vinylacetat-, Methacrylsäure-, Methacrylsäurealkylester (-methyl-, ethyl-, butylester), Acrylsäure, Acrylsäurealkylester- (-methyl-, -ethyl-, butylester), Acrylnitril-, Dichlorethen-, Butadien-, Styrol-, Vinylpyrrolidon-, Vinylpyridin-, Vinylalkylether-, (Vinylmethylether-), Vinylalkohol-Homopolymerisat oder -

15 Copolymerisat, oder deren Gemische. Solche (Co)Polymerisate sind z.B. aus DE-PS 908 133 und FR-PS 1 044 736 bekannt. Besonders bevorzugt wird ein Copolymerisat aus Acrylsäurebutylester, 1,1-Dichlorethen und gegebenenfalls Methacrylsäure eingesetzt.

Auf die beschriebene Weise werden unter technisch einfachen und gut handhabbaren Bedingungen klare, über Monate auch bei einem hohen Feststoffgehalt bis zu 35 Gew.-% lagerstabile, vorzugsweise wäßrige, Lösungen erhalten, die hervorragend als Vernetzer für Textildruckpasten eingesetzt werden

20 können.

Vorzugsweise dient das Verfahren zum Pigmentdruck auf Textilien (Gewebe und Gewirke), insbesondere aus Baum- oder Zellwolle oder Mischgespinnsten mit synthetischen Fasern, z.B. Polyamid, Polyester oder Polyacrylnitril; es kann jedoch auch für das Bedrucken von anderen Faserstoffen, z.B. Papier, insbesondere beim Tapetendruck, Verwendung finden.

Die praktische Ausführung des erfindungsgemäßen Verfahrens gestaltet sich in an sich bekannter

30 weise, indem man z.B. eine das basische Polyamidamin sowie das Pigment und den Vernetzer und gegebenenfalls die Polyvinylverbindung enthaltende Druckpaste bereitet und mit dieser Druckpaste auf einem Druckaggregat den Faserstoff bedruckt und anschließend, gegebenenfalls bei erhöhter Temperatur, kondensiert.

Die Druckpaste kann weitere übliche Zusätze enthalten, z.B. Säuren (Essigsäure), Harnstoff, Emulgatoren, Verdickungsmittel (Schwerbenzin, Hydroxyethylcellulose, kationische Quellkörperverdicker), Knitterfest-, Versteifungs-, Weichmachungs- oder Mattierungsmittel.

Als Pigmente kommen alle üblichen organischen oder anorganischen Pigmente in Frage.

Die Fixierung der Drucke kann z.B. durch 14-tägige Lagerung bei Raumtemperatur oder durch

40 Hitzebehandlung bei 90-150 °C (Verweilzeit einige Minuten), durch neutrales Dämpfen oder mittels eines alkalischen Bades (3-5 g NaOH 38° Be je Liter) bei 50-80 °C erfolgen.

Die erhaltenen Drucke zeichnen sich durch gute Echtheiten aus, ohne das Substrat zu beeinträchtigen (weicher Griff).

Die eingesetzten Vernetzer und damit auch die Textildruckpasten (vor der Fixierung) enthalten wesentlich geringere Mengen an organisch gebundenem Halogen und weniger 1,3-Dichlor-2-propanol (DCP) sowie

45 3-Chlor-1,2-propandiol (CPD) und deren Isomere und sind unter ökologischen Aspekten wesentlich fortschrittlicher.

So ist der organische Chlorgehalt der Vernetzer gegenüber dem Stand der Technik um 60 bis 95 % reduziert, der DCP-Gehalt und der CPD-Gehalt sind bis zu 99,9 % reduziert.

Die Prozentangaben in den folgenden Beispielen beziehen sich, falls nichts anderes angegeben ist, auf das Gewicht.

Beispiel 1

55 Herstellung des Vernetzers

5,06 kg N-Methyl-N,N-bis(3-aminopropyl)amin werden in 36,59 kg H₂O gelöst. Bei einer Anfangstemperatur von 20 bis 25 °C werden 10,63 kg Epichlorhydrin unter Rühren innerhalb von 45 bis 90 Minuten in die

EP 0 496 218 A2

Vorlage gepumpt, so daß die Innentemperatur unter 35 °C bleibt. Durch Kühlung wird die Temperatur unterhalb von 35 °C gehalten. Bei 30 °C bis 35 °C wird noch 30 Minuten nachgerührt. Anschließend wird bei 55 °C 90 Minuten gerührt. Dann werden 34,85 kg H₂O zugegeben und mit 45 %iger NaOH ein pH-Wert von 10 eingestellt. Man rührt bei pH 10 und 40 °C solange, bis die gewünschte Viskosität erreicht ist. Dann wird mit 4,89 kg konzentrierter HCl und 1,66 kg Essigsäure auf pH 2,5 bis 3 eingestellt. Das Produkt wird gegebenenfalls kurz entgast oder mit H₂O verdünnt, je nach gefundenem Feststoffgehalt.

Feststoffgehalt:	20,0 %
pH:	2,7
Viskosität (25 °C):	50 mPa.s
organischer Chlorgehalt:	1,0 Gew.-%
1,3-Dichlor-2-propanol-Gehalt:	0,05 %
3-Chlor-1,2-propandiol-Gehalt:	0,02 %

Beispiel 2

Herstellung eines Vernetzers

509 g N-Methyl-N,N-bis(3-aminopropyl)amin werden unter Stickstoffatmosphäre in 3567 g H₂O gelöst. Bei 20 bis 25 °C werden 1020 g Epichlorhydrin zugetropft. Es wird bei 30 °C 30 Minuten nachgerührt und 90 Minuten auf 55 °C erwärmt. Dann werden 3397 g H₂O zugegeben und mit NaOH auf pH 10 eingestellt. Bei pH 10 und 40 °C wird ca. 100 Minuten gerührt, bis die gewünschte Viskosität erreicht ist. Dann werden 289 g konzentrierte H₂SO₄ zugegeben, so daß ein pH-Wert von 2,5 bis 3,0 resultiert.

Feststoffgehalt:	20,0 %
pH:	2,6
Viskosität (25 °C):	45 mPa.s
organischer Chlorgehalt:	0,95 Gew.-%
1,3-Dichlor-2-propanol-Gehalt:	<0,01 %
3-Chlor-1,2-propandiol-Gehalt:	<0,005 %

Beispiel 3

Beispiel 1 wurde wiederholt mit den entsprechenden molaren Mengen an Diethylentriamin anstelle des in Beispiel 1 angegebenen Amins.

Feststoffgehalt:	20,3 %
pH:	2,5
Viskosität (25 °C):	45 mPa.s
organischer Chlorgehalt:	0,25 Gew.-%
3-Chlor-1,2-propandiol-Gehalt:	0,003 %
1,3-Dichlor-2-propanol-Gehalt:	0,004 Gew.-%

Beispiel 4

Ein Mischpolymerisatlatex aus 70 Gewichtsteilen 1,1-Dichlorethen und 30 Gewichtsteilen Acrylsäurebutylester wird durch Polymerisation von 100 Gewichtsteilen des Monomerengemisches in 150 Gewichtsteilen der 5 %igen wäßrigen Lösung des Na-Salzes von handelsüblichen sulfonierten langkettigen Paraffinkohlenwasserstoffen (Mersolat) unter Zusatz von 2 ccm 1N H₂SO₄ und 0,6 Gewichtsteilen Natrium-Paraffinsulfonat (Mepasin-Sulfonat) bei 20 °C im Druckautoklav bis zum vollständigen Umsatz der Monomeren hergestellt. Er zeigt nach einer Polymerisationsdauer von 15 Stunden einen Polymerisatgehalt von 39,5 %.

100-200 Gewichtsteile dieses Latex werden vermischt mit 5 Gewichtsteilen eines Umsetzungsproduktes

aus 2 Mol Styrol und 1 Mol Phenol mit anschließender Oxethylierung (ca. 13,5 Ethylenoxideinheiten), und 40-60 Gewichtsteilen einer 50 %igen Lösung eines durch Kondensation von 1 Mol Adipinsäure mit 1,05 Mol Diethylentriamin bei 180-200 ° C hergestellten Polyamids. Es werden 785-615 Gewichtsteile einer Schwerbenzinemulsion, bestehend aus 24,4 - 18,8 Gewichtsprozent Wasser, 0,6 - 1,2 Gewichtsprozent Emulgator (ethoxyliertem Laurylalkohol) und 75 - 80 Gewichtsprozent Schwerbenzin (charakterisiert durch einen Siedebereich von 140 -200 ° C, vorzugsweise 160 - 190 ° C, Zündtemperatur >30 ° C), hinzugefügt und mit 20-30 Gewichtsteilen Essigsäure auf pH 4,3-5,0 gebracht. Außerdem werden 50 bis 100 Gewichtsteile einer 20 %igen Lösung eines aus Epichlorhydrin und Bis-(3-aminopropyl)-methylamin erhaltenen Polykondensats aus Beispiel 1 hinzugefügt. Ein Zusatz von 20 bis 40 Gewichtsteilen Harnstoff sorgt für gute Druckeigenschaften derartiger Druckpasten. Zum Schluß werden je nach Farbtiefe bis zu 40 Gewichtsteile eines Kupferphthalocyanin-Pigmenteiges (C.I. Pigment Blue 15) zugegeben.

Beispiel 5

Der Ansatz entspricht dem des Beispiel 4, es werden jedoch anstelle des Produkts aus Beispiel 1 50 bis 100 Gewichtsteile des Vernetzers aus Beispiel 2 eingesetzt.

Beispiel 6

Der Ansatz entspricht dem von Beispiel 4, es werden jedoch anstelle des Produkts aus Beispiel 1 50 bis 100 Gewichtsteile des Vernetzers aus Beispiel 3 eingesetzt.

Beispiel 7

Der Ansatz entspricht dem des Beispiels 4, es werden jedoch anstelle von Schwerbenzin 300-400 Gewichtsteile einer 4 %igen wäßrigen Hydroxyethylcellulose eingesetzt.

Beispiel 8

Der Ansatz entspricht dem des Beispiels 4, es werden jedoch anstelle von Schwerbenzin ca. 70 Gewichtsteile eines kationischen synthetischen Verdickers mit einem Gehalt von ca. 30 % an aktiver Substanz eingesetzt.

Beispiel 9

Der Ansatz entspricht dem des Beispiels 4, es werden jedoch anstelle des Phthalocyaninpigments bis zu 40 Gewichtsteile eines Azopigments (C.I. Pigment Yellow 83 oder C.I. Pigment Red 146) oder bis zu 60 Gewichtsteile Ruß oder bis zu 400 Gewichtsteile Titandioxid-Pigment eingesetzt.

Beispiel 10

Der Ansatz entspricht dem des Beispiels 4; es werden jedoch anstelle des Phthalocyaninpigments bis zu 200 Gewichtsteile Titandioxidpigment oder bis zu 80 Gewichtsteile eines Azopigments (C.I. Pigment Yellow 83 oder C.I. Pigment Orange 34) oder bis zu 80 Gewichtsteile eines Phthalocyaninpigments (C.I. Pigment Blue 15 oder C.I. Pigment Green 7) eingesetzt.

Beispiel 11

Die Druckpasten der Beispiele 4 bis 10 werden nach dem Rotationsfilmdruckverfahren mustergemäß auf gewebte oder gewirkte Textilien aus Baumwolle aufgebracht. Die Drucke werden 4 Minuten bei 140 ° C getrocknet. Man erhält Drucke mit guten Gebrauchseigenschaften bei weichem Griff.

Beispiel 12

Die Druckpasten, gemäß den Beispielen 4 bis 10, werden nach dem Siebdruck- oder Rouleauxdruckverfahren mustermäßig auf Textilien gewebter oder gewirkter Art aus Baumwolle, Zellwolle oder Mischgespinnsten mit synthetischen Fasern aus Polyamid, Polyester oder Polyacrylnitril aufgebracht.

Nach entsprechender Fixierung durch 14-tägige Lagerung bei Raumtemperatur, durch Hitzebehandlung

bei 90 bis 150 ° C, durch neutrales Dämpfen oder mittels eines alkalischen Bades (3 bis 5 g NaOH 38° Bé je Liter) bei 50 bis 80 ° C erhält man Drucke mit guten Gebrauchseigenschaften bei weichem Griff.

Patentansprüche

1. Verfahren zum Pigmentdruck auf Faserstoffen, dadurch gekennzeichnet, daß ein Bindemittel auf Basis
 - A) einer halogenhydringruppenfreien basischen höhermolekulare Verbindung
 - B) eines Vernetzers, der aus Polyaminen und Epichlorhydrin, anschließende Umsetzung mit anorganischen Basen und anschließende Stabilisierung mit anorganischen Säuren und/oder Carbonsäuren erhalten wird

und gegebenenfalls

- C) eines Homo- oder Copolymerisats einer Vinylverbindung, eingesetzt wird.

2. Verfahren gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man ein Bindemittel auf Basis

A) eines basischen Polyamidamins

B) eines Vernetzers, der durch Umsetzung von

B1) einem wasserlöslichen, aliphatischen Polyamin mit primären, sekundären und/oder tertiären Amino- oder Hydroxy-Gruppen oder Gemischen hieraus

mit

B2) einem Epihalogenhydrin oder 1,3-Dihalogen-2-hydroxy-propan

im Molverhältnis von 1,0 bis 1,5 Mol der Komponente B2) pro Mol Basenstickstoff der Komponente B1),

B3) Umsetzung der Produkte aus B1) und B2) mit einer anorganischen Base im Molverhältnis von 0,1 bis 0,8 Mol Base pro Mol Halogenhydrin-Gruppe im Produkt aus B1) und B2)

und

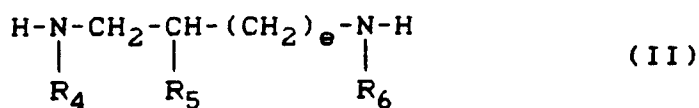
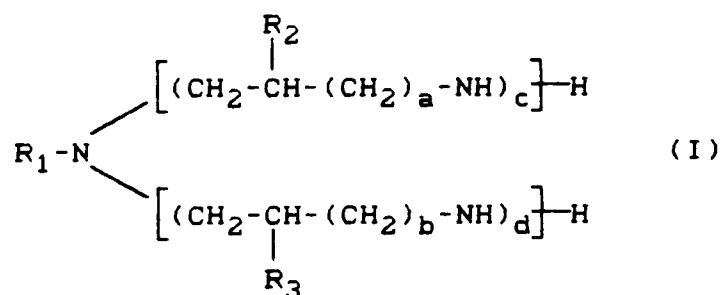
B4) Umsetzung der nach B3) erhaltenen basischen Produkte mit einer anorganischen Säure und/oder einer Carbonsäure bis zu pH-Werten ≤ 4

erhalten wird, und gegebenenfalls

- C) eines Homo- oder Copolymerisats einer Vinylverbindung eingesetzt wird.

3. Verfahren gemäß den Ansprüchen 1 und 2, dadurch gekennzeichnet, daß der Vernetzer B) durch Umsetzung von

B1) einem wasserlöslichen Polyamin der Formeln (I) bis (II) oder Gemischen hieraus



worin

R₁, R₄ und R₆ unabhängig voneinander für Wasserstoff oder einen gegebenenfalls durch Hydroxy oder Amino substituierten C₁-C₅-Alkylrest,

R₂, R₃ und R₅ unabhängig voneinander für Wasserstoff, Methyl oder Ethyl,

5 a, b und e unabhängig voneinander für eine ganze Zahl von 0 bis 4,

c und d unabhängig voneinander für eine ganze Zahl von 1 bis 6

stehen,

und/oder

10

einem durch Polymerisation von 1,2-Alkyleniminen hergestellten Polyalkylenimin

mit

15 B2) einem Epihalogenhydrin oder 1,3-Dihalogen-2-hydroxy-propan im Molverhältnis von 1,0 bis 1,5 Mol, bevorzugt 1,0 bis 1,2 Mol, der Komponente B2) pro Mol Basenstickstoff der Komponente B1),

und

20 B3) Umsetzung der Produkte aus B1) und B2) mit einer anorganischen Base im Molverhältnis von 0,1 bis 0,8 Mol, bevorzugt 0,2 bis 0,6 Mol, Base pro Mol Halogenhydrin-Gruppe des Produktes aus B1) und B2) und

B4) Umsetzung der basischen Produkte B3) mit einer halogenhaltigen anorganischen Säure und/oder einer Carbonsäure bis zu pH-Werten ≤ 4 , bevorzugt 2 bis 4

erhalten wird.

25 4. Verfahren gemäß Ansprüchen 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß die wäßrigen Lösungen des Vernetzers B) bei einem Feststoffgehalt von 5 bis 35 Gew.-% eine Viskosität von 15 bis 400 mPas bei 25 ° C aufweisen.

30 5. Verfahren gemäß Ansprüchen 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß als basisches Polyamidamin A) ein Kondensationsprodukt, das aus einer C₂ bis C₁₀-Dicarbonsäure und Polyaminen mit mindestens 2 Aminogruppen, die zur Amidbildung befähigt sind, und mindestens einer weiteren primären, sekundären oder tertiären Aminogruppe erhalten werden und Molgewichte ($\bar{M}_w$) >500 aufweisen, verwendet wird.

35 6. Verfahren gemäß den Ansprüchen 1-5, dadurch gekennzeichnet, daß es sich bei den Faserstoffen um Textilien handelt.

7. Verfahren gemäß Ansprüchen 1-5, dadurch gekennzeichnet, daß es sich bei den Faserstoffen um solche aus Baum- oder Zellwolle handelt.

40

8. Vernetzer, die aus Polyaminen und Epichlorhydrin, anschließender Umsetzung des Reaktionsprodukts mit anorganischen Basen und anschließender Stabilisierung mit halogenhaltigen anorganischen Säuren oder Mischungen von halogenhaltigen anorganischen Säuren mit Carbonsäuren erhalten werden.

45 9. Verfahren zur Naßfestausrüstung von Papier, dadurch gekennzeichnet, daß Vernetzer gemäß Anspruch 8 verwendet werden.

50

55