



(19) Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets



(11) Veröffentlichungsnummer: **0 522 395 A1**

(12)

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

(21) Anmeldenummer: **92110957.5**

(51) Int. Cl.⁵: **D06P 1/50**

(22) Anmeldetag: **29.06.92**

(30) Priorität: **11.07.91 DE 4122869**

(43) Veröffentlichungstag der Anmeldung:
13.01.93 Patentblatt 93/02

(84) Benannte Vertragsstaaten:
BE CH DE FR GB IT LI NL SE

(71) Anmelder: **Wolff Walsrode Aktiengesellschaft
Postfach
W-3030 Walsrode 1(DE)**

(72) Erfinder: **Reinhardt, Eugen
Geibelstrasse 57
W-3030 Walsrode(DE)
Erfinder: Kniewske, Reinhart, Dr.
Am Hinteren Feld 4
W-3032 Fallingbostel(DE)
Erfinder: Kiesewetter, Rene, Dr.
Zum Ebsbusch 3
W-3040 Soltau-Ahlfoten(DE)
Erfinder: Szablikowski, Klaus, Dr.
Claudiusstrasse 5
W-3030 Walsrode(DE)**

(74) Vertreter: **Braun, Rolf, Dr. et al
c/o Bayer AG Konzernverwaltung RP Patente
Konzern
W-5090 Leverkusen 1 Bayerwerk(DE)**

(54) **Verwendung von anionischen Cellulosemischethern im Textildruck.**

(57) Die vorliegende Erfindung betrifft den Einsatz von anionischen Cellulosemischethern, bevorzugt Alkylsulfoalkylcelluloseether, insbesondere Methyl-Sulfoethylcelluloseether als Verdickungsmittel im Textildruck.

EP 0 522 395 A1

Die vorliegende Erfindung betrifft den Einsatz von anionischen Cellulosemischethern, bevorzugt Alkylsulfoalkylcelluloseether, insbesondere Methyl-Sulfoethylcelluloseether als Verdickungsmittel im Textildruck.

Die Zusammensetzung von Druckpasten im Textilbereich wird, unabhängig vom verwendeten Farbstoff, durch die Druckart, das Substrat, die Fixier- und die Applikationsmethode bestimmt. Neben Farbstoffen

- 5 bzw. Chemikalien enthalten alle Druckpasten Verdickungsmittel. Die Verdickungen haben die Aufgabe, der farbstoffhaltigen, wässrigen Hoffe eine pump- und druckbare Konsistenz zu geben. Dabei soll sie einerseits fließfähig und andererseits so unbeweglich sein, daß sie den Farbstoff an der vom Dessin vorgesehenen Stelle festhält und somit einen scharfen Konturenstand vermittelt Ferner übernimmt das Verdickungsmittel in der Druckpaste Schutzkolloid- und Schutzfilmfunktionen. Über die Regulierung des Feuchtigkeitshaushaltes beeinflußt es nachhaltig die Farbausbeute (P. Habereder, F. Bayerlein in: Handbuch der Textilhilfsmittel; Hgb.: A. Chwala, V. Anger, Verlag Chemie, Weinheim, 1977, Seite 621). Hieraus ergeben sich eine Reihe von Anforderungen, die an Verdickungsmittel und Verdickungen gestellt werden:

Verdickungsmittel und die daraus hergestellten Verdickungen sollen gut lagerfähig sein, wobei auf einen Zusatz von Konservierungsmitteln aus ökonomischen und gesundheitlichen Gründen möglichst verzichtet

- 15 werden soll. Darüber hinaus müssen Verdickungen mit den entsprechenden Farbstoffen verträglich sein und dürfen nicht mit ihnen reagieren. Um fehlerhafte Drucke, die durch Verstopfungen der Schablonen, Gaze oder Rotationsschablonen entstehen könnten zu vermeiden, müssen die Verdickungen faser- und gelkörperfrei sein. Zur Vermeidung schlechter Druckqualitäten, Griffverhärtungen der bedruckten Stellen sowie zeit- und kostenintensiver Nachbehandlungsprozesse müssen Verdickungen gut auswaschbar sein. Schließlich
- 20 sollten Verdickungen standardisiert lieferbar und so billig wie möglich sein, da sie dem Textilmaterial keinen höheren Wert verleihen, sondern wieder ausgewaschen werden.

Die Hauptmenge der im Textildruck eingesetzten Verdickungsmittel stellen die Alginat dar, die im allgemeinen in Konzentrationen von 3 bis 4 % eingesetzt werden. Sie sind leicht auswaschbar, mit einer Reihe von Farbstoffen verträglich und im Bereich von pH 4 bis 10 weitgehend stabil. Alginat sind

- 25 unverträglich mit Schwermetallsalzen, Calcium- und Aluminiumverbindungen sowie gegenüber basischen Farbstoffen. Als Biopolymer wird Alginat leicht durch Mikroorganismen abgebaut.

Ungeschützte Verdickungen halten sich in der Regel nur 1 bis 2 Tage, so daß man Konservierungsmittel, vorzugsweise Formaldehydlösungen, hinzusetzt, deren Einsatz jedoch aufgrund ihres hohen Gefahrenpotentials in höchstem Maße bedenklich ist.

- 30 Für einen Einsatz von Verdickungen im Textildruck in wärmeren Regionen, ist eine sehr gute Temperaturstabilität der Verdickungsmittel erforderlich. Bei der Verwendung von Alginaten kann es hierbei zu quantitativen Decarboxylierungen kommen. Das in den letzten Jahren immer arbeits- und kostenintensivere Verfahren zur Herstellung der aus anfallendem Seetang gewonnenen Alginat, spiegelt sich zudem in hohen, deutlich gestiegenen Preisen wider, so daß nach preisgünstigen Ersatzmöglichkeiten gesucht wird.

- 35 Von den im Textildruck verwendeten Verdickungsmitteln sind ferner Xanthane, Emulsionsverdickungen, synthetische Polymerisat-Verdickungsmittel und carboxymethylierte Polysaccharide von Bedeutung, die jedoch alle eine Reihe von Nachteilen aufweisen, so daß die gewünschten Effekte nicht mit einem einzigen Verdickungsmittel allein erreicht werden können. So ist zum Beispiel der Druck mit Emulsionsverdickungen aus Preis- und Ökologiegründen stark rückläufig. Xanthane weisen neben ihren hohen Kosten ungenügende
- 40 Stabilitäten gegenüber mikrobiellem Abbau auf. Polymerisatverdicker sind extrem elektrolytempfindlich, wodurch sie anfällig gegenüber hartem Wasser, anionischen Farbstoffen und Stellmittelsalzen sind.

In den letzten Jahren hat es nicht an Versuchen gefehlt, Polysaccharide, insbesondere Natriumcarboxymethylcellulose (Na-CMC), als Verdickungsmittel im Textildruck einzusetzen. Die kommerziell erhältlichen Natriumcarboxymethylcellulosenweisen in der Regel lediglich Substitutionsgrade (DS-Werte) von 0,3 bis 1,4

- 45 auf (G.I. Stelzer, E.D. Klug, in: Handbook of Water Soluble Gums and Resins, Hgb.: R.L. Davidson McGraw-Hill, New York, 1980, Seite 4-1). Aufgrund des niedrigen Substitutionsgrades führt ihr Einsatz als Verdickungsmittel zu Reaktionen mit dem Reaktivfarbstoff, so daß schlechte Farbausbeuten und Griffhärtungen resultieren. Um eine mögliche Reaktion zwischen dem Verdickungsmittel und dem Reaktivfarbstoff zu unterbinden, werden daher Spezialitäten mit Substitutionsgraden (DS) von 2,0 oder höher eingesetzt (DE 3
- 50 208 430, JA 5 9192-786).

Carboxymethylcellulosen sind in kaltem und heißem Wasser löslich, was neben der leichten Auswaschbarkeit verfahrenstechnische Vorteile bietet. Aufgrund der einfachen Viskositätseinstellungen lassen sich gute Drucke auch bei höheren Maschinengeschwindigkeiten erzielen (H.B. Bush, H.B. Trost, Hercules Chem., 60, 14 [1970]). Wässrige Carboxymethylcelluloseslösungen werden jedoch leicht durch Mikroorganismen abgebaut. Ferner ist ihre schlechte Salzstabilität insbesondere gegenüber mehrwertigen Kationen und

- 55 ihr Vermögen mit den Farbstoffen (Direktfarbstoffe) Reaktionen einzugehen, von erheblichem Nachteil. Es wurde daher versucht, durch Zusatz von Boraten während der Alkalisierung (EP-A 0 055 820), Mischveretherungen bzw. Erhöhungen des Substitutionsgrades (DE-OS 3 303 153, US-PS 4 426 518), ihre Stabilität

gegenüber Elektrolyten und Bakterien sowie die Verträglichkeit gegenüber Farbstoffen zu verbessern.

Die so hergestellten, durch mehrstufige Fahrweise nahezu vollständig veretherten Produkte führen zu einem deutlich verbesserten Eigenschaftsprofil der Carboxymethylcellulose (CMC). Solche hochsubstituierten Produkte erfordern jedoch eine mehrfache Wiederholung des Alkalisierungs- und Veretherungsschrittes,

- 5 wobei, über alle Stufen betrachtet, sehr schlechte Substitutionsausbeuten resultieren, was komplexe und kostenintensive Herstellungsverfahren notwendig macht. (K. Engelskirchen, in Houben-Weyls "Macromolekulare Stoffe", Bd. E20/III, Georg Thieme Verlag, Stuttgart, 1987, S. 2072-2076).

Aufgabe der vorliegenden Erfindung war es deshalb, Cellulosemischether als Verdickungs-, Dispergier- oder Bindemittel für die Textilindustrie bereitzustellen, die ausgezeichnete Qualitäten, d.h. sehr gute
10 Löslichkeitseigenschaften besitzen und nicht die Nachteile der zur Zeit im Textildruck eingesetzten Verdickungsmittel aufweisen

Die nach der vorliegenden Erfindung im Textildruck einsetzbaren neuartigen anionischen Cellulosemischether, bevorzugt Alkyl-Sulfoethylcellulosemischether, insbesondere Methyl-Sulfoethylcellulosemischether, weisen Substitutionsgrade bezüglich Sulfoethyl von DS = 0,01 bis 0,9 auf, besitzen einen mittleren
15 Gesamtausstitutionsgrad von DS > 1 und können z.B. nach DE-A 3 742 104, DE-A 4 113 892 oder DS-A 3 742 106 hergestellt werden.

Die so hergestellten, nach dem weiter unten beschriebenen Meßverfahren charakterisierten, gel- und faserfreien Cellulosederivate zeichnen sich durch ausgezeichnete Lösungsqualität aus und können als
20 Verdickungs-, Dispergier- oder Bindemittel in der Textilindustrie eingesetzt werden und zeigen gegenüber den zur Zeit in der Textilindustrie verwendeten Verdickungsmitteln folgende Vorteile:

1. Ausgezeichnete Elektrostabilität, insbesondere gegenüber mehrwertigen Kationen, insbesondere Calciumionen.
2. Sehr gute Säure-, Alkali- und Temperaturstabilität.
3. Sehr gute Stabilität gegenüber mikrobiellem Abbau aufgrund homogener Veretherung der Cellulose.
- 25 4. Optimale Farbstoff-Fixierung durch sehr gute Auswaschbarkeit (Griff) des Verdickungsmittels und praktisch vollständige Abgabe des Farbstoffes an das Substrat.
5. Verbesserte drucktechnische Eigenschaften, wie Egalität und Standschärfe durch gel- und faserfreie Lösungsqualität.
6. Sehr gute Verträglichkeit mit Farbstoffen und Chemikalien durch hohen Gesamtausstitutionsgrad.
- 30 7. Problemlose Produktion der Celluloseether in großem Maßstab.
8. Einfache Technologie der Herstellung von Cellulosederivaten in Pulver- oder Granulatform.
9. Gute Umweltverträglichkeit der Celluloseether.

Die erfindungsgemäß eingesetzten anionischen Cellulosemischether weisen ausgezeichnete Qualitäten auf und sind sowohl als gereinigte, wie auch ungereinigte (technische) Produkte gelkörper- und faserfrei in
35 Wasser löslich und besitzen durchschnittliche mittlere Gesamtausstitutionsgrade von 0,5 bis 2,5, insbesondere > 1.

Die verwendeten Cellulosemischether besitzen Viskositäten von 5 bis 80 000 mPa·s, insbesondere von 100 bis 30 000 mPa·s (gemessen in 2 gew.-%iger wäßriger Lösung bei einem Schergefälle von D = 2,5 s⁻¹ bei 20 °C) und besitzen Transmissionswerte von mehr als 95 %, insbesondere mehr als 96 %
40 (gemessen an einer 2 gew.-%igen wäßrigen Lösung in einer Küvette mit einer optischen Weglänge von 10 mm mit Licht der Wellenlänge λ = 550 nm).

Die nach einem der oben aufgeführten Verfahren hergestellten anionischen Cellulosemischether können als Verdickungsmittel in Druckpasten im Textildruck eingesetzt werden.

In den nachfolgend aufgeführten Beispielen ist die Wirkung verschiedener erfindungsgemäß eingesetzter Methylsulfoethylcellulosen als Verdickungsmittel im Textildruck, einem handelsüblichen Natriumalginat (Lamitex M 5, Firma Protan/Norwegen) gegenübergestellt. Verglichen wurde Natriumalginat als 6 %-ige und MSEC als 1,8-, 2,1-, 2,6- und 4,5 %-ige Lösung, wobei in der Druckpaste Natriumalginat mit 3,3 und MSEC mit 1,0, 1,3, 1,6 und 2,9 % Anwendung fand. Gedruckt wurde per Labordrucker auf verschiedenen Baumwoll- und Zellwollqualitäten mit unterschiedlichen Druckbildern (Vollflächendruck, Konturen-Druck, Naß-
50 in-Naßdruck-Verfahren, Nuancendruck) verschiedenen Farben und Variationen der Fixierbedingungen. Die Lösungen (Verdicker, Stamm, Druckpaste) wurden über einen längeren Zeitraum (teils bis zu 8 Wochen) hinsichtlich ihrer Stabilität, ihrer Rheologie und ihrer Farbechtheit überprüft.

Um fehlerhafte Drucke zu vermeiden, werden die erfindungsgemäß eingesetzten Methylsulfoethylcellulosen vor ihrer anwendungstechnischen Ausprüfung im Textildruck auf ihre Filtrierbarkeit überprüft. Hierbei wird die Durchflußmenge pro Zeiteinheit einer unter definierten Bedingungen hergestellten MSEC-Lösung einer definierten Konzentration bestimmt. Abgesaugt wird durch ein Polyethylen-Filtermaterial mit definierter Maschenweite und bei vorgegebenem Unterdruck. Als Gerät wurde eine Kotthoff-Mischsirene "Modell M 52" mit 15 Speichen und Mischkopfeinsatz, ein Temperierbad (T = 25 °C, Firma Haake D 8), eine

EP 0 522 395 A1

Vakuumpumpe, eine Saugapparatur aus Metall und eine Oberschalenwaage (Genauigkeit: ± 1 g) aus Metall eingesetzt. Die Polyethylengaze waren vom Typ PE 74 (0,074 mm) Maschenweite) "Estal Mono".

Die zu prüfende MSEC-Probe wird mit der Kotthoff-Mischsirene bei 2.800 UpM 3 Minuten verlustfrei dispergiert. Die Einsatzmengen an MSEC im lufttrockenen Zustand und an Leitungswasser von 25°C sind in der Tabelle 1 für jede Viskositätsstufe festgelegt. Nach Ablauf der Dispergierzeit wird 5 Minuten bei 1 400 UpM weitergerührt. Anschließend wird die entstandene Lösung 1 Stunde in einem Temperierbad von 25°C ($\pm 0,1$ °C) gelagert

Tabelle 1

10

Einsatzmenge an MSEC in Abhängigkeit von der Viskositätsstufe		
Nennviskosität [mPa·s]	Einsatzmenge Probe [g] / Leitungswasser [g]	
2.000	30	970
5.000	20	980
10.000	15	985
20.000	13	987
30.000	11,5	988,5
40.000	10	990

15

Nach Ablauf der Temperierzeit erfolgt ein Aufrühren der Prüflösung mit der Kotthoff-Mischsirene - 1 Minute bei 1 400 UpM. Anschließend werden 500 ml (500 g) der Prüflösung in den Trichter der Saugapparatur überführt. Die angegebene Menge Prüflösung wird bei 0,67 bar Unterdruck über die Polyethylengaze abgesaugt.

Als Prüfergebnis wird die gemessene Filtrationszeit für 500 ml MSEC-Lösung durch die beschriebene Filtrationsapparatur bei 0,67 bar Unterdruck angegeben. Beträgt die Durchlaufzeit mehr als 3 Minuten, wird die Prüfung unter Angabe der Restmenge an Prüflösung im Prüfergebnis abgebrochen. Die nach dem erfindungsgemäßen Verfahren hergestellten und im Textildruck eingesetzten Methylsulfoethylcellulosen (Beispiele MSEC 1-4) besitzen aufgrund ihrer exzellenten Lösungsqualität Durchlaufzeiten von <10 s.

Tabelle 2 zeigt die charakteristischen Daten der Verdickungsmittel MSEC 1-4.

Tabelle 2

35

Charakteristische Daten der Verdickungsmittel			
MSEC ¹⁾	DS-SE ²⁾	DS-Me ²⁾	Viskosität ³⁾ [mPa.s]
1	0,44	0,90	5500
2	0,76	0,88	900
3	0,50	0,80	13000
4	0,46	1,22	20000

40

1) Methylsulfoethylcellulose

2) DS-SE = Durchschnittlicher Substitutionsgrad durch Sulfoethylgruppen

45

DS-Me = Durchschnittlicher Substitutionsgrad durch Methylgruppen s.

ebenfalls: K. Balser, M. Iseringhausen, in Ullmanns Enzyklopädie der technischen Chemie, 4. Aufl., Band 9, Verlag Chemie, Weinheim, 1983, S. 192-212

50

3) Viskosität; 2 Gew.-% wäßrige Lösungen mit einem Rotationsviskosimeter (Haake), Typ RV 100, System M500, Meßeinrichtung MV, nach DIN 53 019, bei einer Schergeschwindigkeit von $D = 2,5 \text{ s}^{-1}$ ($T = 20^\circ\text{C}$)

Die Zusammensetzung der mit MSEC 1-4 und Lamitex M5 hergestellten Stammverdickungen ist in Tabelle 3, diejenige der Druckpasten ist in Tabelle 4 aufgeführt. Aus den Tabellen lässt sich ebenfalls der Einfluss der Schergeschwindigkeiten auf die Viskosität (strukturviskoses Verhalten) der Stammverdickungen bzw. Druckpasten entnehmen.

Tabelle 3 - Zusammensetzungen der Stammverdickungen

Verdickungsbestandteile	Stamm - Verdickungen ¹⁾								
	A	B	C	D	E	F	G	H	I
Lamitex M 5,6 %	600	-	-	-	-	-	-	-	-
MSEC 1,2,6 %	-	800	700	-	-	-	-	-	-
MSEC 2,4,5 %	-	-	-	800	700	-	-	-	-
MSEC 3,2,1 %	-	-	-	-	-	800	700	-	-
MSEC 4,1,8 %	-	-	-	-	-	-	-	800	700
Lyoprint RG	10	10	10	10	10	10	10	10	10
Harnstoff	100	100	100	100	100	100	100	100	100
Na ₂ CO ₃ calc. Lösung, 1:4	75	75	75	75	75	75	75	75	75
Lyoprint AP	3	3	3	3	3	3	3	3	3
destilliertes Wasser	212	12	112	12	112	12	112	12	112
pH-Wert	10,8	11,1	11,1	11,1	11,2	11,1	11,2	11,2	11,2
Viskosität ⁽²⁾ [mPa·s]	6.400 2,5 UpM	10.800 5.600 20 UpM	7.600 5.300 100 UpM	9.600 7.400 3.370	6.800 4.500 3.400	14.400 8.300 4.160	8.800 5.300 2.830	15.600 9.000 4.250	10.000 5.800 2.960

(1) Angabe in Gewichtsteilen
(2) Brookfield RVT, Spindel 6, bei variablen Umdrehungen pro Minute (UpM)

Tabelle 4

Druckpasten					
5	Druckpasten-Zusammensetzung	pH	Viskositäten ¹⁾ [m Pa·s] bei		
			2,5 UpM	20 UpM	100 UpM
1.	90 Teile A + 10 Teile Cibacron Blau 3 R flüssig (40 %)	10,8	6.000	4.000	3.040
2.	90 Teile B + 10 Teile Cibacron Blau 3 R flüssig (40 %)	11,1	8.800	6.200	3.880
3.	90 Teile C + 10 Teile Cibacron Blau 3 R flüssig (40 %)	11,1	5.200	3.800	2.540
4.	90 Teile D + 10 Teile Cibacron Blau 3 R flüssig (40 %)	11,1	7.600	5.500	4.020
5.	90 Teile E + 10 Teile Cibacron Blau 3 R flüssig (40 %)	11,1	4.000	3.300	2.600
6.	90 Teile F + 10 Teile Cibacron Blau 3 R flüssig (40 %)	11,1	10.400	6.100	3.220
7.	90 Teile G + 10 Teile Cibacron Blau 3 R flüssig (40 %)	11,1	6.400	3.900	2.200
8.	90 Teile H + 10 Teile Cibacron Blau 3 R flüssig (40 %)	11,1	11.200	6.700	3.340
9.	90 Teile I + 10 Teile Cibacron Blau 3 R flüssig (40 %)	11,1	7.200	4.300	2.320

1) Viskosität: Brookfield RVT, Spindel 6, bei variablen Umdrehungen pro Minute (UpM)

20 Tabelle 5 zeigt die Lagerstabilität der Stammverdickungen bei Raumtemperatur anhand von vikosimetrischen Messungen (Brookfield RVT, Spindel 6, 20 UpM). Die pH-Stabilität und die Viskositätsstabilitäten der Druckpasten Brookfield RVT, Spindel 6,20 UpM) gehen aus Tabelle 6 hervor.

Tabelle 5

Lagerstabilität der Stammverdickungen bei Raumtemperatur					
Stammverdickung	Viskositäten ¹⁾ [mPa·s]				
	sofort	nach 3 Tagen	nach 1 Woche	nach 2 Wochen	nach 4 Wochen
A	7.000	4.300	2.700	1.900	1.100
C	5.300	4.100	3.800	3.200	2.000
E	5.000	4.000	4.000	3.800	3.100
G	4.700	3.600	3.300	2.900	2.000
I	5.300	4.300	4.300	3.700	2.200

1) Brookfield RVT, Spindel 6, 20 UpM

40

45

50

55

5
10
15
20
25
30
35
40
45

Tabelle 6 - pH- und Viskositätsstabilitäten der Druckpasten mit Farbstoffmischung

Druckpa- sten-Typ ¹⁾	sofort	pH nach 4 Wochen	Viskositäten ²⁾ [mPa.s]			nach 4 Wochen
			sofort	nach 3 Tagen	nach 1 Woche	
10	10,8	10,4	4.500	3.100	2.900	2.500
11	11,1	10,7	3.300	2.900	3.000	2.800
12	11,1	10,7	3.100	2.800	3.000	2.900
13	11,1	10,7	3.000	2.300	2.300	2.100
14	11,1	10,7	3.500	3.000	3.100	2.800

1) 90 Teile Stammverdickung (A,C,E,G,I)+0,577 Teile Farbstoff-Mischung+ Permutit-Wasser
 Farbstoff-Mischung: 1,23 g Cibacron Gelb 6 G fl., 0,73 g Cibacron Rot B fl., 3,81 g Cibacron Blau 3 R fl., $\Sigma 5,77 \text{ g}$ 33 % 33 % 40 %

2) Viskositäten, Brookfield, RVT, Spindel 6, 20 UpM

Mit Fertigdruckpasten aus Tabelle 4 werden unterschiedliche Substrate bedruckt. Da die Bindung Farbstoff-Cellulose und die Erzielung tiefer, brillanter und klarer Drucke durch gut vorbereitetes Material begünstigt wird, werden die verschiedenen Substrate unterschiedlich vorbehandelt. Für den Druckvorgang wird eine 64-T-Schablone (Rechtecke) und eine Rakel mit dem Durchmesser 8 mm eingesetzt (Magnetstufe 6, Geschwindigkeitsstufe 3). Als Substrate werden Cotton, Schussatin (mercerisiert, gebleicht), Cotton-Renforcé (gebleicht), Cotton-Viskose-Cretonne (gesenktaufgezogen, abgekocht, gebleicht, laugiert), Cotton-Viskose-Cretonne (gesenktaufgezogen, abgekocht, gebleicht) verwendet. Das Textilgut wird bei ca. 90 °C getrocknet. Bei der Sattdampffixierung (100 bis 102 °C) beträgt die Dämpfzeit 8 Minuten (Mathis-Trockner). Das Substrat Cotton-Schussatin wird darüber hinaus durch Trockenhitze (Heißluft) fixiert (1 Minute bei 200 °C, Mathis-Trockner). Der Auswaschprozeß erfolgt in drei Stufen:

- ◊ gründliches, kaltes Spülen,

- ◊ Behandlung in der Nähe der Kochtemperatur (10 Minuten),
 ◊ kaltes Spülen.

Die Ergebnisse der unterschiedlichen Druckvorgänge sind in den Tabellen 7 bis 10 aufgeführt.

5

Tabelle 7 - Druckausfall
Cotton mercerisiert/Heißluft-Fixierung/Vergleich
mit Lamitex M 5 (= Nr. 1)

10

Druck bzw. Druckpaste	Stärke ⁽¹⁾	Nuance ⁽¹⁾	Penetration	Egalität	Griff
1.	100 % ⁽²⁾	-(2)	-(2)	-(2)	-(2)
3.	112 %	etwas reiner	praktisch gleich	praktisch gleich	praktisch gleich
5.	113 %	Spur reiner	praktisch gleich	praktisch gleich	praktisch gleich
7.	112 %	Spur röter, Spur reiner	praktisch gleich	praktisch gleich	praktisch gleich
9.	112 %	Spur röter, etwas reiner	praktisch gleich	praktisch gleich	praktisch gleich
(1) = farbmetrische Messung (2) = Vergleich					

30

35

40

45

50

55

5
Tabelle 8 - Druckausfall
Cotton nicht mercerisiert/Sattdampf-Fixierung/
Vergleich mit Lamitex M 5 (= Nr. 1)

Druck bzw. Druckpaste	Stärke ⁽¹⁾	Nuance ⁽¹⁾	Penetration	Egalität	Griff
1.	100 % ⁽²⁾	_ ⁽²⁾	_ ⁽²⁾	_ ⁽²⁾	_ ⁽²⁾
3.	101 %	Spur reiner	praktisch gleich	praktisch gleich	praktisch gleich
5.	109 %	Spur reiner	praktisch gleich	praktisch gleich	praktisch gleich
7.	97 %	Spur röter, etwas reiner	praktisch gleich	praktisch gleich	praktisch gleich
9.	99 %	Spur röter, etwas reiner	praktisch gleich	praktisch gleich	praktisch gleich
<small>(1) = farbmétrische Messung (2) = Vergleich</small>					

30

35

40

45

50

55

5
Tabelle 9 - Druckausfall
 Cotton-Viskose, nicht laugiert/Sattdampf-Fixierung/
 Vergleich mit Lamitex M 5 (= Nr. 1)

Druck bzw. Druckpaste	Stärke ⁽¹⁾	Nuance ⁽¹⁾	Penetration	Egalität	Griff
1.	100 % ⁽²⁾	-(2)	-(2)	-(2)	-(2)
3.	128 %	etwas röter, etwas - deutlich reiner	deutlich erheblich weniger	praktisch gleich	Spur - et- was schlechter
5.	138 %	etwas röter, deutlich reiner	deutlich weniger	praktisch gleich	praktisch gleich
7.	107 %	etwas röter, etwas reiner	erheblich weniger	praktisch gleich	Spur - et- was schlechter
9.	99 %	etwas röter, Spur reiner	erheblich weniger	praktisch gleich	praktisch gleich

10
 15
 20
 25
 30

(1) = farbmétrische Messung
 (2) = Vergleich

35

40

45

50

55

5
Tabelle 10 - Druckausfall
Cotton-Viskose, laugiert/Sattdampf-Fixierung/
Vergleich mit Lamitex M 5 (= Nr. 1)

Druck bzw. Druckpaste	Stärke ⁽¹⁾	Nuance ⁽¹⁾	Penetration	Egalität	Griff
1.	100 % ⁽²⁾	- ⁽²⁾	- ⁽²⁾	- ⁽²⁾	- ⁽²⁾
3.	119 %	Spur röter, deutlich reiner	deutlich - erheblich weniger	praktisch gleich	Spur - et- was schlechter
5.	122 %	Spur röter, etwas - deut- lich röter	Spur etwas weniger	praktisch gleich	praktisch gleich
7.	100 %	etwas röter, etwas reiner	erheblich weniger	praktisch gleich	Spur - et- was schlechter
9.	92 %	etwas röter, Spur reiner	erheblich weniger	praktisch gleich	praktisch gleich

30
⁽¹⁾ = farbmetrische Messung
⁽²⁾ = Vergleich

Aus den nachfolgend aufgeführten Wertetabellen ist die Überlegenheit der im Textildruck eingesetzten, erfindungsgemäß beanspruchten MSEK klar erkennbar.

35 Die in den Tabellen verwendeten Fachausdrücke sind dem Cellulose- bzw. Textildruckfachmann bekannt und bedürfen keiner weiteren Erklärung. Verwiesen sei in diesem Zusammenhang auf die Kapitel "Textildruck" und "Textilfarberei" in Ullmanns Encyclopädie der technischen Chemie, Bd. 22, Seite 565 ff und Seite 635 ff (Verlag Chemie, Weinheim, 1982).

40

45

50

55

Tabelle 11

Examplarischer Vergleich zwischen einem herkömmlichen, im Textildruck eingesetzten Verdickungsmittel (Natrium-Alginat, Firma Protan/Norwegen) und einem neuartigen anionischen Cellulosemischether (Methylsulfoethylcelluloseether [MSEC])		
	Alginat	MSEC*
1. Konservierung (Formaldehyd)	unbedingt erforderlich	nicht notwendig
2. Rheologie	gut	gut
3. Lagerstabilität der Verdickung	schlecht, trotz Formaldehyd	hervorragend (8 Wochen)
4. Lagerstabilität Stammverdickung	schlecht, trotz Formaldehyd	hervorragend (8 Wochen)
5. Lagerstabilität Druckpaste	schlecht, trotz Formaldehyd	hervorragend (8 Wochen)
6. Nuancenstabilität	schlecht, trotz Formaldehyd	hervorragend (8 Wochen)
7. pH-Stabilität	gut	gut
8. NaCl-Stabilität	gut	gut
9. Calcium-Stabilität	sehr schlecht, Calgon T erforderlich	hervorragend, kein Calgon T erforderlich
10. Säurebeständigkeit	schlecht	gut
11. Alkalibeständigkeit	gut	gut
12. Scherstabilität	gut	gut

* MSEC = Herstellung nach DE-OS 37 42 104

 $DS_{SE} = 0,44$, $DS_{OCH_3} = 0,90$

Tabelle 12

Vergleich der drucktechnischen Eigenschaften zwischen Natrium-Alginat (Firma Protan/Norwegen) und einem Methylsulfoethylcellulosemischether (MSEC)			
	Drucktechnische Eigenschaften	Alginat	MSEC*
1. Baumwolle, mercerisiert		gut	gut
2. Baumwolle, normal		gut	gut
3. Viskose, laugiert		gut	hervorragend
4. Viskose, nicht laugiert		gut	hervorragend
5. Egalität (Baumwolle, Viskose)		gut	gut
6. Standschärfe		gut	gut
7. Griff (Auswaschbarkeit)		gut	gut
8. Penetration Baumwolle		gut	gut
9. Penetration Viskose		gut	gut
10. Druck naß/naß (Baumwolle/Viskose)		gut	gut
11. Nuance (Baumwolle, Viskose)		gut	hervorragend
12. Reproduzierbarkeit		schlecht	gut

* = MSEC nach DE-OS 37 42 104

 $DS_{SE} = 0,44$, $DS_{OCH_3} = 0,90$

Patentansprüche

1. Verwendung von anionischen Cellulosemischethern als Verdickungsmittel bzw. Rheologieverbesserer im Textildruck.

5

2. Verwendung gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß es sich bei dem anionischen Cellulosemischether um Alkylsulfoethylcellulosen, insbesondere Methylsulfoethylcellulose (MSEC) handelt.

10

3. Verwendung gemäß einem der Ansprüche 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß das Verdickungsmittel zusätzlich Stärke, modifizierte Stärke, Natriumalginat, einen Gummi natürlicher Herkunft und/oder Carboxymethylcellulose oder Mischungen davon enthält.

4. Verwendung gemäß einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß als Textilmaterialien Mischgewebe, Naturfasern oder Celluloseregenerat verwendet werden.

15

5. Verwendung gemäß einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß als Farbstoffe Oxidationsfarbstoffe, Schwefelfarbstoffe, anionische Farbstoffe, Entwicklungsfarbstoffe, Woll-Chromierungs-Farbstoffe, substantive Farbstoffe, Küberfarbstoffe, Metallkomplexfarbstoffe, Dispersionsfarbstoffe, Pigmente, insbesondere aber Reaktivfarbstoffe, eingesetzt werden.

20

25

30

35

40

45

50

55



Europäisches
Patentamt

EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

Nummer der Anmeldung

EP 92 11 0957

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int. Cl.5)						
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betreff Anspruch							
D, Y	DE-A-3 742 104 (WOLFF WALSRODE AG) * Seite 2, Zeile 64 - Zeile 68 * ---	1-5	D06P1/50						
Y	M. PETER & H. K. ROUETTE 'Grundlagen der Textilveredlung' Dezember 1989, DEUTSCHER FACHVERLAG, FRANKFURT AM MAIN * Seite 297 - Seite 298 * * Seite 558 - Seite 564 * * Seite 620 - Seite 629 * -----	1-5							
			RECHERCHIERTE SACHGEBiete (Int. Cl.5)						
			D06P						
<p>Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt</p> <table border="1" style="width: 100%; border-collapse: collapse;"> <tr> <td style="width: 33%;">Recherchenort</td> <td style="width: 33%;">Abschlußdatum der Recherche</td> <td style="width: 34%;">Prüfer</td> </tr> <tr> <td>DEN HAAG</td> <td>16 SEPTEMBER 1992</td> <td>J-F DELZANT</td> </tr> </table> <p>KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTE</p> <p>X : von besonderer Bedeutung allein betrachtet Y : von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer anderen Veröffentlichung derselben Kategorie A : technologischer Hintergrund O : nichtschriftliche Offenbarung P : Zwischenliteratur</p> <p>T : der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze E : älteres Patentdokument, das jedoch erst am oder nach dem Anmeldedatum veröffentlicht worden ist D : in der Anmeldung angeführtes Dokument L : aus andern Gründen angeführtes Dokument & : Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument</p>				Recherchenort	Abschlußdatum der Recherche	Prüfer	DEN HAAG	16 SEPTEMBER 1992	J-F DELZANT
Recherchenort	Abschlußdatum der Recherche	Prüfer							
DEN HAAG	16 SEPTEMBER 1992	J-F DELZANT							