



(12)

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

(21) Anmeldenummer : **92810557.6**

(51) Int. Cl.⁵ : **D06P 3/66, D06P 5/00**

(22) Anmeldetag : **21.07.92**

(30) Priorität : **30.07.91 CH 2280/91**

(43) Veröffentlichungstag der Anmeldung :
03.02.93 Patentblatt 93/05

(84) Benannte Vertragsstaaten :
AT BE CH DE DK ES FR GB IT LI NL PT

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

(72) Erfinder : **Brehme, Wolfgang**
Stettener Weg 9
W-7858 Weil am Rhein (DE)
Erfinder : **Hopf, Rolf**
Paradieshofstrasse 162
CH-4054 Basel (CH)

(54) **Verfahren zum Fixieren von Reaktivfarbstoffen auf cellulosehaltigem Textilgut.**

(57) Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zum Fixieren von Reaktivfarbstoffen auf cellulosehaltigem Textilgut und Vorrichtungen zur Durchführung dieses Verfahrens.

Das erfindungsgemässe Verfahren ist dadurch gekennzeichnet, dass das mit Reaktivfarbstoffen bedruckte, getrocknete Fasermaterial mit Wasser befeuchtet und mit einem wasserundurchlässigem Material umschlossen und unter Hitzeeinwirkung fixiert wird. Mit Vorteil kann das erfindungsgemässe Fixierverfahren mit geringen Harnstoffmengen, vorzugsweise ohne Harnstoff, bei guter Druckqualität durchgeführt werden.

Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zum Fixieren von Reaktivfarbstoffen auf cellulosehaltigem Textilgut und Vorrichtungen zur Durchführung dieses Verfahrens.

Zum Bedrucken von cellulosehaltigem Textilgut mit Reaktivfarbstoffen werden gewöhnlich erhebliche Mengen an stickstoffhaltigen Verbindungen, insbesondere Harnstoff verwendet. Der Harnstoff ist dabei besonders für eine ausreichende Fixierung der eingesetzten Reaktivfarbstoffe mitverantwortlich. Neben diesen für den Druck- und Fixierprozess mit Reaktivfarbstoffen sehr günstigen Eigenschaften stellt Harnstoff jedoch wegen seiner stickstoffhaltigen Abbauprodukte einen wesentlichen Lastfaktor in den Abwässern dar.

Es hat daher nicht an Versuchen gefehlt, den Harnstoff zu reduzieren bzw. ganz zu eliminieren, z.B. indem man die bedruckte Ware vor dem Fixierprozess mit Wasser befeuchtet und anschliessend mit Wasserdampf fixiert. Mit diesem Verfahren können aber nur dann befriedigende Resultate erzielt werden, wenn die Feuchtigkeit zuzufuhr so dosiert werden kann, dass das Feuchtigkeitsgleichgewicht Wasserdampf/Faser möglichst nahe beim Maximum des Feuchtigkeitsgehaltes der jeweiligen Faser liegt und dieser Maximalwert während des Fixierprozesses möglichst konstant gehalten werden kann. In der Praxis erweist sich die Einstellung der optimalen Feuchtigkeit während des Fixierens als schwer steuerbarer Prozess.

Es wurde nun ein einfaches Verfahren gefunden, das es ermöglicht, den Feuchtigkeitsgehalt der bedruckten Ware maximal und konstant zu halten, indem man die bedruckte Ware mit Wasser befeuchtet und die nachfolgende Fixierung so gestaltet, dass das Fasermaterial dampfdicht umschlossen wird.

Gegegenstand der vorliegenden Erfindung ist daher ein Verfahren zum Fixieren von Reaktivfarbstoffen auf cellulosehaltigem Textilgut, das dadurch gekennzeichnet ist, dass man

- a) das bedruckte, getrocknete Fasermaterial mit Wasser befeuchtet,
- b) das Fasermaterial mit einem wasserundurchlässigen Material umschliesst und
- c) zur Fixierung einer Hitzebehandlung unterzieht.

Das bedruckte und nach dem vorliegenden Verfahren fixierte Fasermaterial stellt einen weiteren Erfindungsgegenstand dar. Weiterhin betrifft die Erfindung Vorrichtungen zur Durchführung des erfindungsgemässen Verfahrens.

Bei den im erfindungsgemässen Verfahren eingesetzten Farbstoffen handelt es sich um die üblicherweise zum Färben oder Bedrucken von Cellulose-Textilmaterialien verwendeten Reaktivfarbstoffe.

Unter Reaktivfarbstoffen werden an sich bekannte Farbstoffe verstanden, welche mit der Cellulose eine chemische Bindung eingehen, z.B. die in Coulor Index in Band 3 (3. Auflage, 1971) auf den Seiten 2391-3560 und in Band 6 (revidierte Auflage, 1975) auf den Seiten 6268-6345 aufgeführten "Reactive Dyes". Für das vorliegende Verfahren besonders geeignete Reaktivfarbstoffe sind solche, die eine Monohalogen triazingruppe enthalten. Bei der Monohalogen triazingruppe handelt es sich dabei um eine Monofluor-, Monobrom- oder vorzugsweise um eine Monochlortriazingruppe.

Weiterhin bevorzugt sind Reaktivfarbstoffe, die als Reaktivgruppe eine oder mehrere Vinylsulfongruppen aufweisen.

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 im Gemisch mit modifizierter Cellulose, insbesondere mit höchstens 20 bis 25 Gewichtsprozent Carboxymethylcellulose. Gewünschtenfalls können die Druckpasten noch Konservierungsmittel, Sequestrierer, Emulgatoren, wasserunlösliche Lösungsmittel, Oxidationsmittel und Entlüftungsmittel enthalten.

Das erfindungsgemässe Verfahren eignet sich für das Fixieren von Farbstoffen auf textilen Fasermaterialien, 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 Rotorenbefeuchtung erfolgen, deren Funktionsprinzip in Textilpraxis International, 111a (1987) ausführlich beschrieben ist. Die Auftragsmengen an Wasser liegen dabei zwischen 5 und 50 %, vorzugsweise zwischen 10 und 40 %, bezogen auf das bedruckte, trockene Fasermaterial.

Das zur Benetzung verwendete Wasser kann durch Ionenaustauscherharze oder Destillation besonders aufbereitet sein. Dem Wasser können gewünschtenfalls Netz- oder Verdickungsmittel zugesetzt sein. Darüber hinaus kann das Wasser auch Alkali enthalten.

Alkalihaltiges Wasser wird insbesondere dann verwendet, wenn die zum Drucken verwendete Druckpaste kein Alkali enthält, das Alkali aber zur Fixierung der Farbstoffe benötigt wird.

Im Anschluss daran wird das bedruckte und befeuchtete Fasermaterial zur Fixierung einer Hitzebehandlung nach Anspruch 1 unterzogen.

Das erfindungsgemässe Fixierverfahren kann kontinuierlich oder diskontinuierlich durchgeführt werden. Dabei kann das Fasermaterial, im Regelfall eine Stoffbahn, sandwichartig von beiden Seiten von einem wasserundurchlässigen Material eingeschlossen sein und so der Hitzebehandlung zugeführt werden, oder das Fasermaterial liegt mit der einen Seite auf einem wasserundurchlässigen Heizelement auf und wird auf der von dem Heizelement abgewandten Seite von einem wasserundurchlässigen Material abgedeckt. Im letzteren Fall dient das Heizelement als einseitige - oder im Falle einer Presse gewünschtenfalls auch als zweiseitige - Sperre für den Wasserdampf.

Wesentlich ist, dass das Fasermaterial für die Dauer der Thermofixierung wasser- und dampfdicht eingeschlossen ist. Bei flächigem Fasermaterial ist es dabei ausreichend, wenn die Unter- und Oberseite mit einer wasser- und dampfdichten Sperrschicht abgedeckt ist.

Als wasserdampfdichtes Material kommen dünne, hitze- und sublimationsbeständige Folien in Betracht, die gegenüber dem Fasermaterial und der darauf aufgetragenen Druckpaste sowie der Befeuchtungsflotte keine chemische Reaktion eingehen. Diese Folien dienen dazu, das bedruckte Fasermaterial dicht abzuschliessen und somit eine Verflüchtigung des Wasserdampfes zu vermeiden. Es kommen dafür verschiedene Materialien in Betracht. Bevorzugt werden für das erfindungsgemässe Verfahren Polyesterfolien eingesetzt. Zum Einschluss des Fasermaterials können ebenfalls flächige Gebilde aus Teflon, Metall oder hitzebeständigem Gummi verwendet werden.

Die Hitzebehandlung erfolgt kontinuierlich auf einem entsprechend modifizierten Kalandrierer oder in einem geheizten Tunnel oder diskontinuierlich in einem geheizten abgeschlossenen Raum oder auf einer Presse, z.B. einer Transferbügelpresse während etwa 30 Sek. bis 20 Min., vorzugsweise 5 bis 10 Minuten bei einem Anpressdruck von etwa 0,2 bis 2 bar. Die Fixiertemperatur liegt dabei zwischen 90 und 150°C, vorzugsweise zwischen 100 und 110°C.

Im Anschluss daran wird das cellulosehaltige Textilgut in üblicher Weise ausgewaschen, um nichtfixierten Farbstoff zu entfernen. Man behandelt dazu das Substrat beispielsweise bei 20°C bis Kochtemperatur mit Wasser, vorzugsweise Weichwasser. Abschliessend wird das Fasermaterial auf übliche Weise getrocknet.

Man erhält nach dem erfindungsgemässen Verfahren egale und farbkräftige Drucke, die bei gleicher Druckqualität die Verwendung geringerer Harnstoffmengen als nach herkömmlichen Verfahren erlauben.

In einer besonders bevorzugten Ausführungsform kann das erfindungsgemässe Fixierverfahren auch völlig ohne Harnstoff durchgeführt werden.

Die für die Fixierung erforderlichen Wärme kann als Kontakt- Umgebungs- oder Strahlungswärme der Faser zugeführt werden.

Die Fixierung mittels Kontaktwärme kann auf einfache Weise erfolgen, indem auf bereits im Textilbetrieb vorhandene Vorrichtungen für den kontinuierlichen oder diskontinuierlichen Fixierprozess zurückgegriffen werden kann.

Im kontinuierlichen Verfahren kann die für die Fixierung erforderliche Wärme als Kontaktwärme mittels Kalandrierer übertragen werden. Das Fasermaterial wird dabei vor dem Kontakt mit dem Kalandrierer einseitig oder beidseitig mit der wasserundurchlässigen Folie bedeckt und über den Kalandrierer gefahren. Wenn das Fasermaterial einseitig mit der Folie bedeckt wird, dient die Oberfläche des Kalandrierers als zweite Sperrschicht.

In einer bevorzugten Ausgestaltung des kontinuierlichen Verfahrens wird ein wasserundurchlässiges Endlosband auf den Kalandrierer aufgelegt oder angepresst und zwischen dieses Band und den Kalandrierer das zu fixierende Fasermaterial eingezogen. Der mittels des wasserundurchlässigen Endlosbandes hergerichtete Kalandrierer ist ebenfalls Gegenstand der Erfindung.

Im diskontinuierlichen Verfahren kann die für die Fixierung erforderliche Wärme als Kontaktwärme mittels einer Presse, wie etwa einer Transferbügelpresse, übertragen werden. Für die Durchführung des erfindungsgemässen Verfahrens sind keine oder nur geringfügige Modifikationen der Presse notwendig. Das Fasermaterial kann vor dem Fixieren beidseitig, sandwichartig, mit der wasserundurchlässigen Folie bedeckt und dann in die Presse eingelegt werden. Es ist aber auch möglich, eine oder beide Kontaktflächen der Presse mit wasserundurchlässigem Material auszurüsten und so das erfindungsgemässe Fixierverfahren durchzuführen. Dabei muss das Fasermaterial entweder nur auf einer Seite mit der wasserundurchlässigen Folie bedeckt werden oder, wenn die Presse auf beiden Seiten wasserundurchlässig ist, kann das entsprechend befeuchtete Fasermaterial auch unmittelbar in die Presse eingelegt werden.

Die mit einer oder mit zwei wasserundurchlässigen Kontaktflächen ausgerüstete Presse ist ebenfalls Gegenstand der Erfindung.

Neben der Kontaktwärme kann die für den erfindungsgemässen Fixierprozess notwendige Wärme auch als Umgebungswärme zugeführt werden. So kann das wasserdicht eingeschlossene Fasermaterial durch einen geheizten Tunnel geführt oder während der für die Fixierung erforderlichen Zeit in einem geheizten Raum eingeschlossen werden.

Die thermische Fixierung des wasserdicht eingeschlossenen Fasermaterials ist auch mittels Strahlungsenergie (Infrarotstrahlung, UV-Strahlung oder mittels Mikrowellen) möglich. Das wasserdicht eingeschlossene Fasermaterial wird entweder kontinuierlich durch einen mittels Strahlungsenergie geheizten Tunnel geführt oder diskontinuierlich während der für die Fixierung erforderlichen Zeit in einem mittels Strahlungsenergie geheizten Raum eingeschlossen.

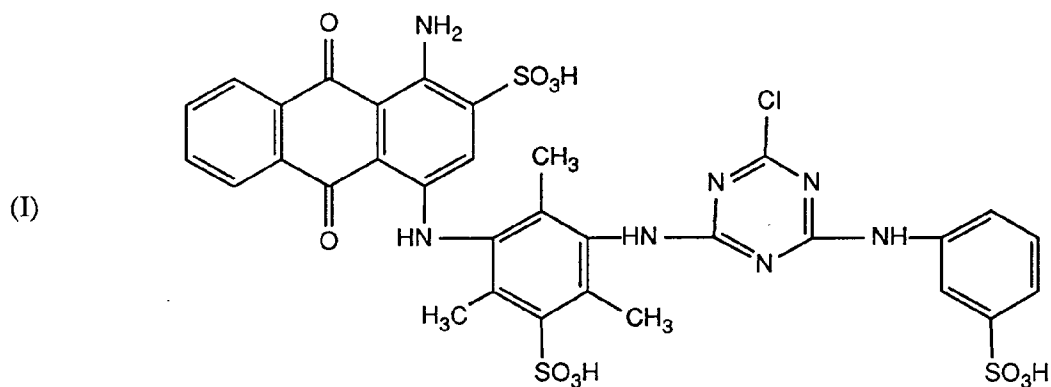
Die nachstehenden Beispiele erläutern die Erfindung:

Beispiel 1:

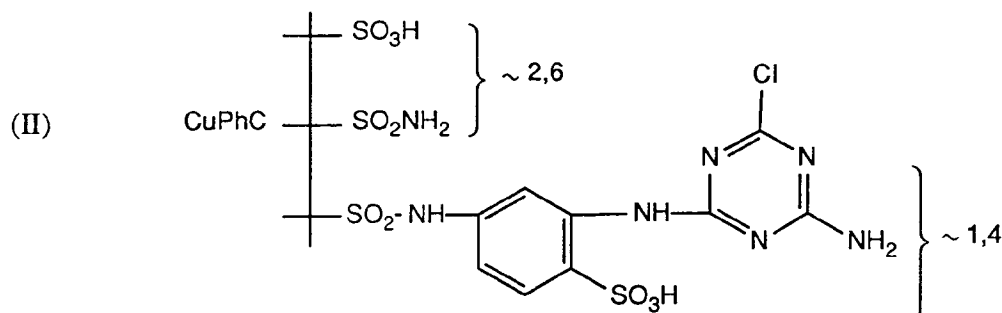
Auf ein gebleichtes, mercerisiertes Baumwollgewebe wird ein vierfarbiges Muster gedruckt.

Die jeweiligen Druckpasten enthalten dabei

40 g/kg einer handelsüblichen Farbstoffformulierung der Formel



25 g/kg einer handelsüblichen Farbstoff-Formulierung der Formel



beziehungsweise

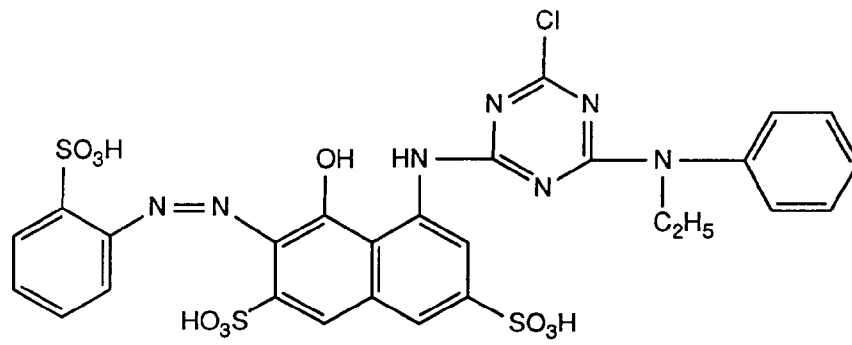
40 g/kg eines handelsüblichen, granulatformigen Farbstoffgemisches der Formeln

5

10

(IIIa)

15

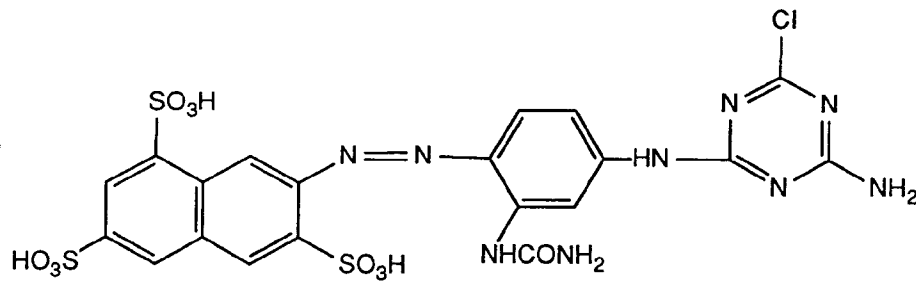


und

20

25

(IIIb)



30

beziehungsweise

55 g/kg eines handelsüblichen granulatformigen Farbstoffgemisches der Formeln

35

40

45

50

55

(IVa)

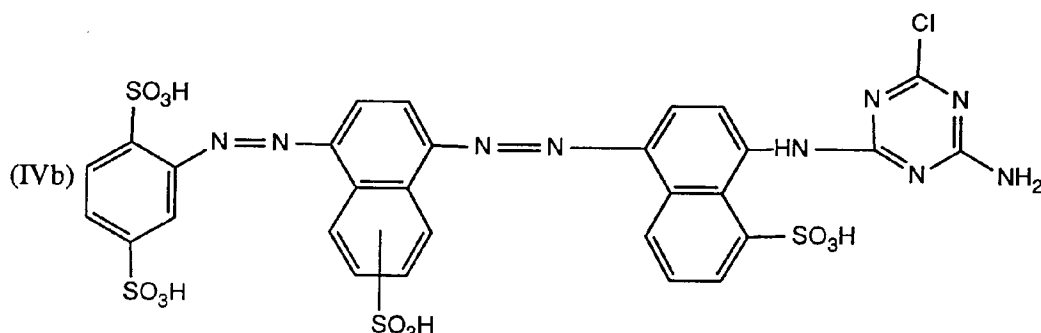
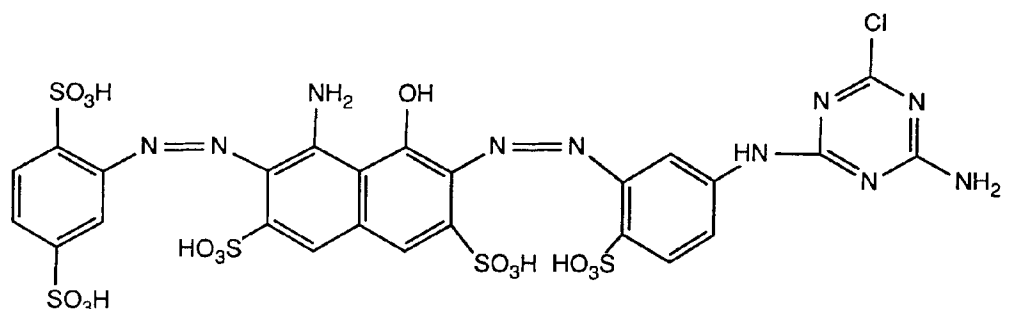
5

10

15

20

25



und der Formel (IIIb).

30

Die vorgehend genannten Reaktivfarbstoffe werden mit den folgenden Chemikalien zu einer Druckpaste vermischt. Das Endgewicht der Druckpsten beträgt jeweils 1000 g. Die Druckpaste enthält:

500 g/kg 6%ige Na-Alginatlösung
10 g/kg m-Nitrobenzolsulfonsäure-Na-Salz
120 g/kg 25%ige Na₂CO₃-Lösung sowie

35

ad 1000 g Wasser.

Der so entstandene musterförmige Druck wird während 2 Minuten bei 120°C zwischengetrocknet.

Zur Befeuchtung wird mit einem Minimalauftraggerät der Druck auf der Rückseite mit 12% Wasser, bezogen auf das Gewicht des Fasermaterials, beaufschlagt.

40

Die befeuchtete Ware wird zwischen zwei Polyesterfolien sandwichartig abdichtend eingetragen und zwecks Fixierung 8 Minuten bei 105°C auf einer Bügelpresse behandelt.

Der so fixierte Druck wird in gewohnter Weise in kaltem und heissem Wasser ausgewaschen. Nach der Trocknung des Gewebes bei 90-100°C erhält man einen farbintensiven Reaktivdruck.

45

Patentansprüche

1. Verfahren zum Fixieren von Reaktivfarbstoffen auf cellulosehaltigem Textilgut, dadurch gekennzeichnet, dass das man

50

- a) das bedruckte, getrocknete Fasermaterial mit Wasser befeuchtet,
- b) das Fasermaterial mit einem wasserundurchlässigen Material umschliesst und
- c) zur Fixierung einer Hitzebehandlung unterzieht.

2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass man die Fixierung ohne Harnstoff durchführt.

55

3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass man zur Hitzebehandlung Kontaktwärme verwendet.

4. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass man zur Hitzebehandlung Umgebungs-

wärme verwendet.

- 5
5. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass man zur Hitzebehandlung Strahlungswärme verwendet.
- 10
6. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, dass das Fasermaterial beidseitig von dem wasserundurchlässigen Material umschlossen ist.
- 15
7. Verfahren nach Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet, dass man einen Kalanders als Heizelement verwendet.
- 20
8. Verfahren nach Anspruch 7, dadurch gekennzeichnet, dass das Fasermaterial auf der dem Kalanders abgewandten Seite mit einem wasserundurchlässigen Material bedeckt ist.
- 25
9. Verfahren nach Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet, dass man eine Presse als Heizelement verwendet.
- 30
10. Verfahren nach Anspruch 9, dadurch gekennzeichnet, dass eine oder beide Kontaktflächen der Presse mit wasserundurchlässigem Material ausgerüstet sind.
- 35
11. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 10, dadurch gekennzeichnet, dass man als wasserundurchlässiges Material eine Polyester-Folie verwendet.
- 40
12. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 10, dadurch gekennzeichnet, dass man als wasserundurchlässiges Material eine teflonhaltige Folie verwendet.
- 45
13. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 10, dadurch gekennzeichnet, dass man als wasserundurchlässiges Material hitzebeständigen Gummi verwendet.
- 50
14. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 13, dadurch gekennzeichnet, dass man als zu fixierenden Reaktivfarbstoff einen Farbstoff mit einer Monohalogen-triazin-Gruppe verwendet.
- 55
15. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 13, dadurch gekennzeichnet, dass man als zu fixierenden Reaktivfarbstoff einen Farbstoff mit einer oder mehreren Vinylsulfongruppen verwendet.
16. Das gemäß einem der Ansprüche 1 bis 15 behandelte Fasermaterial.
17. Kalanders zur Durchführung des Verfahrens nach Anspruch 8, dadurch gekennzeichnet, dass ein aus einem wasserundurchlässigen Material bestehendes Endlosband auf den Kalanders aufgelegt oder angepresst ist.
18. Presse zur Durchführung des Verfahrens nach Anspruch 8, dadurch gekennzeichnet, dass eine oder beide Kontaktflächen mit einem wasserundurchlässigen Material ausgerüstet sind.



Europäisches
Patentamt

EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

Nummer der Anmeldung

EP 92 81 0557

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betrifft Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int. Cl.5)
X	EP-A-0 416 888 (JOHN GREEN & SON PLC) * Seite 2, Zeile 49 - Seite 3, Zeile 15 * * Zusammenfassung; Beispiele 1,2 * ---	1, 16-18	D06P3/66 D06P5/00
X	FR-A-1 167 740 (A. MONFORTS) * das ganze Dokument * ---	1, 16-18	
X	M. PETER & H. K. ROUETTE 'Grundlagen der Textilveredlung' 1989, DEUTSCHER FACHVERLAG, DE, FRANKFURT AM MAIN * Seite 661 - Seite 666 * -----	1, 16-18	
			RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (Int. Cl.5)
			D06P
Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt			
Recherchenort DEN HAAG		Abschlußdatum der Recherche 15 SEPTEMBER 1992	Prüfer J-F DELZANT
KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTE X : von besonderer Bedeutung allein betrachtet Y : von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer anderen Veröffentlichung derselben Kategorie A : technologischer Hintergrund O : mündliche Offenbarung P : Zwischenliteratur		T : der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze E : älteres Patentedokument, 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	

EPO FORM 1503 03.92 (P0403)