

19



Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets



11 Veröffentlichungsnummer: **0 554 748 A1**

12

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

21 Anmeldenummer: **93101073.0**

51 Int. Cl.⁵: **D06P 1/50**

22 Anmeldetag: **25.01.93**

30 Priorität: **07.02.92 DE 4203531**

43 Veröffentlichungstag der Anmeldung:
11.08.93 Patentblatt 93/32

84 Benannte Vertragsstaaten:
BE DE FR GB IT NL SE

71 Anmelder: **Wolff Walsrode Aktiengesellschaft**
Postfach 15 15
W-3030 Walsrode 1(DE)

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

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

54 **Verwendung von anionischen Alkylcellulosemischethern im Textildruck.**

57 Erfindungsgemäß wird die Verwendung von anionischen Alkylcellulosemischethern, vorzugsweise von Alkylcarboxymethylcellulosemischethern und im besonderen Methylcarboxymethylcellulosemischethern (MCMC), als Hilfsmittel in der Textilindustrie, vorzugsweise als Verdickungsmittel im Textildruck, beansprucht.

EP 0 554 748 A1

Erfindungsgemäß wird die Verwendung von anionischen Alkylcellulosemischethern, vorzugsweise von Alkylcarboxymethylcellulosemischethern und im besonderen Methylcarboxymethylcellulosemischethern (MCMC), als Hilfsmittel in der Textilindustrie, vorzugsweise als Verdickungsmittel im Textildruck, beansprucht.

Die Zusammensetzung von Druckpasten im Textilbereich wird, unabhängig vom verwendeten Farbstoff, durch die Druckart, das Substrat, die Fixier- und die Applikationsmethode bestimmt. Neben Farbstoffen enthalten alle Druckpasten Verdickungsmittel. Die Verdickungen haben die Aufgabe, der farbstoffhaltigen, wäßrigen Flotte eine pump- und druckbare Konsistenz zu verleihen. 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 (B. Haberer, F. Baierlein in: Handbuch der Textilhilfsmittel; Herausgeber: 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 gesundheitlichen und ökonomischen Gründen möglichst verzichtet werden soll. Darüber hinaus müssen Verdickungen mit den entsprechenden Farbstoffen verträglich sein und dürfen nicht mit ihnen reagieren.

Reaktivfarbstoffe besitzen z.B. solche reaktionsfähigen Gruppen, die unter den Färbebedingungen mit dem Substrat in Gegenwart von Alkalien reagieren und den Farbstoff über eine kovalente Bindung fixieren (H. Zollinger, Angew. Chem. 73, 125 (1961)). Verdickungsmittel, die einen ähnlichen Aufbau wie das zu färbende Substrat besitzen, sind normalerweise ungeeignet, da sie mit den Reaktivfarbstoffen zu reagieren vermögen.

Der Einsatz von Cellulose-, Stärke- und Johannisbrotkernmehl-Derivaten, Gummi arabicum, Tragant u.dgl. führt daher in der Regel zu Griffverhärtungen, schlechten Farbausbeuten und teilweise ungenügenden Echtheiten.

Um fehlerhafte Drucke, die durch Verstopfungen der Schablonen, Gaze- oder Rotationsschablonen entstehen könnten, zu vermeiden, müssen die Verdickungen vollkommen faser- und gelbkörperfrei sein. Zur Vermeidung schlechter Druckqualitäten, Griffverhärtungen der bedruckten Stellen sowie zeit- und kostenintensiver Nachbehandlungsprozesse müssen Verdickungen gut auswaschbar sein. Schließlich 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 Alginat dar (Ciba-Rundschau, Nr. 1, 19-34 (1969)), die im allgemeinen in Konzentrationen von 3 bis 4 % eingesetzt werden. Die Alkalisalze der Alginsäuren besitzen den Vorteil, daß sie sehr gut auswaschbar sind. Alginat sind mit einer Reihe von Farbstoffen verträglich und im Bereich von pH 5 bis 10 weitgehend stabil. Bei höheren pH-Werten werden transeliminative Depolymerisationen beobachtet (A. Hang et al., Acta Chem. Scand. 21, 2859 (1967)). Alkialginat sind unverträglich mit Schwermetallsalzen, Calcium- und Aluminiumverbindungen, was den Einsatz von Komplexbildnern erforderlich macht. 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 Formaldehyd-Lösungen bzw. Phenole, hinzusetzt, deren Einsatz jedoch aufgrund des hohen Gefahrenpotentials in höchstem Maße bedenklich ist.

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.

Von den im Textildruck verwendeten Verdickungsmitteln sind ferner Xanthane, Emulsionsverdickungen und synthetische Polymerisat-Verdickungsmittel 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 z.B. der Druck mit Emulsionsverdickungen aus Preis- und Ökologiegründen stark rückläufig. Xanthane weisen neben ihren hohen Kosten ungenügende 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 Natriumcarboxymethylcellulosen (Na-CMC) allein oder als Compoundierungen, als Verdickungsmittel im Textildruck einzusetzen (EP-A 0 106 228, DD 158 403). Die kommerziell erhältlichen Natriumcarboxymethylcellulosen

weisen in der Regel lediglich Substitutionsgrade (DS-Werte) von 0,3 bis 1,4 auf (G.I. Stelzer, E.D. Klug in: Handbook of Water Soluble Gums and Resins, Herausgeber: 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. Es resultieren schlechte Farbausbeuten und Griffverhärtungen. Die so inaktivierten

5 Reaktivfarbstoffe werden außerdem häufig in das Substrat eingelagert (P. Bajaj et al. in: J. Macromol, Sci., Rev. Macromol. Chem. 1984, C 24 (3), 387 ff). Diese nicht kovalent gebundenen Farbstoffanteile müssen, um gute Naßechtheiten zu erzielen, durch intensives Waschen abgetrennt werden. Um eine mögliche Reaktion zwischen dem Verdickungsmittel und dem Reaktivfarbstoff zu unterbinden, werden daher Spezialitäten mit Substitutionsgraden (DS) um bzw. über 2,0 eingesetzt (DE 3 208 430, JA 5 9192-786).

10 Carboxymethylcellulosen sind in kaltem und heißem Wasser löslich, was neben der leichten Auswaschbarkeit verfahrenstechnische Vorteile bietet. Aufgrund der einfachen Viskositätseinstellung lassen sich gute Drucke, auch bei höheren Maschinengeschwindigkeiten, erzielen (H.B. Bush, H.B. Trost, Hercules Chem., Band 60, 14 (1970)). Die kommerziell erhältlichen Carboxymethylcelluloselösungen werden jedoch leicht durch Mikroorganismen abgebaut. Ferner ist ihre schlechte Salzstabilität, insbesondere gegenüber mehrwertigen Kationen (Calcium-Ionen) und ihr Vermögen, mit den Farbstoffen (Reaktivfarbstoffe) Reaktionen einzugehen, von erheblichem Nachteil. Es wurde daher versucht, durch Änderung der Alkalisierung (EP 0 055 820), Mischveretherungen (SU 794 098, EP-A 0 319 865) bzw. Erhöhungen des Substitutionsgrades (DE-OS 3 303 153, US-PS 4 426 518) die Stabilität gegenüber Elektrolyten und Bakterien sowie die Verträglichkeit gegenüber Farbstoffen zu verbessern.

20 Die durch mehrstufige Fahrweise nahezu vollständig verethereten Produkte führen zu einem deutlich verbesserten Eigenschaftsprofil der Carboxymethylcellulose (CMC). Solche hochsubstituierten Produkte erfordern jedoch eine mehrfache Wiederholung des Alkalisierungs- und Veretherungsschrittes, wobei, über alle Stufen betrachtet, sehr schlechte Substitutionsausbeuten resultieren, was komplexe und kostenintensive Herstellungsverfahren notwendig macht (K. Engelskirchen, in Houben-Weyls "Makromolekulare Stoffe", Bd. E 20/III, Georg Thieme Verlag, Stuttgart, 1987, S. 2072 bis 2076). Mischveretherungen führen zwar zu einer verbesserten Stabilität gegenüber Elektrolyten, Koagulationen können jedoch nicht endgültig ausgeschlossen werden (W. Hansi in: Dtsch. Farben Ztschr. 25, 1971, S. 493 ff).

Aufgabe der vorliegenden Erfindung war es deshalb, solche Cellulosemischether als Verdickungs-, Dispergier- oder Bindemittel für die Textilindustrie bereitzustellen, die ausgezeichnete Qualitäten, d.h. sehr

30 gute Löslichkeitseigenschaften besitzen und nicht die Nachteile der zur Zeit im Textildruck eingesetzten Verdickungsmittel aufweisen.

Überraschenderweise wurde nun gefunden, daß Alkylcarboxymethylcellulosemischether, insbesondere Methylcarboxymethylcellulosemischether nicht die für Carboxymethylcellulose bekannte Salzempfindlichkeit, insbesondere gegenüber mehrwertigen Kationen aufweist.

35 Die nach der vorliegenden Erfindung im Textildruck einsetzbaren anionischen Alkylcellulosemischether, bevorzugt Alkylcarboxymethylcellulosemischether, insbesondere Methylcarboxymethylcellulosemischether, weisen Substitutionsgrade bezüglich Carboxymethyl von DS = 0,01 bis 1,9, insbesondere DS = 0,1 bis 1,6, auf, besitzen einen mittleren Gesamtsubstitutionsgrad von DS 1,3-2,2, insbesondere 1,5 bis 2,0. Die Lehre zur Herstellung dieser Verbindungen kann z.B. den folgenden Patentschriften entnommen werden: 40 US-PS 2 476 331, GB 659 506, US-PS 2 510 153, SU 384 828, DE-OS 3 303 153, DD 140 049 oder I.M. Timokhin et al., Izv. Vyssh., Ucheb. Zaved. Neft, Gas, 16 (11), 31-5 (1973).

Die nach dem weiter unten beschriebenen Meßverfahren charakterisierten gel- und faserfreien Cellulosederivate zeichnen sich durch eine ausgezeichnete Lösungsqualität aus und können als Verdickungs-, Dispergier- oder Bindemittel in der Textilindustrie, insbesondere im Textildruck, eingesetzt werden. Sie

45 zeigen gegenüber den zur Zeit in der Textilindustrie, insbesondere im Textildruck, verwendeten Verdickungsmitteln folgende Vorteile:

1. Ausgezeichnete Elektrolytstabilität durch Mischveretherung, insbesondere gegenüber mehrwertigen Kationen, insbesondere Calcium-Ionen.
2. Sehr gute Säure-, Alkali- und Temperaturstabilität.
- 50 3. Sehr gute Stabilität gegenüber mikrobiellem Abbau durch hohen Gesamtsubstitutionsgrad des Celluloseethers und ausgezeichnete Verträglichkeit mit Farbstoffen und Chemikalien.
4. Gute Farbstoff-Fixierung und praktisch vollständige Abgabe des Farbstoffes an das Substrat.
5. Verbesserte drucktechnische Eigenschaften, wie Egalität und Standschärfe durch gel- und faserfreie Lösungsqualität.
- 55 6. Problemlose Produktion der Celluloseether im großen Maßstab mit im Vergleich zu alginat-konstanter Qualität.
7. Einfache Technologie der Herstellung von Cellulosederivaten in Pulver- oder Granulatform.

Die erfindungsgemäß beanspruchten anionischen Alkylcellulosemischether weisen ausgezeichnete Qualitäten auf und sind sowohl als gereinigte als auch ungereinigte (technische) Produkte gelkörper- und faserfrei in Wasser löslich. Die Produkte besitzen durchschnittliche mittlere Gesamsubstitutionsgrade von 1,3-2,2, insbesondere 1,5-2,0.

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

Die erfindungsgemäßen Alkylcellulosemischether zeichnen sich durch sehr gute Wasserlöslichkeit aus. Die Produkte besitzen einen durch Abzentrifugieren (20 min bei 2.500 g) ermittelten, geringen, unlöslichen Anteil, der unter 1 %, insbesondere unter 0,5 % liegt.

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

Als Substrate werden beispielsweise Cellulose oder Cellulose regenerat, Polyester, Wolle, Seide, Nylon, Polyamide oder Mischgewebe eingesetzt. Es kann sich dabei um beliebige Materialien handeln, die mit den entsprechenden Farbstoffen bedruckbar sind.

Die Druckpastenzusammensetzung kann nach beliebigen Druck- und Färbeverfahren aufgebracht werden, z.B. durch Handauftrag, Block-, Hoch-, Strahl-, Schablonen-, Flach- oder Rotationsfilmdruck o.a. herkömmliche Druck- oder Färbeverfahren.

Die Druckfarben werden, nach dem Auftragen der Druckpaste auf das Substrat in der Hitze fixiert. Anschließend wird das Substrat gewaschen, getrocknet und gegebenenfalls weiteren Behandlungsverfahren unterzogen.

In den nachfolgend aufgeführten Beispielen ist die Wirkung einer erfindungsgemäß als Verdickungsmittel im Textildruck eingesetzten Methylcarboxymethylcellulose (MCMC) einem handelsüblichen Natriumalginat (Lamitex® M 5, Firma Protan/Norwegen) gegenübergestellt. Verglichen wurde Natriumalginat als 6 %ige und MCMC als 3,4 %ige Lösung. Gedruckt wurde per Labordrucker auf verschiedenen Baumwollqualitäten (Zimmer-Flachfilmdruck) mit verschiedenen Farben und Variationen der Fixierbedingungen.

Um fehlerhafte Drucke, die durch Verstopfung der Schablonen, Gaze oder Rotationsschablonen entstehen könnten, zu vermeiden, wird die erfindungsgemäß eingesetzte Methylcarboxymethylcellulose (MCMC) vor ihrer anwendungstechnischen Ausprüfung im Textildruck nach der obengenannten Methode auf ihre Transmission bzw. ihren wasserlöslichen Anteil untersucht. Aus Tabelle 1 gehen die Kenndaten der eingesetzten MCMC hervor.

Tabelle 1 - Kenndaten der verwendeten MCMC¹⁾

Typ	DS _{CM} ²⁾	DS _{ME} ²⁾	Visko- sität ³⁾ (mPa.s)	Trans- mission ⁴⁾ (%)	Wasserun- löslicher Anteil (%)
MCMC	0,97	0,96	1,221	95,7	0,04

1) Methylcarboxymethylcellulose als technisches,
ungereinigtes Produkt auf Basis eines Linterzell-
stoffes mit einem mittleren DP von 2000, bestimmt
nach der Zellcheming-Methode Merkblatt IV/50/69

2) DS_{CM} = durchschnittlicher Substitutionsgrad durch
Carboxymethylgruppen (ASTM-D 1439/83a/Me-
thode B)

DS_{ME} = durchschnittlicher Substitutionsgrad durch
Methylgruppen (ASTM-D 3876/79)

siehe hierzu: K. Balser, M. Iseringhausen in Ullmanns
Encyclopädie der technischen Chemie, 4.Auflage, Band
9, Verlag Chemie, Weinheim, 1983, S. 192-212

3) Viskosität, 2 gew.-%ige wäßrige Lösung mit einem
Rotationsviskosimeter (Haake), Typ RV 100, System
M 500, Meßeinrichtung MV, nach DIN 53 019, bei einer
Schergeschwindigkeit von $D = 2,5 \text{ s}^{-1}$ ($T = 20^\circ \text{C}$)

4) Hitachi-Spektralphotometer, Modell 101, Hitachi Ltd.
Tokio/Japan, Glasküvette mit 10 mm optischer Weglänge
($\lambda = 550 \text{ nm}$; 2 gew.-%ige Lösung in destilliertem
Wasser). Mittelwert aus drei gravimetrischen Be-
stimmungen.

Der Verdickungsansatz wurde im Vergleich zu Lamitex M 5 auf sein strukturviskoses Verhalten untersucht (Tabelle 2)

Tabelle 2

Verdickungsansätze/Strukturviskosität (Permutit-Wasser)					
Produkt	Konzentration (%)	pH-Wert	Viskosität (Brookfield RVT, Spindel 6) [mPas]		
			2,5	20	100
			(Upm)		
Lamitex M 5 ¹⁾	4,7	6,5	12.000	10.000	6.690
MCMC	3,4	9,0	14.800	10.300	5.370

1) Lamitex-M-5-Ansatz enthält einen Zusatz von 5 g/kg Calgon T und 5 g/kg Formalin (37 %)

Durch Zusatz einer 73,9 gew.-%igen Calciumchloridlösung zu 200 g einer 1 gew.-%igen Lösung des jeweiligen Verdickungsansatzes wurde der Einfluß von Calciumionen bestimmt. Lamitex M 5 und Carboxymethylcellulose (CMC) koagulieren bereits bei geringen Mengen zugesetzter Calciumchloridlösung. Die MCMC ist - trotz des hohen Substitutionsgrades durch Carboxymethylgruppen - überraschenderweise gegenüber Calciumionen stabil (Tabelle 3).

Tabelle 3

MCMC-Alginat-CMC/Einfluß von CaCl_2			
Zusatz von CaCl_2 -Lösung ¹⁾ [ml]	Elektrolytstabilität von		MCMC ⁴⁾
	Alginat ²⁾	CMC ³⁾	
0,1	Koagulation	stabil	stabil
0,5	Koagulation	stabil	stabil
1,0	Koagulation	stabil	stabil
1,65	Koagulation	Koagulation	stabil
2,0	Koagulation	Koagulation	stabil
4,0	Koagulation	Koagulation	stabil

¹⁾ 73,9 gew.-%ige CaCl_2 -Lösung. Zugabe zu 200 g einer 1gew.-%igen Lösung des Verdickungsansatzes

²⁾ Lamitex M5

³⁾ CMC, DS-Carboxymethyl = 1,5; Viskosität einer 2 gew.-%igen wäßrigen Lösung 470 [mPa.s] ($D = 2,5 \text{ s}^{-1}$, 20°C)

⁴⁾ MCMC (s. Tabelle 1)

In Tabelle 4 bzw. 5 ist der NaCl-Einfluß und derjenige gegenüber pH-Wert-Änderungen auf die Viskosität der MCMC aufgeführt.

Tabelle 4

MCMC-Alginat-CMC/Einfluß von NaCl		
NaCl-Zusatz pro kg	Viskositätsänderung	
	MCMC (3,4 %ig) (%)	Alginat ¹⁾ (4,7 %ig) (%)
+ 1 g/kg	- 1,7	+ 6,4
+ 5 g/kg	± 0	+ 6,4
+ 10 g/kg	± 0	+ 6,4

1) Lamitex M 5

Tabelle 5

MCMC-Alginat/pH-Wert-Einfluß			
pH-Änderung mit	pH-Wertänderung von pH 9 (MCMC) bzw. pH 6,5 (Alginat) auf	Viskositätsänderung	
		MCMC (3,4 %) (%)	Alginat (4,7 %) (%)
Weinsäure	6	- 6	+ 2
Weinsäure	5	- 6	+ 6
Weinsäure	4	- 9	+ 7
Weinsäure	3	- 6	+ 95
NaOH	10	- 2,4	- 7
NaOH	11	- 2,4	- 10
NaOH	12	- 2,4	- 10

Die Lagerstabilitäten der Verdickungsmittel MCMC und Alginat bei 20 °C und 40 °C wurden durch entsprechende Viskositätsmessungen überprüft. Die Ergebnisse gehen aus Tabelle 6 hervor.

Tabelle 6

Lagerstabilitäten von Alginat und MCMC im Vergleich				
Messung	Viskositäten (mPa.s)			
	MCMC ¹⁾		Alginat ²⁾	
	20 °C	40 °C	20 °C	40 °C
sofort	10.941	10.941	10.929	10.929
nach 1 Woche	10.643	9.926	12.183	6.343
nach 2 Wochen	10.320	8.122	10.284	5.626
nach 4 Wochen	9.854	5.303	3.261	3.583
nach 8 Wochen	9.245	2.616	108	Bodensatz; keine meßbare Lösung

1) 3 gew.-%ige wäßrige Lösung (Rotationsviskosimeter; D = 2,5 s⁻¹, 20 °C)2) 4,2 gew.-%ige wäßrige Lösung (Rotationsviskosimeter; D = 2,55⁻¹, 20 °C)

Die Zusammensetzung der mit Lamitex M 5 und der MCMC hergestellten Stammverdickungen ist in Tabelle 7, diejenige der Druckpasten ist in Tabelle 8 aufgeführt.

Tabelle 7

Zusammensetzungen der Stammverdickungen				
Verdickungsbestandteile	Stammverdickungen ¹⁾			
	A	B	C	D
Lamitex M 5 (6 %ig)	580	-	-	-
MCMC (3,4 %ig)	-	600	675	750
Lyoprint® RG	11	11	11	11
Harnstoff	110	110	110	110
Na ₂ CO ₃ , calc. Lsg., 1:4	85	85	85	85
Permutit - Wasser	211	191	116	41
Lyoprint AP®	3	3	3	3
pH-Wert	10,9	10,9	10,9	10,9
Viskosität ²⁾ (mPa.s)	5800	3000	4500	7100

1) Angabe in Gewichtsteilen

2) Brookfield RVT, Spindel 6, 20 Upm

Tabelle 8

Druckpasten			
Druckpasten-Zusammensetzungen		pH	Viskosität ¹⁾ (mPa.s)
1.	90 Teile Stamm A + 10 Teile Cibacron Blau 3 R flüssig (40 %)	10,9	4.100
2.	90 Teile Stamm B + 10 Teile Cibacron Blau 3 R flüssig (40 %)	10,9	2.200
3.	90 Teile Stamm C + 10 Teile Cibacron Blau 3 R flüssig (40 %)	10,9	3.500
4.	90 Teile Stamm D + 10 Teile Cibacron Blau 3 R flüssig (40 %)	10,9	5.200
(Teile = Gew.-Teile)			

1) Viskosität: Brookfield RVT, Spindel 6, 20 Upm

Mit den in Tabelle 8 angegebenen Fertigdruckpasten wurden unterschiedliche Substrate bedruckt. Da die Bindung Farbstoff/Cellulose und die Erzielung tiefer, brillanter und klarer Drucke durch gut vorbereitetes Material begünstigt wird, wurden die verschiedenen Substrate unterschiedlich vorbehandelt. Für die Beurteilung von Stärke, Nuance, Penetration, Griff und Egalität wurde eine 64-T-Schablone (Rechtecke) und eine Rakel mit dem Durchmesser 8 mm eingesetzt (Magnetstufe 6, Geschwindigkeitsstufe 3 bzw. 10). Für die Beurteilung der Standschärfe wurde eine 68-T-Schablone und eine Rakel mit dem Durchmesser 6 mm verwendet (Magnetstufe 6, Geschwindigkeitsstufe 3). Als Substrate wurden Cotton-Schussatin (mercerisiert, gebleicht) und Cotton-Renforce (gebleicht), eingesetzt. Das Textilgut wurde ca. 5 min bei 90 °C getrocknet. Bei der Sattdampf-Fixierung (100 bis 102 °C) betrug die Dämpfzeit ca. 8 min (Intervall, Mathis). Das Substrat Cotton-Schussatin wurde darüberhinaus durch Trockenhitze (Heißluft) fixiert (ca. 1 min bei 200 °C, Mathis). Der Auswaschprozeß wurde in drei Stufen vorgenommen:

- a) gründliches, kaltes Spülen,
- b) Behandlung in der Nähe der Kochtemperatur (10 min),
- c) kaltes Spülen.

Die Ergebnisse der unterschiedlichen Druckvorgänge gehen aus den Tabellen 9 bis 11 hervor.

Tabelle 9 - Druckausfall

Cotton, mercerisiert, gebleicht, Sattdampf-Fixierung, Vergleich mit
Lamitex M 5 (= Nr. 1)

Druck bzw. Druckpaste	Stärke ¹⁾	Nuance ¹⁾	Penetration	Egalität	Standshärte
1.	100 % ²⁾	-2)	-2)	-2)	-2)
2.	96 %	praktisch gleich	deutlich mehr	praktisch gleich	deutlich besser
3.	94 %	Spur reiner	etwas mehr	praktisch gleich	deutlich besser
4.	87 %	Spur grüner	etwas - deut- lich weniger	praktisch gleich	deutlich besser

1) farbmétrische Messung

2) Vergleich

Tabelle 10 - Druckausfall

Cotton, mercerisiert, gebleicht, Heißluft-Fixierung, Vergleich mit
Lamitex M 5 (= Nr. 1)

Druck bzw. Druckpaste	Stärke ¹⁾	Nuance ¹⁾	Penetration	Egalität
1.	100 % ²⁾	-2)	-2)	-2)
2.	112 %	etwas - deut- lich röter, deutlich reiner	deutlich mehr	etwas besser
3.	102 %	etwas - deut- lich röter, deutlich reiner	etwas mehr	etwas besser
4.	101 %	etwas - deut- lich röter, deutlich reiner	etwas mehr	etwas besser

1) farbmetrische Messung

2) Vergleich

Tabelle 11 Druckausfall
Cotton gebleicht, Sattedampf-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)
2.	91 %	praktisch gleich	etwas mehr	etwas besser	praktisch gleich
3.	88 %	praktisch gleich	praktisch gleich	etwas besser	praktisch gleich
4.	87 %	Spur rötler, etwas reiner	etwas weniger	etwas besser	praktisch gleich

1) farbmetrische Messung

2) Vergleich

Aus der nachfolgend aufgeführten Wertetabelle ist die Überlegenheit der im Textildruck eingesetzten, erfindungsgemäß beanspruchten MCMC erkennbar.

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 "Textilfärberei" in Ullmanns Encyclopädie der technischen Chemie, Band 22, Seite 565 ff

und 635 ff (Verlag Chemie, Weinheim, 1982).

Tabelle 12

Exemplarischer Vergleich zwischen einem herkömmlichen, im Textildruck eingesetzten Verdickungsmittel (Natriumalginat, Lamitex M 5 (Firma Protan/Norwegen)) und der erfindungsgemäß beanspruchten Methylcarboxymethylcellulose (MCMC)			
		Alginat	MCMC ¹⁾
1.	Konservierung	unbedingt erforderlich	nicht notwendig
2.	Rheologie	gut	gut
3.	Lagerstabilität der Verdickung	schlecht, trotz Formaldehyd	hervorragend
4.	Lagerstabilität Stammverdickung	schlecht, trotz Formaldehyd	hervorragend
5.	Lagerstabilität Druckpaste	schlecht, trotz Formaldehyd	hervorragend
6.	Nuancenstabilität	schlecht, trotz Formaldehyd	hervorragend
7.	pH-Stabilität	gut	gut
8.	NaCl-Stabilität	gut	gut
9.	Calcium-Stabilität	sehr schlecht, Calgon T erforderlich	hervorragend, kein Calgon T erforderlich
10.	Alkalibeständigkeit	ausreichend	gut
11.	Säurebeständigkeit	ausreichend	gut
12.	Scherstabilität	gut	gut

¹⁾ Substitutionsgrad durch Carboxymethylgruppen: 0,97; Substitutionsgrad durch Methylgruppen: 0,96

Patentansprüche

- Verwendung von anionischen Alkylcellulosemischethern als Verdickungsmittel bzw. Rheologieverbesserer im Textildruck.
- Verwendung von anionischen Cellulosemischethern auf Basis Alkylcarboxymethylcellulose als Verdickungsmittel bzw. Rheologieverbesserer im Textildruck.
- Verwendung von Alkyl-, insbesondere Methylcarboxymethylcellulosemischethern als Verdickungsmittel bzw. Rheologieverbesserer im Textildruck.
- Verwendung gemäß einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß die Alkylcarboxymethylcellulose Transmissionswerte von mehr als 95 %, insbesondere mehr als 96 % (gemessen an einer 2 gew.-%igen wäßrigen Lösung in einer Küvette mit einer optischen Weglänge von 10 mm mit Licht der Wellenlänge $\lambda = 550$ nm), und einen wasserlöslichen Anteil von >99 %, insbesondere >99,5 %, besitzt.
- Verwendung gemäß einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß als Textilmaterialien Mischgewebe, Naturfasern oder Celluloseregenerat verwendet werden.
- Verwendung gemäß einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß als Farbstoffe Oxidationsfarbstoffe, Schwefelfarbstoffe, anionische Farbstoffe, Entwicklungsfarbstoffe, Woll-Chromierungsfarbstoffe, substantive Farbstoffe, insbesondere aber Reaktivfarbstoffe, eingesetzt werden.
- Textildruckfarbpasten, dadurch gekennzeichnet, daß sie als Verdickungsmittel bzw. Rheologieverbesserer anionische Alkylcellulosemischether enthalten.

8. Textildruckfarbpasten gemäß Anspruch 7, dadurch gekennzeichnet, daß sie Methylcarboxymethylcellulose enthalten.

5

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55



Europäisches
Patentamt

EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

Nummer der Anmeldung

EP 93 10 1073

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betrifft Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int. Cl.5)
X	M. PETER & H. K. ROUETTE 'Grundlagen der Textilveredlung' Dezember 1989, DEUTSCHER FACHVERLAG, FRANKFURT	1,7	D06P1/50
A	7.233.1 Verdickungsmittel. * Seite 620 - Seite 623 *	2-6,8	
A	DATABASE WPI Week 7450, Derwent Publications Ltd., London, GB; AN 74-86713V & SU-A-413 238 (PAPER RES. INST.) 1. Juli 1974 * Zusammenfassung *	1-8	
			RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (Int. Cl.5)
			D06P
Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt			
Recherchenort DEN HAAG		Abschlußdatum der Recherche 25 MAI 1993	Prüfer DELZANT J-F.
KATEGORIE DER GENANNTE DOKUMENTE 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 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			