



⑫

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

⑳ Anmeldenummer : **95810032.3**

⑤① Int. Cl.⁶ : **D06P 5/00, D06P 1/52,
D06P 3/66**

㉔ Anmeldetag : **17.01.95**

③① Priorität : **26.01.94 CH 231/94**

④③ Veröffentlichungstag der Anmeldung :
02.08.95 Patentblatt 95/31

⑧④ Benannte Vertragsstaaten :
AT CH DE ES FR GB IT LI PT

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

⑦② Erfinder : **Schafflützel, Paul**
Fasanenstrasse 140/1
CH-4058 Basel (CH)
Erfinder : **Ouziel, Philippe**
Rue des Alpes 24
F-68130 Altkirch (FR)

⑤④ **Verfahren zum Bedrucken von Fasermaterial im Direktdruck.**

⑤⑦ Beschrieben wird ein Verfahren zum Bedrucken von Fasermaterial im Direktdruck, worin man das Fasermaterial mit einer Druckpaste enthaltend mindestens einen Farbstoff, ein Cellulosederivat oder Alginat als Verdicker und weitere übliche Zusätze bedruckt, welches dadurch gekennzeichnet ist, dass die Druckpaste ≤ 5 Gew.-%, bezogen auf die Druckpaste eines Homo- oder Copolymers auf der Basis von Acrylamid enthält.

Mit dem vorliegenden Verfahren lassen sich farbstarke, musterförmige Drucke auf weissem Grund mit guter Egalität, guten Echtheiten und mit scharfen Konturen herstellen. Die Druckpasten zeichnen sich durch eine gute Homogenität, gute Lagerstabilität und einfache Handhabung aus.

Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zum Bedrucken von Fasermaterial, wie z.B. cellulosehaltiges Textilmaterial, Wolle, Seide oder synthetisches Gewebe wie Polyester oder Polyamid, im Direktdruck sowie die für diesen Druck verwendete Druckpaste.

Es ist schon seit langer Zeit bekannt, Fasermaterialien mit Druckpasten zu bedrucken, die Cellulosederivate oder insbesondere Alginat als Verdicker enthalten. Dabei muss die Druckpaste im Hinblick auf eine genügende Oberflächendeckung bzw. Egalität des Drucks in das vorgelegte Gewebe eindringen. Ein zu starkes Eindringen bzw. Aufbringen der Druckpaste kann jedoch zum "Fliesen" der Drucke führen. Es ist ausserdem öfters festzustellen, dass aufgrund des tiefen, möglicherweise ungleichmässigen Eindringens der Druckpaste Unegalitäten oder Dichroismus resultieren. Die vorbekannten Drucke weisen ausserdem oftmals eine ungenügende Konturenschärfe auf.

Der vorliegenden Erfindung lag daher die Aufgabe zu Grunde, Druckpasten unter Verwendung der klassischen Verdicker bereitzustellen, die die obengenannten Nachteile nicht aufweisen und insbesondere Drucke mit einer hervorragenden Konturenschärfe ohne Einbussen an den Griff des bedruckten Gewebes ergeben. Diese Aufgabe wird überraschenderweise dadurch gelöst, dass man der Druckpaste geringe Mengen eines Acrylamid-Homo- oder Copolymers zusetzt.

Die vorliegende Erfindung betrifft somit ein Verfahren zum Bedrucken von Fasermaterial im Direktdruck, worin man auf das Fasermaterial eine Druckpaste enthaltend mindestens einen Farbstoff, ein Cellulosederivat oder ein Alginat als Verdicker und weitere übliche Zusätze aufbringt und den Farbstoff anschliessend fixiert, dadurch gekennzeichnet, dass die Druckpaste ≤ 5 Gew.-%, bezogen auf die Druckpaste eines Homo- oder Copolymers auf der Basis von Acrylamid enthält.

Die erfindungsgemäss verwendeten Acrylamid-Homo- und -Copolymere weisen einen durchschnittlichen Molekulargewicht von z.B. 0,5 bis 15 Millionen, vorzugsweise 1 bis 10 Millionen, besonders bevorzugt 1 bis 5 Millionen und insbesondere bevorzugt 1 bis 2,5 Millionen auf. Geeignet sind Acrylamid-Homopolymere oder Copolymere aus Acrylamid und einem oder mehreren Comonomeren.

Beispiele für solche Comonomeren sind:

Monomere mit Carboxylfunktion:

(Meth)acrylsäure, Maleinsäure, Fumarsäure, Itaconsäure, Mesaconsäure, Citraconsäure, Vinyllessigsäure, Vinyleoxyessigsäure, Vinylpropionsäure, Crotonsäure, Aconitsäure, Allylessigsäure, Allyloxyessigsäure, α,β -Dimethylacrylsäure, Allylmalonsäure, Allyloxymalonsäure, Methylenmalonsäure, 2-Hydroxy(meth)acrylsäure, 2-Halogeno(meth)acrylsäure, α -Ethylacrylsäure, Acrylamidoglycolsäure, Glutaconsäure, β -Carboxyethylacrylat, Allyloxy-3-hydroxybutansäure und Allylbernsteinsäure.

Monomere mit Phosphorsäuregruppe: Vinylphosphonsäure, (Meth)allylphosphonsäure und Acrylamido-methylpropanphosphonsäure.

Monomere mit Sulfonsäuregruppe:

(Meth)acrylamidomethansulfonsäure, Vinylsulfonsäure, (Meth)allylsulfonsäure, 2-Acrylamido-2-methylpropan-sulfonsäure, 3-(Meth)acrylamidopropan-sulfonsäure, 3-Sulfopropyl(meth)acrylat, Bis-(3-sulfopropyl)itaconat, 4-Styrolsulfonsäure und 3-Allyloxy-2-hydroxypropylsulfonsäure.

Stickstoffhaltige und nicht-ionische Co-monomere:

N-Vinylpyrrolidon, N-Vinylformamid, N-Vinyl-N-methyl-formamid, N-Vinylacetamid, N-Vinyl-N-methyl-acetamid, N-Vinyl-N-ethyl-acetamid, N-Vinylimidazol, N-Vinyl-N-methyl-imidazol, N-Vinylimidazolin, N-Vinyl-2-methylimidazolin, N-Vinylcaprolactam, Vinylacetat, Vinylpropionat, Vinylbutyrat, C_1 - C_{22} -Alkylvinylketon, C_1 - C_{22} -Alkylvinylether, Olefine (Ethylen, Propylen, Isobuten), 1,2-Dimethoxyethylen, Styrolerivate, Hydroxyethyl/propyl/butyl/(meth)acrylat,

(Meth)acrylsäurealkylester- C_1 - C_4 , (Meth)acrolein, (Meth)acrylnitril, Methacrylamid, Ester/(subst.) Amide/Nitrile der Monomeren mit Carboxylfunktion, N-Mono/N-Disubstituiertes (Meth)acrylamid, (C_1 - C_4)-Alkoxy-(meth)acrylate, EO_x - PO_y - $ButO_z$ mit $x,y,z = 0-250$, Alkyl-(meth)acrylate- (C_5-C_{22}) , N-Mono/Disubstituierte Acrylamide- (C_5-C_{22}) , Alkylvinylether- (C_5-C_{22}) , Alkylvinylketone- (C_5-C_{22}) und Dimethyl/Diethyl-aminoethyl/propyl/butyl(meth)acrylate in Form der Salze oder in quaternierter Form, wobei geeignete Quaternierungsmittel z.B. Dimethyl/ethyl-sulfat, Methyl/ethyl-chlorid oder Benzylchlorid sind.

Bevorzugte in der erfindungsgemässen Druckpaste verwendete Polymere sind Acrylamid-Homopolymere oder Copolymere aus Acrylamid und Acrylsäure oder N-Methyl-N-vinylacetamid.

Eine bevorzugte Ausführungsform der vorliegenden Erfindung betrifft die Verwendung eines Acrylamid-Homopolymers mit einem durchschnittlichen Molekulargewicht von 0,5-15 Millionen und vorzugsweise 1-10 Millionen als Zusatz zur Druckpaste.

Eine weitere bevorzugte Ausführungsform der vorliegenden Erfindung betrifft die Verwendung eines Copolymers aus Acrylamid und Acrylsäure mit einem durchschnittlichen Molekulargewicht von z.B. 0,5 bis 15 Millionen, vorzugsweise 1 bis 10 Millionen und besonders bevorzugt 1,5 bis 3 Millionen, als Zusatz zur Druckpaste. Die bevorzugten Copolymere bestehen aus 30 bis 99,9 Gew.-% Acrylamid und 0,1 bis 70 Gew.-% Acryl-

säure, jeweils bezogen auf das Gewicht der Monomeren. Besonders bevorzugt ist die Verwendung von Acrylamid/Acrylsäure-Copolymeren mit einem Acrylamidgehalt von > 60 Gew.-%, bezogen auf das Gewicht der Monomeren. Eine insbesondere bevorzugte Ausführungsform der vorliegenden Erfindung betrifft die Verwendung von Copolymeren aus 75 bis 90 Gew.-% Acrylamid und 10 bis 25 Gew.-% Acrylsäure, jeweils bezogen auf das Gewicht der Monomeren.

Eine weitere bevorzugte Ausführungsform der vorliegenden Erfindung betrifft die Verwendung eines Copolymers aus z.B. 30 bis 99,9 Gew.-% Acrylamid und 0,1 bis 70 Gew.-% N-Vinyl-N-methylacetamid, jeweils bezogen auf das Gewicht der Monomeren, als Zusatz zur Druckpaste. Bevorzugt sind hierbei Copolymere aus 40 bis 60 Gew.-% Acrylamid und 60 bis 40 Gew.-% N-Vinyl-N-methylacetamid und insbesondere bevorzugt Copolymere aus 50 Gew.-% Acrylamid und 50 Gew.-% N-Vinyl-N-methylacetamid, jeweils bezogen auf das Gewicht der Monomeren. Die Acrylamid/N-Vinyl-N-methylacetamid-Copolymere können zusätzlich noch eine geringe Menge, z.B. ≤ 10 Gew.-%, bezogen auf das Gewicht der Acrylamid- oder N-Vinyl-N-methylacetamid-Monomere, eines alkoxylierten Fettalkohols, z.B. eines Anlagerungsprodukts von Ethylenoxid und/oder Propylenoxid an Glycerin, enthalten, welches vorteilhaft bei der Synthese der Copolymere zugesetzt wird.

Die erfindungsgemäss verwendeten Homo- und Copolymere sind bekannt oder können nach an sich bekannten Methoden hergestellt werden.

Man setzt das Acrylamid-Homo- oder -Copolymer der Druckpaste vorzugsweise in einer Menge von ≤ 1 Gew.-% und besonders bevorzugt $\leq 0,5$ Gew.-%, jeweils bezogen auf das Gewicht der Druckpaste, zu. Eine zu hohe Polymerkonzentration kann die Druckbarkeit einschränken und den Warengriff negativ beeinflussen. In einer besonders bevorzugten Ausführungsform der Erfindung wird das Verfahren in Gegenwart von 0,002 bis 1 Gew.-% und insbesondere 0,01 bis 0,5 Gew.-% Acrylamid-Homo- oder -Copolymer, jeweils bezogen auf die Druckpaste, durchgeführt.

Die erfindungsgemäss verwendete Druckpaste enthält als Verdicker ein übliches Cellulosederivat, z.B. einen Celluloseether wie Methyl-, Ethyl-, Hydroxyethyl-, Methylhydroxyethyl-, Hydroxypropyl-, Hydroxypropylmethyl-, Carboxymethyl-, Carboxyethyl- oder Cyanethylcellulose oder einen Celluloseester wie z.B. Acetylcellulose, oder bevorzugt ein Alginat, z.B. Na-Alginat. Die Menge an Verdicker in der Druckpaste kann abhängig von der gewünschten Viskosität innerhalb weiter Grenzen variieren; vorteilhaft verwendet man z.B. 10 bis 100 g/kg und vorzugsweise 15 bis 70 g/kg Druckpaste.

Die Druckpaste kann ausserdem übliche Zusätze, z. B. Hydrotropiermittel, Entschäumungs- bzw. Entlüftungsmittel, Reduktionsschutzmittel, Konservierungsmittel, Sequestriermittel oder Basen, enthalten.

Enthält die Druckpaste ein Hydrotropiermittel, handelt es sich bevorzugt um Harnstoff, der z.B. in einer Menge von 0,1 bis 20 Gew.-% und vorzugsweise 0,1 bis 10 Gew.-%, bezogen auf die fertige Druckpaste, anwesend ist.

Als Entlüftungsmittel sind alle handelsüblichen Entlüftungsmittel einsetzbar, sofern die rheologischen Eigenschaften der erfindungsgemässen Druckpaste nicht negativ beeinflusst werden. Bevorzugt sind auf Grund ihrer guten Entschäumungseigenschaften silikonölarme bis silikonölfreie Entlüftungsmittel, die im allgemeinen 0 bis etwa 5, insbesondere 0,1 bis 1 Gewichtsprozent eines herkömmlichen Silikonöls enthalten.

Bevorzugte Entlüftungsmittel enthalten z.B. als Aktivsubstanz hochsiedende Kohlenwasserstoffe, hydrierte Naphthalene, Mineralöle, fette Öle oder unlösliche Metallseifen oder deren Gemische und weisen gegebenenfalls den vorstehend angegebenen Gehalt an Silikonölen auf. Sie können aber auch als wässrige Lösungen vorliegen, die im allgemeinen, zusätzlich zu den Aktivsubstanzen der angegebenen Art ein nichtionisches Tensid, z.B. Ethylenoxidaddukte von einem Alkylphenol oder Sorbitanstearat, enthalten. Als bevorzugte Inhaltsstoffe bzw. Aktivsubstanzen der Entlüftungsmittel seien höhere Alkohole mit Siedepunkten über etwa 100°C, Terpeninöle, Mineralöle oder deren Gemische erwähnt. Bevorzugt werden Kohlenwasserstoffgemische eingesetzt, die im allgemeinen einen Flammpunkt über etwa 120°C, vorzugsweise von etwa 150 bis 220°C und einen Siedebereich von etwa 250 bis 500°C unter Normalbedingungen aufweisen.

Im Vordergrund des Interesses stehen Entlüftungsmittel, die als Aktivsubstanz einen höheren Alkohol, wie z.B. 2-Ethyl-n-hexanol oder 2-Hexyldecanol oder deren Gemisch mit hochsiedenden Kohlenwasserstoffgemischen enthalten und den vorstehend angegebenen Gehalt an Silikonölen aufweisen; die genannten Alkohole bzw. Alkohol/Kohlenwasserstoff-Gemische liegen gegebenenfalls als wässrige Zubereitung vor und enthalten dann vorteilhaft zusätzlich zu den Aktivsubstanzen ein Tensid, z.B. Ethylenoxidaddukte von einem Alkylphenol mit 6 bis 12 Kohlenstoffatomen im Alkylrest oder ein Ethylenoxidaddukt von Sorbitan-Tristearat.

Die Druckpaste enthält das Entlüftungsmittel z.B. in einer Menge von ≤ 5 Gew.-% und vorzugsweise 0,1 bis 1 Gew.-%, bezogen auf das Gewicht der fertigen Druckpaste.

Als Reduktionsschutzmittel kommen z. B. aromatische Nitroverbindungen, vor allem Salze von aromatischen Mono- oder Dinitrocarbonsäuren oder -sulfonsäuren, die gegebenenfalls als Alkylenoxide vorliegen, insbesondere Alkalisalze einer Nitrobenzolsulfonsäure, wie z.B. 2-Nitrobenzolsulfonsäure Na-Salz, in Betracht. Es ist bevorzugt, der erfindungsgemäss verwendeten Druckpaste ein Reduktionsschutzmittel zuzugeben; die-

ses ist z.B. in einer Menge von 0,1 bis 4 Gew.-% und vorzugsweise 0,8 bis 2 Gew.-%, jeweils bezogen auf die fertige Druckpaste, anwesend.

Als Konservierungsmittel kommen alle üblichen Konservierungsmittel, z.B. Chloracetamid oder Formaldehyd in Frage. Als geeignete Sequestriermittel sind z.B. Phosphate wie Natriumhexametaphosphat zu nennen.

Enthält die Druckpaste Basen, z.B. zur Fixierung der Reaktivfarbstoffe im Reaktivdruck, kommen beispielsweise Natriumcarbonat, Natriumhydroxid, Dinatriumphosphat, Trinatriumphosphat, Natriumacetat, Natriumpropionat, Natriumhydrogencarbonat, wässriges Ammoniak oder Alkalispender, wie zum Beispiel Natriumtrichloracetat oder Natriumformiat in Frage. Als Fixieralkali kann auch eine Mischung aus Wasserglas und einer 25%-igen wässrigen Natriumcarbonatlösung verwendet werden. Der pH-Wert der Fixieralkali enthaltenden Druckpaste beträgt in der Regel 7,5 bis 13,2, vorzugsweise 8,5 bis 12,5. Bei der Herstellung der Druckpaste wird die Menge des Fixieralkali so gewählt, dass der pH-Wert der gebrauchsfertigen Druckpaste im alkalischen Bereich liegt, vorzugsweise zwischen pH 7,5 und 12; die Menge des Fixieralkalis kann dementsprechend innerhalb weiter Grenzen schwanken, z.B. zwischen 0,5 und 10 Gew.-%, bezogen auf die fertige Druckpaste.

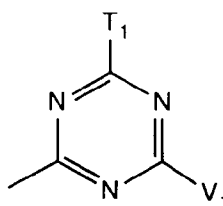
Bei den im erfindungsgemässen Verfahren eingesetzten Farbstoffen handelt es sich um die üblicherweise zum Färben oder Bedrucken von Textilmaterialien verwendeten Farbstoffe, wie sie z.B. im Colour Index, 3. Auflage 1971 sowie den Nachträgen dazu unter den Rubriken "Reactive dyes", "Acid dyes", "Mordant dyes", "Vat dyes" oder "Disperse Dyes" beschrieben sind.

Bevorzugt für das Bedrucken von cellulosischen Fasermaterialien ist die Verwendung von Reaktivfarbstoffen ("Reactive Dyes"); bei diesen Farbstoffen handelt es sich um Farbstoffe verschiedener Klassen, z.B. um solche aus der Monoazo- oder Polyazo-, Metallkomplexazo-, Anthrachinon-, Phthalocyanin-, Formazan-, oder Dioxazin-Reihe, die mindestens eine Reaktivgruppe enthalten.

Unter Reaktivgruppen sind faserreaktive Reste zu verstehen, die mit den Hydroxygruppen der Cellulose, den Amino-, Carboxy-, Hydroxy- und Thiolgruppen bei Wolle und Seide, oder mit den Amino- und eventuell Carboxygruppen von synthetischen Polyamiden unter Bildung kovalenter chemischer Bindungen zu reagieren vermögen. Die Reaktivgruppen sind in der Regel direkt oder über ein Brückenglied an den Farbstoffrest gebunden. Geeignete Reaktivgruppen sind beispielsweise solche, die mindestens einen abspaltbaren Substituenten an einem aliphatischen, aromatischen oder heterocyclischen Rest enthalten oder worin die genannten Reste einen zur Reaktion mit dem Fasermaterial geeigneten Rest, wie z.B. einen Halotriazinyl-, Halopyrimidinyl- oder Vinylrest, enthalten.

Als aliphatische Reaktivgruppen sind solche der Formeln $-SO_2Z$, $-SO_2-NH-Z$, $-NH-CO-alk-SO_2Z$, $-CO-NH-alk-SO_2Z$, oder $-NH-CO-Z_1$, worin Z eine Abgangsgruppe, z.B. β -Sufatoethyl, β -Thiosulfatoethyl, β -Phosphatoethyl, β -Acyloxyethyl, β -Halogenoethyl oder Vinyl ist, Z_1 z.B. für einen α,β -Dihalogenethyl- oder α -Halogenethenylrest steht, alk C_2-C_4 -Alkylen ist und Halogen bevorzugt Chlor oder Brom bedeutet, bevorzugt.

Bevorzugt als heterocyclische, faserreaktive Reste sind 1,3,5-Triazinreste der Formel



worin T_1 Fluor, Chlor oder Carboxypyridinium ist und als Substituenten V_1 am Triazinring insbesondere zu nennen sind: Fluor oder Chlor; $-NH_2$, gegebenenfalls substituierte Alkylamino- oder N,N-Dialkylaminogruppen, z.B. gegebenenfalls durch Hydroxy, Sulfo oder Sulfato substituiertes N-Mono- oder N,N-Di- C_1-C_4 -Alkylamino; Cycloalkylamino; Aralkylamino-, z.B. Benzylamino; Arylaminogruppen wie gegebenenfalls durch Sulfo, Methyl, Methoxy oder Chlor substituiertes Phenylamino; gemischt substituierte Aminogruppen, wie N-Alkyl-N-cyclohexylamino- oder N-Alkyl-N-phenylaminogruppen; sowie Morpholino.

Für das erfindungsgemässe Verfahren werden Reaktivfarbstoffe bevorzugt, die mindestens eine Monohalogenatriazingruppe, vorzugsweise eine Monochlortriazingruppe, enthalten.

Es können auch Farbstoffe mit zwei oder mehreren gleich- oder verschiedenartigen Reaktivgruppen verwendet werden.

Die Menge der eingesetzten Farbstoffe richtet sich in der Regel nach der gewünschten Farbstärke und beträgt zweckmässig 0,01 bis 400 g, vorteilhaft 0,5 bis 300 und vorzugsweise 1 bis 200 g pro kg Druckpaste.

Die erfindungsgemäss verwendete Druckpaste ist neu und stellt einen weiteren Gegenstand der Erfin-

dung dar.

In ihrer bevorzugten Ausführungsform enthält die Druckpaste

- | | |
|---------------------|--|
| 0,001 bis 40 Gew.-% | Farbstoff |
| 1 bis 7 Gew.-% | Cellulosederivat oder Alginat als Verdicker, |
| 0,002 bis 5 Gew.-% | Acrylamid-Homo- oder Copolymer, |
| 0 bis 4 Gew.-% | Reduktionsschutzmittel, |
| 0 bis 5 Gew.-% | Entschäumungs- bzw. Entlüftungsmittel, |
| 0 bis 20 Gew.-% | Harnstoff, |
| 0 bis 10 Gew.-% | Fixieralkali |

und Wasser ad 100 Gew.-%.

Eine für den Reaktivdruck von cellulosehaltigen Fasermaterialien besonders bevorzugte Druckpaste enthält

- | | |
|--------------------|----------------------------------|
| 0,05 bis 30 Gew.-% | Farbstoff, |
| 1 bis 7 Gew.-% | Alginat, |
| 0,002 bis 1 Gew.-% | Acrylamid-Homo- oder -Copolymer, |
| 0,8 bis 2 Gew.-% | Reduktionsschutzmittel, |
| 0,1 bis 1 Gew.-% | Entlüftungsmittel, |
| 0,1 bis 20 Gew.-% | Harnstoff, |
| 0,5 bis 10 Gew.-% | Fixieralkali |

und Wasser ad 100 Gew.-%.

Eine für den Reaktivdruck von cellulosehaltigen Fasermaterialien insbesondere bevorzugte Druckpaste enthält

- | | |
|--------------------|---|
| 0,1 bis 20 Gew.-% | Farbstoff, |
| 1,5 bis 2,5 Gew.-% | Na-Alginat, |
| 0,01 bis 1 Gew.-% | Acrylamid/Acrylsäure-Copolymer, |
| 0,8 bis 2 Gew.-% | Alkalisalz einer Nitrobenzolsulfonsäure als Reduktionsschutzmittel, |
| 0,1 bis 1 Gew.-% | Entlüftungsmittel auf der Basis eines höheren Alkohols, z.B. 2-Ethyl-n-hexanol oder 2-Hexyldecanol, |
| 0,1 bis 10 Gew.-% | Harnstoff, |
| 0,5 bis 10 Gew.-% | Fixieralkali |

und Wasser ad 100 Gew.-%.

Die Herstellung der erfindungsgemässen Druckpaste erfolgt in einfacher Weise durch Mischen der Komponenten, wobei zum Schluss noch die benötigte Menge an Wasser zugesetzt wird, sodass sich eine für den Direktdruck geeignete Viskosität einstellt, die z.B. zwischen 1500 und 10000 mPa·s und vorzugsweise zwischen 1500 und 7000 mPa·s liegt.

Die erfindungsgemässe Druckpaste zeichnet sich durch eine gute Homogenität, gute Lagerstabilität sowie einfache Handhabung aus.

Beim Bedrucken wird die Druckpaste ganzflächig, bevorzugt musterförmig auf das Substrat aufgebracht, wobei Druckmaschinen üblicher Bauart, z.B. Rotationsfilmdruck- oder Flachfilmdruckmaschinen zweckmässig eingesetzt werden.

Nach dem Auftrag der Druckpaste wird das bedruckte Textilgut vorzugsweise getrocknet und dann einem Hitzebehandlungsprozess unterworfen, um den Druck zu vervollständigen bzw. den Farbstoff zu fixieren.

Die Hitzebehandlung kann durch ein Warmverweilverfahren, einen Thermosolierprozess oder vorzugsweise durch ein Dämpfverfahren durchgeführt werden.

Beim Dämpfverfahren werden die bedruckten Textilmaterialien einer Behandlung in einem Dämpfer mit gegebenenfalls überhitztem Dampf, zweckmässigerweise bei einer Temperatur von 98 bis 210°C, vorteilhafterweise 100 bis 180°C und vorzugsweise 100 bis 120°C unterzogen.

Die Fertigstellung der Drucke durch den sogenannten Thermosolierprozess kann nach einer oder ohne Zwischentrocknung, z.B. bei einer Temperatur von 100 bis 210°C erfolgen. Vorzugsweise erfolgt die Thermosolierung bei einer Temperatur von 120 bis 210°C, vorzugsweise 140 bis 180°C und nach einer Zwischentrocknung bei 80 bis 140°C der bedruckten Ware. Je nach der Temperatur kann die Thermosolierung 20 Sekunden bis 5 Minuten, vorzugsweise 30 Sekunden bis 4 Minuten dauern.

Im Anschluss an den Druckprozess wird das Textilgut in üblicher Weise ausgewaschen, um nichtfixierten Farbstoff zu entfernen. Man behandelt dazu das Substrat beispielsweise bei 40°C bis Kochtemperatur mit Wasser, welchem gegebenenfalls eine Seife oder ein synthetisches Waschmittel zugesetzt werden kann.

Bei den zu bedruckenden Fasermaterialien handelt es sich z.B. um Textilmaterialien aus natürlichen, halbsynthetischen oder vollsynthetischen Fasern; in Frage kommen auch Gemische der erwähnten Fasern. Bei den halbsynthetischen Fasern handelt es sich z.B. um regenerierte Cellulosefasern, z.B. Viskosefasern oder

Acetatfasern (2 1/2- und Triacetat) und bei den vollsynthetischen Fasern hauptsächlich um Polyacrylnitril-, Polyamid- oder Polyesterfasern. Bei den natürlichen Fasern kommen z.B. Seide, Wolle oder natürliche Cellulose, insbesondere Baumwolle, in Frage.

Das Verfahren ist besonders geeignet für das Bedrucken von a) Fasermaterialien aus regenerierter oder insbesondere natürlicher Cellulose, wie z.B. aus Viskose, Celluloseacetat, Hanf, Leinen, Jute oder Baumwolle mit Reaktivfarbstoffen;

b) Polyestermaterialien mit Dispersfarbstoffen sowie

c) cellulosehaltigen Mischfasern, z.B. solchen aus Polyamid/Baumwolle oder aus Polyester/Baumwolle mit Reaktiv- und Dispersfarbstoffen.

Das Verfahren ist insbesondere bevorzugt geeignet für das Bedrucken von Viskose, Baumwolle oder Baumwolle/Polyester-Mischfasern; bei letzteren kann der Baumwoll- und Polyester-Anteil vorteilhaft gleichzeitig mit einem Gemisch aus Reaktivfarbstoff und Dispersionsfarbstoff bedruckt werden.

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, für Cellulose-Material und Regenerat-Cellulose bzw. deren Mischungen.

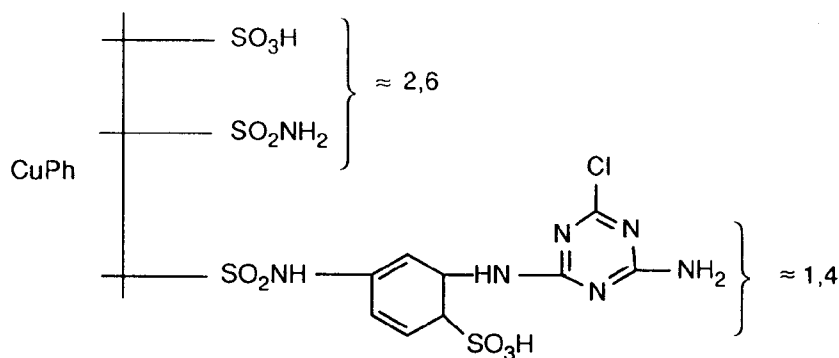
Man erhält nach dem vorliegenden Verfahren farbstärke, musterförmige Drucke auf weissem Grund mit guter Egalität und guten Echtheiten, z.B. Licht-, Wasch- und Reibechtheit; die Drucke weisen ausserdem praktisch keinen Dichroismus auf. Besonders hervorzuheben ist die gegenüber einem Verfahren ohne Acrylamid-Homo- oder Copolymer-Zusatz stark verbesserte Konturenschärfe der erhaltenen Drucke. Ein weiterer Vorteil betrifft die vergleichsweise geringe Penetration des Farbstoffs in das Textilmaterial bei Anwendung des erfindungsgemässen Verfahrens, d.h. man erhält einen Oberflächendruck; folglich lässt sich eine vorgegebene Farbstärke mit reduziertem Druckpastenauftrag herstellen.

Sofern nicht anders angegeben, beziehen sich die in den nachfolgenden Beispielen angegebenen Prozente auf das Gewicht.

Beispiel 1:

Ein Gewebe aus gebleichter, mercerisierter Baumwolle wird auf einer Flachfilmdruckmaschine mit einer Druckpaste folgender Zusammensetzung musterförmig bedruckt:

70 g/kg einer handelsüblichen, flüssigen Formulierung des Farbstoffes der Formel



10 g/kg 2-Nitrobenzolsulfonsäure Na-Salz,

75 g/kg 20%-ige, wässrige Na₂CO₃ calc. Lösung,

480 g/kg Na-Alginat mittellviskos (6 %iger Ansatz enthaltend 5 g/kg Natriumhexametaphosphat und 5 g/kg 37% Formaldehyd),

100 g/kg Harnstoff,

75 g/kg 0,8 %ige wässrige Lösung eines Copolymers aus ca. 15 % Acrylsäure und 85 % Acrylamid, Molekulargewicht ca. 2 Millionen

3 g/kg Entlüftungsmittel auf Basis von 2-Ethyl-n-hexanol und

187 g/kg Wasser

Die Druckpaste weist einen pH-Wert von 10,7 auf. Die Viskosität beträgt 5 300 mPa.s, gemessen am Viskosimeter Brookfield RVT, Spindel 6, 20 UpM bei 25° C. Das bedruckte Gewebe wird bei 90° C getrocknet und zur Fixierung des Farbstoffes während 8 min. mit Sattdampf bei 100 bis 102°C behandelt. Das Gewebe wird anschliessend mit kaltem und kochendem Wasser gespült, bis die nicht fixierten Anteile des eingesetzten

Farbstoffes und der Hilfsmittel entfernt sind. Nach der Trocknung des Gewebes bei 90 bis 100° C enthält man einen farbstarken, egalten, türkisfarbenen Druck mit scharfen Konturen. Zudem weist das behandelte Gewebe einen weichen Griff auf.

5 Beispiel 1A:

Verfährt man wie im Beispiel 1 angegeben und verwendet eine Druckpaste, die 480 g/kg Na-Alginat mittelviskos (6 %iger Ansatz enthaltend 5 g/kg Natriumhexametaphosphat und 3 g/kg 37% Formaldehyd) anstelle von 480 g/kg Na-Alginat mittelviskos (6 %iger Ansatz enthaltend 5 g/kg Natriumhexametaphosphat und 5 g/kg 37% Formaldehyd), 30 g/kg 1 %ige wässrige Lösung eines Copolymers aus ca. 15 % Acrylsäure und 85 % Acrylamid (Molekulargewicht ca. 2 Millionen) anstelle von 75 g/kg 0,8 %ige wässrige Lösung eines Copolymers aus ca. 15 % Acrylsäure und 85 % Acrylamid (Molekulargewicht ca. 2 Millionen) und 232 g/kg Wasser anstelle von 187 g/kg Wasser enthält, werden ähnlich gute Ergebnisse erhalten.

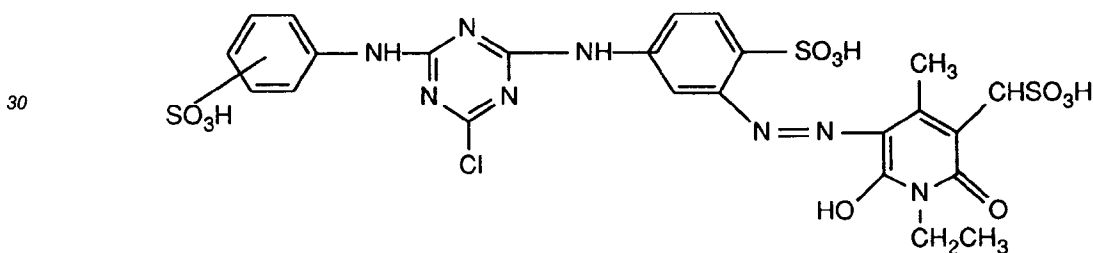
15 Beispiel 2:

Verfährt man wie im Beispiel 1 oder 1A angegeben und bedruckt anstelle des gebleichten, mercerisierten Baumwollgewebes ein gebleichtes Viskosegewebe, erhält man ebenfalls einen farbstarken, egalten Druck mit scharfen Konturen und weichem Griff, der eine türkis Nuance aufweist.

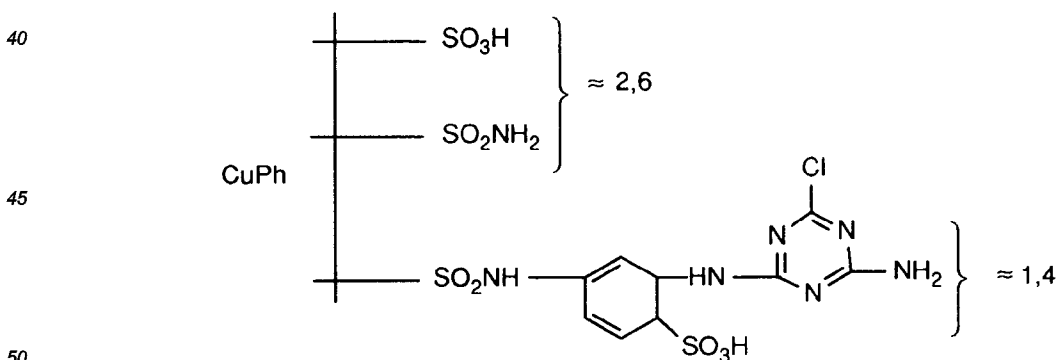
20 Beispiel 3:

Man verfährt wie im Beispiel 1 angegeben, bedruckt aber das gebleichte, mercerisierte Baumwollgewebe mit einer Druckpaste folgender Zusammensetzung:

25 30 g/kg einer handelsüblichen, flüssigen Formulierung des Farbstoffes der Formel:



60 g/kg einer handelsüblichen, flüssigen Formulierung des Farbstoffes der Formel



10 g/kg 2-Nitrobenzolsulfonsäure Na-Salz,

75 g/kg 20%-ige, wässrige Na₂CO₃ calc. Lösung,

480 g/kg Na-Alginat mittelviskos (6 %iger Ansatz enthaltend 5 g/kg Natriumhexametaphosphat und 5 g/kg 37% Formaldehyd)

100 g/kg Harnstoff,

75 g/kg 0,8 %ige wässrige Lösung eines Copolymers aus ca. 15 % Acrylsäure und 85 % Acrylamid, Molekulargewicht ca. 2 Millionen,

3 g/kg Entlüftungsmittel auf Basis von 2-Ethyl-n-hexanol und
167 g/kg Wasser.

Der pH-Wert der Druckpaste beträgt 10,7 und ihre Viskosität 5 800 mPa.s, gemessen am Viskosimeter Brookfield RVT, Spindel 6, 20 UpM bei 25° C. Man erhält einen farbstarken, egalenden, grünen Druck mit scharfen Konturen. Zudem weist das behandelte Gewebe einen weichen Griff auf.

Beispiel 3A:

Verfährt man wie im Beispiel 3 angegeben und verwendet eine Druckpaste, die 480 g/kg Na-Alginat mittelviskos (6 %iger Ansatz enthaltend 5 g/kg Natriumhexametaphosphat und 3 g/kg 37% Formaldehyd) anstelle von 480 g/kg Na-Alginat mittelviskos (6 %iger Ansatz enthaltend 5 g/kg Natriumhexametaphosphat und 5 g/kg 37% Formaldehyd), 30 g/kg 1 %ige wässrige Lösung eines Copolymers aus ca. 15 % Acrylsäure und 85 % Acrylamid (Molekulargewicht ca. 2 Millionen) anstelle von 75 g/kg 0,8 %ige wässrige Lösung eines Copolymers aus ca. 15 % Acrylsäure und 85 % Acrylamid (Molekulargewicht ca. 2 Millionen) und 212 g/kg Wasser anstelle von 167 g/kg Wasser enthält, werden ähnlich gute Ergebnisse erhalten.

Beispiel 4:

Verfährt man wie im Beispiel 3 oder 3A angegeben und bedruckt anstelle des gebleichten, mercerisierten Baumwollgewebes ein gebleichtes Viskosegewebe, erhält man ebenfalls einen farbstarken, egalenden, grünen Druck mit scharfen Konturen und weichem Griff.

Beispiele 5-7:

Verfährt man wie im Beispiel 1 beschrieben und verwendet anstelle des dort eingesetzten Acrylamid/Acrylsäure-Copolymer die äquivalente Menge eines der im folgenden genannten Polymere, werden ähnlich gute Ergebnisse erzielt.

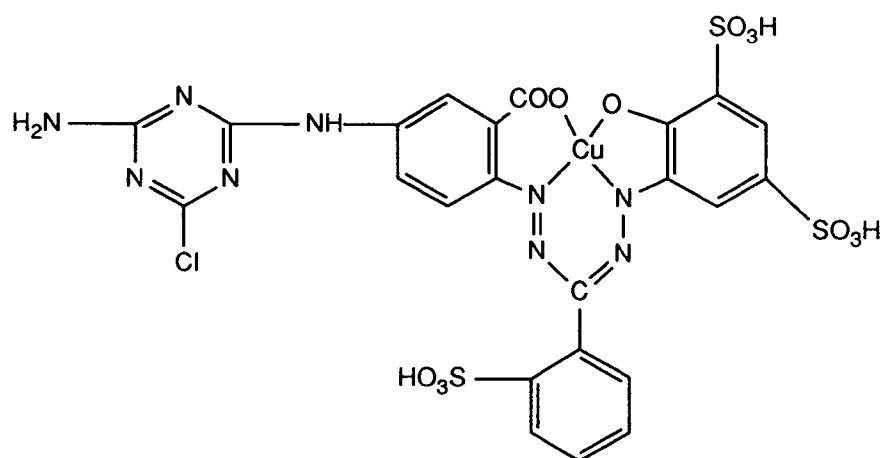
5 Acrylamid-Homopolymer mit einem mittleren Molekulargewicht von ca. 10 Millionen;

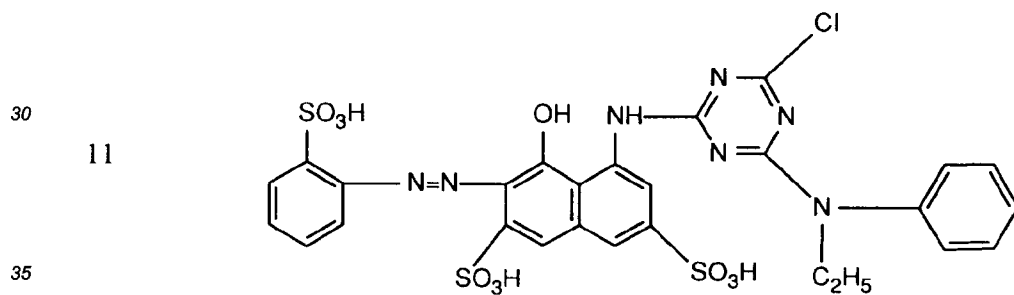
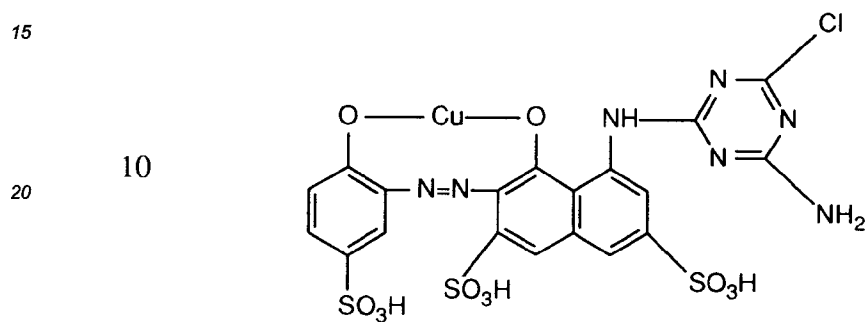
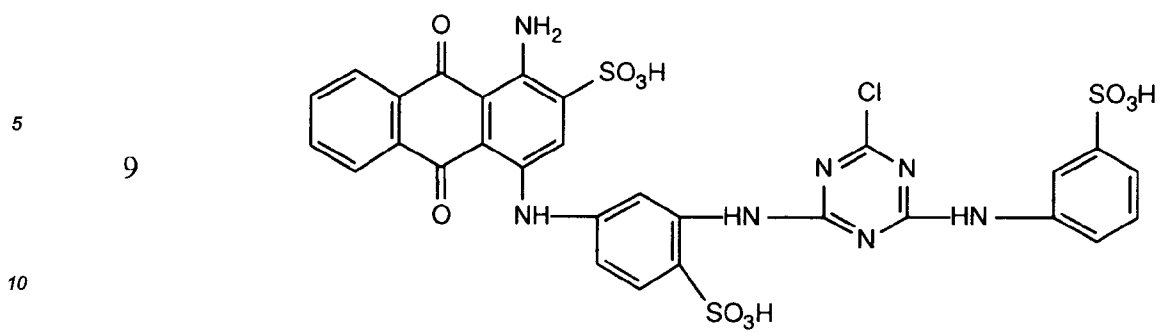
6 Gemisch enthaltend 98 Teile eines Copolymers aus ca. 50 Gew.-% Acrylamid und 50 Gew.-% Methyl-N-vinylacetamid, bezogen auf die Monomere, und 2 Teile eines Anlagerungsprodukts von 71 Propylenoxid-Einheiten an Glyzerin;

7 Copolymer aus ca. 70 Gew.-% Acrylamid und 30 Gew.-% Acrylsäure, mittleres Molekulargewicht > 1 Million.

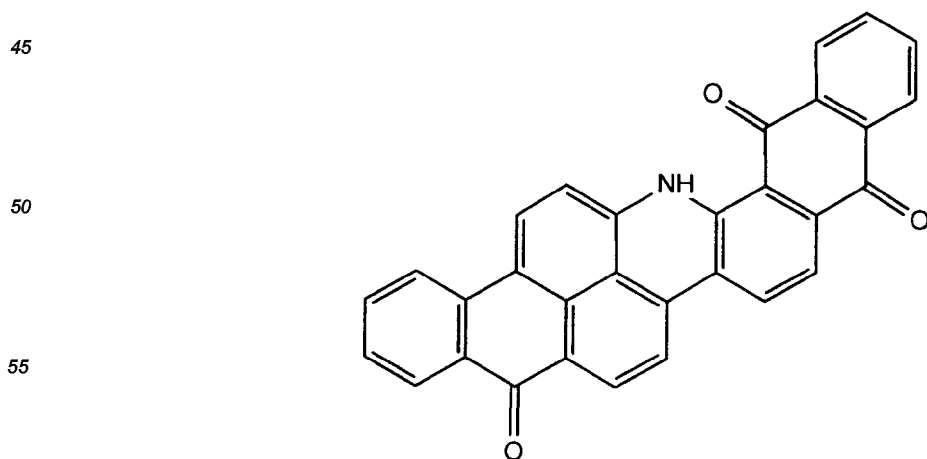
Beispiele 8-11:

Verfährt man wie in den Beispielen 1, 1A oder 2 beschrieben und verwendet anstelle von 70 g/kg des dort eingesetzten Phthalocyanin-Farbstoffs die äquivalente Menge eines der unten angegebenen Farbstoffe, werden ähnlich gute Resultate erhalten.



**Beispiel 12:**

40 Ein Gewebe aus gebleichter, mercerisierter Baumwolle wird auf einer Flachfilmdruckmaschine mit einer Druckpaste folgender Zusammensetzung musterförmig bedruckt:
80 g/kg einer handelsüblichen, flüssigen Formulierung des Farbstoffes der Formel



- 100 g/kg Hydroxymethansulfinsäure, Na-Salz,
 96 g/kg Pottasche (K_2CO_3),
 448 g/kg Stärkeether, 10%ige wässrige Lösung,
 64 g/kg Glycerin,
 5 20 g/kg 1 %ige wässrige Lösung eines Copolymers aus ca. 15 % Acrylsäure und 85 % Acrylamid, Molekulargewicht ca. 2 Millionen,
 4 g/kg Entlüftungsmittel auf Basis von 2-Ethyl-n-hexanol und
 188 g/kg Wasser.

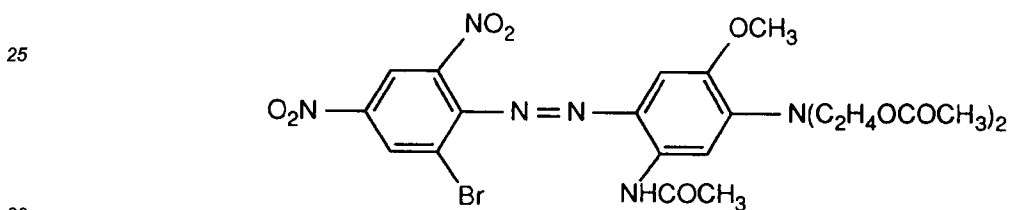
Die Druckpaste weist eine Viskosität von ca. 5 000 mPa.s, gemessen am Viskosimeter Brookfield RVT, Spindel 6, 20 UpM bei 25° C, auf.

Das bedruckte Gewebe wird bei 70 bis 80° C getrocknet und zur Fixierung des Farbstoffes während 10 min. mit Sattedampf bei 100 bis 102°C behandelt. Das Gewebe wird mit kaltem Wasser gespült und anschließend 5 min. bei 50°C mit 2 g/l H_2O_2 35%ig und 1 g/l Essigsäure 80% behandelt. Danach wird das reoxidierte Gewebe mit warmem Wasser gespült, ca. 5 min kochend geseift und nochmals mit warmem und kaltem Wasser gespült. Nach der Trocknung des Gewebes bei 60 bis 100° C enthält man einen farbstarken, egalen, olivefarbenen Druck mit scharfen Konturen. Zudem weist das behandelte Gewebe einen weichen Griff auf.

Beispiel 13:

20 Polyester-Gewebe wird auf einer Flachfilmdruckmaschine mit einer Druckpaste folgender Zusammensetzung musterförmig bedruckt:

50 g/kg einer handelsüblichen, flüssigen Formulierung des Farbstoffes der Formel



- 480 g/kg Na-Alginat mittelviskos (6 %iger Ansatz enthaltend 5 g/kg Natriumhexametaphosphat und 3 g/kg 37% Formaldehyd),
 120 g/kg Stärkeether, 10%ige wässrige Lösung,
 35 10 g/kg $NaClO_3$, 33%ige wässrige Lösung,
 5 g/kg NaH_2PO_4 ,
 30 g/kg 1 %ige wässrige Lösung eines Copolymers aus ca. 15 % Acrylsäure und 85 % Acrylamid, Molekulargewicht ca. 2 Millionen,
 3 g/kg Entlüftungsmittel auf Basis von 2-Ethyl-n-hexanol und
 40 302 g/kg Wasser.

Die Druckpaste weist einen pH-Wert von 6,1 auf. Die Viskosität beträgt ca. 5 400 mPa.s, gemessen am Viskosimeter Brookfield RVT, Spindel 6, 20 UpM bei 25° C.

Das bedruckte Gewebe wird bei 70 bis 80° C getrocknet und zur Fixierung des Farbstoffes während 8 min. mit Sattedampf bei 175°C behandelt. Zur Fertigstellung wird das Gewebe mit kaltem Wasser gespült, bei 40°C mit 1 g/l eines nichtionischen Fettsäure-Ethoxylats geseift und danach bei 40 bis 70°C mit 1,5 g/l $Na_2S_2O_4$, 2 g/l Natriumhydroxidlösung 36°Bé und 1 g/l des genannten Fettsäure-Ethoxylats reduktiv gereinigt. Nach einem weiteren Spülvorgang mit warmem und kaltem Wasser und der Trocknung des Gewebes enthält man einen farbstarken, egalen, marineblauen Druck mit scharfen Konturen. Zudem weist das behandelte Gewebe einen weichen Griff auf.

50

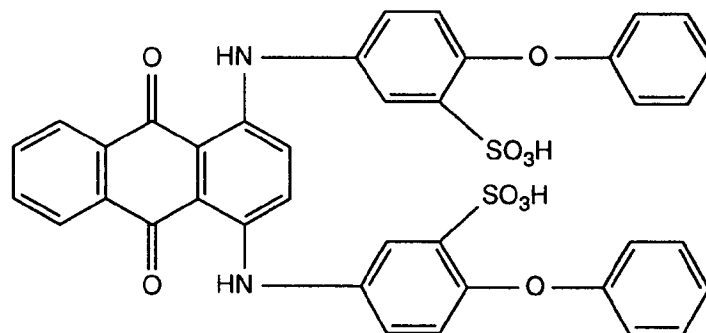
Beispiel 14:

Ein Gewebe aus chlorierter Wolle wird auf einer Flachfilmdruckmaschine mit einer Druckpaste folgender Zusammensetzung musterförmig bedruckt:

- 55 25 g/kg des Farbstoffes der Formel

5

10



- 550 g/kg Kernmehl- oder Guarmehlderivat, 8%ig,
 50 g/kg Harnstoff,
 15 50 g/kg Glyezin® A (Lösungsmittel),
 20 g/kg Glycerin
 60 g/kg Ammontartrat 15° Bé,
 5 g/kg 1 %ige wässrige Lösung eines Copolymers aus ca. 15 % Acrylsäure und 85 % Acrylamid, Molekulargewicht ca. 2 Millionen,
 20 5 g/kg Irgapadol® PN neu (Antifrosting-Mittel)
 3 g/kg Entlüftungsmittel auf Basis von 2-Ethyl-n-hexanol und
 232 g/kg Wasser.

Das bedruckte Gewebe wird bei 70 bis 80° C getrocknet und zur Fixierung des Farbstoffes während 35 min. mit Sattdampf bei 100 bis 102°C behandelt. Zur Fertigstellung wird das Gewebe mit kaltem Wasser gespült, bei 30°C geseift und nochmals kalt gespült. Nach der Trocknung des Gewebes enthält man einen farb-
 25 starken, egalen, grünen Druck mit scharfen Konturen. Zudem weist das behandelte Gewebe einen weichen Griff auf.

30 Patentansprüche

1. Verfahren zum Bedrucken von Fasermaterial im Direktdruck, worin man auf das Fasermaterial eine Druckpaste enthaltend mindestens einen Farbstoff, ein Cellulosederivat oder ein Alginat als Verdicker und weitere übliche Zusätze aufbringt und den Farbstoff anschliessend fixiert, dadurch gekennzeichnet, dass
 35 die Druckpaste ≤ 5 Gew.-%, bezogen auf die Druckpaste eines Homo- oder Copolymers auf der Basis von Acrylamid enthält.
2. Verfahren gemäss Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass das Homo- oder Copolymer auf der Basis von Acrylamid ein Acrylamid-Homopolymer oder ein Copolymer aus Acrylamid und Acrylsäure oder N-Methyl-N-vinylacetamid ist.
 40
3. Verfahren gemäss Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass das Homo- oder Copolymer auf der Basis von Acrylamid ein Acrylamid-Homopolymer mit einem durchschnittlichen Molekulargewicht von 0,5 bis 15 Millionen und vorzugsweise 1 bis 10 Millionen ist.
4. Verfahren gemäss Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass das Homo- oder Copolymer auf der Basis von Acrylamid ein Copolymer aus Acrylamid und Acrylsäure mit einem durchschnittlichen Molekulargewicht von 1 bis 10 Millionen und vorzugsweise 1,5 bis 3 Millionen ist.
 45
5. Verfahren gemäss Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, dass das Copolymer aus 75 bis 90 Gew.-% Acrylamid und 10 bis 25 Gew.-% Acrylsäure, jeweils bezogen auf die Monomere, besteht.
 50
6. Verfahren gemäss Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass das Homo- oder Copolymer auf der Basis von Acrylamid ein Copolymer aus 30 bis 99,9 Gew.-% Acrylamid und 0,1 bis 70 Gew.-% N-Vinyl-N-methylacetamid, jeweils bezogen auf die Monomere, ist.
 55
7. Verfahren gemäss einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, dass das Homo- oder Copolymer auf der Basis von Acrylamid in einer Menge von ≤ 1 Gew.-% und bevorzugt $\leq 0,5$ Gew.-%, bezogen auf die Druckpaste, in der Druckpaste anwesend ist.

8. Verfahren gemäss einem der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, dass die Druckpaste ein Alginat als Verdicker enthält.
- 5 9. Verfahren gemäss einem der Ansprüche 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, dass die Druckpaste als übliche Zusätze eine oder mehrere Komponenten aus der Gruppe der Hydrotropiermittel, Entlüftungsmittel, Reduktionsschutzmittel, Konservierungsmittel, Sequestriermittel und Basen enthält.
- 10 10. Verfahren gemäss einem der Ansprüche 1 bis 9, dadurch gekennzeichnet, dass die Druckpaste einen höheren Alkohol mit einem Siedebereich über 100° C, Terpentinöle, Mineralöle oder deren Gemische als Entlüftungsmittel enthält.
11. Verfahren gemäss einem der Ansprüchen 1 bis 10, dadurch gekennzeichnet, dass die Druckpaste Harnstoff als Hydrotropiermittel enthält.
- 15 12. Verfahren gemäss einem der Ansprüchen 1 bis 11, dadurch gekennzeichnet, dass die Druckpaste eine aromatische Nitroverbindung als Reduktionsschutzmittel enthält.
13. Verfahren gemäss den Ansprüchen 1 bis 11, dadurch gekennzeichnet, dass die Druckpaste
- | | |
|-----------------------------|--|
| 0,001 bis 40 Gew.-% | Farbstoff, |
| 1 bis 7 Gew.-% | Cellulosederivat oder Alginat als Verdicker, |
| 20 0,002 bis 5 Gew.-% | Acrylamid-Homo- oder Copolymer, |
| 0 bis 4 Gew.-% | Reduktionsschutzmittel, |
| 0 bis 5 Gew.-% | Entschäumungs- bzw. Entlüftungsmittel, |
| 0 bis 20 Gew.-% | Harnstoff, |
| 0 bis 10 Gew.-% | Fixieralkali |
| 25 und Wasser ad 100 Gew.-% | enthält. |
14. Verfahren gemäss den Ansprüchen 1 bis 12, dadurch gekennzeichnet, dass man als Fasermaterial cellulosehaltiges Fasermaterial verwendet.
- 30 15. Verfahren gemäss Anspruch 14, dadurch gekennzeichnet, dass man als Farbstoff mindestens einen eine Monochlotriazingruppe enthaltenden Reaktivfarbstoff einsetzt.
16. Wässrige Druckpaste enthaltend
- | | |
|---------------------------|--|
| 0,001 bis 40 Gew.-% | Farbstoff, |
| 35 1 bis 7 Gew.-% | Cellulosederivat oder Alginat als Verdicker, |
| 0,002 bis 5 Gew.-% | Acrylamid-Homo- oder Copolymer, |
| 0 bis 4 Gew.-% | Reduktionsschutzmittel, |
| 0 bis 5 Gew.-% | Entschäumungs- bzw. Entlüftungsmittel, |
| 0 bis 20 Gew.-% | Harnstoff, |
| 40 0 bis 10 Gew.-% | Fixieralkali |
| und Wasser ad 100 Gew.-%. | |
17. Verwendung der Druckpaste gemäss Anspruch 16 zum Bedrucken von textilem Fasermaterial im Direkt-