

(19)



Europäisches Patentamt

European Patent Office

Office européen des brevets



(11)

EP 0 790 348 A1

(12)

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

(43) Veröffentlichungstag:
20.08.1997 Patentblatt 1997/34

(51) Int. Cl.⁶: **D06P 5/06**, D06P 5/08,
D06P 1/52, D06P 1/642

(21) Anmeldenummer: **97101831.2**

(22) Anmeldetag: **06.02.1997**

(84) Benannte Vertragsstaaten:
AT BE DE FR GB IT NL PT

(30) Priorität: **15.02.1996 DE 19605578**

(71) Anmelder:
**DyStar Textilfarben GmbH & Co. Deutschland K
G
60318 Frankfurt am Main (DE)**

(72) Erfinder:
• **Schrell, Andreas, Dr.
65929 Frankfurt (DE)**
• **Russ, Werner Hubert, Dr.
65439 Flörsheim (DE)**

(54) **Verfahren zum Auswaschen von Textildrucken auf aminierten Baumwoll-,
Celluloseregenerat- und Seidenfasergeweben**

(57) Verfahren zur Herstellung eines mit anionischen Textilfarbstoffen bedruckten textilen Materials, enthaltend aminierte Cellulosefasern, Seide, Wolle oder Polyamidfasern, dadurch gekennzeichnet, daß im Anschluß an den Druckvorgang eine Nachwäsche durchgeführt wird, bei der die Waschflotte ein Polyamin-N-oxid enthält.

Durch das erfindungsgemäße Verfahren werden Anschmutz- und Anblutefekte auf den Weißfond oder auf pastell gefärbten Stellen des Gewebes durch ausgewaschenen Farbstoff wirkungsvoll verhindert.

EP 0 790 348 A1

Beschreibung

Die vorliegende Erfindung liegt auf dem Gebiet des Textildrucks mit anionischen Textilfarbstoffen.

Aminierte cellulosische Regeneratfasern sowie durch Aminierung modifizierte Cellulosefasermaterialien können gemäß EP-A1-0 665 311 sowie EP-A1-0 546 476 hergestellt werden. Diese Fasern und Fasermaterialien lassen sich nach üblichen Methoden im Druck mit anionischen Farbstoffen auch ohne den Einsatz von Alkali oder zusätzlichen Elektrolyten färben, da sie eine hohe Affinität zum anionischen Farbstoff besitzen. Werden die besagten aminierten textilen Gewebe oder Gewirke nach allgemein üblichen Druckverfahren bedruckt und nach dem Fixieren des Farbstoffes nach den üblichen Verfahrensweisen, z.B. durch Kalt- und Warmspülen, ausgewaschen, ist ein Anschmutzen des Weißfonds oder pastell gefärbter Stellen auf dem Gewebe durch ausgewaschenen Farbstoff, der sich zwangsläufig in den ersten Waschflotten anreichert, zu beobachten. Dieser Effekt wirkt sich sehr nachteilig auf die Verwendung aminierter textiler Fasern beim Einsatz in Textildruckverfahren aus. Ein Auswaschen nach dem Bedrucken ist jedoch für die Herstellung eines tragefertigen Textils unverzichtbar.

Aufgabe der vorliegenden Erfindung war es daher, eine Möglichkeit zu finden, die das Anbluten ungefärbter oder hell gefärbter Stellen auf dem Textilmaterial bei der Drucknachwäsche verhindert.

Diese Aufgabe konnte überraschenderweise durch die Zugabe eines Polyamin-N-oxids zu den Waschbädern der Drucknachwäsche gelöst werden.

Gegenstand der Erfindung ist ein Verfahren zur Herstellung eines mit anionischen Textilfarbstoffen bedruckten textilen Materials, enthaltend aminierte Cellulosefasern, Seide, Wolle oder Polyamidfasern, dadurch gekennzeichnet, daß im Anschluß an den Druckvorgang eine Nachwäsche durchgeführt wird, bei der die Waschflotte ein Polyamin-N-oxid enthält.

Die Verwendung von Polyamin-N-oxiden zusammen mit Detergentien, Bleichmitteln und optischen Aufhellern gegen das Anbluten von Begleitgeweben in der Haushaltswäsche ist aus EP-A1-0 664 332, EP-A1-0 664 333 und EP-A1-0 663 438 bekannt. Das diesen Schriften zugrundeliegende technische Problem ist jedoch grundlegend von dem der vorliegenden Erfindung verschieden, da es sich in der Haushaltswäsche bereits um tragefertige Textilien handelt, bei denen Anblut- und Anschmutzeffekte in wesentlich geringerem Maß stattfinden als dies bei der Nachwäsche eines frisch bedruckten aminierten Textilmaterials der Fall ist. Die in den genannten Schriften beschriebene Verwendung der Polyamin-N-oxide bezieht sich nur auf nicht-modifizierte Baumwollgewebe.

Daß durch die erfindungsgemäße Nachwäsche ein Anbluten des Weißfonds wirkungsvoll verhindert wird, ist insbesondere deshalb überraschend, weil gerade aminierte oder aminogruppenhaltige Fasermaterialien gegenüber wasserlöslichen anionischen Textilfarbstoffen

eine wesentlich höhere Affinität aufweisen als beispielsweise nicht-modifizierte Baumwollgewebe und somit eine wesentlich größere Tendenz zum Anschmutzen zeigen.

Für das erfindungsgemäße Verfahren kommen bevorzugt solche Polyamin-N-oxide in Betracht, deren Polymerkette Polyvinyl und/oder ein Polyalkylen ist und das Amin Pyridin, Pyrrol, Imidazol, Piperidin, Pyrrolidin oder Chinolin ist.

Besonders bevorzugt ist Poly(4-vinylpyridin)-N-oxid.

Die erfindungsgemäß verwendeten Polyamin-N-oxide haben eine durchschnittliche Molmasse von 500 bis 1 000 000, bevorzugt 1 000 bis 50 000. Im allgemeinen liegen sie als Mischung von Amin zu N-Oxid im Verhältnis 2:3 bis 1:1 000 000, bevorzugt 1:4 bis 1:1 000 000, insbesondere bevorzugt 1:7 bis 1:1 000 000, vor.

Polyamin-N-oxide können hergestellt werden, indem man entweder das Amin-Monomer polymerisiert und das entstandene Polymer mit einem geeigneten Oxidationsmittel zum N-Oxid oxidiert, oder indem man das Aminoxyd-Monomer selbst polymerisiert. Poly(4-vinylpyridin)-N-oxid kann beispielsweise nach der in EP-A1-0 664 333 angegebenen Methode hergestellt werden.

Die für das erfindungsgemäße Verfahren verwendete Waschflotte enthält das Polyamin-N-oxid zweckmäßigerweise in einer Menge von 0,003 bis 3 Gew.-%, vorzugsweise 0,03 bis 2 Gew.-%, insbesondere 0,1 bis 1 Gew.-%.

Die Nachwäsche kann diskontinuierlich oder vorzugsweise kontinuierlich in einer Kasten- oder Siebtrommelwaschmaschine durchgeführt werden. Die Wirkung der erfindungsgemäßen Waschflotte ist so hoch, daß im kontinuierlichen, industriellen Maßstab mit Geschwindigkeiten von über 20 m/min gearbeitet werden kann.

In manchen Fällen ist eine einzige Nachwäsche bei einer Temperatur zwischen 20 und 100°C ausreichend. Oftmals ist es aber erforderlich, dem ersten Waschgang bei 20 bis 40°C eine Heißwäsche bei einer Temperatur von 70 bis 100°C, vorzugsweise 80 bis 99°C, besonders bevorzugt 90 bis 98°C, anzuschließen.

In einer bevorzugten Ausführungsform wird zwischen dem ersten Waschgang bei 20 bis 40°C und der besagten Heißwäsche ein weiterer Waschgang bei einer Temperatur von 30 bis 70°C, vorzugsweise 35 bis 50°C, durchgeführt.

In einer besonders bevorzugten Ausführungsform werden bedruckte, aminierte Cellulosegewebe oder Seidengewebe zunächst mit einer Lösung, die 0,01 bis 2 Gew.-%, bevorzugt 0,1 bis 1 Gew.-%, einer etwa 30 gew.-%igen Polyamin-N-oxid-Lösung enthält, bei Raumtemperatur behandelt. Anschließend wird dieser Vorgang bei 35 bis 45°C mit einer Lösung, die wiederum 0,01 bis 2 Gew.-%, bevorzugt 0,1 bis 1 Gew.-%, einer 30 gew.-%igen Polyamin-N-oxid-Lösung enthält, wiederholt. Es folgt ein Waschvorgang bei 95 bis 98°C mit einer Waschflotte, die nochmals 0,01 bis 2 Gew.-%,

bevorzugt 0,1 bis 1 Gew.-%, einer 30 gew.-%igen Polyamin-N-oxid-Lösung und gegebenenfalls ein handelsübliches Netzmittel enthält. Anschließend wird mit warmem und kaltem Wasser gespült und getrocknet.

Die für das erfindungsgemäße Verfahren in Betracht kommenden textilen Materialien sind wie beispielsweise gemäß EP-A1-0 665 311 oder EP-A1-0 546 476 aminierte Cellulose- oder aminierte Cellulose regeneratfasern, wie aminierte Baumwolle, aminierte Viskose, sowie Seidengewebe, Wolle und Polyamide.

Die genannten textilen Materialien können nach beliebigen Textildruckverfahren, wie beispielsweise Direktdruck, Ätzdruck, Additionsdruck oder Reserve- druck mit anionischen, wasserlöslichen Textilfarbstoffen, wie Direktfarbstoffen oder vorzugsweise Reaktivfarbstoffen und unter Anwendung der hierfür bekanntermaßen eingesetzten Temperaturbereiche, Farbstoff- und Chemikalienmengen bedruckt werden. Die Textildruckverfahren können in der Technik beispielsweise als Rouleaux- oder Maschinendruck, als Film- oder Siebdruck oder als Ink-Jet-Druck ausgeführt werden. Nach dem Bedrucken wird der Farbstoff thermisch oder durch Dämpfen in üblicher Weise, wie etwa der Ein- oder Zweiphasentechnik, auf der Faser fixiert. Hieran schließt sich die erfindungsgemäße Nachwäsche an.

In den nachfolgenden Beispielen bedeuten Prozente Gewichtsprozente.

Beispiel 1

Ein wie unter Beispiel 4 der EP-A1-0 665 311 hergestelltes, modifiziertes Viskosegewebe wird mittels einer oder zweier Walzen zur Führung und Spannung des Gewebes unter einem Ink-Jet-Druckwerk durchgeführt und mit einer wäßrigen Lösung von Direktfarbstoffen bedruckt. Um mehrfarbige Drucke zu erhalten, wird ein Vielfarbdruk mit den Grundfarben für die subtraktive Farbmischung (Gelb, Cyan, Magenta und Schwarz) ausgeführt. Als Cyan-Farbstoff werden C.I. Direct Blue 199, als Gelb-Farbstoff C.I. Direct Yellow 34, als Magenta-Farbstoff C.I. Direct Red 79 und als Schwarz-Komponente C.I. Direct Black 162:1 verwendet. Der Drucker arbeitet nach dem "Drop on Demand"-Verfahren und der Tintentropfen wird thermisch (Bubble Jet-Verfahren) erzeugt. Das bedruckte Gewebe wird dann 2 Min gedämpft.

Anschließend wird das Material mit einer Lösung, die 1 % einer 30 %igen Lösung von Poly-(4-vinylpyridin)-N-oxid in Wasser enthält, bei Raumtemperatur für 3 min behandelt. Dieser Vorgang wird bei 50°C mit einer Lösung, die 0,5 % der gleichen 30 %igen Lösung enthält, wiederholt. Es folgt ein Waschvorgang bei 95 bis 98°C mit einer Waschflotte, die nochmals 0,2 % des 30 %igen Poly-(4-vinylpyridin)-N-oxids und ein handelsübliches Netzmittel enthält. Anschließend wird mit Wasser warm und kalt gespült und getrocknet. Der resultierende Druck verfügt über gute Allgemeinechtheiten und zeigt kein Ausbluten des Druckes in den Weißfond.

Beispiel 2

Ein wie in Beispiel 1 der EP-A1-0 546 476 beschriebenes modifiziertes Baumwollgewebe wird auf eine rotierende Walze aufgebracht. Ein auf der Basis der "Continuous flow" Technik arbeitender Druckkopf gibt nun kontinuierlich Tropfen von Direktfarbstoffen ab, die, je nach Steuerung durch einen Computer, das aminierte Baumwollgewebe erreichen oder abgelenkt werden. Um mehrfarbige Drucke zu erhalten, wird ein Vielfarbdruk mit den Grundfarben für die subtraktive Farbmischung (Gelb, Cyan, Magenta und Schwarz) ausgeführt. Als Cyan-Farbstoff werden C.I. Direct Blue 199, als Gelb-Farbstoff C.I. Direct Yellow 34, als Magenta-Farbstoff C.I. Direct Red 81 und als Schwarz-Komponente C.I. Acid Black 35 verwendet. Das bedruckte Gewebe wird anschließend 2 Min gedämpft. Es wird wie unter Beispiel 1 beschrieben weitergearbeitet, und man erhält einen Druck, der über gute Allgemeinechtheiten verfügt.

Beispiel 3

Ein wie unter Beispiel 4 der EP-A1-0 665 311 hergestelltes, modifiziertes Viskosegewebe wird nach einem Einphasendruckverfahren bedruckt und ausgewaschen. Dazu wird zunächst eine Druckpaste hergestellt, die sich wie folgt zusammensetzt:

40 g	eines türkisen Reaktiv-Farbstoffes, bekannt aus DE-A-1 179 317, Beispiel 2,
250 g	Wasser,
100 g	Harnstoff,
500 g	mittelviskose, neutrale 8 %ige Natriumalginat-Verdickung,
25 g	NaHCO ₃ .

Die Paste wird anschließend mit Wasser auf 1 000 g aufgefüllt. Mit dieser Druckpaste wird das Material im Einphasendruckverfahren auf bekannte Art und Weise bedruckt. Die Paste wird im Flachfilmdruk auf das modifizierte Viskosegewebe gedruckt und anschließend bei 103°C 15 min gedämpft. Man arbeitet entsprechend den Angaben des Beispiels 1 weiter und erhält ein bedrucktes, türkisfarbenes Gewebe, auf dem keinerlei Anblutefekte auf dem weißen Fond zu beobachten sind.

Gleiche Ergebnisse werden erhalten, wenn statt modifizierter Regeneratcellulosegewebe ein Seidengewebe verwendet wird.

Patentansprüche

- Verfahren zur Herstellung eines mit anionischen Textilfarbstoffen bedruckten textilen Materials, enthaltend aminierte Cellulosefasern, Seide, Wolle oder Polyamidfasern, dadurch gekennzeichnet, daß im Anschluß an den Druckvorgang eine Nachwäsche durchgeführt wird, bei der die Waschflotte

ein Polyamin-N-oxid enthält.

2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß das Polyamin-N-oxid aus einer Polymerkette aus der Gruppe Polyvinyl und/oder Polyalkylen und einem Amin aus der Gruppe Pyridin, Pyrrol, Imidazol, Piperidin, Pyrrolidin und/oder Chinolin besteht. 5
3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß das Polyamin-N-oxid Poly-(4-vinylpyridin)-N-oxid ist. 10
4. Verfahren nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß das Polyamin-N-oxid eine Molmasse von 500 bis 1 000 000, bevorzugt 1 000 bis 50 000, hat. 15
5. Verfahren nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß das Polyamin-N-oxid eine Mischung von Amin zu N-Oxid im Verhältnis 2:3 bis 1:1 000 000, bevorzugt 1:7 bis 1: 1 000 000, ist. 20
6. Verfahren nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß das Polyamin-N-oxid in einer Menge von 0,003 bis 3 Gew.-%, vorzugsweise 0,1 bis 1 Gew.-%, in der Waschflotte enthalten ist. 25
7. Verfahren nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß die Nachwäsche kontinuierlich durchgeführt wird. 30
8. Verfahren nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, daß der ersten Nachwäsche bei einer Temperatur von 20 bis 40°C eine Heißwäsche bei 70 bis 100°C, vorzugsweise 80 bis 99°C, folgt. 35
9. Verfahren nach Anspruch 8, dadurch gekennzeichnet, daß zwischen der ersten Nachwäsche und der Heißwäsche ein Waschgang bei einer Temperatur von 30 bis 70°C, vorzugsweise 35 bis 50°C, durchgeführt wird. 40
10. Verfahren nach Anspruch 8 oder 9, dadurch gekennzeichnet, daß die Waschflotte der Heißwäsche ein Netzmittel enthält. 45

50

55



Europäisches
Patentamt

EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

Nummer der Anmeldung
EP 97 10 1831

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betrifft Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int.Cl.6)
A	FR 2 182 173 A (BAYER AG.) 7.Dezember 1973 * Ansprüche; Beispiele *	1-10	D06P5/06 D06P5/08 D06P1/52 D06P1/642
A	FR 1 568 671 A (FARBENFABRIKEN BAYER AKTIENGESELLSCHAFT) 23.Mai 1969 * Seite 2, Zeile 23 - Zeile 41 * * Seite 3, Zeile 12 - Zeile 27 *	1-10	
A	EP 0 581 752 A (PROCTER & GAMBLE) 2.Februar 1994 * das ganze Dokument *	1-10	
A	EP 0 105 034 A (CIBA GEIGY AG) 4.April 1984 * das ganze Dokument *	1-10	
D,A	EP 0 664 332 A (PROCTER & GAMBLE) 26.Juli 1995 * das ganze Dokument *	1-10	
A	EP 0 422 683 A (NIHON SURFACTANT KOGYO KK) 17.April 1991 * das ganze Dokument *	1-10	RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (Int.Cl.6)
D,A	EP 0 546 476 A (HOECHST AG) 16.Juni 1993		D06P
Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt			
Recherchenort DEN HAAG		Abschlußdatum der Recherche 12.März 1997	Prüfer Blas, V
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 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			

EPO FORM 1503 03.82 (PMCO3)