



(11) **EP 1 763 606 B1**

(12) **EUROPÄISCHE PATENTSCHRIFT**

(45) Veröffentlichungstag und Bekanntmachung des
Hinweises auf die Patenterteilung:
01.09.2010 Patentblatt 2010/35

(51) Int Cl.:
D06P 5/30 ^(2006.01) **D06P 1/56** ^(2006.01)
D06P 1/649 ^(2006.01) **D06P 1/52** ^(2006.01)

(21) Anmeldenummer: **05768257.7**

(86) Internationale Anmeldenummer:
PCT/EP2005/006719

(22) Anmeldetag: **22.06.2005**

(87) Internationale Veröffentlichungsnummer:
WO 2006/000384 (05.01.2006 Gazette 2006/01)

(54) **VERFAHREN ZUM KOLORIEREN VON TEXTILEN SUBSTRATEN, WÄSSRIGE
VORBEHANDLUNGSFLOTEN UND IHRE VERWENDUNG ZUR VORBEHANDLUNG VON
TEXTILEN SUBSTRATEN**

METHOD FOR COLORING TEXTILE SUBSTRATES, AQUEOUS PRETREATMENT BATHS, AND
USE THEREOF FOR THE PRETREATMENT OF TEXTILE SUBSTRATES

PROCEDE DE COLORATION DE SUBSTRATS TEXTILES, BAINS AQUEUX DE PRETRAITEMENT
ET LEUR UTILISATION POUR FAIRE SUBIR UN PRETRAITEMENT A DES SUBSTRATS TEXTILES

(84) Benannte Vertragsstaaten:
**AT BE BG CH CY CZ DE DK EE ES FI FR GB GR
HU IE IS IT LI LT LU MC NL PL PT RO SE SI SK TR**

(30) Priorität: **29.06.2004 DE 102004031530**

(43) Veröffentlichungstag der Anmeldung:
21.03.2007 Patentblatt 2007/12

(73) Patentinhaber: **BASF SE
67056 Ludwigshafen (DE)**

(72) Erfinder:
• **KLUGE, Michael**
67547 Worms (DE)
• **DIELEMAN, Cedric**
F-67630 Scheibenhart (FR)
• **FRECHE, Mike**
67304 Kerzenheim (DE)
• **SEIDL, Clarissa**
74889 Sinsheim (DE)

(56) Entgegenhaltungen:
WO-A-00/03081 WO-A-99/01513
WO-A-2004/031473 DE-A1- 10 206 842

EP 1 763 606 B1

Anmerkung: Innerhalb von neun Monaten nach Bekanntmachung des Hinweises auf die Erteilung des europäischen Patents im Europäischen Patentblatt kann jedermann nach Maßgabe der Ausführungsordnung beim Europäischen Patentamt gegen dieses Patent Einspruch einlegen. Der Einspruch gilt erst als eingelegt, wenn die Einspruchsgebühr entrichtet worden ist. (Art. 99(1) Europäisches Patentübereinkommen).

Beschreibung

[0001] Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zum Kolorieren von textilen Substraten, **dadurch gekennzeichnet, dass** man textile Substrate

(a) mit einer wässrigen Vorbehandlungsflotte vorbehandelt, die

(A) mindestens ein Harz, gewählt aus Melaminderivaten, Dimethyloldihydroxyäthylenharnstoff (DMDHEU) und Derivaten von DMDHEU und

(B) mindestens einen Verdicker;

(C) mindestens eine polykationische Verbindung und

(D) optional mindestens ein Additiv enthält, und danach

(b) nach dem Ink-Jet-Verfahren bedruckt.

[0002] Weiterhin betrifft die vorliegende Erfindung wässrige Vorbehandlungsflotten und Vorbehandlungsmittel. Schließlich betrifft die vorliegende Erfindung textile Substrate, erhältlich durch das erfindungsgemäße Verfahren.

[0003] Es ist bekannt, textile Materialien, die beispielsweise nach dem Ink-Jet-Verfahren bedruckt werden sollen, zur Verbesserung der anwendungstechnischen Eigenschaften der bedruckten Textilien mit einer Vorbehandlungsflotte zu behandeln. Durch diese Vorbehandlung soll der Stand der Tinten auf dem textilen Substrat verbessert, eine höhere Farbstärke sowie eine bessere Fixierung der Tinten auf dem Substrat erreicht werden. Angestrebt werden deutlich schärfere Konturen (verbesserte Definition) der Drucke auf dem Substrat, um höhere Auflösungen (höhere dpi) der Drucke zu realisieren. Angestrebt werden außerdem hohe Gebrauchsechtheiten, beispielsweise Waschechtheit und Reibechtheit.

[0004] EP-A 0 928 841 beschreibt die Verwendung von natürlichen Verdickern und zweiwertigen Metallsalzen beim Drucken von Direktfarbstoffen und Pigmenten auf Seide.

[0005] WO 99/33669 offenbart die Vorbehandlung eines zu bedruckenden Textils mit kationischen Verbindungen zur Verbesserung des Tintenstandes von Dispersionsfarbstoff-Tinten, wobei niedermolekulare kationische Verbindungen genannt werden.

[0006] US 6,001,137 beschreibt die Verwendung von polykationischen Verbindungen auf Basis von Epichlorhydrin-Copolymeren zur Verbesserung der Fixierung. Eine Verbesserung des Tintenstandes ist nicht beschrieben.

[0007] WO 00/03081 beschreibt eine Vorbehandlung von Textilien für den Ink-Jet-Druck mit Pigmenten. Dazu schlägt WO 00/03081 vor, Textilien mit einer Vorbehandlungsflotte zu behandeln, die Textilbindemittel und Melaminvernetzer enthält. Das Bedrucken erfolgt dann mit einer Tinte, die einen Verdicker enthält.

[0008] JP 62231787 beschreibt die Verwendung von zweiwertigen anorganischen Metallsalzen und/oder kationischen Verbindungen und Vernetzern zur Vorbereitung von Textil für den Ink-Jet-Druck mit Pigmenten. Der Vernetzer führt zur Vernetzung mit einem Binder, der in der Tinte enthalten ist.

[0009] WO 00/56972 beschreibt die Verwendung von kationischen Polymeren und Copolymeren sowie von Polymerlatices als Bindemittel für die Vorbehandlung textiler Substrate für den Ink-Jet-Druck.

[0010] Nachteilig an den Verfahren des Standes der Technik ist eine häufig nicht ausreichende Definition des Druckbildes auf dem textilen Substrat. Dies wird durch das Verlaufen der Tinten auf dem Substrat verursacht.

[0011] Aus WO 2004/031473 ist bekannt, dass man Textilien mit einer Vorbehandlungsflotte vorbehandeln kann, die mindestens eine polykationische Verbindung und mindestens einen Verdicker enthält. Man erhält Textilien, die beim Bedrucken einen verbesserten Tintenstand aufweisen. Der Griff der so erhältlichen bedruckten Textilien ist zwar nicht verschlechtert, jedoch in vielen Fällen noch verbesserungswürdig. Die Reibechtheiten von Druckern mit Tinten auf Basis von Pigmenten sind aber verbesserungswürdig.

[0012] Es bestand daher die Aufgabe, ein Verfahren bereit zu stellen, das die eingangs erwähnten Nachteile vermeidet und insbesondere Textilien liefert, die nach dem Bedrucken zumindest unveränderten, möglichst aber einen verbesserten Griff aufweisen. Weiterhin sollen die Tinten beim Bedrucken einen verbesserten Stand aufweisen. Es bestand weiterhin die Aufgabe, Vorbehandlungsflotten bereit zu stellen, mit deren Hilfe sich Textilien herstellen lassen, die sich mit scharfen Konturen bedrucken lassen und die nach dem Bedrucken einen verbesserten Griff und verbesserte Reibechtheiten aufweisen. Weiterhin bestand die Aufgabe, bedruckte Textilien bereit zu stellen, welche die oben bezeichneten Nachteile des Stands der Technik vermeiden, insbesondere eine Verschlechterung des Griffs.

[0013] Demgemäß wurde das eingangs definierte Verfahren gefunden.

[0014] Das erfindungsgemäße Verfahren geht aus von textilen Substraten, die beliebig geformt und aus beliebigen Materialien sein können, beispielsweise Fasern, Garne, Zwirne, Maschenware, Webware (Gewebe), Non-wovens und konfektionierte Ware aus Polyester, modifiziertem Polyester, Polyestermischgewebe, cellulosehaltige Materialien wie Baumwolle, Baumwollmischgewebe, Jute, Flachs, Hanf und Ramie, Viskose, Wolle, Seide, Polyamid, Polyamidmisch-

gewebe, Polyacrylnitril, Triacetat, Acetat, Polycarbonat, Polypropylen, Polyvinylchlorid, Polyestermikrofasern und Glasfasergewebe. Bevorzugt geht man von flächigen textilen Substraten aus wie beispielsweise Geweben und Maschenwaren.

[0015] Erfindungsgemäß behandelt man textile Substrate in Schritt (a) zunächst mit einer wässrigen Vorbehandlungsflotte, enthaltend

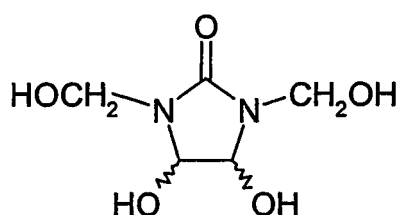
(A) mindestens ein Harz, gewählt aus Melaminderivaten, Dimethyloldihydroxyethylenharnstoff (DMDHEU) und Derivaten von DMDHEU und

(B) mindestens einen Verdicker,

(C) mindestens eine polykationische Verbindung und

(D) optional mindestens ein Additiv.

[0016] Beispiele für geeignete Harze (A) sind Dimethyloldihydroxyethylenharnstoff (DMDHEU)



und Derivate von DMDHEU, beispielsweise Veretherungsprodukte von DMDHEU mit beispielsweise C_1 - C_4 -Alkanol, insbesondere mit Methanol und mit Ethanol. Weitere geeignete Derivate von DMDHEU sind verbrückte Derivate, die in EP 0 923 560 offenbart sind, und gemischt-alkylierte bzw. -hydroxyalkoxyalkylierte Bis-4,5-dihydroxy-imidazolidin-2-one gemäß WO 98/29393.

[0017] Bevorzugt wählt man Harze (A) aus Melaminderivaten, die einfach bis sechsfach mit einem oder mehreren Aldehyden kondensiert und mit mindestens einem aliphatischen Alkohol verethert sein können. Dabei wird mindestens ein Aldehyd gewählt aus C_6 - C_{14} -Arylaldehyden, beispielsweise 2-Naphthaldehyd, 1-Naphthaldehyd und insbesondere Benzaldehyd,

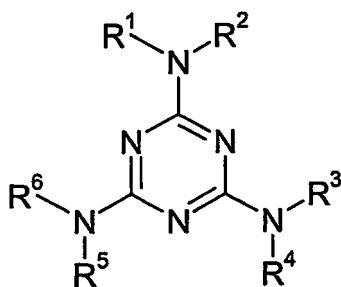
und aliphatischen Aldehyden wie

C_1 - C_{10} -Alkylaldehyden, wobei C_1 - C_{10} -Alkyl gewählt wird aus Methyl, Ethyl, n-Propyl, iso-Propyl, n-Butyl, iso-Butyl, sec.-Butyl, tert.-Butyl, n-Pentyl, iso-Pentyl, sec.-Pentyl, neo-Pentyl, 1,2-Dimethylpropyl, iso-Amyl, n-Hexyl, iso-Hexyl, sec.-Hexyl, n-Heptyl, n-Octyl, n-Nonyl, n-Decyl; besonders bevorzugt C_1 - C_4 -Alkyl wie Methyl, Ethyl, n-Propyl, iso-Propyl, n-Butyl, iso-Butyl, sec.-Butyl und tert.-Butyl;

und ganz besonders bevorzugt Formaldehyd.

[0018] Als aliphatische Alkohole sind C_1 - C_{10} -Alkanole geeignet, insbesondere primäre C_1 - C_{10} -Alkanole und ganz besonders bevorzugt Methanol und Ethanol. Andere geeignete aliphatische Alkohole sind mehrwertige Alkohole wie beispielsweise Ethylenglykol, Propylenglykol, Butylenglykol, Pentan-1,2-diol, Hexan-1,2-diol, 1,3-Propandiol, 1,4-Butandiol, 1,6-Hexandiol, 1,12-Dodecandiol, Diethylenglykol, Triethylenglykol, Tetraethylenglykol, Dipropylenglykol, Tripropylenglykol, Tetrapropylenglykol, Glycerin, Diglycerin, Triglycerin, Polyethylenglykol mit im Mittel 5 bis 50 Ethylenoxideinheiten pro Molekül (Zahlenmittel), Polypropylenglykol mit im Mittel 4 bis 50 Propylenoxideinheiten pro Molekül (Zahlenmittel), Ethylenoxid/Propylenoxid-Copolymerisate, die statistisch, alternierend oder blockartig aufgebaut sein können, mit im Mittel 2 bis 50 Alkylenoxideinheiten (Zahlenmittel) pro Molekül, wobei Alkylenoxideinheiten gewählt sind aus Ethylenoxid und Propylenoxid, und Polytetrahydrofurane mit einem Molgewicht M_n im Bereich von 150 bis 2500 g/mol, bevorzugt 200 bis 300 g/mol.

[0019] Bevorzugt setzt man als Harz (A) Melaminderivate ein, beispielsweise Melaminderivate der allgemeinen Formel



in denen die Variablen R^1 bis R^6 gleich oder verschieden und wie folgt definiert sind:

Wasserstoff oder



wobei z eine Zahl im Bereich von 1 bis 10 ist und eine ganze Zahl sein kann, aber nicht muss, und wobei R^7 gleich oder verschieden und ausgewählt aus

Wasserstoff,

$\text{C}_1\text{-C}_{12}$ -Alkyl, verzweigt oder unverzweigt, ausgewählt aus $\text{C}_1\text{-C}_{12}$ -Alkyl wie Methyl, Ethyl, *n*-Propyl, *iso*-Propyl, *n*-Butyl, *iso*-Butyl, *sec*.-Butyl, *tert*.-Butyl, *n*-Pentyl, *iso*-Pentyl, *sec*.-Pentyl, *neo*-Pentyl, 1,2-Dimethylpropyl, *iso*-Amyl, *n*-Hexyl, *iso*-Hexyl, *sec*.-Hexyl, *n*-Heptyl, *iso*-Heptyl, *n*-Octyl, *n*-Nonyl, *n*-Decyl, und *n*-Dodecyl; bevorzugt $\text{C}_1\text{-C}_6$ -Alkyl wie Methyl, Ethyl, *n*-Propyl, *iso*-Propyl, *n*-Butyl, *iso*-Butyl, *sec*.-Butyl, *tert*.-Butyl, *n*-Pentyl, *iso*-Pentyl, *sec*.-Pentyl, *neo*-Pentyl, 1,2-Dimethylpropyl, *iso*-Amyl, *n*-Hexyl, *iso*-Hexyl, *sec*.-Hexyl, besonders bevorzugt $\text{C}_1\text{-C}_4$ -Alkyl wie Methyl, Ethyl, *n*-Propyl, *iso*-Propyl, *n*-Butyl, *iso*-Butyl, *sec*.-Butyl und *tert*.-Butyl;

[0020] Alkoxyalkylen wie beispielsweise $(\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-O})_m\text{-H}$, $(\text{-CHCH}_3\text{-CH}_2\text{-O})_m\text{-H}$, $(\text{-CH}_2\text{-CHCH}_3\text{-O})_m\text{-H}$, $(\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-O})_m\text{-H}$, wobei m eine ganze Zahl von 1 bis 20, bevorzugt 1 bis 10 und besonders bevorzugt 1 bis 5 bedeutet.

R^8 verschieden oder vorzugsweise gleich und gewählt aus

$\text{C}_6\text{-C}_{14}$ -Aryl und insbesondere Phenyl,

$\text{C}_1\text{-C}_{10}$ -Alkyl wie Methyl, Ethyl, *n*-Propyl, *iso*-Propyl, *n*-Butyl, *iso*-Butyl, *sec*.-Butyl, *tert*.-Butyl, *n*-Pentyl, *iso*-Pentyl, *sec*.-Pentyl, *neo*-Pentyl, 1,2-Dimethylpropyl, *iso*-Amyl, *n*-Hexyl, *iso*-Hexyl, *sec*.-Hexyl, *n*-Heptyl, *iso*-Heptyl, *n*-Octyl, *n*-Nonyl, *n*-Decyl; bevorzugt $\text{C}_1\text{-C}_6$ -Alkyl wie Methyl, Ethyl, *n*-Propyl, *iso*-Propyl, *n*-Butyl, *iso*-Butyl, *sec*.-Butyl, *tert*.-Butyl, *n*-Pentyl, *iso*-Pentyl, *sec*.-Pentyl, *neo*-Pentyl, 1,2-Dimethylpropyl, *iso*-Amyl, *n*-Hexyl, *iso*-Hexyl, *sec*.-Hexyl, besonders bevorzugt $\text{C}_1\text{-C}_4$ -Alkyl wie Methyl, Ethyl, *n*-Propyl, *iso*-Propyl, *n*-Butyl, *iso*-Butyl, *sec*.-Butyl und *tert*.-Butyl;

und ganz besonders bevorzugt Wasserstoff.

[0021] Bevorzugt sind die Reste R^1 , R^3 und R^5 verschieden.

[0022] Besonders bevorzugt sind R^1 und R^2 gleich Wasserstoff, und besonders bevorzugt ist R^3 und R^4 gleich $\text{CH}_2\text{-OH}$. Ganz besonders bevorzugt sind R^1 und R^2 gleich Wasserstoff und R^3 gleich $\text{CH}_2\text{-OH}$.

[0023] Viele Melaminderivate der allgemeinen Formel I sind an sich bekannt und beispielsweise als Luwipal® der BASF Aktiengesellschaft und als Cymel® 327 der Firma Cytec im Handel erhältlich. Melaminderivate im Sinne der vorliegenden Erfindung liegen im Allgemeinen nicht rein gemäß einer definierten Formel vor; üblicherweise werden intermolekulare Umlagerungen der Reste R^1 bis R^6 , also Um-Acetalisierungsreaktionen und Um-Aminalisierungsreaktionen, und auch zu einem gewissen Grade Kondensationsreaktionen und Abspaltungsreaktionen beobachtet. Die oben angegebene Formel V ist in dem Sinne zu verstehen, dass sie die stöchiometrischen Verhältnisse der Substituenten definiert und auch intermolekulare Umlagerungsprodukte und Kondensationsprodukte mit umfasst.

[0024] Ganz besonders bevorzugt als Harz (A) eingesetzte Melaminderivate sind erhältlich durch Umsetzung von Melamin mit einem bis drei, bevorzugt mit 1,4 bis 2,8, besonders bevorzugt mit 1,5 bis 2,6 Äquivalenten mindestens eines aliphatischen Aldehyds, beispielsweise Propionaldehyd, Acetaldehyd und insbesondere Formaldehyd. Anschließend verethert man mit 4,5 bis 15 Äquivalenten, bevorzugt bis 10 und besonders bevorzugt bis 6 Äquivalenten mindestens eines zwei- oder mehrwertigen aliphatischen Alkohols.

[0025] Dabei muss weder die Umsetzung mit aliphatischem Aldehyd bzw. aliphatischen Aldehyden noch die Vere-

therung stöchiometrisch einheitlich erfolgen, so dass eine Darstellung der erfindungsgemäßen Melaminderivate durch eine Formel nicht möglich ist. Man erhält hingegen üblicherweise Gemische von verschiedenen Produkten, die weiterhin Umaminalisierungsreaktionen und Umetherungsreaktionen zugänglich sind.

[0026] Erfindungsgemäß als Harz (A) eingesetzte Melaminderivate kann man nach an sich bekannten Methoden herstellen. Besonders bevorzugt als Harz (A) eingesetzte Melaminderivate kann man herstellen, indem man zunächst Melamin mit einem bis drei Äquivalenten mindestens eines aliphatischen Aldehyds umsetzt und das Umsetzungsprodukt anschließend mit 4,5 bis 10 Äquivalenten mindestens eines mehrwertigen aliphatischen Alkohols verethert.

[0027] Die Umsetzung von Melamin mit mindestens einem aliphatischen Aldehyd führt man in einer Ausführungsform der vorliegenden Erfindung in wässriger Lösung durch, bevorzugt bei pH-Werten im Bereich von 7 bis 10, besonders bevorzugt bei pH-Werten im Bereich von 8 bis 9. In einer anderen Variante verzichtet man auf die Verwendung von Wasser und vermischt Melamin und mindestens einen Aldehyd, insbesondere Melamin und Paraformaldehyd, und bringt beide Reaktionspartner miteinander zur Reaktion.

[0028] In einer Variante führt man die Umsetzung von Melamin mit mindestens einem aliphatischen Aldehyd bei Temperaturen im Bereich von 50 bis 105°C, bevorzugt im Bereich von 70 bis 90°C durch.

[0029] In einer Variante führt man die Umsetzung von Melamin mit mindestens einem aliphatischen Aldehyd bei Atmosphärendruck durch. In einer anderen Ausführungsform der vorliegenden Erfindung führt man die Umsetzung von Melamin mit mindestens einem aliphatischen Aldehyd bei Drücken im Bereich von 1,01 bis 50 bar, bevorzugt bis 10 bar durch.

[0030] In einer Variante führt man die Umsetzung von Melamin mit mindestens einem aliphatischen Aldehyd in Gegenwart mindestens eines Katalysators durch, beispielsweise Natriumhydroxid oder Kaliumhydroxid.

[0031] In einer Variante führt man die Veretherung mit mindestens einem mehrwertigen aliphatischen Alkohol in wässriger Phase bei pH-Werten im Bereich von 1 bis 6, bevorzugt im Bereich von 5 bis 5,5 durch. Die gewünschten pH-Werte kann man durch Zugabe von Säure wie beispielsweise Trifluoressigsäure, Methylsulfonsäure, para-Toluolsulfonsäure, Benzolsulfonsäure, Schwefelsäure, Phosphorsäure oder Salpetersäure einstellen.

[0032] In einer Variante führt man die Veretherung mit mindestens einem mehrwertigen aliphatischen Alkohol bei Temperaturen von 20 bis 100°C, bevorzugt bei 30 bis 70°C durch.

[0033] In einer Variante führt man die Veretherung mit mindestens einem mehrwertigen aliphatischen Alkohol bei Atmosphärendruck durch. In einer anderen Ausführungsform der vorliegenden Erfindung führt man die Veretherung mit mindestens einem mehrwertigen aliphatischen Alkohol bei Drücken im Bereich von 1,01 bis 50 bar durch.

[0034] Nach beendeter Veretherung kann man überschüssigen aliphatischen Aldehyd abdestillieren. Man kann auch auf das Abdestillieren verzichten und überschüssigen aliphatischen Aldehyd durch geeignete Reagenzien, beispielsweise Oxidationsmittel wie beispielsweise Salpetersäure aus dem Reaktionsgleichgewicht entfernen.

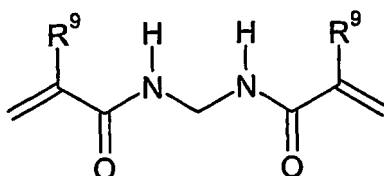
[0035] In einer bevorzugten Variante stellt man bevorzugt als Harz (A) verwendete Melaminderivate so dar, dass man zwischen der Umsetzung von Melamin mit mindestens einem Aldehyd und der Veretherung mit mindestens einem mehrwertigen aliphatischen Alkohol auf Destillationen verzichtet.

[0036] In einer Ausführungsform der vorliegenden Erfindung isoliert man bevorzugt als Harz (A) eingesetzte Melaminderivate, beispielsweise durch Eindampfen von gegebenenfalls eingesetzten Lösungsmitteln wie insbesondere Wasser. Eine besonders geeignete Methode zur Isolierung von erfindungsgemäß als Harz (A) eingesetzten Melaminderivaten ist die Sprühtrocknung.

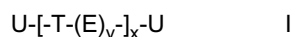
[0037] In einer anderen Ausführungsform der vorliegenden Erfindung verzichtet man auf eine Isolierung von bevorzugt als Harz (A) eingesetzten Melaminderivaten und setzt sie in Form von Dispersionen, vorzugsweise in Form von wässrigen Dispersionen ein.

[0038] Erfindungsgemäß enthalten wässrige Vorbehandlungsflotten weiterhin mindestens einen Verdicker (B) und eine polykationische Verbindung (C).

[0039] Geeignete Verdicker (B) sind natürliche Verdicker wie Alginat, Polysaccharide, Stärke, Carboxymethylcellulose, Guar-Mehl sowie deren Derivate, und synthetische Verdicker wie gegebenenfalls Acrylsäurehomo- und -copolymeren, die vernetzt sein können, beispielsweise durch Einpolymerisation von mindestens einer Verbindung der allgemeinen Formel



in der R⁹ für Methyl oder bevorzugt für Wasserstoff steht. Bevorzugte Verdicker (B) sind Assoziativverdicker der allgemeinen Formel I, II und/oder III



[0040] Dabei bedeuten

E gleich oder verschieden und gewählt aus -CH₂-CH₂-, -CH₂-CH(CH₃)-, -CH₂-CH(C₂H₅)-,

y eine ganze Zahl im Bereich von 1 bis 100.000, bevorzugt 10 bis 10 000,

T gleich oder verschieden und eine von einem Diisocyanat abgeleitete Einheit,

x eine ganze Zahl im Bereich von 1 bis 500, vorzugsweise 1 bis 2, besonders bevorzugt ca. 1,

U gleich oder verschieden und gewählt aus Einheiten, abgeleitet von aliphatischen oder aromatischen Alkoholen, Thiolen, Aminen oder Carbonsäuren mit jeweils mindestens 4 C-Atomen, bevorzugt mindestens 6 C-Atomen, aromatischen Alkoholen, Thiolen, Aminen oder Carbonsäuren mit jeweils mindestens 6 C-Atomen, Alkoholen, Thiolen, Aminen oder Carbonsäuren mit C₇-C₁₃-Aralkylresten oder heteroaromatischen Alkoholen, Thiolen, Aminen oder Carbonsäuren.

[0041] Assoziativverdicker der allgemeinen Formel I sind erhältlich durch Umsetzung von

(i) mindestens einem Polyetherdiol mit

(ii) mindestens einem Diisocyanat und

(iii) mindestens einer Verbindung der allgemeinen Formel R¹⁰-OH, R¹⁰-SH, R¹⁰-NH₂, R¹⁰R¹¹NH oder R¹⁰-COOH, wobei R¹⁰ und R¹¹ gleich oder verschieden sein können und gewählt aus aliphatischen Resten mit mindestens 4 C-Atomen, aromatischen Resten mit mindestens 6 C-Atomen und heteroaromatischen Resten und wobei R¹⁰-OH alkoxyliert sein kann, sowie weiteren zur Ausbildung einer Urethan-, Thiourethan- oder Harnstoffbindung befähigten Derivaten dieser Verbindungen.

[0042] Bevorzugte Polyetherdiole (i) im Sinne der vorliegenden Erfindung sind Polyethylenglykol, Polypropylenglykol und Polytetrahydrofuran, aber auch Copolymere aus Ethylenoxid und Propylenoxid oder Butylenoxid oder Terpolymere aus Ethylenoxid, Propylenoxid und Butylenoxid, wobei die Copolymere als Blockcopolymere oder statistische Copolymere beziehungsweise Terpolymere vorliegen können.

[0043] Geeignete Diisocyanate (ii) sind Diisocyanate mit NCO-Gruppen gleicher oder verschiedener Reaktivität. Beispiele für Diisocyanate mit NCO-Gruppen gleicher Reaktivität sind aromatische oder aliphatische Diisocyanate, bevorzugt sind aliphatische Diisocyanate wie Tetramethyldiisocyanat, Hexamethyldiisocyanat (HDI), Octamethyldiisocyanat, Decamethyldiisocyanat, Dodecamethyldiisocyanat, Tetradecamethyldiisocyanat, Trimethylhexandiisocyanat, Tetramethylhexandiisocyanat, 1,4-, 1,3- oder 1,2-Diisocyanatocyclohexan, 4,4'-Di(isocyanatocyclohexyl)methan, 1-Isocyanato-3,3,5-trimethyl-5-(isocyanatomethyl)cyclohexan (Isophorondiisocyanat) und 2,4- und 2,6-Diisocyanato-1-methylcyclohexan, wobei Hexamethyldiisocyanat und Isophorondiisocyanat besonders bevorzugt sind. Ein weiteres besonders bevorzugtes Diisocyanat ist m-Tetramethylxyloldiisocyanat (TMXDI).

[0044] Bevorzugte Diisocyanate mit NCO-Gruppen unterschiedlicher Reaktivität sind die leicht und billig verfügbaren Isocyanate wie beispielsweise 2,4-Toluyldiisocyanat (2,4-TDI), 2,4-Diphenylmethandiisocyanat (2,4'-MDI), Triisocyanatoluol als Vertreter für aromatische Diisocyanate oder aliphatische Diisocyanate, wie 2-Butyl-2-ethylpentamethyldiisocyanat, 2-Isocyanatopropylcyclohexylisocyanat, 2,4,4'- oder 2,2,4-Trimethylhexamethyldiisocyanat, 2,4'-Methylenbis(cyclohexyl)diisocyanat und 4-Methylcyclohexan-1,3-diisocyanat (H-TDI).

[0045] Weitere Beispiele von Isocyanaten mit Gruppen unterschiedlicher Reaktivität sind 1,3-Phenylendiisocyanat, 1,4-Phenylendiisocyanat, 1,5-Naphthylendiisocyanat, Diphenyldiisocyanat, Tolidindiisocyanat und 2,6-Toluyldiisocyanat.

[0046] Natürlich kann man auch Mischungen von mindestens zwei der vorstehend genannten Isocyanate zur Synthese

verwenden.

[0047] Zu einem gewissem Anteil können neben Diisocyanate auch Polyisocyanate eingesetzt werden, beispielsweise in Mengen bis zu 10 Gew.-%, bezogen auf die Gesamtmenge an Di- und Polyisocyanat. Geeignete Polyisocyanate sind beispielsweise Biurete und Allophanate von HDI oder TDI.

[0048] Ganz besonders bevorzugte Diisocyanate (ii) sind HDI, IPDI, MDI und TDI.

[0049] Das Molverhältnis Polyetherdiole (i) zu Diisocyanaten (ii) beträgt im allgemeinen von 0,3 : 1 bis 1 : 1, vorzugsweise ca. 0,5 : 1.

[0050] Die Umsetzung von Diisocyanat (ii) mit Polyetherdiol (i) erfolgt üblicherweise unter Zugabe mindestens eines Katalysators.

[0051] Der oder die Katalysatoren werden vorzugsweise in einer Menge von 0,01 bis 10 Gew.%, vorzugsweise 0,05 bis 5 Gew.-%, bezogen auf Diisocyanat (ii), eingesetzt.

[0052] Geeignete Katalysatoren, welche insbesondere die Reaktion zwischen den NCO-Gruppen von Diisocyanat (ii) und den Hydroxylgruppen von Polyetherdiol (i) beschleunigen, sind nach dem Stand der Technik bekannte tertiäre Amine, wie z.B. Triethylamin, N,N-Dimethylcyclohexylamin, N-Methylmorpholin, N,N'-Dimethylpiperazin, 2-(Dimethylaminoethoxy)ethanol, 1,4-Diazabicyclo[2,2,2]octan ("DABCO") und ähnliche sowie insbesondere organische Metallverbindungen wie Titansäureester, Eisen(III)acetylacetonat, Zinnverbindungen, z.B. Zinndiacetat, Zinndioctoat, Zinndilaurat oder die Dialkyllderivate von Zinndialkylsalzen aliphatischer Carbonsäuren wie Dibutylzinndiacetat, Dibutylzinndilaurat oder ähnliche.

[0053] Die Synthese von Assoziativverdickem (B) wird im Allgemeinen in Substanz oder in einem aprotischen Lösemittel durchgeführt, wobei als Lösemittel prinzipiell alle Lösemittel geeignet sind, die weder mit Polyurethan noch mit Polyetherdiol (i) noch mit Diisocyanat (ii) reagieren, beispielsweise Tetrahydrofuran, Diethylether, Diisopropylether, Chloroform, Dichlormethan, Di-n-butylether, Aceton, N-Methylpyrrolidon (NMP), Xylol, Toluol, Methylethylketon (MEK), Methylisobutylketon (MIBK) oder 1,4-Dioxan. Bevorzugte Reaktionstemperaturen liegen im Bereich von -20°C bis zum Siedepunkt des jeweiligen eingesetzten Lösemittels. Die Reaktion wird im Allgemeinen drucklos durchgeführt, jedoch sind auch Reaktionen in Autoklaven bei bis zu 20 bar geeignet.

[0054] Durch Umsetzung von NCO-terminierten Umsetzungsprodukten von Polyetherdiol (i) mit Diisocyanat (ii) mit aliphatischen oder aromatischen Alkoholen, Thiolen, primären oder sekundären Aminen oder Carbonsäuren (iii) lassen sich aus den Umsetzungsprodukten der Komponenten (i) und (ii), die freie Isocyanatgruppen enthalten, hydrophobierte Produkte erhalten.

[0055] Geeignet sind insbesondere Alkohole R^{10} -OH und primäre oder sekundäre Amine R^{10} -NH₂ und $R^{10}R^{11}$ NH, in denen R^{10} und R^{11} gleich oder verschieden sein können und gewählt werden aus C_4 - C_{60} -Alkyl wie beispielsweise n-Butyl, Isobutyl, n-Pentyl, bevorzugt C_6 - C_{40} -Alkyl wie beispielsweise n-Hexyl und n-Heptyl und insbesondere C_8 - C_{40} -Alkyl wie beispielsweise n-Octyl, n-Nonyl, n-Decyl, n-Dodecyl, n-Hexadecyl oder n-Eicosyl;

C_6 - C_{14} -Aryl wie Phenyl, α -Naphthyl, β -Naphthyl, 1-Anthracenyl, 2-Anthracenyl oder 9-Anthracenyl heteroaromatischen Resten wie α -Pyridyl, β -Pyridyl, γ -Pyridyl, N-Pyrryl, β -Pyrryl, γ -Pyrryl, Porphyrinyl, 2-Furanyl, 3-Furanyl, 2-Thiophenyl, 3-Thiophenyl, N-Pyrazolyl, N-Imidazolyl, N-Triazolyl, N-Oxazolyl, N-Indolyl, N-Carbazolyl, 2-Benzofuranyl, 2-Benzothiophenyl, N-Indazolyl, Benzotriazolyl, 2-Chinolinyl, 3-Isochinolinyl und α -Phenanthrolinyl; C_7 - C_{13} -Aralkyl, bevorzugt C_7 - bis C_{12} -Phenylalkyl wie Benzyl, 1-Phenethyl, 2-Phenethyl, 1-Phenyl-propyl, 2-Phenyl-propyl, 3-Phenyl-propyl, Neophyl (1-Methyl-1-phenylethyl), 1-Phenyl-butyl, 2-Phenyl-butyl, 3-Phenyl-butyl und 4-Phenyl-butyl, besonders bevorzugt Benzyl.

Alkohole R^{10} -OH können auch mit einem oder mehreren Äquivalenten Ethylenoxid, Propylenoxid oder Butylenoxid alkoxyliert sein, wobei sowohl Homo- als auch (Block)copolymere der genannten Alkylenoxide eingesetzt werden können, üblicherweise mit ca. 20 bis 500 Alkylenoxid-Einheiten. Ferner können die Alkohole R-OH mit THF alkoxyliert sein.

Im allgemeinen wird Verbindung der allgemeinen Formel R^{10} -OH, R^{10} -SH, R^{10} -NH₂, $R^{10}R^{11}$ NH oder R^{10} -COOH (iii) bezüglich der freien Isocyanatgruppen zumindest stöchiometrisch, häufig jedoch in stöchiometrischem Überschuss, beispielsweise von 50 bis 100 mol%, bezogen auf freie NCO-Gruppen, eingesetzt.

Hydrophobe Gruppen R^{10} können auch über eine Ester- oder Etherbrücke an Polyetherdiol (i) angeknüpft werden. Assoziativverdicker der allgemeinen Formel II sind somit beispielsweise erhältlich durch Umsetzung von

Polyetherdiolen (i) mit einer oder mehreren Verbindungen der allgemeinen Formel R^{10} -OH oder R^{10} -COOH, wobei R^{10} die oben genannte Bedeutungen hat, oder weiteren zur Ausbildung einer Ether- oder Esterbindung befähigten Derivaten dieser Verbindungen.

[0056] Assoziativverdicker der Formel III werden beispielsweise aus Diisocyanat (ii) und mindestens einer Verbindung der allgemeinen Formel R^{10} -OH, R^{10} -SH, R^{10} -NH₂, $R^{10}R^{11}$ NH oder R^{10} -COOH (iii) erhalten, ohne dass Polyetherdiole (i) zugegen sind. Dabei kann die Verbindung der allgemeinen Formel R^{10} -OH, R^{10} -SH, R^{10} -NH₂, $R^{10}R^{11}$ NH oder R^{10} -COOH (iii) bzw. können die Verbindungen (iii) in stöchiometrischem Überschuss eingesetzt werden, bezogen auf Diisocyanat (ii).

[0057] Zur Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens behandelt man textile Substrate mit mindestens einer wässrigen Vorbehandlungsflotte, die oben beschriebene Komponenten (A), (B) und (C) enthält. Zur Behandlung von textilem Substrat mit wässriger Vorbehandlungsflotte, die oben beschriebene Komponenten (A), (B) und (C) enthält, im Folgenden auch erfindungsgemäße wässrige Vorbehandlungsflotte genannt, kontaktiert man textiles Substrat mindestens einmal mit erfindungsgemäßer wässriger Vorbehandlungsflotte, lässt über eine gewisse Zeit einwirken, beispielsweise über einen Zeitraum im Bereich von 0,1 Sekunden bis 2 Stunden, und entnimmt danach vorbehandeltes textiles Substrat. Zum Zweck des Kontaktierens kann man auf verschiedene Weisen vorgehen. So ist es beispielsweise möglich, erfindungsgemäße wässrige Vorbehandlungsflotte auf textiles Substrat aufzutragen, beispielsweise durch Ausziehverfahren oder diskontinuierliche oder kontinuierliche Verfahren mit Zwangsauftrag.

[0058] Ausziehverfahren sind immer dann geeignet, wenn die erfindungsgemäße wässrige Vorbehandlungsflotte eine deutliche Affinität zu textilem Substrat aufweist, beispielsweise aufgrund unterschiedlicher Ionogenität. Es gibt verschiedene Formen des Ausziehverfahrens, welche aus der Textilfärberei prinzipiell bekannt sind. Beispielsweise kann man von aufgewickeltem textilem Substrat ausgehen und erfindungsgemäße wässrige Vorbehandlungsflotte unter Druck durch das aufgewickelte textile Substrat pressen, wobei die erfindungsgemäße wässrige Vorbehandlungsflotte von innen nach außen oder, in voll gefluteten Apparaten, auch von außen nach innen fließen kann. Um eine gleichmäßige Auftragung zu gewährleisten, ist es vorteilhaft, die Fließrichtung von erfindungsgemäßer wässriger Vorbehandlungsflotte während der Vorbehandlung mindestens einmal zu wechseln. In einer anderen Ausführungsform liegt textiles Substrat frei in erfindungsgemäßer wässriger Vorbehandlungsflotte und wird mit dieser bewegt. In einer weiteren Ausführungsform kann man textiles Substrat durch ein stehendes Bad, enthaltend erfindungsgemäße wässrige Vorbehandlungsflotte, ziehen. Vorteilhaft zieht man textiles Substrat mehrfach durch erfindungsgemäße wässrige Vorbehandlungsflotte, wobei man die Bewegungsrichtung des textilen Substrats umkehren sollte. Hierdurch wird die Gleichmäßigkeit des Auftrags gefördert. Nähere Einzelheiten zu diesen Auftragsverfahren können der einschlägigen Literatur, beispielsweise Veredlung von Textilien, VEB Fachbuchverlag Leipzig, 1. Auflage 1976, Seite 93 ff entnommen werden.

[0059] Geeignete kontinuierliche Verfahren zum Auftragen sind alle Verfahren, durch die man vollflächig oder bildmäßig das erfindungsgemäße Vorbehandlungsmittel auftragen kann. Insbesondere geeignet sind hierbei alle Druckverfahren sowie alle Verfahren, bei denen das Textil vollflächig mit dem erfindungsgemäßer wässriger Vorbehandlungsflotte getränkt wird. Der Unterschied zu Ausziehverfahren besteht darin, dass man einen Zwangsauftrag realisiert. Die erfindungsgemäße wässrige Vorbehandlungsflotte braucht für diese Verfahren keine Affinität zur Faser aufzuweisen.

[0060] Als Druckverfahren sind beispielsweise alle Siebdruckverfahren geeignet. Siebdruckverfahren sind wichtige Verfahren, welche prinzipiell bekannt sind und unter anderem bei der Herstellung bedruckter Stoffe eingesetzt werden. Zur Durchführung eines Auftrags durch Siebdruckverfahren drückt man erfindungsgemäße wässrige Vorbehandlungsflotte mittels einer Rakel durch ein feines Netz und überträgt sie so auf vorzubehandelndes textiles Substrat. Das Netz kann hierbei aus synthetischen Fasern, wie in Flachfilmdruckanlagen, oder Metallen, wie in Rotationsdruckanlagen, hergestellt sein.

[0061] Aber auch dem Hochdruck, Tiefdruck oder Rouleauxdruck als gängige textile Druckverfahren sind für die Auftragung von erfindungsgemäßer wässriger Vorbehandlungsflotte geeignet. Einzelheiten zu den einzelnen Druckverfahren findet man in der oben angegebenen Literaturstelle auf den Seiten 110 ff.

[0062] Neben Druckverfahren sind auch Techniken geeignet, bei denen textiles Substrat vollflächig mit erfindungsgemäßer wässriger Vorbehandlungsflotte getränkt wird. Beispielsweise kann man die sogenannte Foulard-Technologie anwenden, bei der man textiles Substrat durch einen mit erfindungsgemäßer wässriger Vorbehandlungsflotte gefüllten Trog führt und anschließend durch zwei Walzen auf eine definierte Flüssigkeitsaufnahme abquetscht. Man kann auch so vorgehen, dass man textiles Substrat durch einen mit erfindungsgemäßer wässriger Vorbehandlungsflotte gefüllten Zwickel, gebildet aus zwei sich drehenden Rollen, führt. Die Rollen führen zu einem intensiven Kontaktieren von textilem Substrat mit erfindungsgemäßer wässriger Vorbehandlungsflotte und pressen dabei gleichzeitig das textile Substrat auf die gewünschte Flüssigkeitsaufnahme ab. Darüber hinaus gibt es noch vielfältige andere an sich bekannte Anordnungsmöglichkeiten der sogenannten Foulard-Technologie, die ebenfalls alle für die Auftragung von erfindungsgemäßer wässriger Vorbehandlungsflotte geeignet sind.

[0063] Man kann definierte Mengen erfindungsgemäßer wässriger Vorbehandlungsflotte durch an sich bekannte Sprüh- und Gießtechniken auftragen.

[0064] Geeignet sind ferner Schaumauftragmethoden.

[0065] In einer Ausführungsform der vorliegenden Erfindung kontaktiert man textiles Substrat mit so viel Vorbehandlungsflotte, dass man 0,1 bis 30 g Feststoffe/m² textiles Substrat aufträgt, bevorzugt 1 g/m² bis 25 g/m², besonders bevorzugt bis 15 g/m².

[0066] In einer Ausführungsform der vorliegenden Erfindung wählt man eine Temperatur der Vorbehandlungsflotte im Bereich von 20°C bis 60°C.

[0067] Wünscht man nach der sogenannten Foulard-Technologie vorzugehen, so kann man beispielsweise einen Anpressdruck der Walzen im Bereich von 2 bis 3 bar einstellen.

[0068] In einer Ausführungsform der vorliegenden Erfindung kann man im Anschluss an das Kontaktieren von textilem

Substrat mit erfindungsgemäßer wässriger Vorbehandlungsflotte trocknen, beispielsweise auf einen Restfeuchtegehalt im Bereich von 5 bis 30 Gew.-%.

[0069] Dazu kann man mit erfindungsgemäßer wässriger Vorbehandlungsflotte kontaktiertes textiles Substrat soweit erhitzen, dass vorhandenes Wasser vollständig oder partiell abdampfen kann. Bevorzugt arbeitet man bei Temperaturen im Bereich von 80 bis 100 °C. Die benötigte Wärme kann in Form von erhitzter Luft als Wärmeüberträger eingebracht werden. Geeignet ist aber auch die Verwendung von Infrarotstrahlern oder Mikrowellenstrahlern. Vorzugsweise hält man textiles Substrat beim Trocknen unter Spannung, um die Bildung von Falten zu vermeiden.

[0070] In einer Ausführungsform der vorliegenden Erfindung kann man erfindungsgemäßen Vorbehandlungsflotten ein oder mehrere Salze von ein- oder zweiwertigen Metallen bzw. Ammoniumsalze zusetzen. Beispiele für geeignete Salze sind ZnCl_2 , $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$, jeweils auch in Form ihrer Hydrate, NH_4Cl , $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$, NaBF_4 , $\text{AlCl}_3 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$, Ammoniumdihydrogenphosphat, Diammoniumhydrogenphosphat, und ganz besonders bevorzugt MgCl_2 , beispielsweise in Form seines Hexahydrats.

[0071] Wenn erfindungsgemäße Vorbehandlungsflotten ein oder mehrere Salze von ein- oder zweiwertigen Metallen bzw. Ammoniumsalze enthalten, so wählt man üblicherweise 0,1 bis 30 Gew.-%, bezogen auf Harz (A), bevorzugt 0,5 bis 10 und besonders bevorzugt bis 8 Gew.-%.

[0072] In Schritt (b) des erfindungsgemäßen Verfahrens bedruckt man vorbehandeltes und gegebenenfalls getrocknetes textiles Substrat nach dem Ink-Jet Verfahren.

[0073] Beim Ink-Jet-Verfahren werden Tinten, die auf Lösungsmittelbasis oder vorzugsweise wässrig sein können, in kleinen Tröpfchen direkt auf das Substrat gesprüht. Man unterscheidet dabei kontinuierliche Verfahren, bei denen die Tinte gleichmäßig durch eine Düse gepresst und durch ein elektrisches Feld, abhängig vom zu druckenden Muster, auf das Substrat gelenkt wird, und unterbrochene Tintenstrahl- oder "Drop-on-Demand"-Verfahren, bei denen der Tintenausstoß nur dort erfolgt, wo ein farbiger Punkt gesetzt werden soll. Bei dem letztgenannten Verfahren wird entweder über einen piezoelektrischen Kristall oder eine beheizte Kanüle (Bubble-Jet-Verfahren) Druck auf das Tintensystem ausgeübt und so die Tintentropfen herausgeschleudert. Solche Verfahrensweisen sind in Text. Chem. Color, Band 19 (8), Seiten 23 bis 29, 1987, und Band 21 (6), Seiten 27 bis 32, 1989, beschrieben.

[0074] Die in dem erfindungsgemäßen Verfahren zum Bedrucken textiler Substrate eingesetzten Ink-Jet-Tinten enthalten üblicherweise neben einem oder mehreren Dispergiermitteln Wasser oder ein Wasser/Lösungsmittel-Gemisch sowie in Wasser oder in dem Wasser/Lösungsmittel-Gemisch vorzugsweise schwer lösliche, feinteilige organische oder anorganische Farbstoffe, beispielsweise Pigmente nach der Definition in DIN 55944. Statt Pigmenten lassen sich auch Dispersionsfarbstoffe einsetzen. Ink-Jet-Tinten können aber auch als gelöste Farbstoffe Direkt-, Säure-, Reaktiv- und Küpfenfarbstoffe enthalten. Genannte lösliche Farbstoffe können als Schönungsmittel in Pigmenthaltigen Ink-Jet-Tinten enthalten sein, wobei im Farbton dem Pigment ähnliche lösliche Farbstoffe, insbesondere Direkt-, Säure- oder Reaktivfarbstoffe, eingesetzt werden.

[0075] Besonders bevorzugt setzt man in Schritt (b) mindestens eine Pigment-haltige Ink-Jet-Tinte ein, die neben mindestens einem Pigment und Wasser mindestens ein Dispergiermittel enthält.

[0076] Geeignete Dispergiermittel sind beispielsweise solche auf Basis von Maleinsäure-Acrylsäurecopolymeren, insbesondere solche mit Molekulargewicht M_n im Bereich von 2000 bis 10.000 g/mol, die in Form von statistischen Copolymeren oder Blockcopolymeren geeignet sind. Weitere geeignete Dispergiermittel sind N-Vinylpyrrolidon-Homopolymere und Acrylat-N-Vinylpyrrolidin-Copolymere, insbesondere solche N-Vinylpyrrolidon-Homopolymere und Acrylat-N-Vinylpyrrolidin-Copolymere mit Molekulargewicht M_n im Bereich von 2000 bis 10.000 g/mol, in Form von statistischen Copolymeren oder Blockcopolymeren.

[0077] Andere geeignete Dispergiermittel sind solche auf Basis von Naphthalinsulfonsäure-Formaldehyd-Kondensaten, beispielsweise nach US 5,186,846, oder auf Basis von alkoxylierten styrylierten und gegebenenfalls sulfatierten Alkylphenolen oder Bisphenolen beispielsweise nach US 4,218,218, enthalten.

[0078] Andere geeignete Dispergiermittel sind statistische Polyurethancopolymere, wie sie beispielsweise in WO 2004/31255 S. 3 ff. offengelegt sind.

[0079] Vorzugsweise enthalten in Schritt (b) eingesetzte Ink-Jet-Tinten mindestens ein Lösungsmittel mit einem Siedepunkt über 110°C, beispielsweise Ethylenglykol, Diethylenglykol, Triethylenglykol, Tetraethylenglykol, Glycerin, Diglycerin, Propylenglykol, Dipropylenglykol, bei Raumtemperatur flüssiges Poly-Tetrahydrofuran, 1,3-Propandiol, Mono-, Di- oder Triethylenglykolmono- C_1 - C_4 -Alkylester, bei denen C_1 - C_4 -Alkyl gewählt wird aus Methyl, Ethyl, n-Propyl, iso-Propyl, n-Butyl, iso-Butyl, sec.-Butyl und tert.-Butyl.

[0080] In einer Ausführungsform der vorliegenden Erfindung weisen in Schritt (b) eingesetzte Ink-Jet-Tinten eine dynamische Viskosität von 1 bis 30 mPa·s auf, bevorzugt 1 bis 20 mPa·s, besonders bevorzugt 2 bis 15 mPa·s, jeweils bestimmt bei 20°C.

[0081] In einer Ausführungsform der vorliegenden Erfindung weisen in Schritt (b) eingesetzte Ink-Jet-Tinten eine Oberflächenspannung von 20 bis 70 mN/m auf, insbesondere 20 bis 40 mN/m, besonders bevorzugt 25 bis 35 mN/m, jeweils bestimmt bei 20°C.

[0082] Der pH-Wert von in Schritt (b) eingesetzten Ink-Jet-Tinten liegt im allgemeinen im Bereich von 5 bis 10, vor-

zugsweise im Bereich von 7 bis 9.

[0083] In Schritt (b) eingesetzte Ink-Jet-Tinten können weitere Hilfsmittel, wie sie insbesondere für wässrige Ink-Jet-Tinten und in der Druck- und Lackindustrie üblich sind, enthalten. Genannt seien beispielsweise Erythrit, Pentaerythrit, Pentite wie Arabit, Adonit und Xylit und Hexite wie Sorbit, Mannit und Dulcit. Genannt seien weiterhin Polyethylenglykole mit einem M_w von mehr als 2000 g/mol bis etwa 10.000 g/mol, bevorzugt bis 800 g/mol. Genannt seien weiterhin Konservierungsmittel wie beispielsweise 1,2-Benzisothiazolin-3-on und dessen Alkalimetallsalze, Entgaser/Entschäumer wie beispielsweise ethoxylierte Acetylendiole, die üblicherweise 20 bis 40 mol Ethylenoxid pro mol Acetylendiol enthalten und gleichzeitig auch dispergierend wirken können, Mittel zur Regulierung der Viskosität, Verlaufshilfsmittel, Benetzer (z.B. benetzend wirkende Tenside auf der Basis von ethoxylierten oder propoxylierten Fett- oder Oxoalkoholen, Propylenoxid/Ethylenoxid-Blockcopolymeren, Ethoxylaten von Ölsäure oder Alkylphenolen, Alkylphenoethersulfaten, Alkylpolyglycosiden, Alkylphosphonaten, Alkylphenylphosphonaten, Alkylphosphaten, Alkylphenylphosphaten oder bevorzugt Polyethersiloxan-Copolymeren, insbesondere alkoxylierten 2-(3-Hydroxypropyl)heptamethyltrisiloxanen, die in der Regel einen Block aus 7 bis 20, vorzugsweise 7 bis 12, Ethylenoxideinheiten und einen Block aus 2 bis 20, vorzugsweise 2 bis 10 Propylenoxideinheiten aufweisen und in Mengen von 0,05 bis 1 Gew.-% in den Farbmittelzubereitungen enthalten sein können), Antiabsetzmittel, Glanzverbesserer, Gleitmittel, Haftverbesserer, Hautverhinderungsmittel, Matierungsmittel, Emulgatoren, Stabilisatoren, Hydrophobiermittel, Lichtschutzadditive, Antistatikmittel, Basen wie beispielsweise K_2CO_3 oder Säuren, speziell Carbonsäuren wie beispielsweise Milchsäure oder Zitronensäure zur Regulierung des pH-Wertes. Wenn diese Mittel Bestandteil von in Schritt (b) eingesetzten Ink-Jet-Tinten sind, beträgt ihre Gesamtmenge in der Regel 2 Gew.-%, insbesondere 1 Gew.-%, bezogen auf das Gewicht der erfindungsgemäßen Farbmittelzubereitungen und insbesondere der erfindungsgemäßen Tinten für das Ink-Jet-Verfahren.

[0084] In einer Ausführungsform der vorliegenden Erfindung kann man auf den Zusatz von Griffverbesserern zu in Schritt (b) eingesetzten Ink-Jet-Tinten verzichten.

[0085] In Schritt (b) eingesetzte Tinten können ein oder mehrere Harze (A) in Anteilen von bis zu 10 Gew.-% enthalten.

[0086] In der vorliegenden Erfindung behandelt man textiles Substrat

(a) mit mindestens einer wässrigen Vorbehandlungsflotte vor, enthaltend

(A) mindestens ein Harz, gewählt aus Melaminderivaten, Dimethyldihydroxyethylenharnstoff (DMDHEU) und Derivaten von DMDHEU,

(B) mindestens einen Verdicker,

(C) mindestens eine polykationische Verbindung und

(D) optional mindestens ein Additiv

(b) und bedruckt danach nach dem Ink-Jet-Verfahren.

[0087] Harze (A) und Verdicker (B) sind vorstehend definiert.

[0088] Als Komponente (C) können erfindungsgemäße wässrige Vorbehandlungsflotten eine oder mehrere polykationische Verbindungen enthalten.

[0089] Geeignete polykationische Verbindungen sind beispielsweise kationische Homopolymere oder Copolymere. Bevorzugte polykationische Verbindungen sind Polyvinylamine, beispielsweise mit K-Werte nach Fikentscher im Bereich von 15 bis 60, Polyethylenimine, beispielsweise mit einem Molekulargewicht M_n im Bereich von 5.000 bis 1.000.000 g/mol, Homo- und Copolymere von Diallyldialkylammonium-Monomeren, wie Diallyldimethylammoniumchlorid, kationische Acrylate und Acrylamide wie Acryloxyethyltrimethylammoniumchlorid oder Acrylamidoethyltrimethylammoniumchlorid, quaternäre Vinylpyridine wie Methylvinylpyridinchlorid, Polyalkylaminpolymere und -copolymere, ferner Polyallylaminhydrochlorid, Allylaminhydrochlorid-Diallylaminhydrochlorid-Copolymer, N-Vinylacrylamidinhydrochlorid-Acrylamid-Copolymer, Dialkylamin-Epichlorohydrin-Polymer, Polyamid-Polyamin-Epichlorohydrin-Polymer, Dicyandiamid-Formaldehyd-Polykondensat, Poly-ethylenpolyamin-Dicyandiamid-Polykondensat, Polyethyleniminhydrochlorid, Poly-(meth)acryloyloxyalkyldialkylaminhydrochlorid, (Meth)acryloyloxyalkyldialkylaminhydrochlorid-Acrylamid-Copolymer und Poly(meth)acryloyloxyalkyltrialkylammoniumchlorid.

[0090] Bevorzugte polykationische Verbindungen (C) sind Homo- oder Copolymere von Diallyldialkylammonium-Monomeren, wie Polydiallyldimethylammoniumchlorid (polyDADMAC), Polydiallyldiethylammoniumchlorid (polyDADEAC), Polydiallyldimethylammoniumbromide (polyDADMAB), Polydiallyldiethylammoniumbromid (poly-DADEAB), besonders bevorzugt sind Polymere oder Copolymere von Diallyldimethylammoniumchlorid, insbesondere bevorzugt ist Diallyldimethylammoniumchlorid-Homopolymer (polyDADMAC).

[0091] Copolymere der genannten Monomere können als Comonomere auch nichtionische Monomere, beispielsweise N-Vinylpyrrolidon, (teilverseiftes) Vinylacetat oder Hydroxy(meth)acrylat einpolymerisiert enthalten.

[0092] Verfahren zur Herstellung von Diallyldialkylammoniumhomo- oder -copolymeren sind beispielsweise in US 4,742,134, US 5,283,306 und EP-A 0 264 710 beschrieben.

[0093] In einer besonders bevorzugten Ausführungsform enthalten erfindungsgemäße wässrige Vorbehandlungsflotten Polymere oder Copolymere von Diallyldialkylammonium-Monomeren, insbesondere Diallyldimethylammoniumchlorid-Homopolymer, als polykationische Verbindungen (C), mindestens ein Melaminderivat als Harz (A) und einen oder mehrere Assoziativverdicker der Formel I, II und/oder III als Verdicker (B).

[0094] Neben den Komponenten (A), (B) und (C) können erfindungsgemäße wässrige Vorbehandlungsflotten als Komponente (D) Additive enthalten. Additive sind beispielsweise Aldehyd-Fänger, Entschäumer, Emulgatoren, Löse-
mittel, Biozide, Entlüfter und Netzmittel.

[0095] Geeignete Aldehydfänger sind beispielsweise Harnstoff und Carbamate.

[0096] Geeignete Entschäumer sind beispielsweise silikonhaltige Entschäumer wie beispielsweise solche der Formel $\text{HO}-(\text{CH}_2)_3-\text{Si}(\text{CH}_3)[\text{OSi}(\text{CH}_3)_3]_2$. Auch Silikon-freie Entschäumer sind geeignet wie beispielsweise mehrfach alkoxylierte Alkohole, z.B. Fettalkoholalkoxylate, bevorzugt 2 bis 50-fach ethoxylierte vorzugsweise unverzweigte C_{10} - C_{20} -Alkanole, unverzweigte C_{10} - C_{20} -Alkanole und 2-Ethylhexan-1-ol.

[0097] Geeignete Emulgatoren sind beispielsweise kationische, anionische, zwitterionische und nichtionische Tenside. Besonders geeignet sind nichtionische Tenside wie beispielsweise mehrfach, insbesondere 5 bis 100fach alkoxylierte Fettalkohole.

[0098] Geeignete Biozide (auch als Konservierungsmittel bekannt) sind beispielsweise 1,2-Benzisothiazolin-3-on ("BIT") (kommerziell erhältlich als Proxel®-Marken der Fa. Avecia Lim.) und dessen Alkalimetallsalze; andere geeignete Biozide sind 2-Methyl-2H-isothiazol-3 ("MIT") und 5-Chlor-2-methyl-2H-isothiazol-3-on ("CIT").

[0099] Geeignete Entlüfter sind beispielsweise solche auf Basis von Polyethersiloxan-Copolymeren, beispielsweise $\text{H}-(\text{EO})_a-\text{O}-(\text{CH}_2)_3-\text{Si}(\text{CH}_3)[\text{OSi}(\text{CH}_3)_3]_2$, wobei a beispielsweise für eine ganze Zahl im Bereich von 1 bis 10 steht und EO für OCH_2CH_2 .

[0100] Geeignete Netzmittel sind beispielsweise nichtionische, anionische oder kationische Tenside, insbesondere Ethoxylierungs- und/oder Propoxylierungsprodukte von Fettalkoholen oder Propylenoxid-Ethylenoxid-Blockcopolymeren, ethoxylierte oder propoxylierte Fett- oder Oxoalkohole, weiterhin Ethoxylate von Ölsäure oder Alkylphenolen, Alkylphenolethersulfate, Alkylpolyglycoside, Alkylphosphonate, Alkylphenylphosphonate, Alkylphosphate, oder Alkylphenylphosphate.

[0101] Ein weiterer Gegenstand der vorliegenden Erfindung sind wässrige Vorbehandlungsflotten, enthaltend

(A) mindestens ein Harz, gewählt aus Melaminderivaten, Dimethyloldihydroxyethylenharnstoff (DMDHEU) und Derivaten von DMDHEU,

(B) mindestens einen Verdicker,

(C) mindestens eine polykationische Verbindung und

(D) optional mindestens ein Additiv.

[0102] In einer Ausführungsform der vorliegenden Erfindung enthalten erfindungsgemäße wässrige Vorbehandlungsflotten

(A) 0,1 bis 20 Gew.-%, bevorzugt 0,1 bis 15 Gew.-%, besonders bevorzugt 0,1 bis 10 Gew.-% mindestens ein Harz, gewählt aus Melaminderivaten, Dimethyloldihydroxyethylenharnstoff (DMDHEU) und Derivaten von DMDHEU,

(B) 0,1 bis 30 Gew.-% Verdicker,

(C) 0,1 bis 50 Gew.-% polykationische Verbindung und

(D) 0 bis 30 Gew.-% Additive.

[0103] Als Feststoffgehalt von erfindungsgemäßen Vorbehandlungsflotten kann man beispielsweise Feststoffgehalte im Bereich von 10g/l bis 600 g/l, bevorzugt 50g/l bis 500 g/l wählen.

[0104] Erfindungsgemäße Vorbehandlungsflotten sind besonders geeignet zur Durchführung von Schritt (a) des erfindungsgemäßen Verfahrens zum Kolorieren von textilen Substraten.

[0105] Ein weiterer Gegenstand der vorliegenden Erfindung sind Behandlungsmittel, enthaltend die Komponenten (A), (B), (C) und gegebenenfalls (D), aus welchen durch Verdünnung mit Wasser erfindungsgemäße wässrige Vorbehandlungsflotten erhältlich sind.

[0106] Ein weiterer Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist ein Verfahren zur Herstellung von erfindungsgemäßen Vorbehandlungsflotten durch Verdünnen von erfindungsgemäßen Behandlungsmitteln mit Wasser. Man kann jedoch erfindungsgemäße Vorbehandlungsflotten so herstellen, dass man Wasser mit Komponente (A), (B) (C) und gegebenenfalls (D) in aufeinanderfolgenden Schritten verrührt.

[0107] Ein weiterer Aspekt der vorliegenden Erfindung sind textile Substrate, erhältlich nach dem erfindungsgemäßen Verfahren zum Kolorieren von textilen Substraten. Erfindungsgemäße textile Substrate zeichnen sich nicht nur durch besondere Brillanz der Farbe und der Konturen und besonders gute Haftung und daher Echtheit des Drucks aus, beispielsweise durch besonders gute Reibechtheiten, Nassreibechtheiten und Waschechtheiten, sondern auch durch

einen besonders angenehmen Griff.

[0108] Die Erfindung wird durch Arbeitsbeispiele erläutert.

Herstellung erfindungsgemäß eingesetzter Melaminderivate

I.1. Allgemeine Vorgehensweise am Beispiel eines Melaminderivats A1 aus Melamin Formaldehyd : Diethylenglykol 1 : 2,2 : 5 (molare Verhältnisse)

[0109] Man legte 115,5 g einer 40 Gew.-%iger wässrigen Lösung von Formaldehyd (1,54 Mol) wurde in einem 1-l-Dreihalkolben mit Tropftrichter und Rührer vor und stellte mit 25 Gew.-%iger wässriger NaOH einen pH-Wert von 8,5 ein. Anschließend gab man Melamin (88,2 g, 0,7 Mol) als Feststoff zu und erwärmte für 30 min auf 80°C. danach tropfte man Diethylenglykol (371,3 g; 3,5 Mol) zu und stellte anschließend den pH-Wert mit 30 Gew.-% wässriger HNO₃ auf 5,3 ein. Die resultierende Lösung wurde für 1 h auf 60 °C erwärmt. Anschließend wurde der pH-Wert mit 25 Gew.-%iger NaOH auf 8 gestellt. Bei 100 mbar und einer Temperatur von 100°C wurden anschließend etwa 80 ml eines Gemischs von Wasser und Diethylenglykol abdestilliert. Man erhielt Melaminderivat A1.

[0110] Analytik: nicht-flüchtige Anteile: 42,5 Gew.-% (bestimmt durch Trocknen 2 h im Trockenschrank bei 120°C), H₂O nach Karl Fischer: 3,7 Gew.-%, dynamische Viskosität η : 850 mPa·s, bestimmt mit Hilfe eines Kegel/Platte-Viskosimeters.

I.2 Darstellung von weiteren erfindungsgemäß eingesetzten Melaminderivaten Vorschrift I.1 wurde wiederholt, jedoch wurden die Mengen an Formaldehyd und Diethylenglykol zugegeben wie aus Tabelle 1 ersichtlich.

[0111]

Tabelle 1: Herstellung erfindungsgemäß eingesetzter Melaminderivate

Nr.	Molverhältnis				n.f.A [Gew.-%]	H ₂ O [Gew.-%]	η [mPa·s]
	Melamin	Formaldehyd	DEG	CH ₃ OH			
A1	1	2,2	5	-	42,5	3,7	850
A2	1	2,6	10	-	23,2	2,6	145
A3	1	2,6	7	-	34,6	2,3	310
A4	1	2,6	5	-	50,5	3,5	1040
A5	1	2,4	5	-	45,5	4,1	820
A6	1	2,0	5	-	44,2	4,0	710
A7	1	1,8	5	-	43,0	3,1	580
A8	1	1,6	5	-	40,7	3,5	560
A9	1	1,4	7,5	-	22,1	4,6	160
A10	1	3	-	3	90	n.b.	n.b.
A11	1	2	-	3	70	n.b.	n.b.
n.b.: nicht bestimmt Abkürzungen: n.f.A.: Nicht-flüchtige Anteile, bestimmt (bestimmt durch Trocknen 2 h im Trockenschrank bei 120°C), DEG: Diethylenglykol.							

II. Herstellung von erfindungsgemäßen Vorbehandlungsflotten

[0112] Komponente (A): Melaminderivat gemäß Tabelle 1 bzw. 2

[0113] Komponente (B): B1, s.u.

[0114] Komponente (C): C1 oder C2, s.u.

[0115] Zur Herstellung von 1 kg erfindungsgemäßer Vorbehandlungsflotte wurde vollentsalztes Wasser mit Komponente (C) verrührt, bis sich alles gelöst hatte. Anschließend wurden unter Rühren die Komponenten (B) und (D) zugegeben und homogenisiert. Anschließend wurde Harz (A) nach Tabelle 1 zugegeben.

[0116] Es wurden die erfindungsgemäßen Flotten gemäß Tabelle 2 hergestellt.

[0117] Dabei bedeuten:

B1: Assoziatiwerdicker, Umsetzungsprodukt von Hexamethylen-diisocyanat (HDI) mit ethoxyliertem n-C₁₈H₃₇OH mit einem M_w von 10.000 g/mol, wobei der ethoxylierte Fettalkohol in einem Überschuss von 50 mol-%, bezogen auf Isocyanatgruppen, eingesetzt wurde;

C1: Polyethylenimin, M_w 25.000 g/mol

C2: Diallyldimethylammoniumchlorid-Homopolymer; M_w 10.000 g/mol

D1: Phosphorsäuretri-n-butylester als Entschäumer

D2: 20 Gew.-% Lösung von 1,2-Benzisothiazolin-3-on in Propylenglykol

D3: Dispergierbindemittel nach Beispiel IV.

Tabelle 2: Erfindungsgemäße Vorbehandlungsflotten

Nr. Vorbehandlungsflotte	(A) [g/l]	(B) [g/l]	(C) [g/l]	(D) [g/l]
F1	A10: 10	15	C1: 200	D1: 2, D2: 2
F2	A11: 5	25	C2: 220	D2: 2, D3: 3
F3	A2: 5	25	C2: 220	D2: 2, D3: 3

III. Erfindungsgemäße Kolorierung von Textilgewebe

[0118] Man ging aus von Geweben G3.1 bis G3.3

G3.1 Baumwolle 283, gebleicht, Flächengewicht 119,7 g/m²

G3.2 Baumwoll/Polyester-Mischgewebe 50/50, Flächengewicht 114,7 g/m²

G3.3 Polyester-Microfaser-Gewebe, Flächengewicht 104,23 g/m²

III.1. Allgemeine Vorschrift für Schritt (a)

[0119] Gewebe G3.1, G3.2 bzw. G3.3 wurde mit einer Vorbehandlungsflotte gemäß Tabelle 2 auf einem Foulard (Hersteller Fa. Mathis, Typ Nr. HVF63003) behandelt. Der Anpressdruck der Walzen betrug 2,2 bar. Es resultierte eine Flottenaufnahme von 60%. Die Auftragsgeschwindigkeit betrug 1 m/min.

[0120] Anschließend wurde das vorbehandelte Gewebe bei 80°C auf einem Spannrahmen getrocknet.

[0121] Man erhielt erfindungsgemäß vorbehandelte Gewebe

III.2 Bedrucken nach dem Ink-Jet-Verfahren

III.2.1. Herstellung von Tinten für das Ink-Jet-Verfahren

[0122] Es wurden die unten aufgeführten Tinten für das Ink-Jet-Verfahren durch Vermischen der in Tabelle 4 genannten Bestandteile hergestellt. Dazu stellte man zunächst Mixkomponenten M1 bis M3 her, indem man die in Tabelle 3 aufgeführten Bestandteile jeweils in eine Kugelmühle gab, mit destilliertem Wasser jeweils auf 100 ml auffüllte und dispergierte. Anschließend formulierte man in einem Becherglas aus Mixkomponente M1 und den Zutaten gemäß Tabelle 5 die Tinte T1, aus Mixkomponente M2 und den Zutaten gemäß Tabelle 4 die Tinte T2 und aus Mixkomponente M3 und den Zutaten gemäß Tabelle 5 die Tinte T3 und füllte jeweils mit destilliertem Wasser auf 100 ml auf.

[0123] Netzmittel 1: [(CH₃)₃Si]₂Si(CH₃)[CH₂]₃-O-(CH₂CH₂O)₃H

Biozid 1: 20 Gew.-% Lösung von 1,2-Benzisothiazolin-3-on in Dipropylenglykol

Tabelle 3: Zusammensetzung von Mixkomponenten M1 bis M3

	M1	M2	M3
C.I. Pigment Red 122	10		
C.I. Pigment Blue 15:3		8	
C.I. Pigment Black 7			9
Dispergierbindemittel D3	30	24,36	27,2

EP 1 763 606 B1

(fortgesetzt)

	M1	M2	M3
Melaminderivat A10	4,44	3,55	4
1,2-Propylenglykol	5	4	4,5
Biozid 1	2,6	2,0	2,3
Phosphorsäuretri-n-butylester	0,04	0,04	0,02

[0124] Alle Einsatzmengen sind g/100 ml. Man stellte jeweils 100 ml Mixkomponente M1, M2 und M3 her.

Tabelle 4: Zusammensetzung von Tinten T1 bis T3

	T1	T2	T3
Netzmittel 1	0,5	0,5	1,2
Harnstoff	1,0	1,0	1,0
Biozid 1	2,5	2,5	2,5
Glycerin	16,0	13,0	9,0
Polyethylenglykol, M _n 250 g/mol	4	3,25	1,75
1,2-Pentandiol	4,5	4,5	4,5
Mixkomponente M1	20		
Mixkomponente M2		20	
Mixkomponente M3			30

[0125] Alle Einsatzmengen sind g/100 ml. Man stellte jeweils 100 ml Tinte T1, T2 und T3 her.

III.2 Bedrucken mit Tinten

[0126] Baumwollgewebe, Polyester-Microfaser-Gewebe und Baumwoll/PolyesterMischgewebe wurden mit je einer Tinte auf einem Drucker des Typs Mimaki TX 1600 S bedruckt.

[0127] Es wurden quantitativen Untersuchungen zur Bestimmung der Farbmeterik durchgeführt. Zur Messung wurde ein X-Rite CA22 Spectrophotometer eingesetzt, als Auswerteprogramm wurde X-Rite Color Master verwendet. Dabei wurde je eine Probe des betreffenden nicht vorbehandelten Gewebes jeweils als Standard für die Farbmeterikmessungen verwendet. Ein höherer Wert bei der Farbstärke und im Chroma (gemäß M. Richter, Einführung in die Farbmeterik, DeGruyter, Berlin 1981) für erfindungsgemäß vorbehandeltes Gewebe zeigte also die Verbesserung des Druckergebnisses an.

[0128] Durch erfindungsgemäße Vorbehandlung des jeweiligen Gewebes hat sich der Tintenstand verbessert, damit erhielt man eine bessere Auflösung.

Reibechtheit :

[0129]

	Tinte	unvorbehandelt		Vorbehandlung mit F1		Vorbehandlung mit F2	
		trocken	nass	trocken	nass	trocken	nass
G3.1	T1	4	3	4	3	4	4
G3.1	T2	3	3	3	3	4	4
G3.1	T3	3	3	3	4	4	4

EP 1 763 606 B1

	Tinte	unvorbehandelt		Vorbehandlung mit F1		Vorbehandlung mit F2	
		trocken	nass	trocken	nass	trocken	nass
G3.2	T1	4	3	4	3	4	4
G3.2	T2	3	3	3	3	4	3
G3.2	T3	3	3	3	4	4	4

	Tinte	unvorbehandelt		Vorbehandlung mit F1		Vorbehandlung mit F2	
		trocken	nass	trocken	nass	trocken	nass
G3.3	T1	4	3	4	3	4	4
G3.3	T2	3	3	3	3	4	4
G3.3	T3	3	3	3	4	4	4

Farbstärke :

[0130]

	Tinte	Farbstärke unvorbehandelt	Vorbehandlung mit F1		Vorbehandlung mit F2	
			Farbstärke	Δ Chroma	Farbstärke	Δ Chroma
G3.1	T1	100	150,35	6,29	148,92	5,46
G3.1	T2	100	125,17	0,52	132,51	1,02
G3.1	T3	100	156,13	4,71	136,13	3,71

	Tinte	Farbstärke unvorbehandelt	Vorbehandlung mit F1		Vorbehandlung mit F2	
			Farbstärke	Δ Chroma	Farbstärke	Δ Chroma
G3.2	T1	100	180,85	8,43	182,65	6,54
G3.2	T2	100	210,91	0,61	201,12	0,84
G3.2	T3	100	198,15	6,75	188,98	6,01

	Tinte	Farbstärke unvorbehandelt	Vorbehandlung mit F1		Vorbehandlung mit F2	
			Farbstärke	Δ Croma	Farbstärke	Δ Croma
G3.3	T1	100	230,5	10,97	224,03	13,98
G3.3	T2	100	247,39	0,62	220,12	0,54
G3.3	T3	100	217,17	6,39	225,62	8,56

[0131] Erfindungsgemäße vorbehandelte und bedruckte Gewebe hatten einen ausgezeichneten Griff.

IV. Herstellung eines Dispergierbindemittels D3 in wässriger Lösung

[0132] 6,85 g Neopentylglykol, 7,03 g Dimethylpropionsäure, 51,95 g Polyesterdiol und 53,01 g 4,4'-Diphenyldiisocyanat wurden in 118,74 g Tetrahydrofuran, das zuvor über Na/Benzophenon nach einer Labor-Standard-Methode destilliert worden war, gelöst. Man gab einen Tropfen Di-n-butylzinndilaurat zu und brachte die Reaktionslösung zum

Kochen. Man erhitzte unter Rückfluss, bis sich kein freies Isocyanat mehr nachweisen ließ (titrimetrisch gemäß DIN 53 185). Danach kühlte man die Reaktionslösung mit Hilfe eines Eisbads ab, versetzte mit einer Lösung von 6,25 g Diethanolamin in 6,25 g destilliertem Tetrahydrofuran und danach mit 5,4 g Triethylamin. Man gab 315 g Wasser zu und destillierte das Tetrahydrofuran ab. Man erhielt Dispergierbindemittel D3 in wässriger Lösung, Feststoffgehalt 33 Gew.-%.

[0133] Als Polyesterdiol wurde ein Polyesterdiol mit einer Hydroxylzahl von 140 mg KOH/g Polyesterdiol, bestimmt nach DIN 53240 verwendet, das aus Isophthalsäure, Adipinsäure und 1,4-Cyclohexandimethanol in Molverhältnis 1 : 1 : 2,2 erhalten wurde.

Patentansprüche

1. Verfahren zum Kolorieren von textilen Substraten, **dadurch gekennzeichnet, dass** man textile Substrate

(a) mit einer wässrigen Vorbehandlungsflotte vorbehandelt, die

- (A) mindestens ein Harz, gewählt aus Melaminderivaten, Dimethyloldihydroxyethylenharnstoff (DMDHEU) und Derivaten von DMDHEU und
- (B) mindestens einen Verdicker,
- (C) mindestens eine polykationische Verbindung und
- (D) optional mindestens ein Additiv enthält, und danach

(b) nach dem Ink-Jet-Verfahren bedruckt.

2. Verfahren nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet, dass** man nach (a) vorbehandeltes textiles Substrat vor dem Bedrucken nach Schritt (b) trocknet.

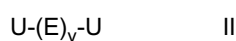
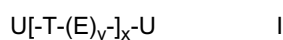
3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, **dadurch gekennzeichnet, dass** es sich bei mindestens einem Melaminderivat in Schritt (a) um gegebenenfalls mit mindestens einem aliphatischen Alkohol veretherte Kondensationsprodukte von Melamin mit mindestens einem Aldehyd handelt, wobei mindestens ein Aldehyd gewählt wird aus C₆-C₁₄-Arylaldehyd und aliphatischen Aldehyden.

4. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 3, **dadurch gekennzeichnet, dass** aliphatische Aldehyde gewählt werden aus Formaldehyd und C₁-C₁₀-Alkylaldehyd.

5. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 4, **dadurch gekennzeichnet, dass** es sich bei mindestens einem Melaminderivat in Schritt (a) um ein Melaminderivat handelt, das erhältlich ist durch Umsetzung von Melamin mit 1 bis unter 3 Äquivalenten mindestens eines Aldehyds und anschließende Veretherung mit 4,5 bis 10 Äquivalenten mindestens eines mehrwertigen aliphatischen Alkohols.

6. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 5, **dadurch gekennzeichnet, dass** es sich bei mindestens einem mehrwertigem aliphatischen Alkohol um Ethylenglykol, Diethylenglykol oder Triethylenglykol handelt.

7. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 6, **dadurch gekennzeichnet, dass** es sich bei mindestens einem Verdicker (B) um einen Assoziativverdicker der allgemeinen Formel I bis III handelt,



wobei die Variablen wie folgt definiert sind:

E gleich oder verschieden und gewählt aus -CH₂-CH₂-, -CH₂-CH(CH₃)-, -CH₂-CH(C₂H₅)-,

y eine ganze Zahl im Bereich von 1 bis 100.000

T gleich oder verschieden und eine von einem Diisocyanat abgeleitete Einheit,

x eine ganze Zahl im Bereich von 1 bis 500,

U gleich oder verschieden und gewählt aus Einheiten, abgeleitet von aliphatischen Alkoholen, Thiolen, Aminen

oder Carbonsäuren mit jeweils mindestens 4 C-Atomen oder aromatischen Alkoholen, Thiolen, Aminen oder Carbonsäuren mit jeweils mindestens 6 C-Atomen, Alkoholen, Thiolen, Aminen oder Carbonsäuren mit C₇-C₁₃-Aralkylresten oder heteroaromatischen Alkoholen, Thiolen, Aminen oder Carbonsäuren.

5 8. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 7, **dadurch gekennzeichnet, dass** es sich bei mindestens einer polykationischen Verbindung (C) um ein Polymer oder Copolymer von einem Diallyldialkylammoniumgruppenhaltigen Monomer handelt.

10 9. Wässrige Vorbehandlungsflotten, enthaltend

(A) mindestens ein Harz, gewählt aus Melaminderivaten, Dimethyldihydroxyethylenharnstoff (DMDHEU) und Derivaten von DMDHEU,

(B) mindestens einen Verdicker,

(C) mindestens eine polykationische Verbindung und

15 (D) optional mindestens ein Additiv.

10. Wässrige Vorbehandlungsflotten nach Anspruch 9, enthaltend

20 (A) 0,1 bis 50 Gew.-% mindestens ein Harz, gewählt aus Melaminderivaten, Dimethyldihydroxyethylenharnstoff (DMDHEU) und Derivaten von DMDHEU,

(B) 0,1 bis 50 Gew.-% Verdicker,

(C) 0,1 bis 50 Gew.-% polykationische Verbindung und

(D) 0 bis 30 Gew.-% Additive.

25 11. Vorbehandlungsmittel, enthaltend

(A) mindestens ein Harz, gewählt aus Melaminderivaten, Dimethyldihydroxyethylenharnstoff (DMDHEU) und Derivaten von DMDHEU,

(B) mindestens einen Verdicker,

30 (C) mindestens polykationische Verbindung und

(D) optional mindestens ein Additiv.

12. Verfahren zur Herstellung von wässrigen Vorbehandlungsflotten nach Anspruch 9 oder 10 durch Vermischen von mindestens einem Vorbehandlungsmittel nach Anspruch 11 mit Wasser.

35 13. Textile Substrate, erhältlich nach einem Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 8.

Claims

40 1. A process for coloring a textile substrate, which comprises a textile substrate

(a) being pretreated with an aqueous pretreatment liquor comprising

45 (A) at least one resin selected from melamine derivatives, dimethyldihydroxyethyleneurea (DMDHEU) and derivatives of DMDHEU, and

(B) at least one thickener,

(C) at least one polycationic compound, and

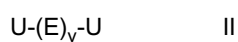
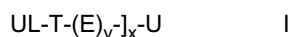
50 (D) optionally at least one additive, and thereafter

(b) being printed by the ink jet process.

2. The process according to claim 1, wherein textile substrate pretreated according to (a) is dried before being printed according to step (b).

55 3. The process according to claim 1 or 2 wherein at least one melamine derivative in step (a) is a condensation product of melamine with at least one aldehyde selected from C₆-C₁₄-arylaldehyde and aliphatic aldehydes, said condensation product having been etherified with at least one aliphatic alcohol if appropriate.

4. The process according to any one of claims 1 to 3, wherein aliphatic aldehydes are selected from formaldehyde and C₁-C₁₀-alkylaldehyde.
5. The process according to any one of claims 1 to 4, wherein at least one melamine derivative in step (a) is a melamine derivative obtainable by reaction of melamine with 1 to less than 3 equivalents of at least one aldehyde and subsequent etherification with 4.5 to 10 equivalents of at least one polyhydric aliphatic alcohol.
6. The process according to any one of claims 1 to 5 wherein at least one polyhydric aliphatic alcohol is ethylene glycol, diethylene glycol or triethylene glycol.
7. The process according to any one of claims 1 to 6 wherein at least one thickener (B) is an associative thickener of the general formula I to III



where

E is in each occurrence the same or different and selected from -CH₂-CH₂-, -CH₂-CH(CH₃)-, -CH₂-CH(C₂H₅)-,
y is an integer from 1 to 100 000,

T is in each occurrence the same or different and a diisocyanate-derived unit,

x is an integer from 1 to 500,

U is in each occurrence the same or different and selected from units derived from aliphatic alcohols, thiols, amines or carboxylic acids each having 4 or more carbon atoms or aromatic alcohols, thiols, amines or carboxylic acids each having 6 or more carbon atoms, alcohols, thiols, amines or carboxylic acids having C₇-C₁₃-aralkyl moieties or heteroaromatic alcohols, thiols, amines or carboxylic acids.

8. The process according to any one of claims 1 to 7, wherein at least one polycationic compound (C) is a polymer or copolymer of a diallyldialkylammonium monomer.

9. An aqueous pretreatment liquor comprising

(A) at least one resin selected from melamine derivatives, dimethyloldihydroxyethyleneurea (DMDHEU) and derivatives of DMDHEU,

(B) at least one thickener,

(C) at least one polycationic compound, and

(D) optionally at least one additive.

10. The aqueous pretreatment liquor according to claim 9 that comprises

(A) from 0.1% to 50% by weight of at least one resin selected from melamine derivatives, dimethyloldihydroxyethyleneurea (DMDHEU) and derivatives of DMDHEU,

(B) from 0.1 % to 50% by weight of thickener,

(C) from 0.1% to 50% by weight of polycationic compound, and

(D) from 0% to 30% by weight of additives.

11. A pretreatment composition comprising

(A) at least one resin selected from melamine derivatives, dimethyloldihydroxyethyleneurea (DMDHEU) and derivatives of DMDHEU,

(B) at least one thickener,

(C) at least polycationic compound, and

(D) optionally at least one additive.

12. A process for producing an aqueous pretreatment liquor according to claim 9 or 10 by mixing at least one pretreatment

composition according to claim 11 with water.

13. A textile substrate obtainable by a process according to any one of claims 1 to 8.

5

Revendications

1. Procédé pour la coloration de substrats textiles, **caractérisé en ce que**

10

(a) on soumet des substrats textiles à un prétraitement par un bain aqueux de prétraitement qui contient

(A) au moins une résine, choisie parmi des dérivés de mélamine, la diméthyloldihydroxy-éthylèrie-urée (DMDHEU) et des dérivés de DMDHEU et

15

(B) au moins un épaississant,

(C) au moins un composé polycationique, et

(D) en option au moins un additif, et ensuite

(b) on les imprime selon le procédé d'impression par jet d'encre.

20

2. Procédé selon la revendication 1, **caractérisé en ce qu'**avant l'impression selon l'étape (b) on sèche le substrat textile prétraité selon (a).

25

3. Procédé selon la revendication 1 ou 2, **caractérisé en ce que** ledit au moins un dérivé de mélamine dans l'étape (a) consiste en des produits de condensation de mélamine avec au moins un aldéhyde, éventuellement éthérifiés avec au moins un alcool aliphatique, au moins un aldéhyde étant choisi parmi un aryl(C₆-C₁₄)aldéhyde et des aldéhydes aliphatiques.

30

4. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 3, **caractérisé en ce que** les aldéhydes aliphatiques sont choisis parmi le formaldéhyde et un alkyl(C₁-C₁₀)aldéhyde.

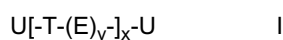
35

5. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 4, **caractérisé en ce que** ledit au moins un dérivé de mélamine dans l'étape (a) consiste en un dérivé de mélamine qui peut être obtenu par mise en réaction de mélamine avec 1 à moins de 3 équivalents d'au moins un aldéhyde et éthérification subséquente avec 4,5 à 10 équivalents d'au moins un alcool aliphatique polyhydrique.

6. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 5, **caractérisé en ce que** ledit au moins un alcool aliphatique polyhydrique consiste en éthylèneglycol, diéthylèneglycol ou triéthylèneglycol.

40

7. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 6, **caractérisé en ce que** ledit au moins un épaississant (B) consiste en un épaississant associatif de formules générales I à III,



45



dans lesquelles les variables sont définies comme suit :

50

E est le même ou différent et est choisi parmi -CH₂-CH₂-, -CH₂CH(CH₃)-, -CH₂-CH(C₂H₅)-,

y est un nombre entier valant de 1 à 100 000,

T est le même ou différent et est une unité dérivée d'un diisocyanate,

x est un nombre entier dans la plage de 1 à 500,

55

U est le même ou différent et est choisi parmi des unités dérivées d'alcools, de thiols, d'amines ou d'acides carboxyliques, aliphatiques ayant chacun au moins 4 atomes de carbone, d'alcools, de thiols, d'amines ou d'acides carboxyliques, aromatiques ayant chacun au moins 6 atomes de carbone, d'alcools, de thiols, d'amines ou d'acides carboxyliques à radicaux aralkyle en C₇-C₁₃ ou d'alcools, de thiols, d'amines ou d'acides carboxyliques, hétéroaromatiques.

8. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 7, **caractérisé en ce que** ledit au moins un composé polycationique (C) consiste en un polymère ou copolymère d'un monomère contenant des groupes diallyldialkylammonium.

5 9. Bains aqueux de prétraitement, contenant

(A) au moins une résine, choisie parmi des dérivés de mélamine, la diméthyloldihydroxyéthylène-urée (DMDHEU) et des dérivés de DMDHEU,

(B) au moins un épaississant,

10 (C) au moins un composé polycationique et

(D) en option au moins un additif.

10. Bains aqueux de prétraitement selon la revendication 9, contenant

15 (A) 0,1 à 50 % en poids d'au moins une résine, choisie parmi des dérivés de mélamine, la diméthyloldihydroxyéthylène-urée (DMDHEU) et des dérivés de DMDHEU et

(B) 0,1 à 50 % en poids d'épaississant,

(C) 0,1 à 50 % en poids de composé polycationique et

(D) 0 à 30 % en poids d'additifs.

20

11. Agent de prétraitement, contenant

(A) au moins une résine, choisie parmi des dérivés de mélamine, la diméthyloldihydroxyéthylène-urée (DMDHEU) et des dérivés de DMDHEU,

25 (B) au moins un épaississant,

(C) au moins un composé polycationique et

(D) en option au moins un additif.

30 12. Procédé pour la préparation de bains aqueux de prétraitement selon la revendication 9 ou 10, par mélange d'au moins un agent de prétraitement selon la revendication 11 avec de l'eau.

13. Substrats textiles, pouvant être obtenus conformément à un procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 8.

35

40

45

50

55

IN DER BESCHREIBUNG AUFGEFÜHRTE DOKUMENTE

Diese Liste der vom Anmelder aufgeführten Dokumente wurde ausschließlich zur Information des Lesers aufgenommen und ist nicht Bestandteil des europäischen Patentdokumentes. Sie wurde mit größter Sorgfalt zusammengestellt; das EPA übernimmt jedoch keinerlei Haftung für etwaige Fehler oder Auslassungen.

In der Beschreibung aufgeführte Patentdokumente

- EP 0928841 A [0004]
- WO 9933669 A [0005]
- US 6001137 A [0006]
- WO 0003081 A [0007]
- JP 62231787 B [0008]
- WO 0056972 A [0009]
- WO 2004031473 A [0011]
- EP 0923560 A [0016]
- WO 9829393 A [0016]
- US 5186846 A [0077]
- US 4218218 A [0077]
- WO 200431255 A [0078]
- US 4742134 A [0092]
- US 5283306 A [0092]
- EP 0264710 A [0092]

In der Beschreibung aufgeführte Nicht-Patentliteratur

- VEB Fachbuchverlag Leipzig. 1976, 93 ff [0058]
- *Text. Chem. Color*, 1987, vol. 19 (8), 23-29 [0073]
- *TEXT. CHEM. COLOR*, 1989, vol. 21 (6), 27-32 [0073]
- **M. Richter.** *Einführung in die Farbmeterik*, 1981 [0129]