

⑫

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

⑰ Anmeldenummer: 79103344.2

⑸ Int. Cl.³: **D 06 P 5/00, D 06 P 3/60,**
B 41 M 5/02

⑱ Anmeldetag: 07.09.79

⑳ Priorität: 16.09.78 DE 2840438

⑴ Anmelder: **HOECHST AKTIENGESELLSCHAFT,**
Zentrale Patentabteilung Postfach 80 03 20, D-6230
Frankfurt/Main 80 (DE)

⑷ Veröffentlichungstag der Anmeldung: 02.04.80
Patentblatt 80/7

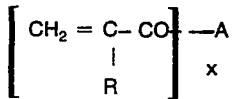
⑵ Erfinder: **Nischwitz, Ehrenfried, Dr.,**
Feldbergstrasse 76, D-6384 Schmitten/Taunus (DE)

⑸ Benannte Vertragsstaaten: **BE CH DE FR IT**

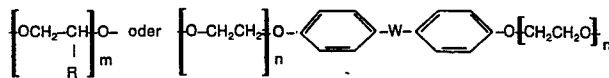
⑸ Verfahren zur Vorbehandlung von Cellulosefasern, die nach dem Thermotransferverfahren bedruckt werden.

⑷ Verfahren zur Vorbehandlung von Cellulosefasern, die nach dem Thermoumdruckverfahren bedruckt werden, indem man das Fasermaterial mit einer Lösung oder Dispersion imprägniert, die eine Verbindung der Formel

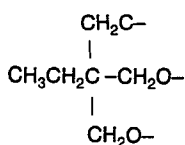
W eine Gruppe der Formeln $-\text{CH}_2-$ oder $\text{CH}_3-\text{C}-\text{CH}_3$, R Wasserstoff oder Methyl, m eine Zahl von 1–30, vorzugsweise 4–11 und n eine Zahl von 1–30, vorzugsweise 1–10 bedeutet, und einen Polymerisationskatalysator enthält, dämpft und trocknet.



wobei x 2 oder 3 ist, A, wenn x = 2 ist, eine Gruppe der Formel



und wenn x = 3 ist, eine Gruppe der Formel



EP 0 009 189 A1

Verfahren zur Vorbehandlung von Cellulosefasern, die nach dem Thermotransferverfahren bedruckt werden

Es ist bekannt, Textilmaterial nach dem sogenannten Thermotransferverfahren zu bedrucken, bei dem der Farbstoff zunächst auf einen Hilfsträger, z.B. Papier aufgedruckt wird. Der bedruckte Hilfsträger wird dann unter
5 Druck und bei erhöhter Temperatur mit dem zu bedruckenden Textilmaterial in Kontakt gebracht, wobei der Farbstoff von dem Hilfsträger in das Textilmaterial diffundiert. Als Farbstoffe können in diesem Verfahren im wesentlichen nur Dispersionsfarbstoffe verwendet werden und zwar solche,
10 die bis zu einem gewissen Grad sublimierbar sind. Auch ist das Thermotransferverfahren auf Polyester-, Polyamid-, Polyacrylnitril- und Celluloseacetatfasern beschränkt, da sich die Dispersionsfarbstoffe ohne Schwierigkeiten nur auf diese Fasern übertragen und dort auch genügend
15 fest fixieren lassen. Cellulosefasern hingegen besitzen keine Affinität zu Dispersionsfarbstoffen, so daß ein Farbstofftransfer auf Cellulose nur in sehr geringem Maße stattfindet, der transferierte Farbstoff nicht fixiert ist und mit der ersten Wäsche fast vollständig entfernt wird. Um Textilmaterial aus Cellulosefasern oder aus Ge-
20 mischen von Synthefasern mit überwiegendem Anteil Cellulosefasern nach dem Thermotransferdruckverfahren mit Dispersionsfarbstoffen zu bedrucken, bedarf es einer Vorbehandlung des Textilmaterials.

25 Aus der DT-OS 2 418 519 ist bereits die Vorbehandlung von Textilmaterial aus Cellulosefasern mit Polyolen, deren Äthern und Estern bekannt. Diese Verbindungen werden aber bei dem dort beschriebenen Verfahren auf dem Textilmaterial lediglich getrocknet. In dieser Form bleiben die aufge-
30 brachten Verbindungen aber wasserlöslich, so daß ein Farbmuster, das auf ein so vorbehandeltes Gewebe nach dem

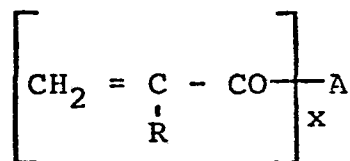
Thermotransferverfahren aufgedruckt wird, bereits in der ersten Wäsche weitgehend ausgewaschen wird.

Es wurde nun gefunden, daß sich die im Thermotransferverfahren gebräuchlichen Dispersionsfarbstoffe auch auf Cellulosefasern waschfest fixieren lassen, wenn man das Textilmaterial mit polymerisierbaren Verbindungen behandelt und diese Verbindungen nicht, wie in der oben genannten Offenlegungsschrift beschrieben nur trocknet, sondern auf dem Textilmaterial polymerisiert.

10

Gegenstand der Erfindung ist somit ein Verfahren zur Vorbehandlung von Cellulosefasern, die nach dem Thermoumdruckverfahren bedruckt werden, indem man das Fasermaterial mit einer Lösung oder Dispersion imprägniert, die eine Verbindung der Formel

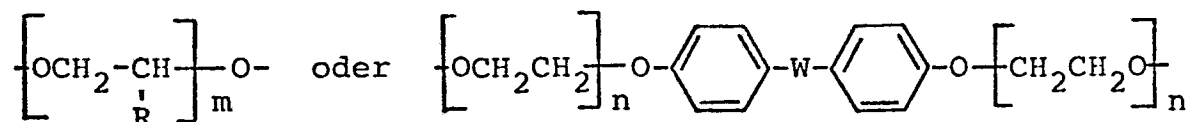
15



20

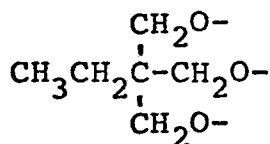
wobei x 2 oder 3 ist, A, wenn x = 2 ist, eine Gruppe der Formel

25



und wenn x = 3 ist, eine Gruppe der Formel

30



W eine Gruppe der Formeln $-\text{CH}_2-$ oder $\text{CH}_3-\overset{|}{\underset{|}{\text{C}}}-\text{CH}_3$, R Wasserstoff oder Methyl, m eine Zahl von 1 - 30, vorzugsweise 4 - 11 und n eine Zahl von 1 - 30, vorzugsweise 1 - 10 bedeutet, und einen Polymerisationskatalysator enthält, dämpft und trocknet.

Als Textilmaterial kommen Gewebe, Gewirke und non-wovens infrage, die entweder rein aus Cellulosefasern bestehen oder die Fasermischungen aus Cellulosefasern und Synthesefasern darstellen, wobei der Anteil an Synthesefasern bis 5 zu 50 % betragen kann. Selbstverständlich lassen sich auch Textilien mit niedrigerem Celluloseanteil oder Textilien aus reinen Synthesefasern mit den genannten Produkten vorbehandeln, doch ist die Vorbehandlung für solche Artikel in der Praxis überflüssig, da der hohe Anteil an Synthesefasern aufgrund der guten Affinität dieser Fasern zu Dispersionsfarbstoffen einen guten und waschpermanenten Thermotransferdruck zuläßt. Als Cellulosefasern kommen vorwiegend Baumwolle, Zellwolle und Viskoseseide, aber auch Leinen, Jute, etc. infrage.

15 Dieses Textilmaterial wird nach üblichen Verfahren, beispielsweise durch Foulardieren, Pflatschen oder Sprühen mit einer wässrigen Lösung oder Dispersion eines (Meth)acrylsäureesters der obigen Formel unter Zusatz eines Polymerisationskatalysators 20 imprägniert. Anstelle einer rein wässrigen Lösung bzw. Dispersion kann man auch Lösungen der Ester in einem Gemisch aus Wasser und niederen Alkoholen, vorzugsweise Isopropanol verwenden. Als (Meth)acrylsäureester seien beispielsweise folgende Produkte genannt: Polyethylenglykol 25 (MG 250)-diacrylat, Polyethylenglykol (MG 250)-dimethacrylat, Polyethylenglykol (MG 400)-diacrylat, Polyethylenglykol (MG 400)-dimethacrylat, Polypropylenglykol (MG 430)-diacrylat, Polypropylenglykol (MG 430)-dimethacrylat, Polypropylenglykol (MG 600)-diacrylat und Polypropylenglykol 30 (MG 600)-dimethacrylat. Ferner die entsprechenden Monoacrylate und Monomethacrylate, insbesondere Polyethylenglykol (MG 1000)-monomethacrylat und die Mischungen aus Mono- und Diester. Ebenso wirksam sind Trimethylolpropantriacrylat und Trimethylolpropantrimethacrylat sowie die Mono- und 35 Di(meth)acrylsäureester von Bis-(p-hydroxyphenyl)-methan und 2,2-Bis-(p-hydroxyphenyl)-propan.

Die Imprägnierflotte enthält im allgemeinen 60 - 400,

vorzugsweise 80 - 220 g/l dieser (Meth)acrylsäureester sowie 2 - 10 g/l des Katalysators. Als Katalysatoren eignen sich Peroxiverbindungen, wie z.B. Natrium-, Kalium- oder Ammoniumperoxidsulfat, Hydroperoxid oder Peressigsäure.

5 Nach dem Imprägnieren mit dieser Flotte wird das Textilmaterial gegebenenfalls noch auf einem Quetschwerk, z.B. einem Foulard, je nach Konstruktion und Faserart auf eine Flottenaufnahme von 65 bis 120 % abgequetscht und sofort in einen Dämpfer
10 eingeführt, in dem der Luftsauerstoff durch Sattedampf vorher verdrängt worden ist. Die Temperatur im Dämpfer sollte 100 - 150°C, vorzugsweise 100 - 120°C betragen. Nach einer Verweilzeit von 2 - 10 Minuten - in der Regel reichen bei nicht zu starken Geweben (bis 200 g/m²) 3-5 Minuten
15 aus - wird das noch feuchte Textil in einer Trockenvorrichtung bei 100°C getrocknet.

Eine so durchgeführte Ausrüstung verleiht dem Textil einen weichen, fließenden Griff. Zur Erzielung spezieller Griff-
20 einstellungen können der Ausrüstungsflotte gegebenenfalls noch textile Weichmachungsmittel oder Polymerdispersionen aus Acrylsäureester oder Vinylacetat (homo- oder copolymerisiert) u.a. zugegeben werden, soweit sie die Polymerisation auf der Faser nicht stören. Eine gleichzeitige Poly-
25 merisation von Vinyl- oder Acryl-Monomeren und anderen Monomeren mit den erfindungsgemäß zu verwendenden (Meth)acrylsäureestern ist prinzipiell möglich, aber nicht ratsam, da der beabsichtigte Effekt durch schlecht kontrollierbare Polymerisation geschwächt oder zunichte gemacht werden kann.

30 Das vorbehandelte Textil ist druckfertig und kann in an sich bekannter Weise mit Hilfe eines Hilfsdruckträgers (z.B. Papier), auf dem ganzflächige oder detaillierte Farbmuster aufgedruckt sind, auf einer Bügelpresse oder einem Kalandr
35 mit und ohne Zuhilfenahme von Vakuum bei einer Temperatur zwischen 120°C und 220°C in einer Zeit zwischen 10 und 90 Sekunden, vorzugsweise 30 bis 60 Sekunden bedruckt werden.

Beispiel 1

Ein Baumwollgewebe mit einem Flächengewicht von 150 g/m^2 wird in folgende Lösung getaucht, die 200 g/l Polyethylenglykol (MG 400)-diacrylat und 3 g/l Ammoniumperoxidisulfat enthält und auf einem Foulard auf eine Naßaufnahme von 100 % abgequetscht. Das noch feuchte Gewebe durchläuft einen Dämpfer, der mit Dampf von 120°C betrieben wird. Nach einer Verweilzeit von 3 Minuten wird das noch feuchte Gewebe über einen Düsentrockner bei 100°C getrocknet.

Das so vorpräparierte Gewebe wird zusammen mit einer mit sublimierbaren Dispersionsfarbstoffen bedruckten Papierbahn 30 Sekunden bei einer Temperatur von 210°C und unter einem Druck von 4 bar auf einer Bügelpresse behandelt. Man erhält ein farbstark bedrucktes, weiches, leicht volles Gewebe. Die Farbstärke wird auch durch eine 3-fache Maschinenwäsche bei 60°C nur unwesentlich schwächer.

Wird ein Baumwollgewebe anstelle von Polyethylenglykol (MG 400)-diacrylat mit Polyethylenglykol (MG 400) ausgerüstet so ist der anfangs farbstarke Druck bereits nach einer Wäsche kaum noch zu erkennen.

25 Beispiel 2

Ein Baumwollgewirke (Trikot) wird wie in Beispiel 1 ausgerüstet. Die Behandlungsflotte enthält 220 g/l Trimethylolpropantriacrylat und 5 g/l Kaliumperoxidisulfat. Die Maschenware zeigt nach dem Druck ein farbstarkes, fein detailliertes Muster, das auch nach 3 Maschinenwäschen bei 40°C kaum schwächer ist.

35 Beispiel 3

Ein Polyester-Baumwoll-Gewebe (50/50) mit einem Flächengewicht von 180 g/m^2 wird wie in Beispiel 1 ausgerüstet. Die Imprägnierflotte enthält 140 g/l Polypropylenglykol

(MG 600)-dimethacrylat und 3 g/l Ammoniumperoxidisulfat. Man erhält nach dem Druck ein farbstarkes, brillantes Muster auf dem Gewebe, das auch nach 3 Maschinenwäschen bei 60°C nicht schwächer geworden ist.

5

Beispiel 4

Ein aus 80 Teilen Zellwolle und 20 Teilen Polyesterfasern hergestelltes Kardiervlies, das durch Imprägnierung mit
10 einer handelsüblichen Acrylester-Dispersion verfestigt ist und ein Flächengewicht von 80 g/m² besitzt, wird wie in Beispiel 1 angegeben, mit einer Flotte behandelt, die folgende Produkte enthält:

- 15 160 g/l eines Adduktes aus Bisphenol A (4,4'-Dihydroxydiphenylmethan) mit 2 Molen Ethylenglykol, das beidseitig mit Acrylsäure verestert wurde
 9 g/l Wasserstoffperoxid (30 %ig)
 10 g/l 25 %ige Emulsion eines Gemisches aus Glycerinmonostearat und Polyethylenglykol (MG 1000)-monostearat.
20

Der Druck auf das ausgerüstete Vlies erfolgte bei 210°C in einer Zeit von 60 Sekunden unter rückseitig angelegtem
25 Vakuum (44,15 mbar).

Man erhält ein Vlies, bei dem das Muster farbstark durchgedruckt ist. Die Farbstärke fällt nach 3 Maschinenfeinwäschen bei 40°C nicht ab. Der Griff des Vlieses wird
30 gegenüber dem nicht vorpräparierten weicher und fließender.

Beispiel 5

Ein Baumwollgewebe wird wie in Beispiel 1 angegeben ausgerüstet. Die Behandlungsflotte enthält 150 g/l Polyethylenglykol (MG 250)-diacrylat, 40 g/l einer 40 %igen, wäßrigen
35 Dispersion eines Copolymerisates aus Butylacrylat/Acrylnitril/Acrylsäure (95/5/3) und 3 g/l Ammoniumperoxidisulfat. Nach dem Thermotransferdruck erhält man ein Gewebe mit

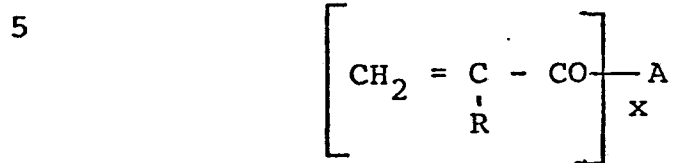
einem farbstarken brillanten Druck und einem vollen, elastischen Griff, beides bleibt nach 3 Maschinenwäschen bei 60°C unverändert erhalten.

5 Beispiel 6

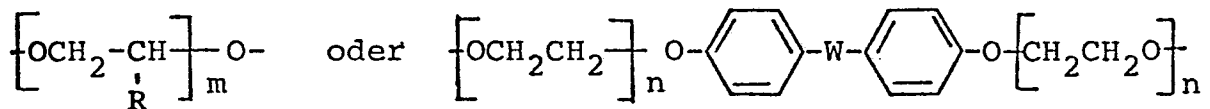
- Ein: PES/Baumwoll-Gewebe wie in Beispiel 3 beschrieben wird ausgerüstet wie in Beispiel 1 angegeben. Die Ausrüstungsflotte setzt sich wie folgt zusammen: 140 g/l
- 10 Polyethylenglykol (MG 1000)-monomethacrylat, 3 g/l Ammoniumperoxidisulfat und 40 g/l einer 50 %igen wäßrigen Dispersion eines Copolymerisates aus Vinylacetat/Ethylen (84/16).
- 15 Man erhält ein weiches volles Gewebe, das sich brillant durch Thermotransferdruck bedrucken läßt. Der Druck übersteht 3 Maschinenfeinwäschen bei 60°C ohne Abfall.

Patentanspruch:

Verfahren zur Vorbehandlung von Cellulosefasern, die nach dem Thermoumdruckverfahren bedruckt werden, indem man das Fasermaterial mit einer Lösung oder Dispersion imprägniert, die eine Verbindung der Formel



wobei x 2 oder 3 ist, A, wenn x = 2 ist, eine Gruppe der Formel



15 und wenn x = 3 ist, eine Gruppe der Formel



W eine Gruppe der Formeln $-\text{CH}_2-$ oder $\text{CH}_3-\overset{|}{\underset{|}{\text{C}}}-\text{CH}_3$, R Wasserstoff oder Methyl, m eine Zahl von 1 - 30, vorzugsweise 4 - 11 und n eine Zahl von 1 - 30, vorzugsweise 1 - 10 bedeutet, und einen Polymerisationskatalysator enthält, dämpft und trocknet.

25



| EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE | | | KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int. Cl. 3) |
|---|--|-------------------|---|
| Kategorie | Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile | betrifft Anspruch | |
| X | <u>FR - A - 2 376 913</u> (AULT & WIBORG) * Ansprüche 1,6,7,10; Seite 4, Zeilen 17-26; Seite 7, Zeilen 16-28; Beispiele 1-5 * | Patent-anspruch | D 06 P 5/00 3/60 B 41 M 5/02 |
| X | <u>FR - A - 2 331 450</u> (HOECHST) * Ansprüche 1,3,4; Seite 2, Zeile 34 bis Seite 3, Zeile 22; Seite 4, Zeilen 6-27; Seite 5, Zeile 13 bis Seite 6, Zeile 13 * | Patent-anspruch | |
| | -- | | RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (Int. Cl. 3) |
| | <u>DE - A - 1 957 262</u> (INSTITUT TEXTILE DE FRANCE) * Ansprüche 1,6,7,10; Beispiele 4,5 * | Patent-anspruch | D 06 P 5/00 3/60 B 41 M 5/02 |
| A | <u>DE - A - 2 458 660</u> (SUBLISTATIC HOLDING) * Ansprüche 1,12,15,17; Seite 7, letzter Absatz * | Patent-anspruch | |
| P | <u>GB - A - 1 546 582</u> (I.W.S. NOMINEE) * Ansprüche 1-3 * | Patent-anspruch | KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTE X: von besonderer Bedeutung A: technologischer Hintergrund O: nichtschriftliche Offenbarung P: Zwischenliteratur T: der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze E: kollidierende Anmeldung D: in der Anmeldung angeführtes Dokument L: aus andern Gründen angeführtes Dokument &: Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument |
| P | <u>US - A - 4 119 398</u> (TERRY BROOK PURSER) * Ganz * | Patent-anspruch | |
| P | <u>DE - A - 2 754 653</u> (SCHLOSS-HOLTE-DRUCK) ./. | Patent-anspruch | |
| <p>Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt.</p> | | | |
| Recherchenort | Abschlußdatum der Recherche | Prüfer | |
| Den Haag | 27-11-1979 | DEKEIREL | |



| EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE | | | KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int.Cl. 3) |
|------------------------|---|-------------------|--|
| Kategorie | Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile | betrifft Anspruch | |
| | * Ansprüche 1,2 * ----- | | |
| | | | RECHERCHIERTES SACHGEBIETE (Int. Cl. 3) |
| | | | |
| | | | |