



(19)
Bundesrepublik Deutschland
Deutsches Patent- und Markenamt

(10) **DE 10 2004 012 570 A1** 2005.09.29

(12)

Offenlegungsschrift

(21) Aktenzeichen: **10 2004 012 570.8**

(22) Anmeldetag: **12.03.2004**

(43) Offenlegungstag: **29.09.2005**

(51) Int Cl.⁷: **C09D 4/02**

C09D 133/10, C08K 5/3492, D06P 1/54,

C09D 17/00, D04H 1/58

(71) Anmelder:

BASF AG, 67063 Ludwigshafen, DE

(72) Erfinder:

**Rink, Heinz-Peter, Dr., 48153 Münster, DE; Scherr,
Günter, Dr., 67065 Ludwigshafen, DE; Schneider,
Jörg, Dr., 69469 Weinheim, DE; Tibor, Duris, 67061
Ludwigshafen, DE; Schöpke, Holger, Dr., 69151
Neckargemünd, DE**

Die folgenden Angaben sind den vom Anmelder eingereichten Unterlagen entnommen

(54) Bezeichnung: **Formulierungen und ihre Verwendung zur Behandlung von flexiblen Substraten**

(57) Zusammenfassung: Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von wässrigen Formulierungen, dadurch gekennzeichnet, dass man

(a) mindestens ein Polymerisat oder Copolymerisat mit einer Glastemperatur T_g unter 15°C durch Copolymerisation in Gegenwart von

(b) mindestens einem Triazinderivat mit mindestens zwei Carbamatgruppen herstellt.

Beschreibung

[0001] Die vorliegende Erfindung betrifft die Verwendung von heterocyclischen Verbindungen mit mindestens zwei Carbamatgruppen zur Behandlung von flexiblen Substraten und insbesondere Textil.

[0002] Die vorliegende Erfindung betrifft speziell den Einsatz von heterocyclischen Verbindungen mit mindestens zwei Carbamatgruppen in wässrigen Copolymerisat-haltigen Formulierungen, die für die Beschichtung von flexiblen Substraten verwendet werden.

[0003] In einer Ausführungsform betrifft die vorliegende Erfindung ein Verfahren zur Herstellung von Formulierungen, dadurch gekennzeichnet, dass man

- (a) mindestens ein Copolymerisat mit einer Glasübergangstemperatur T_g unter 15°C durch Copolymerisation in Gegenwart von
- (b) mindestens einer heterocyclischen Verbindung mit mindestens zwei Carbamatgruppen

herstellt.

[0004] Weiterhin betrifft die vorliegende Erfindung erfindungsgemäß hergestellte Formulierungen, die Verwendung der erfindungsgemäßen Formulierungen zur Behandlung von flexiblen Substraten und weiterhin flexible Substrate, behandelt mit mindestens einer erfindungsgemäßen Formulierung.

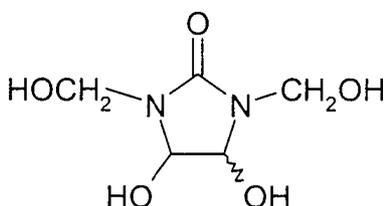
Stand der Technik

[0005] Zahlreiche Substrate, insbesondere flexible Substrate wie beispielsweise Textil, bekommen erst durch eine Behandlung die erwünschten Eigenschaften. Dabei werden in vielen Fällen zunächst Beschichtungen aufgetragen und danach vernetzt, beispielsweise thermisch. Die zur Vernetzung eingesetzten Verbindungen werden vielfach auch als Vernetzer bezeichnet. Dabei werden an die Beschichtungen anspruchsvolle Anforderungen gestellt. Sie sollen preislich günstig sein und sie sollen nach dem Härten nicht mehr zum Verkleben neigen. Behandelte flexible Substrate, insbesondere Textilien sollen eine gute Waschbeständigkeit erhalten. Außerdem sollen bei der Auftragung keine toxikologisch bedenklichen Substanzen verwendet werden. Daher greift man üblicherweise zu modernen Formulierungen auf Wasserbasis. Anspruchsvolle Anforderungen werden weiterhin an den oder die Vernetzer gestellt. Sie sollen einerseits sehr reaktiv sein, andererseits sollen sie keine toxikologisch bedenklichen Verbindungen enthalten oder freisetzen.

[0006] Aus dem Stand der Technik bekannte Vernetzer, die Formaldehyd enthalten, werden aus toxikologischen Gründen daher vielfach nicht mehr akzeptiert.

[0007] So werden im Textil-Pigmentdruck und beim Pigmentfärben mit (Meth)acrylat-Copolymer-Bindern vielfach Copolymerisate eingesetzt, bei denen bis zu 4 Gew.-% N-Methylol-Acrylamid (Amol) oder N-Methylol-Methacrylamid (MAMol) bei der Copolymerisation eingebaut wurde. Diese können vor und während der thermischen Vernetzung unter Umständen Formaldehyd abspalten.

[0008] Die Verwendung von Methylolverbindungen wie beispielsweise Formaldehyd-Harnstoff-Glyoxal-Kondensationsprodukten



als Vernetzer ist bekannt. Es ist jedoch nicht auszuschließen, dass derartige Formaldehyd-Harnstoff-Glyoxal-Kondensationsprodukte beim Vernetzen nicht quantitativ abreagieren und später noch geringe Mengen Formaldehyd abspalten. Außerdem ist die sogenannte Topfzeit, d.h. die zugelassene Verarbeitungsdauer, begrenzt.

[0009] Triazinderivate sind als Vernetzer aus der Lackindustrie bekannt. Beispielsweise beschreibt DE 196 23 370 die Herstellung von Bindemittelsystemen, insbesondere für Mehrschichtlackierungen, indem man (Meth)acrylatcopolymerisate, hydroxyfunktionelle Methacrylpolymerisate, hydroxyfunktionelle Polyester, gegebenenfalls weitere hydroxyfunktionelle Bindemittel und ein Triazincarbamat der Formel $\text{C}_3\text{N}_3(\text{NHCOOR})_3$ mit R

= C₁-C₂₀-Alkyl, C₆-C₂₀-Aryl und/oder C₇-C₂₀-Aralkyl zusammen in Wasser dispergiert und die so erhältliche Dispersion zur Mehrschichtlackierung verwendet. Wenn man mit den offenbarten Mehrschichtlackierungen mit Kataphoresetauchlack vorbeschichtete Bleche beschichtet und anschließend einbrennt, so erhält man besonders harte Lackierungen mit Glasktemperaturen über 55°C. Eine derartige Beschichtung und Beschichtungstechnologie ist jedoch für die Beschichtung flexibler Substrate wie beispielsweise Textil unbrauchbar.

[0010] EP-A 0 604 922 beschreibt die Verwendung von härtbaren Zusammensetzungen, enthaltend Triazin-triscarbamate und saure Katalysatoren wie beispielsweise organische Zinnverbindungen. Die offenbarten Zusammensetzungen lassen sich zur Beschichtung von harten Substraten wie beispielsweise Metall und Holz verwenden und weisen einen hohen Kratzwiderstand auf. Außerdem ist die Konzentration von Formaldehyd gering. Die in EP 0 604 922 offenbarte Beschichtungstechnologie ist ebenfalls für die Beschichtung von flexiblen Substraten unbrauchbar.

[0011] WO 98/44060 beansprucht Beschichtungsmittel, die drei Komponenten enthalten, nämlich

- (i) ein Acrylatcopolymer auf Basis von 30 bis 60 Gew.-% C₁-C₈-Alkyl(meth)acrylat-Monomer, 30 bis 60 Gew.-% vinylaromatischen Monomeren und 0,5 bis 10 Gew.-% (Meth)acrylsäure, wobei die Glasktemperatur des Acrylatpolymers vorzugsweise zwischen 15°C und 35°C liegt und die Molmasse (Zahlenmittel) im Bereich von 200.000 bis 2.000.000 (S. 5, Zeile 4 bis 9).
- (ii) einen nicht-assoziativ wirkenden Rheologiestabilisator und
- (iii) als Vernetzer Tris(alkoxycarbonylamino)triazin oder eine Mischung aus Tris(alkoxycarbonylamino)triazinen.

[0012] Die offenbarte Technologie bietet bei der Beschichtung von Karosserieteilen Vorteile, ist aber für die Beschichtung von flexiblen Substraten wie beispielsweise Textil ungeeignet.

[0013] Bekannt sind Bindemittel auf Basis von (Meth)acrylsäuremethylolamid (AMol bzw. MAMol), beispielsweise beschrieben in DE 29 20 377. Bindemittel auf Basis von (Meth)acrylsäuremethylolamid können auch nach der Vernetzung Formaldehyd abspalten und sind für zahlreiche Anwendungen heute nicht mehr akzeptiert.

[0014] Bekannt sind Formaldehyd-freie Vliesbindemittel, beispielsweise aus DE 29 18 827 und DE 22 64 935. Viele Vliesbindemittel auf Basis von Epoxiden weisen jedoch eine verminderte Lagerstabilität auf.

Aufgabenstellung

[0015] Es bestand die Aufgabe, ein Verfahren zur Herstellung von zur Beschichtung von flexiblen Substraten geeigneten Formulierungen bereit zu stellen. Weiterhin bestand die Aufgabe, Formulierungen bereit zu stellen, die zur Beschichtung von flexiblen Substraten geeignet sind, wenig oder keinen Formaldehyd freisetzen und die oben genannten Schwächen aus dem Stand der Technik vermeiden. Weiterhin bestand die Aufgabe, ein Verfahren zur Beschichtung von flexiblen Substraten bereit zu stellen. Schließlich bestand die Aufgabe, beschichtete flexible Substrate bereit zu stellen.

[0016] Demgemäß wurde eingangs definiertes Verfahren gefunden.

[0017] Bei mindestens einem Copolymerisat (a) handelt es sich um Copolymerisat, welches durch radikalische Polymerisation und vorzugsweise durch Emulsionspolymerisation erhältlich ist.

[0018] Dabei wird im Folgenden auch dann von Emulsionspolymerisation gesprochen, wenn zwei oder mehr Comonomere eingesetzt werden. Der Begriff Emulsionspolymerisation umfasst im Folgenden also auch Emulsionscopolymerisationen.

[0019] Man kann verschiedene Fahrweisen der Emulsionspolymerisation zur Herstellung von mindestens einem Copolymerisat (a) wählen, beispielsweise einen Batch-Prozess (diskontinuierlich) oder semi- oder vollkontinuierliche Verfahren wie Zulaufverfahren, die auch in Stufenfahrweise betrieben werden können.

[0020] Dabei kommen auch sogenannte Saalfahrweisen in Frage, wie sie beispielsweise in EP 0 810 831 beschrieben sind. Durch Saalfahrweise lassen sich besonders gut Polymerisate bzw. Copolymerisate (a) mit besonders gut reproduzierbarer Teilchengrößenverteilung erzeugen.

[0021] Üblicherweise polymerisiert man unter Verwendung mindestens eines Initiators. Mindestens ein Initi-

ator kann ein Peroxid sein. Beispiele für geeignete Peroxide sind Alkalimetallperoxodisulfate wie z. B. Natriumperoxodisulfat, Ammoniumperoxodisulfat, Wasserstoffperoxid, organische Peroxide wie Diacetylperoxid, Di-tert.-butylperoxid, Diamylperoxid, Dioctanoylperoxid, Didecanoylperoxid, Dilauroylperoxid, Dibenzoylperoxid, Bis-(o-toluyloxy)peroxid, Succinylperoxid, tert.-Butylperacetat, tert.-Butylpermaleinat, tert.-Butylperisobutyrat, tert.-Butylperpivalat, tert.-Butylperoctoat, tert.-Butylperneodecanoat, tert.-Butylperbenzoat, Di-tert.-butylperoxid, tert.-Butylhydroperoxid, Cumolhydroperoxid, tert.-Butylperoxy-2-ethylhexanoat und Diisopropylperoxidicarbamat. Geeignet sind auch Azoverbindungen wie beispielsweise Azobisisobutyronitril, Azobis(2-amidopropan)dihydrochlorid und 2,2'-Azobis(2-methylbutyronitril).

[0022] Redoxinitiatoren sind ebenfalls geeignet, beispielsweise aus Peroxiden und oxidierbarer Schwefelverbindung. Ganz besonders bevorzugt sind Systeme aus Acetonbisulfit und organischem Peroxid wie tert.-C₄H₉-OOH, Na₂S₂O₅ (Natriumdisulfit) und organischem Peroxid wie tert.-C₄H₉-OOH oder HO-CH₂SO₂Na und organischem Peroxid wie tert.-C₄H₉-OOH. Auch sind Systeme wie beispielsweise Ascorbinsäure/H₂O₂ besonders bevorzugt.

[0023] Als Polymerisationstemperatur kann man Temperaturen im Bereich von 20 bis 105°C, bevorzugt 50 bis 85°C wählen. Die gewählte Temperatur ist abhängig von der Zerfallscharakteristik des verwendeten Initiators bzw. der verwendeten Initiatoren.

[0024] Die Druckbedingungen sind im Allgemeinen unkritisch, geeignet sind beispielsweise Drücke im Bereich von Normaldruck bis 10 bar.

[0025] Man kann mindestens einen Emulgator einsetzen, der anionisch, kationisch oder nichtionisch sein kann.

[0026] Gebräuchliche nichtionische Emulgatoren sind z.B. ethoxylierte Mono-, Di- und Tri-Alkylphenole (Ethoxylierungsgrad: 3 bis 50, Alkylrest: C₄-C₁₂) sowie ethoxylierte Fettalkohole (Ethoxylierungsgrad: 3 bis 80; Alkylrest: C₈-C₃₆). Beispiele sind die Lutensol[®]-Marken der BASF Aktiengesellschaft und die Triton[®]-Marken der Union Carbide.

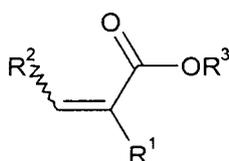
[0027] Übliche anionische Emulgatoren sind z.B. Alkalimetall- und Ammoniumsalze von Alkylsulfaten (Alkylrest: C₈ bis C₁₂), von Schwefelsäurehalbestern ethoxylierter Alkanole (Ethoxylierungsgrad: 4 bis 30, Alkylrest: C₁₂-C₁₈) und ethoxylierter Alkylphenole (Ethoxylierungsgrad: 3 bis 50, Alkylrest: C₄-C₁₂), von Alkylsulfonsäuren (Alkylrest: C₁₂-C₁₈) und von Alkylarylsulfonsäuren (Alkylrest: C₉-C₁₈).

[0028] Geeignete kationische Emulgatoren sind in der Regel einen C₆-C₁₈-Alkyl-, -Aralkyl- oder heterocyclischen Rest aufweisende primäre, sekundäre, tertiäre oder quartäre Ammoniumsalze, Alkanolammoniumsalze, Pyridiniumsalze, Imidazoliumsalze, Oxazoliumsalze, Morphiniumsalze, Thiazoliumsalze sowie Salze von Aminoxiden, Chinoliniumsalze, Isochinoliniumsalze, Tropyliumsalze, Sulfoniumsalze und Phosphoniumsalze. Beispielhaft genannt seien Dodecylammoniumacetat oder das entsprechende Hydrochlorid, die Chloride oder Acetate der verschiedenen 2-(N,N,N-Trimethylammonium)ethylparaffinsäureester, N-Cetylpyridiniumchlorid, N-Laurylpyridiniumsulfat sowie N-Cetyl-N,N,N-trimethylammoniumbromid, N-Dodecyl-N,N,N-trimethylammoniumbromid, N,N-Distearyl-N,N-dimethylammoniumchlorid sowie das Gemini-Tensid N,N'-(Lauryldimethyl)ethylendiamindibromid. Zahlreiche weitere Beispiele finden sich in H. Stache, Tensid-Taschenbuch, Carl-Hanser-Verlag, München, Wien, 1981 und in McCutcheon's, Emulsifiers & Detergents, MC Publishing Company, Glen Rock, 1989.

[0029] Natürlich kann man der Reaktionsmischung weitere Zusatzstoffe beifügen, die in der Emulsionspolymerisation üblich sind, beispielsweise Glykole, Polyethylenglykole, Schutzkolloide und Puffer/pH-Wert-Regulatoren.

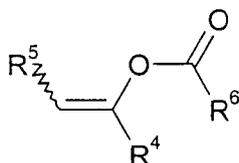
[0030] Als Zeitdauer für die Emulsionspolymerisation kann man beispielsweise eine Zeitdauer im Bereich von 30 Minuten bis 12 Stunden wählen, bevorzugt sind 2 bis 5 Stunden.

[0031] In einer Ausführungsform enthalten erfindungsgemäße Formulierungen mindestens ein Copolymerisat (a) ein, welches zu mindestens 40 Gew.-%, bevorzugt mindestens 60 Gew.-% und besonders bevorzugt mindestens 80 Gew.-%, bezogen auf das jeweilige Polymerisat bzw. Copolymerisat, aus sogenannten Hauptmonomeren aufgebaut ist, wobei Hauptmonomere gewählt sind aus Verbindungen der allgemeinen Formel O



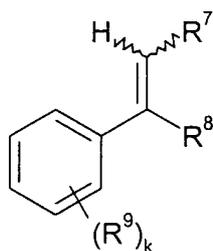
I

ungesättigten Estern der allgemeinen Formel II,



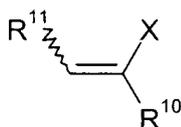
II

Vinylaromaten der allgemeinen Formel III,

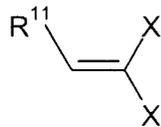


III

ungesättigten Verbindungen der allgemeinen Formel IV



IV a



IV b

und nicht-aromatischen Kohlenwasserstoffen mit 2 bis 8 C-Atomen und mindestens einer C-C-Doppelbindung, wobei in den Formeln die Variablen wie folgt definiert sind:

R^1 , R^4 , R^{10} gleich oder verschieden und gewählt aus unverzweigtem oder verzweigtem C_1 - 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, n-Octyl, 2-Ethylhexyl, 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;

oder Wasserstoff,

ganz besonders bevorzugt sind Wasserstoff und Methyl;

R^2 , R^5 , R^{11} gleich oder verschieden und gewählt aus unverzweigtem oder verzweigtem C_1 - 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, n-Octyl, 2-Ethylhexyl, 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;

oder ganz besonders bevorzugt Wasserstoff,

X gleich oder verschieden gewählt aus

Halogen, wie beispielsweise Fluor, Brom oder insbesondere Chlor, CN

und OR^{12} ,

R^3 , R^6 , R^{12} gleich oder verschieden und gewählt aus C_1 - C_{20} -Alkyl, beispielsweise n-Undecyl, n-Dodecyl, n-Tridecyl, n-Tetradecyl, n-Pentadecyl, n-Hexadecyl, n-Heptadecyl, n-Octadecyl, n-Nonadecyl, n-Eicosyl; bevorzugt unverzweigtem oder verzweigtem C_1 - 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, n-Octyl, 2-Ethylhexyl, 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;

R^7 , R^8 , R^9 gleich oder verschieden und gewählt aus Wasserstoff und C_1 - 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-Dimethyl-

propyl, iso-Amyl, n-Hexyl, iso-Hexyl, sec.-Hexyl, n-Heptyl, n-Octyl, 2-Ethylhexyl, n-Nonyl, n-Decyl; besonders bevorzugt C₁-C₄-Alkyl wie Methyl, Ethyl, n-Propyl, iso-Propyl, n-Butyl, iso-Butyl, sec.-Butyl und tert.-Butyl; bevorzugt sind Methyl, n-Butyl, iso-Butyl, n-Decyl und insbesondere Wasserstoff, k eine ganze Zahl im Bereich von 0 bis 3, bevorzugt 0 und 1 und ganz besonders bevorzugt 0.

[0032] Beispielhaft zu nennende Hauptmonomere der allgemeinen Formel I sind Methyl(meth)acrylat, n-Butyl(meth)acrylat, Ethyl(meth)acrylat, 2-Ethylhexyl(meth)acrylat oder Mischungen derselben.

[0033] Beispielhaft zu nennende ungesättigte Ester der allgemeinen Formel II sind Vinylacetat, Allylacetat, Vinylaurat, Vinylstearat, Versaticsäurevinylester wie beispielsweise Pivalinsäurevinylester, 2,2-Dimethylbuttersäurevinylester, 2,2-Dimethyloctansäurevinylester und 2,2-Ethylmethylbuttersäurevinylester.

[0034] Beispielhaft zu nennende vinylaromatische Verbindungen der Formel III sind beispielsweise α -Methylstyrol, para-Methylstyrol, α -n-Butylstyrol, para-n-Butylstyrol, 4-n-Decylstyrol und insbesondere Styrol.

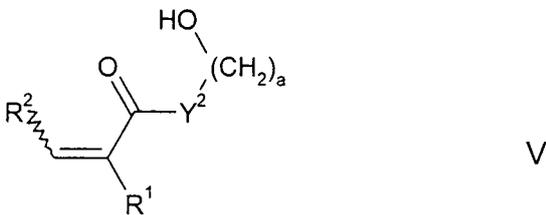
[0035] Beispielhaft zu nennende ungesättigte Verbindungen der Formel IV sind Vinylchlorid, Vinylidenchlorid, Methylvinylether, Methylallylether, Ethylvinylether, (Meth)acrylnitril, Vinylisobutylether.

[0036] Beispielhaft zu nennende nicht-aromatische Kohlenwasserstoffe mit 2 bis 8 C-Atomen und mindestens einer C-C-Doppelbindung sind Ethylen, Propylen, 1-Octen, Isopren, 1,3-Butadien und Chloropren.

[0037] Polymerisate bzw. Copolymerisate (a) können zu mindestens 40 Gew.-% aus mindestens einem Hauptmonomer aufgebaut sein.

[0038] In einer Ausführungsform der vorliegenden Erfindung sind Copolymerisate (a) aus Mischungen von je mindestens 40 Gew.-% von zwei verschiedenen Hauptmonomeren aufgebaut.

[0039] Weiterhin kann man mindestens ein Comonomer einpolymerisieren, welches mindestens eine alkoholische Hydroxylgruppe oder mindestens einer COOH-Gruppe trägt. Bevorzugt polymerisiert man mindestens ein Comonomer der allgemeinen Formel V ein



in denen

Y² für N-H oder bevorzugt für Sauerstoff steht,

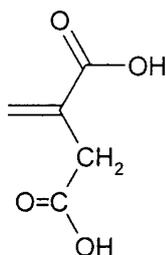
a eine ganze Zahl im Bereich von 2 bis 10 steht, bevorzugt von 2 bis 6, besonders bevorzugt bis 4 und ganz besonders bevorzugt 2 oder 3

und die übrigen Variablen wie oben stehend definiert sind.

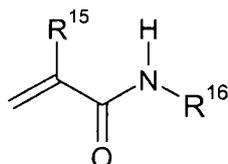
[0040] Als besonders bevorzugte Beispiele für Comonomere der allgemeinen Formel V seien Hydroxyalkylen(meth)acrylate sowie weitere mit (Meth)acrylsäure veresterte Di- und Polyole, in denen mindestens eine Hydroxygruppe unverestert ist, beispielhaft seien 2-Hydroxy-ethyl(meth)acrylat, 3-Hydroxypropyl(meth)acrylat, ω -Hydroxy-n-butyl(meth)acrylat genannt.

[0041] Besonders bevorzugte Beispiele für Comonomere mit mindestens einer COOH-Gruppe sind (Meth)acrylsäure.

[0042] Ein anderes bevorzugtes Comonomer ist Itaconsäure:



[0043] Wünscht man auf das Einpolymerisieren von Comonomer mit mindestens einer alkoholischen Hydroxylgruppe zu verzichten, so ist es bevorzugt, mindestens ein basisches Comonomer einzupolymerisieren. Geeignet sind beispielsweise gegebenenfalls Verbindungen der allgemeinen Formel VII (s.u.), weiterhin gegebenenfalls N-C₁-C₁₀-alkyliertes (Meth)acrylamid und (Meth)acrylamidderivate der allgemeinen Formel VIII

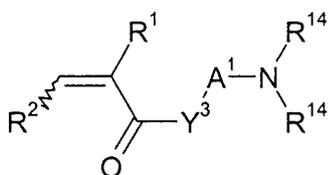


VIII

in denen R¹⁵ gewählt wird aus Methyl und vorzugsweise Wasserstoff und R¹⁶ gewählt wird aus C₁-C₁₀-Alkyl, das wie oben stehend definiert ist, und bevorzugt Wasserstoff.

[0044] In einer Ausführungsform der vorliegenden Erfindung polymerisiert man im Bereich von 0,3 bis 5 Gew.-%, bezogen jeweils auf Copolymerisat, an mindestens einem Comonomer mit mindestens einer alkoholischen Hydroxylgruppe ein.

[0045] Neben dem oder den Hauptmonomeren und einem oder mehreren vorstehend genannten Comonomeren können Copolymerisate (a) weitere Monomere einpolymerisiert enthalten. Geeignet sind beispielsweise ungesättigte Carbonsäuren wie beispielsweise (Meth)acrylsäure, Crotonsäure, Itaconsäure, Maleinsäure, Fumarsäure; ungesättigte Sulfonsäuren oder Phosphonsäuren, (Meth)acrylamid, Phenyloxyethylenglykol(meth)acrylat, Glycidyl(meth)acrylat, Verbindungen der allgemeinen Formel VII



VII

in denen die Variablen wie folgt definiert sind:

Y³ gewählt aus Sauerstoff und N-H,

A¹ gewählt aus C₂-C₆-Alkylen, wie beispielsweise -CH₂-, -CH(CH₃)-, -(CH₂)₂-, -CH₂-CH(CH₃)-, -(CH₂)₃-, -CH₂-CN(C₂H₅)-, -(CH₂)₄-, -(CH₂)₅-, -(CH₂)₆-, vorzugsweise C₂-C₄-Alkylen; insbesondere -(CH₂)₂-, -CH₂-CH(CH₃)-, -(CH₂)₃-, -(CH₂)₄- und -CH₂-CH(C₂H₅)-;

R¹⁴ verschieden oder vorzugsweise gleich und gewählt aus C₁-C₁₀-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, n-Octyl, 2-Ethylhexyl, n-Nonyl, n-Decyl; besonders bevorzugt C₁-C₄-Alkyl wie Methyl, Ethyl, n-Propyl, iso-Propyl, n-Butyl, iso-Butyl, sec.-Butyl und tert.-Butyl; ganz besonders bevorzugt Methyl, Wasserstoff und Phenyl; Ureido(meth)acrylat.

[0046] In einer Ausführungsform der vorliegenden Erfindung wird die Menge an weiteren Comonomeren so gewählt, dass höchstens 10 Gew.-% jedes einzelnen Comonomers, bezogen auf Copolymer (a), einpolymerisiert wird.

[0047] Die Glasstemperatur T_g, beispielsweise bestimmbar nach ASTM 3418/82, von mindestens einem Polymerisat bzw. Copolymerisat (a) liegt unter 15°C. Bevorzugt liegt die Glasstemperatur T_g von mindestens einem

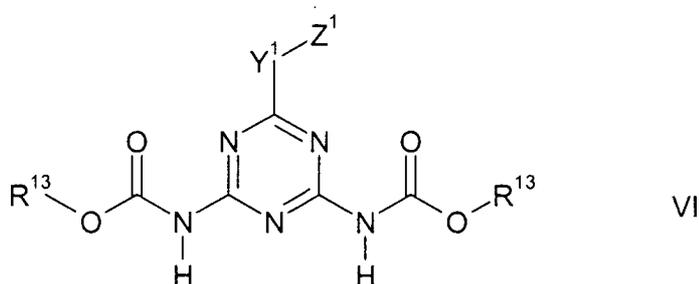
Polymerisat bzw. Copolymerisat (a) im Bereich von -30°C bis unter 15°C , besonders bevorzugt im Bereich von -18°C bis $+5^{\circ}\text{C}$.

[0048] In einer Ausführungsform der vorliegenden Erfindung haben sämtliche in erfindungsgemäß hergestellten Formulierungen enthaltenen Polymerisate und Copolymerisate (a) eine Glasübergangstemperatur T_g von unter 15°C , bevorzugt im Bereich von -30°C bis unter $+15^{\circ}\text{C}$, besonders bevorzugt -18°C bis $+5^{\circ}\text{C}$.

[0049] Erfindungsgemäß stellt man wässrige Formulierungen in Gegenwart von
(b) mindestens einer heterocyclischen Verbindung mit mindestens zwei Carbamatgruppen her.

[0050] Vorzugsweise handelt es sich bei mindestens einer heterocyclischen Verbindung mit mindestens zwei Carbamatgruppen um Verbindungen auf der Basis von N,N'-disubstituierter Cyanursäure, N,N',N''-trisubstituierter Cyanursäure, und insbesondere von Triazinen.

[0051] In einer Ausführungsform der vorliegenden Erfindung handelt es sich bei mindestens einer heterocyclischen Verbindung mit mindestens zwei Carbamatgruppen um eine Verbindung der allgemeinen Formel VI



wobei die Variablen wie folgt definiert sind:

Y^1 gewählt aus R^{13} , Sauerstoff und N-H, bevorzugt N-H;

Z^1 gewählt aus Wasserstoff und CO-O- R^{13} , bevorzugt CO-O- R^{13} ,

R^{13} gleich oder verschieden und gewählt aus C_1 - 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, n-Octyl, 2-Ethylhexyl, 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; ganz besonders bevorzugt Methyl oder n-Butyl,

C_6 - C_{14} -Aryl, wie Phenyl, 1-Naphthyl, 2-Naphthyl, 1-Anthryl, 2-Anthryl, 9-Anthryl, 1-Phenanthryl, 2-Phenanthryl, 3-Phenanthryl, 4-Phenanthryl und 9-Phenanthryl, bevorzugt Phenyl, 1-Naphthyl und 2-Naphthyl, besonders bevorzugt Phenyl; Benzyl.

[0052] In einer bevorzugten Ausführungsform der vorliegenden Erfindung steht Y^1 für N-H, und Z^1 steht für CO-O- R^{13} und die Reste R^{13} sind jeweils gleich.

[0053] In einer bevorzugten Ausführungsform der vorliegenden Erfindung steht Y^1 für N-H, und Z^1 steht für CO-O- R^{13} und die Reste R^{13} sind jeweils gleich und gewählt aus Methyl und n-Butyl.

[0054] Während die Reihenfolge der Zugabe der Comonomeren im Allgemeinen unkritisch ist, setzt man mindestens eine heterocyclische Verbindung mit mindestens zwei Carbamatgruppen vor Beginn oder während der Copolymerisation oder insbesondere der Emulsionspolymerisation zu, so dass die Copolymerisationsreaktion und bevorzugt die Emulsionspolymerisationsreaktion zumindest zeitweilig in Gegenwart von mindestens einer heterocyclischen Verbindung mit mindestens zwei Carbamatgruppen abläuft.

[0055] In einer Variante des erfindungsgemäßen Verfahrens setzt man mindestens eine heterocyclische Verbindung mit mindestens zwei Carbamatgruppen gelöst in einem organischen Lösungsmittel ein, beispielsweise gelöst in n-Butanol, Ethylenglykol, Diethylenglykol, Triethylenglykol oder in bei Zimmertemperatur flüssigen Polyethylenglykolen, die einfach mit einem C_1 - C_6 -Alkanol, C_2 - C_6 -Alkandiol oder C_3 - C_6 -Alkantriol verethert sein können.

[0056] In einer anderen Variante des erfindungsgemäßen Verfahrens setzt man mindestens eine heterocyclische Verbindung mit mindestens zwei Carbamatgruppen als festes Pulver ein und fügt während der Copolymerisation bzw. Emulsionspolymerisation ein organisches Lösungsmittel zu, beispielsweise n-Butanol oder Ethylenglykol. Besonders bevorzugt ist dabei, mindestens eine heterocyclische Verbindung mit mindestens

zwei Carbamatgruppen in mindestens einem der Comonomere oder Hauptmonomere oder in einer Mischung, enthaltend Comonomer und Hauptmonomer, aufzuschlämmen und zusammen mit einem oder mehreren organischen Lösungsmitteln langsam der Reaktionsmischung zuzusetzen.

[0057] In einer Ausführungsform der vorliegenden Erfindung stellt man erfindungsgemäße wässrige Formulierungen durch Emulsionspolymerisation in Gegenwart von mindestens zwei heterocyclischen Verbindungen mit mindestens je zwei Carbamatgruppen her, vorzugsweise in Gegenwart von mindestens zwei Verbindungen der allgemeinen Formel VI, wobei die Variablen wie oben stehend definiert sind.

[0058] In einer Ausführungsform der vorliegenden Erfindung stellt man Copolymerisat (a) in Gegenwart von mindestens einer heterocyclischen Verbindung mit mindestens zwei Carbamatgruppen in Gegenwart eines Lösungsvermittlers her, beispielsweise in Gegenwart mindestens eines bei Zimmertemperatur flüssigen Hydroxycarbonsäureesters ohne ethylenisch ungesättigte Doppelbindung, beispielsweise 2-Hydroxyethylacetat.

[0059] Ein weiterer Gegenstand der vorliegenden Erfindung sind Formulierungen, erhältlich durch das erfindungsgemäße Verfahren. Erfindungsgemäße Formulierungen können nicht-wässrig sein. Erfindungsgemäße Formulierungen sind vorzugsweise wässrig.

[0060] In einer Ausführungsform der vorliegenden Erfindung enthalten erfindungsgemäße Formulierungen, vorzugsweise erfindungsgemäße wässrige Formulierungen 80 bis 99 Gew.-%, bevorzugt 75 bis 95 Gew.-%, bezogen auf Feststoffgehalt von erfindungsgemäßer Formulierung, an Polymerisat (a) bzw. Summe von Copolymerisaten (a), insgesamt 0,2 bis 12 Gew.-%, bevorzugt 0,5 bis 5 Gew.-%, bezogen auf Polymerisat bzw. Summe von Copolymerisaten (a), an heterocyclischer Verbindung mit mindestens zwei Carbamatgruppen bzw. heterocyclischen Verbindungen mit mindestens zwei Carbamatgruppen.

[0061] Erfindungsgemäße wässrige Formulierungen können einen Feststoffgehalt von 20 bis 70 Gew.-%, vorzugsweise 35 bis 50 Gew.-% aufweisen; der Rest ist vorzugsweise Wasser.

[0062] In einer Ausführungsform der vorliegenden Erfindung liegt der pH-Wert von erfindungsgemäßen Formulierungen im Bereich von 3 bis 8.

[0063] In einer Ausführungsform der vorliegenden Erfindung liegt die Viskosität von mindestens einem in erfindungsgemäßen Formulierungen enthaltenen Copolymerisat (a) im Bereich von 20 bis 1000 mPa·s, bestimmt beispielsweise nach der Brookfield-Methode, beispielsweise mit einem Brookfield-Viskosimeter, Spindeln 2 bis 6.

[0064] In einer Ausführungsform der vorliegenden Erfindung ist der mittlere Durchmesser (Zahlenmittel) von Feststoffpartikeln in erfindungsgemäßen Formulierungen im Bereich von 20 bis 500, bevorzugt bis 200 nm, bestimmt beispielsweise durch quasielastische Lichtstreuung (QELS). Geeignete Messmethoden sind beispielsweise in ISO13321 beschrieben und gehen von stark verdünnten wässrigen Dispersionen mit einem Feststoffgehalt von 0,005 Gew.-% und weniger aus.

[0065] Ein weiterer Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist die Verwendung der erfindungsgemäßen Formulierungen zur Beschichtung von Flexiblen Substraten. Ein weiterer Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist ein Verfahren zur Beschichtung von flexiblen Substraten unter Verwendung der erfindungsgemäßen Formulierungen, im Folgenden auch erfindungsgemäßes Beschichtungsverfahren genannt, und ein weiterer Gegenstand der vorliegenden Erfindung sind beschichtete flexible Substrate, erhältlich durch ein erfindungsgemäßes Beschichtungsverfahren.

[0066] Flexible Substrate im Sinne der vorliegenden Erfindung sind insbesondere Leder und Textil bzw. textile Substrate.

[0067] Zur Durchführung des erfindungsgemäßen Beschichtungsverfahrens geht man vorteilhaft so vor, dass man flexible Substrate mit mindestens einer erfindungsgemäßen Formulierung kontaktiert und danach thermisch behandelt.

[0068] Unter Textil bzw. textilen Substraten sind im Rahmen der vorliegenden Erfindung Textilfasern, textile Halb- und Fertigfabrikate und daraus hergestellte Fertigwaren zu verstehen, die neben Textilien für die Bekleidungsindustrie beispielsweise auch Teppiche und andere Heimtextilien sowie technischen Zwecken dienende

textile Gebilde umfassen. Dazu gehören auch ungeformte Gebilde wie beispielsweise Flocken, linienförmige Gebilde wie Bindfäden, Fäden, Garne, Leinen, Schnüre, Seile, Zwirne sowie Körpergebilde wie beispielsweise Filze, Gewebe, Vliesstoffe und Watten. Die Textilien können natürlichen Ursprungs sein, beispielsweise Baumwolle, Wolle oder Flachs, oder synthetisch, beispielsweise Polyamid, Polyester, modifiziertem Polyester, Polyestertermischgewebe, Polyamidmischgewebe, Polyacrylnitril, Triacetat, Acetat, Polycarbonat, Polypropylen, Polyvinylchlorid, Polyestermikrofasern und Glasfasergewebe.

[0069] Die thermische Vernetzung kann man in einer Ausführungsform der vorliegenden Erfindung so durchführen, dass man zunächst flexibles Substrat mit erfindungsgemäßer Formulierung kontaktiert, beispielsweise durch Aufsprühen, Klotzen, Imprägnieren.

[0070] Anschließend kann man frisch mit erfindungsgemäßer Formulierung kontaktiertes flexibles Substrat vortrocknen, beispielsweise auf eine Restfeuchte im Bereich von 0,5 bis 20 Gew.-%, bezogen jeweils auf unbehandeltes flexibles Substrat. Gewebe, die Synthesefasern enthalten, kann man vorzugsweise auf eine Restfeuchte im Bereich von 0,5 bis 2 Gew.-% vortrocknen, Gewebe aus reiner Baumwolle kann man vorzugsweise auf eine Restfeuchte im Bereich von 6 bis 8 Gew.-% vortrocknen, Zellwollgewebe kann man vorzugsweise auf eine Restfeuchte im Bereich von 10 bis 16 Gew.-% vortrocknen. Im letzteren Falle wird der im Folgenden beschriebene Behandlungsschritt im teilgequollenen Zustand durchgeführt.

[0071] Danach kann man über einen Zeitraum von beispielsweise einer Minute bis 10 Minuten, bevorzugt 3 bis 7 Minuten bei Temperaturen im Bereich von 100 bis 180°C, bevorzugt 120 bis 160°C behandeln. Dabei kann man die Behandlungstemperatur an das Material anpassen, aus welchem das flexible Substrat besteht, welches man erfindungsgemäß beschichtet. Beispielsweise ist es vorteilhaft, flexible Substrate aus Polypropylen bei Temperaturen unter 130°C thermisch zu behandeln. Flexible Substrate aus beispielsweise Wolle, Baumwolle, Polyamid, Polyester, modifiziertem Polyester, Polyestertermischgewebe, Polyamidmischgewebe, Polyacrylnitril, Triacetat, Acetat, Polycarbonat behandelt man vorteilhaft bei Temperaturen im Bereich von 130 bis 160°C. Dabei ist unter der Temperatur im Allgemeinen die Temperatur des Mediums zu verstehen, welches das zu behandelnde flexible Substrat umgibt.

[0072] Das erfindungsgemäße Behandlungsverfahren lässt sich auf gängigen Apparaturen durchführen. So ist es beispielsweise, wenn man textile Substrate zu behandeln wünscht, auf allen in der Textilindustrie üblichen Fixier- und Trocknungsaggregaten durchführbar.

[0073] Den Einsatz von sauren Katalysatoren, der zu Substratschädigung führen kann, wie beispielsweise Ammoniumsulfat oder Diammoniumhydrogenphosphat, vermeidet man vorzugsweise.

[0074] In einer speziellen Ausführungsform der vorliegenden Erfindung handelt es sich bei der erfindungsgemäßen Beschichtung von textilen Substraten um ein erfindungsgemäßes Verfahren zum Textildruck.

[0075] Eine weitere Ausführungsform der vorliegenden Erfindung ist ein Verfahren zur Herstellung von flexiblen Substraten und insbesondere bedrucktem Textil unter Verwendung mindestens einer erfindungsgemäßen Formulierung, im Folgenden auch erfindungsgemäßes Textildruckverfahren genannt.

[0076] Zur Durchführung des erfindungsgemäßen Textildruckverfahrens kann man beispielsweise so vorgehen, dass man mindestens eine erfindungsgemäße Formulierung in eine Druckpaste, im Folgenden auch erfindungsgemäße Druckpaste genannt, einarbeitet und danach nach an sich bekannten Methoden textile Substrate bedruckt.

[0077] Vorteilhaft stellt man erfindungsgemäße Druckpasten mindestens einer erfindungsgemäßen Formulierung durch Mischen mit im Druckprozess gängigen Hilfsmitteln und mindestens einem Pigment her. Die Farbtiefe stellt man üblicherweise durch Abstimmen des Verhältnisses Pigment zu erfindungsgemäßer Formulierung ein.

[0078] Erfindungsgemäße Druckpasten können ein oder mehrere Pigmente enthalten. Unter Pigmenten sind im Rahmen der vorliegenden Erfindung praktisch nicht lösliche, dispergierte feinteilige, organische oder anorganische Farbmittel gemäß der Definition in DIN 55944 zu verstehen. Bevorzugt geht das erfindungsgemäße Verfahren von organischen Pigmenten aus.

[0079] Beispielhaft ausgewählte organische Pigmente sind

- Monoazopigmente: C.I. Pigment Brown 25; C.I. Pigment Orange 5, 13, 36 und 67; C.I. Pigment Red 1, 2, 3, 5, 8, 9, 12, 17, 22, 23, 31, 48:1, 48:2, 48:3, 48:4, 49, 49:1, 52:1, 52:2, 53, 53:1, 53:3, 57:1, 63, 112, 146, 170, 184, 210, 245 und 251; C.I. Pigment Yellow 1, 3, 73, 74, 65, 97, 151 und 183;
- Disazopigmente: C.I. Pigment Orange 16, 34 und 44; C.I. Pigment Red 144, 166, 214 und 242; C.I. Pigment Yellow 12, 13, 14, 16, 17, 81, 83, 106, 113, 126, 127, 155, 174, 176 und 188;
- Anthanthronpigmente: C.I. Pigment Red 168 (C.I. Vat Orange 3);
- Anthrachinonpigmente: C.I. Pigment Yellow 147 und 177; C.I. Pigment Violet 31;
- Anthrachinonpigmente: C.I. Pigment Yellow 147 und 177; C.I. Pigment Violet 31;
- Anthrapyrimidinpigmente: C.I. Pigment Yellow 108 (C.I. Vat Yellow 20);
- Chinacridonpigmente: C.I. Pigment Red 122, 202 und 206; C.I. Pigment Violet 19;
- Chinophthalonpigmente: C.I. Pigment Yellow 138;
- Dioxazinpigmente: C.I. Pigment Violet 23 und 37;
- Flavanthronpigmente: C.I. Pigment Yellow 24 (C.I. Vat Yellow 1);
- Indanthronpigmente: C.I. Pigment Blue 60 (C.I. Vat Blue 4) und 64 (C.I. Vat Blue 6);
- Isoindolinpigmente: C.I. Pigment Orange 69; C.I. Pigment Red 260; C.I. Pigment Yellow 139 und 185;
- Isoindolinonpigmente: C.I. Pigment Orange 61; C.I. Pigment Red 257 und 260; C.I. Pigment Yellow 109, 110, 173 und 185;
- Isoviolanthronpigmente: C.I. Pigment Violet 31 (C.I. Vat Violet 1);
- Metallkomplexpigmente: C.I. Pigment Yellow 117, 150 und 153; C.I. Pigment Green 8;
- Perinonpigmente: C.I. Pigment Orange 43 (C.I. Vat Orange 7); C.I. Pigment Red 194 (C.I. Vat Red 15);
- Perylenpigmente: C.I. Pigment Black 31 und 32; C.I. Pigment Red 123, 149, 178, 179 (C.I. Vat Red 23), 190 (C.I. Vat Red 29) und 224; C.I. Pigment Violet 29;
- Phthalocyaninpigmente: C.I. Pigment Blue 15, 15:1, 15:2, 15:3, 15:4, 15:6 und 16; C.I. Pigment Green 7 und 36;
- Pyranthronpigmente: C.I. Pigment Orange 51; C.I. Pigment Red 216 (C.I. Vat Orange 4);
- Thioindigopigmente: C.I. Pigment Red 88 und 181 (C.I. Vat Red 1); C.I. Pigment Violet 38 (C.I. Vat Violet 3);
- Triarylcarboniumpigmente: C.I. Pigment Blue 1, 61 und 62; C.I. Pigment Green 1; C.I. Pigment Red 81, 81:1 und 169; C.I. Pigment Violet 1, 2, 3 und 27; C.I. Pigment Black 1 (Anilinschwarz);
- C.I. Pigment Yellow 101 (Aldazingelb);
- C.I. Pigment Brown 22.

[0080] Beispiele für besonders bevorzugte Pigmente sind im einzelnen: C.I. Pigment Yellow 138, C.I. Pigment Red 122, C.I. Pigment Violet 19, C.I. Pigment Blue 15:3 und 15:4, C.I. Pigment Black 7, C.I. Pigment Orange 5, 38 und 43 und C.I. Pigment Green 7.

[0081] Der mittlere Durchmesser von in erfindungsgemäßen Druckpasten eingesetztem Pigment liegt üblicherweise im Bereich von 20 nm bis 1,5 µm, bevorzugt im Bereich von 300 bis 500 nm.

[0082] In einer Ausführungsform der vorliegenden Erfindung liegt in erfindungsgemäßen Druckpasten eingesetztes Pigment bzw. liegen in erfindungsgemäßen Druckpasten eingesetzte Pigmente in sphärischer oder annähernd sphärischer partikulärer Form vor, d.h. das Verhältnis längster Durchmesser zu kleinster Durchmesser

liegt im Bereich von 1,0 bis 2,0, bevorzugt bis 1,5.

[0083] Pigment fügt man der erfindungsgemäßen Druckpaste vorzugsweise in Form von Pigmentzubereitungen zu. Pigmentzubereitungen enthalten üblicherweise 20 bis 60 Gew.-% Pigment, weiterhin Wasser und eine oder mehrere oberflächenaktive Verbindungen, beispielsweise einen oder mehrere Emulgatoren.

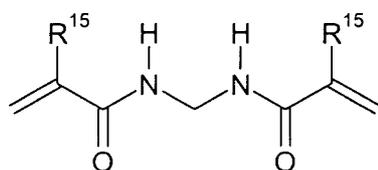
[0084] Das Verhältnis Pigment zu erfindungsgemäßer Formulierung kann man in weiten Grenzen wählen. So ist es beispielsweise möglich, Pigment und erfindungsgemäße Formulierung in einem Gewichtsverhältnis von 20 : 1 bis 1 : 50 zu wählen. In einer bevorzugten Ausführungsform der vorliegenden Erfindung stellt man das Verhältnis Pigment zu erfindungsgemäßer Formulierung so ein, dass das Gewichtsverhältnis von Pigment zu Feststoffanteile von erfindungsgemäßer Formulierung im Bereich von 1 : 1 bis 1 : 10 liegt.

[0085] Natürlich ist es auch möglich, zunächst Pigment und erfindungsgemäße Formulierung in einem Gewichtsverhältnis im Bereich von 20 : 1 bis 10 : 1 vorzumischen und erst unmittelbar vor dem Druck weitere erfindungsgemäße Formulierung oder ein konventionelles Acrylatbindemittel zuzumischen.

[0086] Weitere gängige Hilfsmittel für Druckpasten im Textildruck sind aus Ullmann, Handbuch der technischen Chemie und Verfahrenstechnik bekannt, vergleiche beispielsweise Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, 5. Auflage, Stichwort: Textile Auxiliaries, Bd. A26, S. 286 ff. und 296 ff., Verlag Chemie, Weinheim, Deerfield/Florida, Basel; 1996. Als gängige Hilfsmittel seien Verdicker, Fixierer, Griffverbesserer, Entschäumer, Rheologieverbesserer und Emulgatoren beispielhaft genannt.

[0087] Als Verdicker können natürliche oder synthetische Verdicker eingesetzt werden. Bevorzugt ist der Einsatz von synthetischen Verdickern, beispielsweise von im Allgemeinen Wasser in Öl-Emulsionen von synthetischen (Co-)Polymeren in beispielsweise Weißöl oder als wässrige Lösungen, vorzugsweise mit etwa 40 Gew.-% (Co-)Polymer.

[0088] Bevorzugte Beispiele für Verdicker sind Copolymere mit 85 bis 95 Gew.-% Acrylsäure, 4 bis 14 Gew.-% Acrylamid und etwa 1 Gew.-% des (Meth)acrylamidderivats der Formel VIII



VIII

mit Molekulargewichten M_w im Bereich von 100.000 bis 200.000 g/mol, in denen die Variablen wie oben stehend definiert sind.

[0089] Erfindungsgemäße Druckpasten können als zusätzlichen Verdicker 30 bis 70 Gew.-% Weißöl enthalten. Wässrige Verdicker enthalten üblicherweise bis zu 25 Gew.-% (Co-)Polymer, in manchen Fällen bis zu 50 Gew.-% (sogenannte Verdickerdispersionen). Wünscht man wässrige Formulierungen eines Verdickers einzusetzen, so setzt man im Allgemeinen wässriges Ammoniak zu. Auch der Einsatz granulärer, fester Formulierungen eines Verdickers sind denkbar, um Pigmentdrucke Emissions – frei herstellen zu können.

[0090] Erfindungsgemäße Druckpasten können weiterhin Griffverbesserer enthalten, die üblicherweise aus Silikonen, insbesondere Polydimethylsiloxanen, und Fettsäureestern ausgewählt werden. Beispiele für kommerziell erhältliche Griffverbesserer, die den erfindungsgemäßen Druckpasten zugesetzt werden können, sind Acramin[®] Weichmacher SI (Bayer AG), Luprimol SIG[®] und Luprimol CW[®] (BASF Aktiengesellschaft).

[0091] Erfindungsgemäßen Druckpasten können als weitere Zusätze ein oder mehrere Emulgatoren zugesetzt werden, insbesondere dann, wenn die Pasten Weißöl-haltige Verdicker enthalten und als Öl-in-Wasser-Emulsion anfallen. Beispiele für geeignete Emulgatoren sind aryl- oder alkylsubstituierte Polyglykolether. Kommerziell erhältliche Beispiele für geeignete Emulgatoren sind Emulgator W[®] (Bayer), Luprintol PE New[®] und Luprintol MP[®] (BASF Aktiengesellschaft), und Solegal W[®] (Hoechst AG).

[0092] Als weitere Zusätze kann man Brønsted-Säuren zusetzen wie beispielsweise Ammoniumhydrogenphosphat, bevorzugt verzichtet man jedoch auf den Zusatz von Brønsted-Säure.

[0093] Zur Herstellung von erfindungsgemäßen Druckpasten kann man beispielsweise so vorgehen, dass man Wasser, gegebenenfalls mit einem oder mehreren Entschäumern versetzt, beispielsweise einen Ent-

schäumer auf Silikonbasis. Man gibt unter Mischen, beispielsweise unter Rühren, mindestens eine erfindungsgemäße Formulierung zu. Danach kann man einen oder mehrere Emulgatoren zugeben. Danach gibt man ein oder mehrere Pigmente zu, beispielsweise in Form von Pigmentzubereitungen. Als nächstes kann man einen oder mehrere Griffverbesserer zugeben, beispielsweise eine oder mehrere Silikonemulsionen.

[0094] Anschließend kann man ein oder mehrere Verdickungsmittel hinzufügen und unter weiterem Vermischen, beispielsweise Rühren, homogenisieren.

[0095] Eine typische erfindungsgemäße Druckpaste enthält, jeweils pro Kilogramm erfindungsgemäßer Druckpaste
5 bis 250 g, bevorzugt 10 bis 200 g erfindungsgemäße Formulierung,
0,1 bis 10 g, bevorzugt 1 bis 5 g Emulgator,
1 bis 200 g, bevorzugt 10 bis 100 g Verdicker,
0,1 bis 100 g, bevorzugt 1 bis 60 g Pigment
gegebenenfalls weitere Hilfsmittel;
der Rest ist bevorzugt Wasser.

[0096] In einer Ausführungsform der vorliegenden Erfindung haben erfindungsgemäße Druckpasten bei 20°C eine Viskosität im Bereich von 50 bis 150 dPa·s, bevorzugt 60 bis 100 dPa·s.

[0097] Pigmentdruck unter Verwendung mindestens einer erfindungsgemäßen Druckpaste kann nach verschiedenen Verfahren durchgeführt werden, die an sich bekannt sind. In der Regel verwendet man eine Schablone, durch die man die erfindungsgemäße Druckpaste mit einer Rakel presst. Dieses Verfahren gehört zu den Siebdruckverfahren. Erfindungsgemäße Pigmentdruckverfahren unter Verwendung mindestens einer erfindungsgemäßen Druckpaste liefern bedruckte Substrate mit besonders hoher Brillanz und Farbtiefe der Drucke bei gleichzeitig ausgezeichnetem Griff der bedruckten Substrate. Nach dem erfindungsgemäßen Druckverfahren erhältliche flexible Substrate zeichnen sich weiterhin durch gute Waschechtheiten bei verbesserter Trockenreinigungsbeständigkeit aus. Gegenstand der vorliegenden Erfindung sind daher flexible Substrate, bedruckt nach dem erfindungsgemäßen Druckverfahren unter Verwendung der erfindungsgemäßen Druckpasten. Erfindungsgemäße flexible Substrate zeichnen sich durch vorzügliche Echtheiten aus. Außerdem weisen sie einen äußerst geringen Formaldehyd-Gehalt auf.

[0098] Eine andere Ausführungsform der vorliegenden Erfindung ist ein Pigmentfärbeverfahren unter Verwendung von mindestens einer erfindungsgemäßen Formulierung, im Folgenden auch erfindungsgemäßes Pigmentfärbeverfahren genannt. Das erfindungsgemäße Färbeverfahren führt man vorzugsweise so aus, dass man mindestens ein flexibles Substrat, vorzugsweise ein textiles Substrat, mit mindestens einer Färbeflotte behandelt, die mindestens eine erfindungsgemäße Formulierung enthält. Färbeflotten, die mindestens eine erfindungsgemäße Formulierung enthalten, werden im Folgenden auch erfindungsgemäße Färbeflotten genannt.

[0099] Weiterhin können die erfindungsgemäßen Färbeflotten als Zusatz Netzmittel enthalten, bevorzugt wenn sie als schaumarme Netzmittel gelten, da bei den hohen Turbulenzen im Färbeprozess Schaumbildung die Qualität der Färbung durch Bildung von Unegalitäten beeinträchtigt wird. Als Netzmittel werden beispielsweise eingesetzt: Ethoxylierungs- und/oder Propoxylierungsprodukte von Fettalkoholen oder Propylenoxid-Ethylenoxid-Blockcopolymeren, ethoxylierte oder propoxylierte Fett- oder Oxoalkohole, weiterhin Ethoxylate von Ölsäure oder Alkylphenolen, Alkylphenoethersulfate, Alkylpolyglycoside, Alkylphosphonate, Alkylphenylphosphonate, Alkylphosphate, oder Alkylphenylphosphate.

[0100] Trockene textile Gewebe oder Gewirke, wie sie in der kontinuierlichen Pigmentfärbung eingesetzt werden, enthalten eine große Menge von Luft. Zur Durchführung des erfindungsgemäßen Pigmentfärbeverfahrens ist daher der Einsatz von Entlüftern vorteilhaft. Diese basieren beispielsweise auf Polyethersiloxan-Copolymeren. Sie können in Mengen von 0,01 bis 2 g/l in den erfindungsgemäßen Färbeflotten enthalten sein.

[0101] Weiterhin können erfindungsgemäße Färbeflotten Antimigrationsmittel enthalten. Geeignete Antimigrationsmittel sind beispielsweise Blockcopolymerisate von Ethylenoxid und Propylenoxid mit Molekulargewichten M_n im Bereich von 500 bis 5000 g/mol, bevorzugt 800 bis 2000 g/mol.

[0102] Weiterhin kann man den erfindungsgemäßen Färbeflotten als Zusatz einen oder mehrere Griffverbesserer zusetzen. Hierbei handelt es sich in der Regel um Polysiloxane oder um Wachse. Polysiloxane haben hierbei den Vorteil der Permanenz, während die Wachse langsam während des Gebrauchs ausgewaschen werden.

[0103] Die erfindungsgemäßen Färbeflotten weisen üblicherweise einen schwach sauren pH-Wert auf, vorzugsweise im Bereich von 4 bis 6,5. Die Viskositäten der erfindungsgemäßen Färbeflotten liegen bevorzugt im Bereich von unter 100 mPa·s. Die Oberflächenspannungen der erfindungsgemäßen Färbeflotten sind so einzustellen, dass ein Benetzen der Ware möglich ist. Gängig sind Oberflächenspannungen von kleiner 50 mN/m.

[0104] In einer Ausführungsform der vorliegenden Erfindung enthält eine typische erfindungsgemäße Färbeflotte pro Liter

10 bis 100 g, bevorzugt 20 bis 50 g erfindungsgemäße Formulierung

0 bis 5 g, bevorzugt 0,1 bis 2 g Netzmittel

1 bis 20 g, bevorzugt 5 bis 15 g Na₂SO₄,

1 bis 20 g, bevorzugt 5 bis 15 g Antimigrationsmittel.

0,5 bis 25 g, bevorzugt 1 bis 12 g Pigment.

[0105] Ein weiterer Aspekt der vorliegenden Erfindung ist ein Verfahren zur Herstellung der erfindungsgemäßen Färbeflotten. Das erfindungsgemäße Verfahren besteht im Vermischen von Pigment, vorzugsweise in Form von Pigmentzubereitungen, die neben Pigment und Wasser ein oder mehrere oberflächenaktive Verbindungen enthalten, mit oben aufgeführten Zusätzen wie weiteren Lösemitteln, Entschäumern, Griffverbessern, Emulgatoren und/oder Bioziden und Auffüllen mit Wasser. Zur Ausübung des Verfahrens zur Herstellung von erfindungsgemäßen Färbeflotten verrührt man üblicherweise die Komponenten der erfindungsgemäßen Färbeflotten in einem Mischbehälter, wobei Größe und Form des Mischbehälters unkritisch sind. Bevorzugt schließt sich an das Verrühren eine Klärfiltration an.

[0106] Ein weiterer Aspekt der vorliegenden Erfindung ist ein Verfahren zum Färben von flexiblen Substraten unter Verwendung der oben beschriebenen erfindungsgemäßen Färbeflotten, im Folgenden auch als erfindungsgemäßes Pigmentfärbeverfahren bezeichnet. Das erfindungsgemäße Pigmentfärbeverfahren kann in gängigen Färbemaschinen durchgeführt werden. Bevorzugt sind Foulards, die als wesentliches Element zwei aufeinandergespreste Rollen enthalten, durch die das Textil geführt wird. Oberhalb der Rollen ist erfindungsgemäße Färbeflotte eingefüllt und benetzt das Textil. Durch den Druck wird das Textil abgequetscht und ein konstanter Auftrag gewährleistet.

[0107] An den eigentlichen Färbeschritt schließt sich üblicherweise eine thermische Trocknung und Fixierung an, bevorzugt trocknet man bei Temperaturen von 100 bis 110°C über einen Zeitraum von 30 Sekunden bis 3 Minuten und fixiert man bei Temperaturen von 150°C bis 190°C über einen Zeitraum von 30 Sekunden bis 5 Minuten. Bevorzugt ist ein Verfahren zur Pigmentfärbung nach dem Klotzprozess. Die bedruckten und gefärbten Substrate zeichnen sich durch besondere Brillanz der Farben bei gleichzeitig hervorragendem Griff der bedruckten bzw. gefärbten Substrate aus. Ein weiterer Aspekt der vorliegenden Erfindung sind daher Substrate, gefärbt nach dem oben beschriebenen Verfahren unter Verwendung der erfindungsgemäßen Färbeflotten.

[0108] Ein weiterer Gegenstand der vorliegenden Erfindung sind gefärbte flexible Substrate, erhältlich nach dem erfindungsgemäßen Pigmentfärbeverfahren. Erfindungsgemäße hergestellte flexible Substrate zeichnen sich beispielsweise durch gute Trocken- und Nassreibeigenschaften sowie gute Echtheiten, insbesondere durch geringe Farbtiefeverluste bei der Kochbürstwäsche aus.

[0109] Ein weiterer Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist die Verwendung von erfindungsgemäßen Formulierungen bzw. von erfindungsgemäß hergestellten Formulierungen als Vliesbindemittel. Ein weiterer Aspekt der vorliegenden Erfindung ist ein Verfahren zur Herstellung von Vliesen unter Verwendung von erfindungsgemäßen Formulierungen bzw. erfindungsgemäß hergestellten Formulierungen. Vorzugsweise verwendet man 5 bis 100 Gew.-% erfindungsgemäße Formulierung bzw. erfindungsgemäß hergestellte Formulierung (bezogen auf Feststoffgehalt von erfindungsgemäßer Formulierung), bezogen auf das Fasergewicht von unverfestigtem Vlies, bevorzugt 20 bis 50 Gew.-%. Vorzugsweise geht man zur Herstellung von Vliesen so vor, dass man Vlies, das aus üblichen Fasern wie beispielsweise Fasern auf Basis von Polyamiden, Polyestern, Polyacrylnitril, Polyolefinen wie beispielsweise Polypropylen oder Polyethylen, Cellulose, Baumwolle, Wolle oder Seide oder auch Glasfasern, mit erfindungsgemäßer Formulierung in an sich üblicher Weise kontaktiert. Dazu kann man beispielsweise unverfestigtes Vlies mit erfindungsgemäßer Formulierung tränken oder imprägnieren oder erfindungsgemäße Formulierung aufsprühen. Danach kann man überschüssige erfindungsgemäße Formulierung abquetschen und anschließend in an sich bekannter Weise trocknen. Die Vernetzung erfolgt vorteilhaft bei Temperaturen im Bereich von 100 bis 200°C, bevorzugt 130 bis 170°C.

[0110] Vliese können beispielsweise doubliert sein, mit Faden verstärkt, genadelt, gewalzt und/oder geschrumpft.

[0111] Zum Kontaktieren von Vlies mit erfindungsgemäßer Formulierung kann man beispielsweise so vorgehen, dass man es durch Pflatschen, Imprägnieren, Schaumimprägnieren, Sprühen oder Bedrucken durchführt.

[0112] Nach dem Kontaktieren trennt man üblicherweise überschüssige erfindungsgemäße Formulierung ab, beispielsweise durch Abquetschen, danach kann man trocknen, beispielsweise über einen Zeitraum von 30 Sekunden bis 20 Minuten, bevorzugt eine bis zehn Minuten, bei Temperaturen im Bereich von 70 bis 110°C.

[0113] Anschließend erfolgt eine thermische Behandlung (Vernetzung), vorteilhaft bei Temperaturen im Bereich von 100 bis 200°C, bevorzugt 130 bis 170°C über einen Zeitraum von 30 Sekunden bis 5 Minuten, bevorzugt bis 3 Minuten.

[0114] Ein weiterer Gegenstand der vorliegenden Erfindung sind verfestigte Vliese, hergestellt unter Verwendung von mindestens einer erfindungsgemäßen Formulierung. Erfindungsgemäße verfestigte Vliese enthalten im Bereich von 5 bis 60 Gew.-% mindestens eines Copolymerisats mit einer Glastemperatur T_g unter 15°C, das man durch Copolymerisation in Gegenwart von mindestens einer heterocyclischen Verbindung mit mindestens zwei Carbamatgruppen hergestellt hat. Erfindungsgemäße verfestigte Vliese zeichnen sich durch sehr gute anwendungstechnische Eigenschaften und durch äußerst geringen Formaldehyd-Gehalt aus.

[0115] Die Erfindung wird durch Arbeitsbeispiele erläutert.

[0116] Allgemeine Bemerkungen: Unter vollentsalztem Wasser wird Wasser verstanden, das durch gängige Ionentauscher von Salzen befreit wurde.

[0117] Die Glastemperaturen T_g wurden mit einem DSC-Gerät der Firma Mettler nach folgender Methode in Anlehnung an DIN 53765 bestimmt:

Einwaage: 10 bis 20 mg Copolymerisat-Dispersion in 40 μ l-Standard-Aluminiumtiegel Bei der Standardmethode für Dispersionen wird in der zweiten Aufheizkurve die Glastemperatur T_g (Midpoint) mit Hilfe eines Auswertemakros automatisch ermittelt. Hierbei wird eine zuvor mit einem leeren Tiegel gemessene Blindkurve subtrahiert.

[0118] Der Temperaturverlauf entspricht der gültigen DIN-Norm DIN 53765.

[0119] Der Beginn des Messablaufes ist bei 25°C. Man heizt mit 20°C/min auf 150°C (also über T_g hinaus) auf – die Temperatur 150°C wird 3 Minuten isotherm gehalten und dann wird mit 20°C/min auf –110°C abgekühlt. Nach einem weiteren 7-minütigen, isothermen Halten der Temperatur bei –110°C wird mit 20°C/min auf 150°C aufgeheizt (dieser Abschnitt wird ausgewertet) und die Temperatur bei 150°C 5 Minuten gehalten.

[0120] Der Gehalt an freiem (abgespaltenem) Formaldehyd wurde jeweils nach Law 112 und nach AATCC 112 Methoden (EN ISO 14 184, Teile 1 und 2), DIN EN ISO 14184-1 und DIN EN ISO 14184-2 bestimmt. Beispielfhaft sind nur die Ergebnisse nach Law 112 aufgeführt.

Ausführungsbeispiel

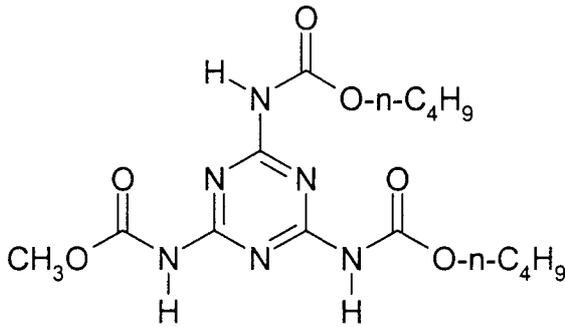
I. Herstellung von erfindungsgemäßen Formulierungen

I.1. Herstellung von erfindungsgemäßer Formulierung F.1

[0121] Es wurden die folgenden Mischungen angesetzt:

Mischung 1.1

735 g n-Butylacrylat, 360 g Styrol, 72 g 2-Hydroxyethylacrylat, 8,4 g frisch destillierte Acrylsäure, 24 g Verbindung VI.1



VI.1

730 ml vollentsalztes Wasser
 15,1 g Natriumlaurylsulfat, gelöst in 38,5 g Wasser,
 zusammen dispergiert in weiteren 770 ml vollentsalztem Wasser.

Mischung 1.2:

1 g $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$ (Natriumperoxodisulfat), gelöst in 150 ml vollentsalztem Wasser

Mischung 1.3:

1,2 g $\text{NO-CH}_2\text{-SO}_2\text{Na}$ in 100 ml vollentsalztem Wasser

[0122] In einem 5-l-Kessel mit Rührer, Stickstoff-Anschluss und drei Dosiervorrichtungen wurden 750 ml vollentsalztes Wasser und 27,2 g Polystyrolsaat mit einem mittleren Teilchendurchmesser von 25 nm vorgelegt.

[0123] Unter Rühren wurde 15 Minuten lang Stickstoff durch die Vorlage geblasen und anschließend auf 75°C erwärmt. Während der nun folgenden Emulsionspolymerisation hielt man die Temperatur bei 75°C.

[0124] Anschließend wurde gleichzeitig mit der Dosierung von Mischung 1.1, 1.2 und 1.3 begonnen, wobei die Zugabe von Mischung 1.1 etwa 180 Minuten dauerte und die Zugabe von Mischung 1.2 und 1.3 etwa 195 Minuten.

[0125] Nach Beendigung der Zugabe von Mischung 1.3 ließ man noch 30 Minuten nachpolymerisieren und gab anschließend zur Desodorierung simultan eine Lösung von 5,2 g tert.-Butylhydroperoxid (70 Gew.-% in Wasser) in 45 ml destilliertem Wasser und eine Lösung von 2,4 g $\text{HO-CH}_2\text{-SO}_2\text{Na}$ in 50 ml destilliertem Wasser über einen Zeitraum von 90 Minuten zu.

[0126] Danach kühlte man auf 30°C ab, rührte 10 Minuten und stellte mit 25 Gew.-% wässrigem Ammoniak einen pH-Wert von 6,7 ein. Man rührte nochmals 10 Minuten.

[0127] Anschließend kühlte man auf Zimmertemperatur ab und filtrierte über ein 125 µm-Netz.

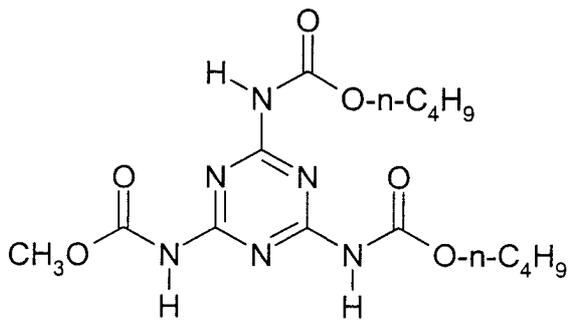
[0128] Die Eigenschaften der so erhältlichen Formulierung F.1 gehen aus Tabelle 1 hervor.

I.2. Herstellung von erfindungsgemäßer Formulierung F.2

[0129] Es wurden die folgenden Mischungen angesetzt:

Mischung 2.1

240 g n-Butylacrylat, 282,0 g Ethylacrylat, 7,8 g frisch destillierte Acrylsäure, 58,2 g Styrol, 25,2 g Diethylenglykol, 12 g Verbindung VI.1



VI.1

[0130] Man rührte, bis die Lösung klar war, und gab danach zu:
 7,2 g Natriumlaurylsulfat, gelöst in 18,5 g Wasser,
 4,2 g $n\text{-C}_{18}\text{H}_{37}\text{O}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_{18}\text{H}$, gelöst in 16,8 g vollentsalztem Wasser,
 zusammen emulgiert in 300 ml vollentsalztem Wasser.

Mischung 2.2:

2,4 g $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$ (Natriumperoxodisulfat), gelöst in 100 ml vollentsalztem Wasser

Mischung 2.3

0,2 g $\text{NO-CH}_2\text{-SO}_2\text{Na}$ in 50 ml vollentsalztem Wasser

[0131] In einem 5-l-Kessel mit Rührer, Stickstoff-Anschluss und drei Dosiervorrichtungen wurden vorgelegt: 300 g vollentsalztes Wasser und 13,6 g Polystyrolsaat mit einem mittleren Teilchendurchmesser von 25 nm vorgelegt.

[0132] Unter Rühren wurde 15 Minuten lang Stickstoff durch die Vorlage geblasen und anschließend auf 75°C erwärmt. Während der nun folgenden Copolymerisation hielt man die Temperatur bei 75°C.

[0133] Es wurde gleichzeitig mit der Dosierung Mischung 2.1, Mischung 2.2 und Mischung 2.3 begonnen, wobei die Zugabe des Rests von Mischung 2.1 etwa 3 Stunden dauerte und die Zugabe von Mischung 2.2 und Mischung 2.3 etwa 3 Stunden 15 Minuten.

[0134] Nach Beendigung der Zugabe von Mischung 2.2 ließ man noch 30 Minuten nachpolymerisieren und gab danach 3,5 g 25 Gew.-% wässrige Ammoniaklösung zu. anschließend gab man zur Desodorierung simultan eine Lösung von 2,6 g tert.-Butylhydroperoxid (70 Gew.-% in Wasser) in 25 ml destilliertem Wasser und eine Lösung von 1,7 g $\text{NO-CH}_2\text{-SO}_2\text{Na}$ in 25 g destilliertem Wasser über einen Zeitraum von 90 Minuten zu.

[0135] Danach kühlte man auf Zimmertemperatur ab und eine Mischung, erhalten durch Verrühren von 6 g $n\text{-C}_{18}\text{H}_{37}\text{O}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_{18}\text{H}$, gelöst in 24 g vollentsalztem Wasser, 3 g einer Lösung von 1,2-Benzisothiazol-3(2H)-on (ein Biozid), (2,5 Gew.-%) und 2-Methyl-2H-isothiazol-3-on (2,5 Gew.-%) in Propylenglykol sowie 70 g vollentsalztes Wasser.

[0136] Anschließend stellte man mit 25 Gew.-% wässrigem Ammoniak einen pH-Wert von 6,5 ein.

[0137] Anschließend filtrierte man über ein 125 µm-Netz.

[0138] Die Eigenschaften der erfindungsgemäßen Formulierung F.2 gehen aus Tabelle 1 hervor.

Tabelle 1 Analytische Daten der erfindungsgemäßen Formulierungen

Formulierung	Feststoffgehalt [Gew.-%]	Viskosität [mPa·s]	pH-Wert	Mittlerer Partikeldurchmesser [nm]
F.1	38,3	50	6,7	154
F.2	39,5	30	6,5	148

II. Herstellung von erfindungsgemäßen Pigmentdruckpasten (allgemeine Vorschrift)

2.1. Herstellung von Pigmentpräparationen

2.1.1. Herstellung einer blauen Pigmentpräparation

[0139] In einer Rührwerkskugelmühle Drais Superflow DCP SF 12 wurden miteinander vermahlen:

1800 g	Pigment Blue 15:3
450 g	$n\text{-C}_{18}\text{H}_{37}\text{O}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_{25}\text{H}$
3700 g	destilliertes Wasser

[0140] Das Vermahlen wurde fortgesetzt, bis die Pigmentpartikel einen mittleren Durchmesser von 320 nm aufwiesen. Man erhielt eine blaue Pigmentpräparation P1.

2.1.2. Herstellung einer roten Pigmentpräparation

[0141] In einer Rührwerkskugelmühle Drais Superflow DCP SF 12 wurden miteinander vermahlen:

1800 g	Pigment Red 122
450 g	$n\text{-C}_{18}\text{H}_{37}\text{O}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_{25}\text{H}$
3700 g	destilliertes Wasser

[0142] Das Vermahlen wurde fortgesetzt, bis die Pigmentpartikel einen mittleren Durchmesser von 350 nm aufwiesen. Man erhielt eine rote Pigmentpräparation P2.

2.2. Verarbeitung von Pigmentpräparation und erfindungsgemäßer Formulierung zu erfindungsgemäßen Druckpasten und Durchführung von erfindungsgemäßigem Pigmentdruck

Allgemeine Vorschrift:

[0143] In einem Becherglas legte man 700 ml vollentsalztes Wasser und einen Entschäumer (0,25 g 2,4,7,9-Tetramethyl-5-decin-4,7-diol und 0,25 g Ethylenglykol) vor und gab unter Rühren 120 g der jeweiligen erfindungsgemäßen Formulierung hinzu, anschließend wurde 25 g eines üblichen Verdickungsmittels eingerührt (vernetztes Copolymer aus Acrylsäure und Acrylamid als Wasser in Öl-Emulsion, 40 Gew.-% Feststoffgehalt).

[0144] Danach wurde mit einem Schnellrührer 8–10 Minuten gerührt, bis der Verdicker ausgequollen war. Nun wurden 40 g einer der oben beschriebenen Pigmentpräparationen zugegeben. Der pH-Wert wurde mit Ammoniak auf einen Endwert von 8,5 eingestellt.

[0145] Schließlich wurde der Ansatz durch weiteres Rühren während 12–15 Minuten homogenisiert und mit vollentsalztem Wasser auf 1 Liter aufgefüllt.

[0146] Die Endviskosität lag jeweils bei etwa 7 Pa·s, gemessen mit Viscotester VT 02 der Fa. Haake Mess-Technik GmbH & Co., Karlsruhe. Es entstand jeweils glatt aussehende, zügige, agglomeratfreie Pigmentdruckpaste DP.

Drucksubstrat:	Baumwollgewebe
Drucken:	Rakel 8 mm, Magnetzugstufe 6, Schablonengaze E 55
Trocknen:	bei 80°C im Trockenschrank

[0147] Die anschließende thermische Behandlung (Vernetzung) erfolgte jeweils auf einem Spannrahmen mit Heißluft durch fünfminütiges Erhitzen auf 150°C.

[0148] Zur Beurteilung der Drucke wurde jeweils die Kochbürstwäsche nach DIN EN ISO 105-C07 vor uns nach der thermischen Behandlung durchgeführt (Textilien – Farbechtheitsprüfungen Teil C07: Farbechtheit von nassen, pigmentbedruckten Textilien gegen Bürsten (ISO 105-C07: 1999); Deutsche Fassung EN ISO 105-C07: 2001).

Tabelle 2: Textildruckbeispiele mit erfindungsgemäßen Formulierungen F.1 und F.2

Formulierung	Pigmentpräparation	Pigmentdruckpaste	Farbänderung nach Kochbürstwäsche nach Trocknung bei 80°C	Farbänderung nach Kochbürstwäsche nach thermischer Behandlung (150°)	Freier Formaldehyd nach Law 112
F.1	P1	DP.1 blau	ausreichend	gut	Unterhalb der Nachweisgrenze
F.1	P2	DP.1 rot	ausreichend	gut	Unterhalb der Nachweisgrenze
F.2	P1	DP.2 blau	ausreichend	gut	Unterhalb der Nachweisgrenze
F.2	P2	DP.2 rot	ausreichend	gut	Unterhalb der Nachweisgrenze

Kochbürstwäsche nach DIN EN ISO 105-C07: Beurteilungsskala mit Noten durchgeführt: sehr gut, gut, befriedigend, ausreichend, mangelhaft, ungenügend

[0149] Die relative Farbstärke wurde jeweils nach Bürstwäsche ohne thermische Behandlung und nach Bürstwäsche nach thermischer Behandlung ermittelt. Nach thermischer Behandlung war die relative Farbstärke jeweils um 2 Noten besser als ohne thermische Behandlung.

[0150] Die erfindungsgemäß bedruckten Textilien neigten nicht zum Kleben.

2.3. Verarbeitung von erfindungsgemäßen Formulierungen zu erfindungsgemäßen Färbeflotten und Durchführung eines erfindungsgemäßen Pigmentfärbeverfahrens

2.3.1. Herstellung von erfindungsgemäßen Färbeflotten FF1 bis FF4

Allgemeine Rezeptur:

[0151] In einem Rührgefäß vermischte man durch Zusammenrühren:

Vollentsalztes Wasser	800 g
Pigmentpräparation P1 oder P2	5 g/l (berechnet auf reines Pigment)
Erfindungsgemäße Formulierung	30 g/l (berechnet auf Feststoffgehalt Binder)
$\text{EO}_8\text{PO}_7\text{EO}_8$	5 g/l als Antimigrationsmittel
Na_2SO_4	10 g/l
$(\text{NH}_4)\text{H}_2\text{PO}_4$	2 g/l

und füllte mit vollentsalztem Wasser auf einen Liter auf.

Antimigrationsmittel: Das in der allgemeinen Rezeptur eingesetzte Antimigrationsmittel ist ein Blockcopolymerisat der Formel $\text{EO}_8\text{PO}_7\text{EO}_8$, wobei EO für Ethylenoxid und PO für Propylenoxid steht, mit einem Trübungspunkt in Wasser von 40°C, einer mittleren molaren Masse M_w von 1100 g/ml, Erstarrungspunkt < 5°C, Viskosität bei 25°C 175 mPa·s

2.3.2. Durchführung eines erfindungsgemäßen Pigmentfärbeverfahrens und anwendungstechnische Prüfung der erfindungsgemäßen gefärbten Textilien

[0152] Mit einem Foulard (Hersteller Fa. Mathis, Typ Nr. E-HVF12085) wurde ein textiles Substrat (Polyester/Baumwolle 60/40) mit jeweils einer nach 2.3.1 hergestellten erfindungsgemäßen Flotte gefärbt. Der Anpressdruck der Walzen betrug 2,6 bar. Es resultierte eine Flottenaufnahme von 55%. Die Auftraggeschwindigkeit betrug 2 m/min. Anschließend wurde das Textil bei 110°C in einem Umluftschrank (Hersteller: Fa. Mathis, Typ Nr. LTF89534) 60 s lang getrocknet (Umluft 50%). Die abschließende Fixierung erfolgte 30 s bei 190°C unter Umluft (100%).

[0153] Die Echtheiten sind nach dem erfindungsgemäßen Pigmentfärbeverfahren unter der Berücksichtigung der resultierenden Farbtiefe vor der Fixierung unzureichend, nach Fixierung bei 190°C/30 sec, gut, ein Beweis für die gute Vernetzung.

[0154] Geprüft wird nach einem Prüfverfahren zur Bestimmung der Qualität von Pigmentfarbstoffbindern die bei Färbung und Druck eingesetzt werden.

[0155] Als Prüfmittel wurde ein motorisch angetriebenes Crockmeter verwendet, das mit einer Reibbürste sowie 2 Zählwerken für Hübe total bzw. Hübe pro Prüfung ausgestattet war.

Herstellen des Prüflings

[0156] Von jeder nach dem erfindungsgemäßen Pigmentfärbeverfahren erhältlichen Polyester-Baumwolle-Probe wurde ein Streifen von 25 cm Länge und 4 cm Breite abgeschnitten.

Durchführung der Prüfung

[0157] Eine wässrige Seife/Soda-Lösung (5 g/l Seife, definiert in ISO 105-C03 als Verna-Nadelseife, und 3 g/l wasserfreies Na_2CO_3) wurde in einem Edelstahltopf auf Kochtemperatur gebracht. Die Prüflinge wurden bei Kochtemperatur in die wässrige Seife-Soda-Lösung eingebracht und 30 Minuten im Flottenverhältnis von 1:50 kochend behandelt.

[0158] Danach wurden die Prüflinge in das Bürstwaschgerät eingespannt, mit 100 ml der heißen Waschlösung begossen und auf einer Strecke von 10 cm hin und her gebürstet. Die Anzahl der Bürststriche betrug jeweils 50 Bürststriche hin und her.

[0159] Der Prüfling wurde aus dem Bürstwaschgerät herausgenommen und zweimal in kaltem destilliertem Wasser und dann 10 Minuten lang in kaltem fließenden Leitungswasser gespült. Der Prüfling wurde abgeschleudert und bis zum trockenen Zustand gebügelt.

Tabelle 3: Textilfärbebeispiele mit erfindungsgemäßen Formulierungen F.1 und F.2

Formulierung	Pigmentpräparation	Flotte	Farbänderung nach Kochbürstwäsche nach Trocknung bei 110°C	Farbänderung nach Kochbürstwäsche nach thermischer Behandlung (190°)	Freier Formaldehyd nach Law 112
F.1	P1	FF.1 blau	ausreichend	gut	Unterhalb der Nachweisgrenze
F.1	P2	FF.1 rot	ausreichend	gut	Unterhalb der Nachweisgrenze
F.2	P1	FF.2 blau	ausreichend	gut	Unterhalb der Nachweisgrenze
F.2	P2	FF.2 rot	ausreichend	gut	Unterhalb der Nachweisgrenze

[0160] Kochbürstwäsche in Anlehnung an DIN EN ISO 105-C07: Beurteilungsskala mit Noten durchgeführt: sehr gut, gut, befriedigend, ausreichend, mangelhaft, ungenügend

[0161] Die Änderung der Farbe wurde mit dem Graumaßstab nach ISO-105/A02 bewertet.

Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung von Formulierungen, **dadurch gekennzeichnet**, dass man
(a) mindestens ein Copolymerisat mit einer Glastemperatur T_g unter 15°C durch Copolymerisation in Gegenwart von
(b) mindestens einer heterocyclischen Verbindung mit mindestens zwei Carbamatgruppen herstellt.

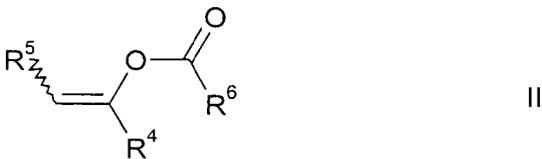
2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass es sich bei den Formulierungen um wässrige Formulierungen handelt.

3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass es sich bei mindestens einer heterocyclischen Verbindung um ein Triazinderivat handelt.

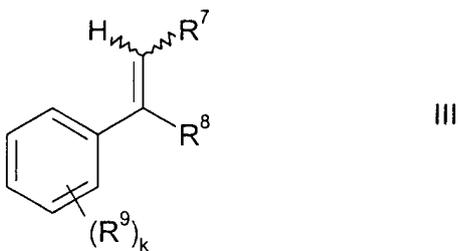
4. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, dass es sich bei einem Copolymerisat (a) um Copolymerisat handelt, welches zu mindestens 40 Gew.-%, bezogen auf das jeweilige Copolymerisat, aus Hauptmonomeren aufgebaut ist, wobei Hauptmonomere gewählt sind aus Verbindungen der allgemeinen Formel I



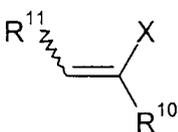
ungesättigten Estern der allgemeinen Formel II,



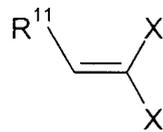
Vinylaromaten der allgemeinen Formel III,



ungesättigten Verbindungen der allgemeinen Formel IVa und IVb



IV a



IV b

und nicht-aromatischen Kohlenwasserstoffen mit 2 bis 8 C-Atomen und mindestens einer C-C-Doppelbindung, wobei in den Formeln die Variablen wie folgt definiert sind:

R^1 , R^4 , R^{10} gleich oder verschieden und gewählt aus Wasserstoff und C_1 - C_{10} -Alkyl,

R^2 , R^5 , R^{11} gleich oder verschieden und gewählt aus Wasserstoff und C_1 - C_{10} -Alkyl,

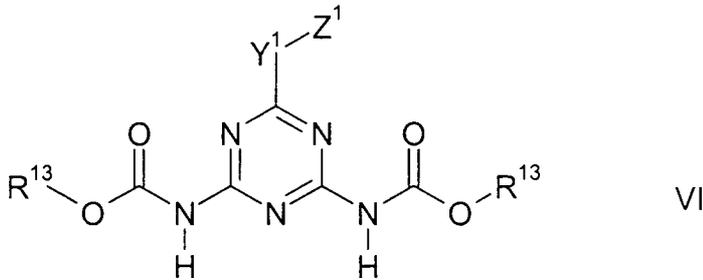
X gleich oder verschieden und gewählt aus Halogen, CN und OR^{12} ,

R^3 , R^6 , R^{12} gleich oder verschieden und gewählt aus C_1 - C_{20} -Alkyl,

R^7 , R^8 , R^9 gleich oder verschieden und gewählt aus Wasserstoff und C_1 - C_{10} -Alkyl,
 k eine ganze Zahl im Bereich von 0 bis 3.

5. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, dass mindestens ein Copolymerisat mindestens ein Comonomer mit mindestens einer alkoholischen Hydroxylgruppe oder mindestens einer COOH-Gruppe einpolymerisiert enthält.

6. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, dass es sich bei mindestens einer heterocyclischen Verbindung mit mindestens zwei Carbamatgruppen um eine Verbindung der allgemeinen Formel VI



handelt, wobei die Variablen wie folgt definiert sind:

Y^1 gewählt aus R^{13} , Sauerstoff und N-H,

Z^1 gewählt aus Wasserstoff und CO-O- R^{13} ,

R^{13} gleich oder verschieden und gewählt aus C_1 - C_{10} -Alkyl.

7. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, dass

Y^1 für N-H steht,

Z^1 für CO-O- R^{13} steht und die Reste R^{13} jeweils gleich sind.

8. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, dass man Copolymerisat (a) in Gegenwart von mindestens zwei heterocyclischen Verbindungen mit mindestens je zwei Carbamatgruppen herstellt.

9. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, dass mindestens ein Copolymerisat eine Glasübergangstemperatur T_g im Bereich von -30 bis unter 15°C .

10. Formulierungen, hergestellt nach einem Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 9.

11. Formulierungen nach Anspruch 10, dadurch gekennzeichnet, dass sie wässrig sind.

12. Verwendung von Formulierungen nach Anspruch 10 oder 11 zur Behandlung von flexiblen Substraten.

13. Verfahren zur Behandlung von flexiblen Substraten unter Verwendung von mindestens einer Formulierung nach Anspruch 10 oder 11.

14. Verfahren zur Behandlung von flexiblen Substraten, dadurch gekennzeichnet, dass man sie zunächst mit mindestens einer Formulierung nach Anspruch 10 oder 11 kontaktiert und anschließend thermisch behandelt.

15. Verfahren nach Anspruch 13 oder 14, dadurch gekennzeichnet, dass es sich bei flexiblen Substraten um Textil handelt.

16. Verfahren nach einem der Ansprüche 13 bis 15, dadurch gekennzeichnet, dass es sich um ein Pigmentfärbeverfahren handelt.

17. Verfahren nach einem der Ansprüche 13 bis 15, dadurch gekennzeichnet, dass es sich um ein Textildruckverfahren handelt.

18. Verfahren nach einem der Ansprüche 13 bis 15, dadurch gekennzeichnet, dass es sich um ein Verfahren zur Vliesverfestigung handelt.

19. Flexible Substrate, erhältlich nach einem Verfahren nach einem der Ansprüche 13 bis 18.

20. Druckpasten, enthaltend mindestens eine Formulierung nach Anspruch 10 oder 11 und mindestens ein Pigment.

21. Verfahren zur Herstellung von Druckpasten, dadurch gekennzeichnet, dass man mindestens eine Formulierung nach Anspruch 10 oder 11 und ein Pigment miteinander vermischt.

22. Verfestigte Vliese, hergestellt unter Verwendung von mindestens einer Formulierung nach Anspruch 10 oder 11.

Es folgt kein Blatt Zeichnungen