



Europäisches
Patentamt
European
Patent Office
Office européen
des brevets



(11)

EP 0 924 335 B1

(12)

EUROPÄISCHE PATENTSCHRIFT

(45) Veröffentlichungstag und Bekanntmachung des
Hinweises auf die Patenterteilung:
28.03.2007 Patentblatt 2007/13

(51) Int Cl.:
D06P 5/00 (2006.01)

C09D 11/00 (2006.01)

(21) Anmeldenummer: **98811210.8**

(22) Anmeldetag: **08.12.1998**

(54) Verfahren zum Bedrucken von textilen Fasermaterialien nach dem Tintenstrahldruck-Verfahren

Process for printing textile fibres materials according to the ink-jet printing process

Procédé pour l'impression de matériaux de fibres textiles selon le procédé d'impression par jet d'encre

(84) Benannte Vertragsstaaten:
BE CH DE ES FR GB IT LI PT

- **Mheidle, Mickael**
68390 Sausheim (FR)
- **Scheibl, Peter**
4103 Bottmingen (CH)

(30) Priorität: **17.12.1997 EP 97810995**

(56) Entgegenhaltungen:
EP-A- 0 655 527 **EP-A- 0 711 867**
EP-A- 0 805 230

(43) Veröffentlichungstag der Anmeldung:
23.06.1999 Patentblatt 1999/25

- **DATABASE WPI Section Ch, Week 9344 Derwent Publications Ltd., London, GB; Class A23, AN 93-348635 XP002065276 & JP 05 255626 A (KANEBO LTD)**
- **PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 011, no. 192 (C-429), 19. Juni 1987 & JP 62 011780 A (MITSUBISHI CHEM IND LTD), 20. Januar 1987**

(73) Patentinhaber: **Huntsman Advanced Materials (Switzerland) GmbH**
4057 Basel (CH)

(72) Erfinder:

- **Burglin, Marc**
68390 Battenheim (FR)

Anmerkung: Innerhalb von neun Monaten nach der Bekanntmachung des Hinweises auf die Erteilung des europäischen Patents kann jedermann beim Europäischen Patentamt gegen das erteilte europäische Patent Einspruch einlegen. Der Einspruch ist schriftlich einzureichen und zu begründen. Er gilt erst als eingelegt, wenn die Einspruchsgebühr entrichtet worden ist. (Art. 99(1) Europäisches Patentübereinkommen).

Beschreibung

[0001] Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zum Bedrucken von textilen Fasermaterialien mit Dispersionsfarbstoffen nach dem Tintenstrahldruck-Verfahren (Jet- und Ink-Jet-Verfahren) sowie entsprechende Drucktinten.

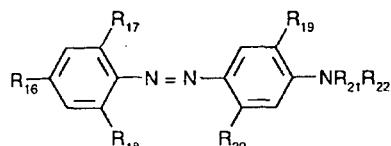
[0002] Tintenstrahldruck-Verfahren werden bereits seit einigen Jahren in der Textilindustrie angewendet. Diese Verfahren ermöglichen es, auf die sonst übliche Herstellung einer Druckschablone zu verzichten, so dass erhebliche Kosten- und Zeiteinsparungen erzielt werden können. Insbesondere bei der Herstellung von Mustervorlagen kann innerhalb deutlich geringerer Zeit auf veränderte Bedürfnisse reagiert werden.

[0003] Entsprechende Tintenstrahldruck-Verfahren sollten insbesondere optimale anwendungstechnische Eigenschaften aufweisen. Zu erwähnen seien in diesem Zusammenhang Eigenschaften wie Viskosität, Stabilität, Oberflächenspannung und Leitfähigkeit der verwendeten Tinten. Ferner werden erhöhte Anforderungen an die Qualität der erhaltenen Drucke gestellt, wie z.B. bezüglich Farbstärke, Faser-Farbstoff-Bindungsstabilität sowie Naschtheitseigenschaften. Von den bekannten Verfahren werden diese Anforderungen nicht in allen Eigenschaften erfüllt, so dass weiterhin ein Bedarf nach neuen Verfahren für den textilen Tintenstrahldruck besteht. Dokument EP-A-0 655 527 beschreibt Tinten für den Tintenstrahldruck enthaltend einen Dispersionsfarbstoff und ein Bisphenol/Ethylenoxid-Addukt als Dispergiermittel.

[0004] Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist ein Verfahren zum Bedrucken von textilen Fasermaterialien nach dem Tintenstrahldruck-Verfahren, welches dadurch gekennzeichnet ist, dass man die Fasermaterialien mit einer wässrigen Tinte bedruckt, welche mindestens einen Dispersionsfarbstoff, ein anionisches Copolymer auf Basis von Acrylsäure, Methacrylsäure oder Maleinsäure und ein Betain-Monohydrat enthält.

[0005] Als Dispersionsfarbstoff eignen sich für das erfindungsgemäße Verfahren solche Farbstoffe, welche im Colour Index, 3. Auflage (3. Revision 1987 inclusive Additions and Amendments bis No. 85) unter "Disperse Dyes" beschrieben sind. Es sind beispielsweise carbonsäure- und/oder sulfosäuregruppenfreie Nitro-, Amino-, Aminoketon-, Ketonimin-, Methin-, Polymethin-, Diphenylamin-, Chinolin-, Benzimidazol-, Xanthan-, Oxazin- oder Cumarinfarbstoffe und insbesondere Anthrachinon- und Azofarbstoffe, wie Mono- oder Disazofarbstoffe.

[0006] Bevorzugt werden in dem erfindungsgemäßen Verfahren Dispersionsfarbstoffe der Formeln



worin

R₁₆ Halogen, Nitro oder Cyano,

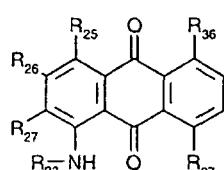
R₁₇ Wasserstoff, Halogen, Nitro oder Cyano,

R₁₈ Halogen oder Cyano,

R₁₉ Wasserstoff, Halogen, C₁-C₄-Alkyl oder C₁-C₄-Alkoxy,

R₂₀ Wasserstoff, Halogen oder Acylamino, und

R₂₁ und R₂₂ voneinander unabhängig Wasserstoff, C₁-C₄-Alkyl, welches unsubstituiert oder durch Hydroxy, Cyano, Acetoxy oder Phenoxy substituiert ist,



worin

R₂₃ Wasserstoff, Phenyl oder Phenylsulfoxyl ist, wobei der Benzolring in Phenyl und Phenylsulfoxyl gegebenenfalls durch C₁-C₄-Alkyl, Sulfo oder C₁-C₄-Alkylsulfo substituiert ist,

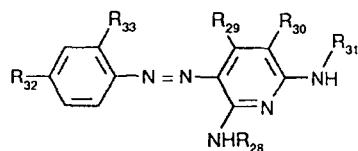
R₂₅ unsubstituiertes oder durch C₁-C₄-Alkyl substituiertes Amino oder Hydroxy,

R₂₆ Wasserstoff oder C₁-C₄-Alkoxy,

R₂₇ Wasserstoff oder den Rest -O-C₆H₅-SO₂-NH-(CH₂)₃-O-C₂H₅,

R₃₆ Wasserstoff, Hydroxy oder Nitro und

5 R₃₇ Wasserstoff, Hydroxy oder Nitro bedeuten,



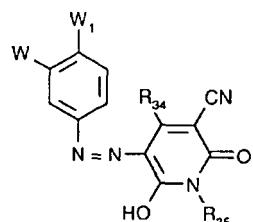
(3),

10

worin

R₂₈ C₁-C₄-Alkyl welches unsubstituiert oder durch Hydroxy substituiert ist,R₂₉ C₁-C₄-Alkyl,R₃₀ Cyano,15 R₃₁ den Rest der Formel -(CH₂)₃-O-(CH₂)₂-O-C₆H₅,R₃₂ Halogen, Nitro oder Cyano, undR₃₃ Wasserstoff, Halogen, Nitro oder Cyano, bedeuten,

20



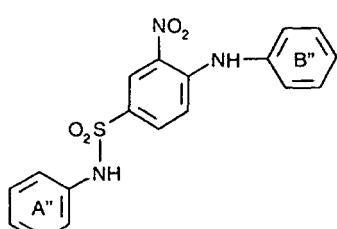
(4),

25

30 worin

R₃₄ C₁-C₄-Alkyl,R₃₅ C₁-C₄-Alkyl welches unsubstituiert oder durch C₁-C₄-Alkoxy substituiert ist undW den Rest -COOCH₂CH₂OC₆H₅ und W₁ Wasserstoff oderW Wasserstoff und W₁ -N=N-C₆H₅ bedeuten, sind,

35

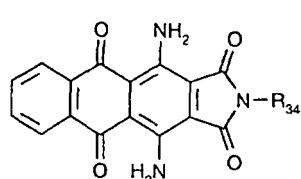


(5),

45

wobei die Ringe A'' und B'' unsubstituiert oder ein- oder mehrfach mit Halogen substituiert sind,

50



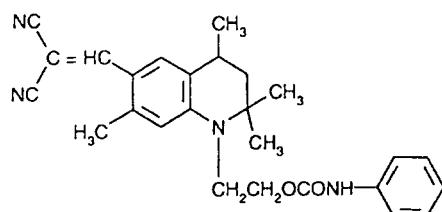
(6),

55

worin

R_{34} C₁-C₄-Alkyl, welches unsubstituiert oder mit Hydroxy, C₁-C₄-Alkoxy oder C₁-C₄-Alkoxy-C₁-C₄-Alkoxy substituiert ist, und

5



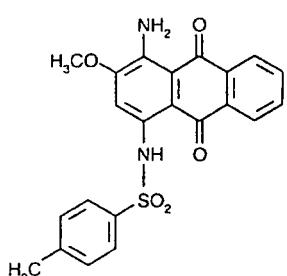
(7),

10

15 verwendet.

[0007] Besonders bevorzugt werden in dem erfindungsgemässen Verfahren die Farbstoffe der Formeln

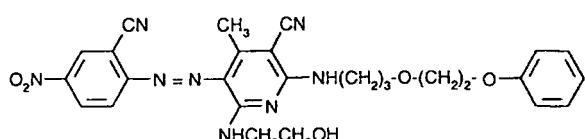
20



(8),

25

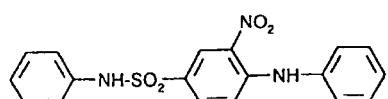
30



(9),

35

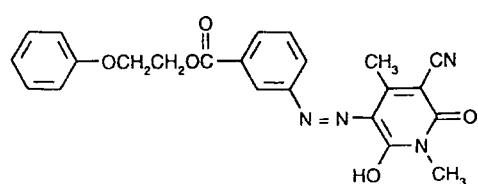
40



(10),

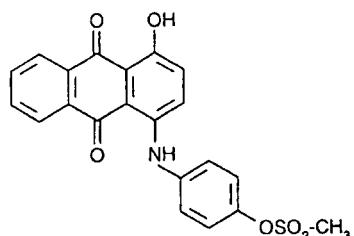
45

55



(11),

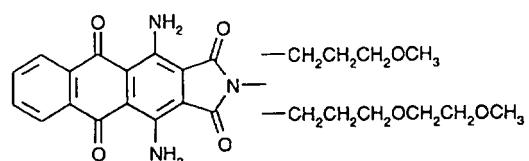
5



(12),

10

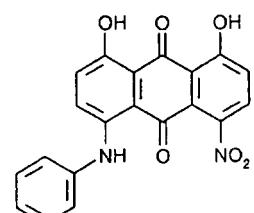
15



(13),

20

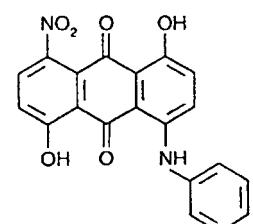
25



(14),

30

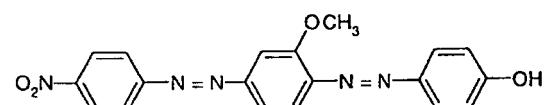
35



(15),

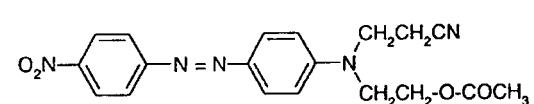
40

45



(16),

50

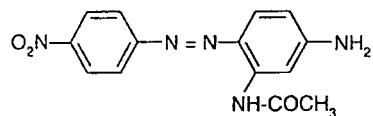


(17),

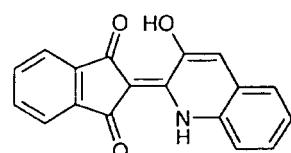
55



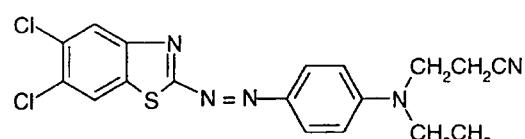
(18),



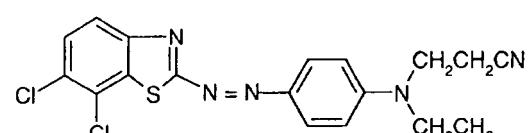
(19),



(20),

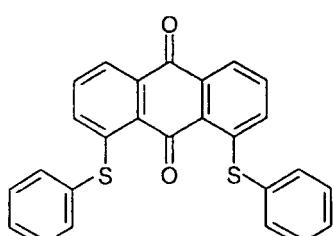


(21),



(22)

und



(23)

verwendet.

Die Dispersionsfarbstoffe der Formeln (1) bis (23) sind bekannt oder können in Analogie zu bekannten Verbindungen nach bekannten Standard-Verfahren hergestellt werden, wie z.B. durch übliche Diazotierungs-, Kupplungs-, Addition- und Kondensationsreaktionen.

[0008] Die Tinten enthalten in der Regel einen Gesamtgehalt an Dispersionsfarbstoffen der obigen Formeln (1) bis (23) von 1 bis 35 Gew.-%, insbesondere 1 bis 20 Gew.-%, vor allem 1 bis 10 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der Tinte.

[0009] Die Dispersionsfarbstoffe liegen in der erfindungsgemässen Tinten vorteilhafterweise, in einer feindispersierten Form vor. Hierzu werden die Dispersionsfarbstoffe vermahlen, so dass ihre Teilchengrösse im Mittel zwischen 0,1 und 10 Mikron, bevorzugt zwischen 1 und 5 Mikron, besonders bevorzugt zwischen 0,5 und 2 Mikron beträgt. Das Vermahlen kann in Gegenwart von Dispergiermitteln erfolgen. Beispielsweise wird der getrocknete Dispersionsfarbstoff mit einem Dispergiermittel gemahlen oder in Pastenform mit einem Dispergiermittel geknetet und gegebenenfalls im Vakuum oder durch Zerstäuben getrocknet. Mit den so erhaltenen Präparaten kann man nach Zugabe von Wasser und gegebenenfalls weiteren Hilfsmitteln die erfindungsgemässen Tinten herstellen.

[0010] Als anionisches Copolymer kommen für das erfindungsgemässen Verfahren Copolymere auf Basis von Acrylsäure, Methacrylsäure oder Maleinsäure in Betracht.

Unter diesen sind solche bevorzugt, welche durch Polymerisation von Acryl- und/oder Methacrylsäure und einem oder mehreren copolymerisierbaren Monomeren ausgewählt aus der Gruppe Maleinsäure, N-Vinylformamid, N-Vinylacetamid, Allylamin- oder Diallylamin-Derivate, N-Vinylpyrrolidon, N-Vinyl-N-methyl-formamid, N-Vinyl-N-methyl-acetamid, N-Vinyl-N-ethyl-acetamid, Vinylacetat, Vinylpropionat, Acrylnitril, Styrol, Methacrylnitril, Acrylamid, Methacrylamid und N-Mono/N,N-Di-C₁-C₁₀-Alkyl-(meth)acrylamid erhältlich sind.

[0011] Besonders bevorzugt sind anionischen Copolymere welche durch Copolymerisation von Acryl- oder Methacrylsäure und Styrol erhältlich sind.

[0012] Ganz besonders bevorzugt sind Acryl- und Methacrylsäure-Styrol-Copolymere mit einem Molekulargewicht von 3000 bis 16000, insbesondere von 3000 bis 10000. Ausser dem Dispersionsfarbstoff, das anionische Copolymer und das Betain-Monohydrat kann die Tinte im Verfahren nach Anspruch 1 auch ein nichtionogenes Blockpolymer und/oder Dispergiermittel enthalten.

[0013] Als nichtionogene Blockpolymere eignen sich für das erfindungsgemässen Verfahren vor allem Alkylenoxid-Kondensationsprodukte wie z.B. Ethylenoxidaddukte an Polypropylenoxid (sogenannte EO-PO-Blockpolymere) und Propylenoxidaddukte an Polyethylenoxid (sogenannte umgekehrte EO-PO-Blockpolymere), und Blockpolymere, welche durch Anlagerung von Styrol an Polypropylen- und/oder Polyethylenoxid erhältlich sind.

Bevorzugt sind Ethylen-Propylenoxid-Blockpolymere mit Molekulargewichten zwischen 2000 und 20000, vor allem zwischen 8000 und 16000, und einem Ethylenoxidgehalt im Gesamt molekül von 30 bis 80%, insbesondere von 60 bis 80%.

[0014] Als Dispergiermittel kommen in Betracht vor allem anionische Dispergatoren aus der Gruppe der
(ba) sauren Ester oder deren Salze von Alkylenoxidaddukten der Formel



worin

X den Säurerest einer anorganischen, Sauerstoff enthaltenden Säure, wie z.B. Schwefelsäure oder vorzugsweise Phosphorsäure, oder auch den Rest einer organischen Säure, und

40 Y C₁-C₁₂-Alkyl, Aryl oder Aralkyl bedeuten, "Alkylen" für den Ethylenrest oder Propylenrest steht, und m 1 bis 4, und n 4 bis 50 sind,

(bb) Polystyrolsulfonate,
(bc) Fettsäuretauride,
45 (bd) alkylierten Diphenyloxid -mono- oder di-sulfonate,

(be) Sulfonate von Polycarbonsäureestern,
(bf) mit einer organischen Dicarbonsäure, oder einer anorganischen mehrbasischen Säure
in einen sauren Ester überführten Anlagerungsprodukt von 1 bis 60, vorzugsweise 2 bis 30 Mol Ethylenoxid und/oder Propylenoxid an Fettamine, Fettamide, Fettsäuren oder Fettalkohole je mit 8 bis 22 Kohlenstoffatomen oder an drei- bis sechswertige Alkanole mit 3 bis 6 Kohlenstoffatomen,

(bg) Ligninsulfonate,
(bh) Naphthalinsulfonate, und
(bi) Formaldehyd-Kondensationsprodukte.

[0015] Als Ligninsulfonate (bg) werden vor allem solche Ligninsulfonate oder deren Alkalimetallsalze eingesetzt, deren Gehalt an Sulfogruppen 25 Gew.-% nicht übersteigt. Bevorzugt sind Ligninsulfonate mit einem Gehalt von 5 bis 15 Gew.-% an Sulfogruppen.

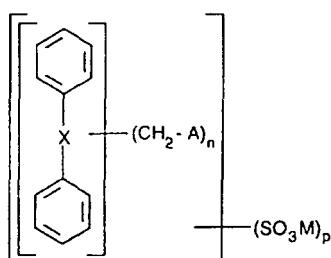
Als Formaldehydkondensationsprodukte (bi) kommen z.B. Kondensationsprodukte von Ligninsulfonaten und/oder Phenol und Formaldehyd, Kondensationsprodukte von Formaldehyd mir aromatischen Sulfonsäuren, wie z.B. Kondensati-

onsprodukte von Ditolyethersulfonaten und Formaldehyd, Kondensationsprodukte von Naphthalinsulfonsäure mit Formaldehyd und/oder Naphthol- oder Naphthylaminosulfonsäuren mit Formaldehyd, Kondensationsprodukte von Phenolsulfonsäuren und/oder sulfonierte Dihydroxydiphenylsulfon und Phenolen bzw. Kresolen mit Formaldehyd und/oder Harnstoff sowie Kondensationsprodukte von Diphenyloxid-disulfonsäure-Derivaten mit Formaldehyd in Betracht.

5 [0016] Bevorzugt als (bi) sind

- Kondensationsprodukte von Ditolyethersulfonaten und Formaldehyd wie sie z.B. in US-A-4,386,037 beschrieben sind,
- Kondensationsprodukte von Phenol und Formaldehyd mit Ligninsulfonaten, wie sie z.B. in US-A-3,931,072 beschrieben sind,
- Kondensationsprodukte von Naphthol-(2)-sulfonsäure-6, Kresol, Natriumbisulfit und Formaldehyd [vgl. FIAT-Report 1013 (1946)], und
- Kondensationsprodukte aus Diphenylderivaten und Formaldehyd, wie sie z.B. in US-A-4,202,838 beschrieben sind.

15 [0017] Besonders bevorzugt als (bi) ist die Verbindung der Formel



(25),

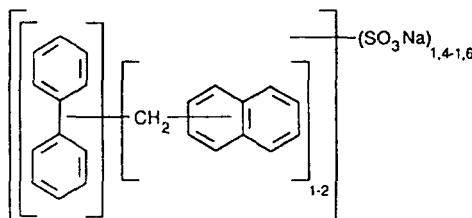
worin

X die direkte Bindung oder Sauerstoff,

30 A den Rest einer aromatischen Verbindung, welcher mittels eines Ringkohlenstoffatoms an die Methylenegruppe gebunden ist,

M Wasserstoff oder ein salzbildendes Kation, z.B. ein Alkalimetall, Erdalkalimetall oder Ammonium und n und p unabhängig voneinander eine Zahl von 1 bis 4 bedeuten.

35 Ganz besonders bevorzugt als (bi) ist eine Verbindung auf Basis eines sulfonierten Kondensationsproduktes aus Chlor-methyldiphenyl-Isomerengemisch und Naphthalin der Formel



(26),

worin $(SO_3Na)_{1,4-1,6}$ einen durchschnittlichen Sulfonierungsgrad von 1,4 bis 1,6 bedeutet.

[0018] Die obigen Dispergiermittel sind bekannt oder können in Analogie zu bekannten Verbindungen nach allgemein bekannten Verfahren hergestellt werden.

50 [0019] Der Gesamtgehalt an anionischem Copolymer, nichtionogenem Blockpolymer und Dispergiermittel in der erfundungsgemässen Tinte beträgt 3 bis 9 Gew.-% bezogen auf das Gesamtgewicht der Tinte.

[0020] Das Verhältnis: anionisches Copolymer:nichtionogenes Blockpolymer:Dispergiermittel in der fertiggestellten Tinte kann dabei in breitem Rahmen variieren, z.B. 1,5:0,5:1; 1:0,5:1,5; 1:1:1; 1:0:1; 1:1:0; 1:0:0; 0:1:1 oder 0:0:1.

55 [0021] Beworzt für das erfundungsgemäss Verfahren nach Anspruch 1 sind Tinten, welche anionisches Copolymer und nichtionogenes Blockpolymer oder anionisches Copolymer und Dispergiermittel enthalten.

[0022] Besonders bevorzugt sind Tinten, welche anionisches Copolymer, nichtionogenes Blockpolymer und Dispergiermittel enthalten.

[0023] Ausser den Dispersionsfarbstoffen der Formeln (1) bis (23), den anionischen Copolymeren, den nichtionogenen

Blockpolymeren und den Dispergiermitteln kann die Tinte zweckmässigerweise Verdickungsmittel natürlicher oder synthetischer Herkunft enthalten, wie z.B. handelsübliche Alginatverdickungen, Stärkeether oder Johannisbrotkemmehlether, insbesondere Natriumalginat für sich allein oder im Gemisch mit modifizierter Cellulose, insbesondere mit vorzugsweise 20 bis 25 Gewichtsprozent Carboxymethylcellulose.

5 Vorzugsweise werden in den erfindungsgemäßen Tinten synthetische Verdickungsmittel eingesetzt, wie z.B. solche auf Basis von Poly(meth)acrylsäuren oder Poly(meth)acrylamiden.

[0024] Bevorzugt sind für das erfindungsgemäße Verfahren solche Tinten, welche eine Viskosität von 1 bis 40 mPa.s (Millipascalsekunde), insbesondere 1 bis 20 mPa.s, vor allem 1 bis 10 mPa.s aufweisen.

10 **[0025]** Ebenfalls bevorzugt für das erfindungsgemäße Verfahren sind solche Tinten, welche eine Oberflächenspannung zwischen 60 und 30 Newton/cm, insbesondere zwischen 50 und 40 Newton/cm aufweisen.

[0026] Wichtig für das erfindungsgemäße Verfahren sind Tinten, welche eine Leitfähigkeit von 0 bis 3000 µS/cm, insbesondere von 100 bis 700 µS/cm aufweisen, bezogen auf eine 10%-ige wässrige Suspension.

15 **[0027]** Ferner können die Tinten Puffersubstanzen enthalten, wie z.B. Borax, Borat oder Citrat. Als Beispiele seien Borax, Natriumborat, Natriumtetraborat sowie Natriumcitrat genannt. Sie werden insbesondere in Mengen von 0,1 bis 3 Gew.-%, vor allem 0,1 bis 1 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der Tinte, verwendet, um einen pH-Wert von z.B. 4 bis 10, vorzugsweise 5 bis 8, einzustellen.

[0028] Als weitere Zusätze können die Tinten Tenside, Redispergiermittel und Feuchthaltemittel enthalten.

20 **[0029]** Als Tenside kommen die handelsüblichen anionischen oder nichtionogenen Tenside in Betracht. Als Redispergiermittel ist Betain-Monohydrat zu erwähnen. Als Feuchthaltemittel wird bevorzugt eine Mischung von Na-Lactat (vor teilhaftigerweise in Form einer 50 bis 60%-igen wässrigen Lösung) und Glyzerin und/oder Propylenglykol in Mengen von vorzugsweise 7 bis 20 Gewichtsprozent in der erfindungsgemäss eingesetzten Tinte verwendet.

[0030] Gewünschtenfalls können die Tinten noch Säurespender wie Butyrolacton oder Natriumhydrogenphosphat, Konservierungsmittel, Pilz- und/oder Bakteriewachstum hemmende Stoffe, schaumdämpfende Mittel, Sequestriermittel, Emulgatoren, wasserunlösliche Lösungsmittel, Oxidationsmittel oder Entlüftungsmittel enthalten.

25 **[0031]** In Betracht kommen als Konservierungsmittel vor allem formaldehydabgebende Mittel, wie z.B. Paraformaldehyd und Trioxan, vor allem wässrige, etwa 30 bis 40-gewichtsprozentige Formaldehydlösungen, als Sequestriermittel z.B. nitritotriessigsäures Natrium, ethylenediamintetraessigsäures Natrium, vor allem Natrium-Polymetaphosphat, insbesondere NatriumHexametaphosphat, als Emulgatoren vor allem Addukte aus einem Alkylenoxid und einem Fettalkohol, insbesondere einem Addukt aus Oleylalkohol und Ethylenoxid, als wasserunlösliche Lösungsmittel hochsiedende, gesättigte Kohlenwasserstoffe, vor allem Paraffine mit einem Siedebereich von etwa 160 bis 210°C (sogenannte Lackbenzine), als Oxidationsmittel z.B. eine aromatische Nitroverbindung, vor allem eine aromatische Mono- oder Dinitrocobronsäure oder -sulfonsäure, die gegebenenfalls als Alkylenoxidaddukt vorliegt, insbesondere eine Nitrobenzolsulfosäure und als Entlüftungsmittel z.B. hochsiedende Lösungsmittel, vor allem Terpentinöle, höhere Alkohole, vorzugsweise C₈- bis C₁₀-Alkohole, Terpenalkohole oder Entlüftungsmittel auf Basis von Mineral- und/oder Silikonölen, insbesondere Handelsformulierungen aus etwa 15 bis 25 Gewichtsprozent eines Mineral- und Silikonölgemisches und etwa 75 bis 85 Gewichtsprozent eines C₈-Alkohols wie z.B. 2-Ethyl-n-hexanol.

Die Tinten können in üblicher Weise durch Mischen der einzelnen Bestandteile in der gewünschten Menge Wasser hergestellt werden.

40 **[0032]** Bevorzugt werden die Tinten z.B. so hergestellt, dass ein oder mehrere Dispersionsfarbstoffe der Formeln (1) bis (23) mit einem Dispergator/Copolymer/Blockpolymer-Gemisch angerührt und anschliessend in einer Nassmühle bis auf einen definierten Mahlgrad von einer durchschnittlichen Partikelgrösse zwischen 0,2 bis 1,0 µm gemahlen werden. Danach wird das konzentrierte Mahlgut, gegebenenfalls unter Verwendung von z.B. geeigneten Verdickungsmitteln, Dispergatoren, Copolymeren, Tensiden, Feuchthaltemitteln, Redispergiermittel, Sequestriermitteln und/oder Konservierungsmitteln, sowie Wasser, auf die gewünschte Konzentration eingestellt. Zur Entfernung der gegebenenfalls vorhandenen gröberen Anteile kann vorteilhafterweise eine Filtration der fertiggestellten Tinte durch ein Mikrosieb von ca. 1 µm erfolgen.

[0033] Das erfindungsgemäße Verfahren zum Bedrucken von textilen Fasermaterialien kann mit an und für sich bekannten für den textilen Druck geeigneten Tintenstrahldruckern ausgeführt werden.

50 **[0034]** Im Falle des Tintenstrahldruck-Verfahrens werden einzelne Tropfen der Tinte kontrolliert aus einer Düse auf das Substrat gespritzt. Überwiegend werden hierzu die kontinuierliche Ink-Jet-Methode sowie die Drop on demand-Methode verwendet. Im Falle der kontinuierlichen Ink-Jet-Methode werden die Tropfen kontinuierlich erzeugt, wobei die nicht für den Druck benötigte Tropfen in einen Auffangbehälter abgeleitet und in der Regel rezykliert werden. Im Falle der Drop on demand-Methode hingegen werden die Tropfen nach Wunsch erzeugt und gedruckt, d.h. es werden nur dann Tropfen erzeugt, wenn dies für den Druck erforderlich ist. Die Erzeugung der Tropfen kann z.B. vorteilhafterweise mittels eines Piezo-Inkjet-Kopfes oder mittels thermischer Energie (sog. Bubble Jet) erfolgen. Bevorzugt ist für das erfindungsgemäße Verfahren der Druck nach der kontinuierlichen Ink-Jet-Methode oder der Drop on demand-Methode.

[0035] Das Fasermaterial wird nach dem Bedrucken bei Temperaturen bis 150°C, vorzugsweise 80° bis 120°C getrocknet.

[0036] Die anschliessende Fixierung des Fasermaterials geschieht im allgemeinen durch Trockenhitze (Thermofixierung) oder überhitzten Wasserdampf unter atmosphärischem Druck (HT-Fixierung). Die Fixierung wird dabei unter folgenden Bedingungen durchgeführt:

- 5 - Thermofixierung: 1 bis 2 Minuten bei 190 bis 230°C.
 - HT-Fixierung: 4 bis 9 Minuten bei 170 bis 190°C

[0037] Die erfindungsgemäss verwendete Tinte kann auf verschiedenartigen Fasermaterialien, wie Wolle, Seide, Cellulose, Polyvinyl, Polyacrylnitril, Polyamid, Aramid, Polypropylen, Polyester oder Polyurethan appliziert werden.

10 **[0038]** Bevorzugt sind polyesterhaltige Fasermaterialien.

Als polyesterhaltige Fasermaterialien kommen solche Materialien in Betracht, die ganz oder teilweise aus Polyester bestehen. Beispiele sind Celluloseesterfasern, wie z.B. Cellulose-2¹/2-acetatfasern und -triacetatfasern, und besonders lineare Polyesterfasern, die gegebenenfalls auch sauer modifiziert sind, welche z.B. durch Kondensation von Terephthalsäure mit Ethylenglykol oder von Isophthalsäure oder Terephthalsäure mit 1,4-Bis(hydroxymethyl) cyclohexan erhalten werden, sowie Fasern aus Mischpolymeren von Terephthal- und Isophthalsäure mit Ethylenglykol. Geeignet sind weiter polyesterhaltige Mischfasermaterialien, d.h. Mischungen aus Polyester und anderen Fasern.

15 **[0039]** Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist ferner eine wässrige Drucktinte für das Tintenstrahldruck-Verfahren, welche dadurch gekennzeichnet ist, dass sie 1 bis 35 Gew.-% mindestens eines Dispersionsfarbstoffes der obigen Formeln (1) bis (23), ein anionisches Copolymer und/oder ein nichtionogenes Blockpolymer und/oder ein Dispergiermittel enthält.

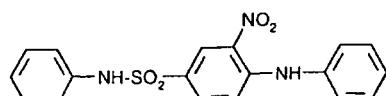
20 **[0040]** Für die erfindungsgemäss Drucktinte sowie für die in dieser Tinte verwendeten Dispersionsfarbstoffe der Formeln (1) bis (23), die anionischen Copolymerne, die nichtionogene Blockpolymere und die Dispergiermittel gelten hierbei die weiter oben angegebenen Bedeutungen und Bevorzugungen.

25 **[0041]** Die nach dem erfindungsgemässen Verfahren erhältlichen Drucke weisen gute Allgemeinechtheiten auf; sie besitzen z.B. eine hohe Faser-Farbstoff-Bindungsstabilität sowohl im sauren als auch im alkalischen Bereich, eine gute Lichtechnheit, gute Nassechtheiten, wie Wasser-, Wasch-, Seewasser-, Überfärb- und Schweißechtheit, eine gute Chlorechtheit, Reibechtheit, Bügelechtheit und Plissierechtheit sowie scharfe Konturen und eine hohe Farbstärke. Die verwendeten Drucktinten zeichnen sich durch gute Stabilität und gute Viskositätseigenschaften aus.

30 **[0042]** Die nachfolgenden Beispiele dienen zur Erläuterung der Erfindung. Darin sind die Temperaturen in Celsiusgraden angegeben, Teile sind Gewichtsteile und die Prozentangaben beziehen sich auf Gewichtsprozente, sofern nicht anders vermerkt. Gewichtsteile stehen zu Volumenteilen im Verhältnis von Kilogramm zu Liter.

Beispiel: (nicht erfindungsgemäß)

35 **[0043]** 2,0 Gewichtsteile des Dispersionsfarbstoffes der Formel



(10),

werden mit

45 0,3 Gewichtsteile eines Dispergators auf Basis eines sulfonierten Kondensationsproduktes aus Chlormethyldiphenyl-Isomerengemisch und Naphthalin und

3,0 Gewichtsteile eines anionischen Copolymers aus Acrylsäure und Styrol, angerührt und anschliessend in einer Nassmühle zu einer durchschnittlichen Partikelgrösse von 0,2 bis 1,0 µm vermahlen. Danach wird durch unter gutem Rühren erfolgte Zugabe von

50 1,0 Gewichtsteil eines handelsüblichen Tensids,

3,7 Gewichtsteilen eines handelsüblichen Redispergiermittels,

0,2 Gewichtsteilen eines handelsüblichen Konservierungsmittels,

20,0 Gewichtsteilen eines handelsüblichen Feuchthaltemittels und

69,8 Gewichtsteilen Wasser

55

die Tinte auf ein Farbstoffgehalt von 2 Gewichtsprozent eingestellt.

Beispiel : (nicht erfindungsgemäß)

[0044] Die gemäss Beispiel 1 hergestellte Tinte wird mit einem Inkjet-Printer mit Drop on demand Piezo Technik auf ein Polyester-Gewebe aufgedruckt.

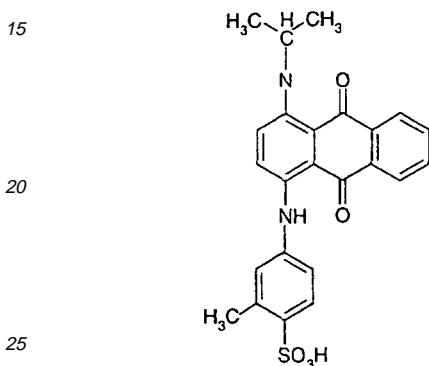
5 Der Druck wird getrocknet und 8 Minuten im überhitzten Dampf bei 180° C fixiert.

Man erhält einen brillanten gelben Druck mit guten Allgemeinechtheiten, insbesondere Nass- und Lichtechnheiten.

[0045] Man erhält ebenfalls einen brillanten gelben Druck mit guten Allgemeinechtheiten, insbesondere Nass- und Lichtechnheiten, wenn man den getrockneten Druck 1 Minute mit einem Heissluft von 200° C fixiert.

10 Beispiel 1: (erfindungsgemäß)

[0046] 3,0 Gewichtsteile des Dispersionsfarbstoffes der Formel



(27)

werden mit

30 2,0 Gewichtsteilen eines Dispergators auf Basis eines sulfonierten Kondensationsproduktes aus Chlormethyldiphenyl-Isomerengemisch und Naphthalin und
6,5 Gewichtsteilen eines anionischen Copolymers aus Acrylsäure und Styrol (®Narlex DX2020 der Firma National Starch & Chemical),
angerührt und anschliessend in einer Nassmühle zu einer durchschnittlichen Partikelgrösse von 0,2 bis 1,0 µm
35 vermahlen. Danach wird durch unter gutem Rühren erfolgte Zugabe von 12,0 Gewichtsteilen Glyzerin 85%-ig,
5,0 Gewichtsteilen Diethylenglykol,
3,0 Gewichtsteilen Betain Monohydrat,
0,1 Gewichtsteilen N-Hydroxymethylchloracetamid und
68,4 Gewichtsteilen Wasser

40 die Tinte auf ein Farbstoffgehalt von 3 Gewichtsprozent eingestellt.

Beispiel 2: (erfindungsgemäß)

45 [0047] Die gemäss Beispiel 3 hergestellte Tinte wird mit einem Inkjet-Printer mit Drop on demand Piezo Technik auf ein Polyester-Gewebe aufgedruckt.

Der Druck wird getrocknet und 8 Minuten im überhitzten Dampf bei 180° C fixiert.

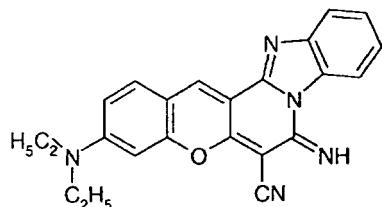
Man erhält einen blauen Druck mit guten Allgemeinechtheiten, insbesondere Nass- und Lichtechnheiten.

50 Man erhält ebenfalls einen blauen Druck mit guten Allgemeinechtheiten, insbesondere Nass- und Lichtechnheiten, wenn man den getrockneten Druck 1 Minute mit einem Heissluft von 200° C fixiert.

Beispiel: (nicht erfindungsgemäß)

[0048] 2,0 Gewichtsteile des Dispersionsfarbstoffes der Formel

55



(28)

10 werden mit

1,0 Gewichtsteilen eines Dispergators auf Basis eines sulfonierten Kondensationsproduktes aus Chlormethyldiphenyl-Isomerengemisch und Naphthalin und
 15 0,3 Gewichtsteilen eines nichtnitrogenen Alkylenoxid-Blockpolymeren (®Pluronic F108 der Firma Albright & Wilson) angerührt und anschliessend in einer Nassmühle zu einer durchschnittlichen Partikelgrösse von 0,2 bis 1,0 µm vermahlen. Danach wird durch unter gutem Röhren erfolgte Zugabe von 12,0 Gewichtsteilen Glyzerin 85%-ig,
 5,0 Gewichtsteilen Diethylenglykol,
 3,0 Gewichtsteilen Betain Monohydrat,
 0,1 Gewichtsteilen N-Hydroxymethylchloracetamid und
 20 76,6 Gewichtsteilen Wasser

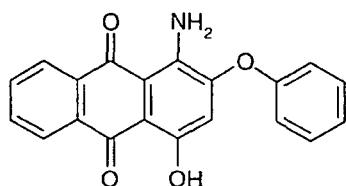
die Tinte auf ein Farbstoffgehalt von 2 Gewichtsprozent eingestellt.

Beispiel : (nicht erfindungsgemäß)

25 [0049] Die gemäss Beispiel 5 hergestellte Tinte wird mit einem Inkjet-Printer mit Drop on demand Piezo Technik auf ein Polyester-Gewebe aufgedruckt.
 Der Druck wird getrocknet und 8 Minuten im überhitzten Dampf bei 180° C fixiert. Man erhält einen blauen Druck mit guten Allgemeinechtheiten, insbesondere Nass- und Lichtechnicheiten.
 30 [0050] Man erhält ebenfalls einen blauen Druck mit guten Allgemeinechtheiten, insbesondere Nass- und Lichtechnicheiten, wenn man den getrockneten Druck 1 Minute mit einem Heissluft von 200° C fixiert.

Beispiel: (nicht erfindungsgemäß)

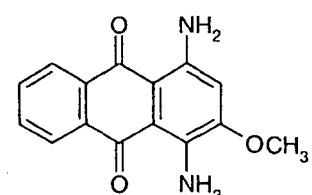
35 [0051] 1,2 Gewichtsteile des Dispersionsfarbstoffes der Formel



(29)

45 und

2,2 Gewichtsteile des Dispersionsfarbstoffes der Formel



(30)

werden mit

- 1,0 Gewichtsteilen eines Dispergators auf Basis eines sulfonierten Kondensationsproduktes aus Chlormethyldiphenyl-Isomerengemisch und Naphthalin
 5 angerührt und anschliessend in einer Nassmühle zu einer durchschnittlichen Partikelgrösse von 0,2 bis 1,0 µm vermahlen. Danach wird durch unter gutem Röhren erfolgte Zugabe von 12,0 Gewichtsteilen Glyzerin 85%-ig,
 5,0 Gewichtsteilen Diethylenglykol,
 3,0 Gewichtsteilen Betain Monohydrat,
 10 0,1 Gewichtsteilen N-Hydroxymethylchloracetamid und
 75,5 Gewichtsteilen Wasser

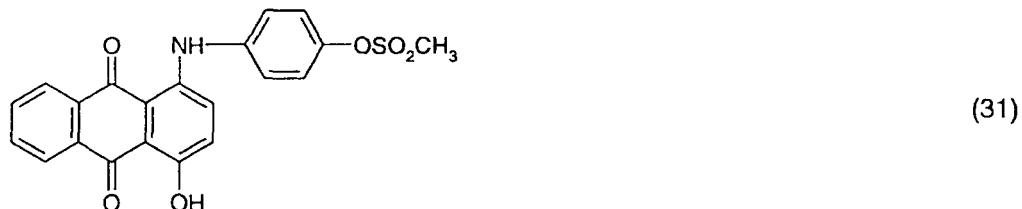
die Tinte auf ein Farbstoffgehalt von 3,4 Gewichtsprozent eingestellt.

Beispiel: (nicht erfindungsgemäß)

- 15 [0052] Die gemäss Beispiel 7 hergestellte Tinte wird mit einem Inkjet-Printer mit Drop on demand Piezo Technik auf ein Polyester-Gewebe aufgedruckt.
 Der Druck wird getrocknet und 8 Minuten im überhitzten Dampf bei 180° C fixiert.
 Man erhält einen rosa-roten Druck mit guten Allgemeinechtheiten, insbesondere Nass- und Lichtechnheiten.
 20 [0053] Man erhält ebenfalls einen rosa-roten Druck mit guten Allgemeinechtheiten, insbesondere Nass- und Lichtechnheiten, wenn man den getrockneten Druck 1 Minute mit einem Heissluft von 200° C fixiert.

Beispiel 3: (erfindungsgemäß)

- 25 [0054] 4,0 Gewichtsteile des Dispersionsfarbstoffes der Formel



35 werden mit

- 2,0 Gewichtsteilen eines Dispergators auf Basis eines sulfonierten Kondensationsproduktes aus Chlormethyldiphenyl-Isomerengemisch und Naphthalin,
 40 1,0 Gewichtsteilen eines nichtinogenen Alkylenoxid-Blockpolymeren (®Pluronic F108 der Firma Albright & Wilson), und
 8,0 Gewichtsteilen eines anionischen Copolymers aus Acrylsäure und Styrol (®Narlex DX2020 der Firma National Starch & Chemical),
 angerührt und anschliessend in einer Nassmühle zu einer durchschnittlichen Partikelgrösse von 0,2 bis 1,0 µm vermahlen. Danach wird durch unter gutem Röhren erfolgte Zugabe von 5,0 Gewichtsteilen Glyzerin 85%-ig,
 45 15,0 Gewichtsteilen Diethylenglykol,
 2,0 Gewichtsteilen Betain Monohydrat,
 0,1 Gewichtsteilen N-Hydroxymethylchloracetamid und
 62,9 Gewichtsteilen Wasser

50 die Tinte auf ein Farbstoffgehalt von 2 Gewichtsprozent eingestellt.

Beispiel 4: (erfindungsgemäß)

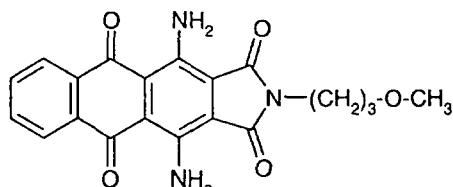
- 55 [0055] Die gemäss Beispiel 9 hergestellte Tinte wird mit einem Inkjet-Printer mit Drop on demand Piezo Technik auf ein Polyester-Gewebe aufgedruckt.
 Der Druck wird getrocknet und 8 Minuten im überhitzten Dampf bei 180° C fixiert.
 Man erhält einen violetten Druck mit guten Allgemeinechtheiten, insbesondere Nass- und Lichtechnheiten.

[0056] Man erhält ebenfalls einen violetten Druck mit guten Allgemeinechtheiten, insbesondere Nass- und Lichtechntheiten, wenn man den getrockneten Druck 1 Minute mit einem Heissluft von 200° C fixiert.

Beispiel: (nicht erfindungsgemäß)

5

[0057] 4,0 Gewichtsteile des Dispersionsfarbstoffes der Formel



(32)

15

werden mit

- 20 1,0 Gewichtsteilen eines Dispergators auf Basis eines sulfonierten Kondensationsproduktes aus Chlormethyldiphenyl-Isomerengemisch und Naphthalin und
3,0 Gewichtsteilen eines anionischen Copolymers auf Basis eines partiell sulfatierten Octylphenolethoxylates mit
25 Ethylenoxideinheiten pro 1 Mol Octylphenol (®Emulphor OPS 25 der Firma BASF)
angerührt und anschliessend in einer Nassmühle zu einer durchschnittlichen Partikelgrösse von 0,2 bis 1,0 µm
vermahlen. Danach wird durch unter gutem Rühren erfolgte Zugabe von 10,0 Gewichtsteilen Glyzerin 85%-ig,
25 10,0 Gewichtsteilen Diethylenglykol,
1,7 Gewichtsteilen Betain Monohydrat,
0,1 Gewichtsteilen N-Hydroxymethylchloracetamid und
70,2 Gewichtsteilen Wasser
- 30 die Tinte auf ein Farbstoffgehalt von 2 Gewichtsprozent eingestellt.

Beispiel: (nicht erfindungsgemäß)

[0058] Die gemäss Beispiel 11 hergestellte Tinte wird mit einem Inkjet-Printer mit Drop on demand Piezo Technik auf
35 ein Polyester-Gewebe aufgedruckt.

Der Druck wird getrocknet und 8 Minuten im überhitzten Dampf bei 180° C fixiert.

Man erhält einen blauen Druck mit guten Allgemeinechtheiten, insbesondere Nass- und Lichtechntheiten.

[0059] Man erhält ebenfalls einen blauen Druck mit guten Allgemeinechtheiten, insbesondere Nass- und Lichtechntheiten, wenn man den getrockneten Druck 1 Minute mit einem Heissluft von 200° C fixiert.

[0060] 40 Man erhält ebenfalls Drucke mit guten Allgemeinechtheiten, insbesondere Nass- und Lichtechntheiten, wenn man die gemäss den Beispielen 1, 3, 5, 7, 9 und 11 hergestellten Tinten mit einem Inkjet-Printer mit Drop on demand Bubble Jet Technik auf ein Polyester-Gewebe aufdrückt und wie oben angegeben fertigstellt.

[0061] 45 Werden die gemäss den Beispielen 1, 3, 5, 7, 9 und 11 hergestellten Tinten nach einer kontinuierlichen Ink-Jet-Methode auf ein Polyester-Gewebe aufgedruckt und wie oben angegeben fertiggestellt, resultieren ebenfalls Drucke mit guten Allgemeinechtheiten, insbesondere Nass- und Lichtechntheiten.

Patentansprüche

- 50 1. Verfahren zum Bedrucken von textilen Fasermaterialien nach dem Tintenstrahldruck-Verfahren, **dadurch gekennzeichnet, dass** man die Fasermaterialien mit einer wässrigen Tinte bedruckt, welche mindestens einen Dispersionsfarbstoff, ein anionisches Copolymer auf Basis von Acrylsäure, Methacrylsäure oder Maleinsäure und ein Betain-Monohydrat enthält.
- 55 2. Verfahren gemäss Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet, dass** man ein Dispersionsfarbstoff der Formel



worin

10 R₁₆ Halogen, Nitro oder Cyano, R₁₇ Wasserstoff, Halogen, Nitro oder Cyano, R₁₈ Halogen oder Cyano, R₁₉ Wasserstoff, Halogen, C₁-C₄-Alkyl oder C₁-C₄-Alkoxy, R₂₀ Wasserstoff, Halogen oder Acylamino, und R₂₁ und R₂₂ voneinander unabhängig Wasserstoff, C₁-C₄-Alkyl, welches unsubstituiert oder durch Hydroxy, Cyano, Acetoxy oder Phenoxy substituiert ist,

15



worin

25 R₂₃ Wasserstoff, Phenyl oder Phenylsulfoxyl ist, wobei der Benzolring in Phenyl und Phenylsulfoxyl gegebenenfalls durch C₁-C₄-Alkyl, Sulfo oder C₁-C₄-Alkylsulfo substituiert ist, R₂₅ unsubstituiertes oder durch C₁-C₄-Alkyl substituiertes Amino oder Hydroxy, R₂₆ Wasserstoff oder C₁-C₄-Alkoxy, R₂₇ Wasserstoff oder den Rest -O-C₆H₅-SO₂-NH-(CH₂)₃-O-C₂H₅, R₃₆ Wasserstoff, Hydroxy oder Nitro und R₃₇ Wasserstoff, Hydroxy oder Nitro bedeuten,

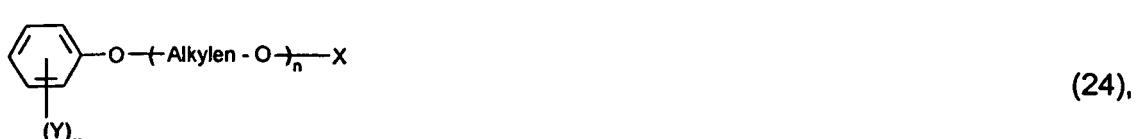
30

3. Verfahren gemäss Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet, dass** man als anionisches Copolymer ein Copolymer aus Acryl- und/oder Methacrylsäure und einem oder mehreren copolymerisierbaren Monomeren aus der Gruppe Maleinsäure, N-Vinylformamid, N-Vinylacetamid, Allylamin- oder Diallylamin-Derivate, N-Vinylpyrrolidon, N-Vinyl-N-methyl-formamid, N-Vinyl-N-methyl-acetamid, N-Vinyl-N-ethyl-acetamid, Vinylacetat, Vinylpropionat, Acrylnitril, Styrol, Methacrylnitril, Acrylamid, Methacrylamid und N-Mono/N,N-Di-C₁-C₁₀-Alkyl-(meth)acrylamid, verwendet.

40 4. Verfahren gemäss einem der Ansprüche 1 bis 3, **dadurch gekennzeichnet, dass** man zusätzlich auch als nichtionogenes Blockpolymer Alkylenoxid-Kondensationsprodukte oder Blockpolymere, welche durch Anlagerung von Styrol an Polypropylen- und/oder Polyethylenoxid erhältlich sind, verwendet.

5. Verfahren gemäss einem der Ansprüche 1 bis 4, **dadurch gekennzeichnet, dass** man zusätzlich auch als Dispergiermittel einen anionischen Dispergator aus der Gruppe der

45 (ba) sauren Ester oder deren Salze von Alkylenoxidaddukten der Formel



worin X den Säurerest einer anorganischen, Sauerstoff enthaltenden Säure oder den Rest einer organischen Säure, und Y C₁-C₁₂-Alkyl, Aryl oder Aralkyl bedeuten, "Alkylen" für den Ethylenrest oder Propylenrest steht, und m 1 bis 4, und n 4 bis 50 sind,

55 (bb) Polystyrolsulfonate,

(bc) Fettsäuretauride,

(bd) alkylierten Diphenyloxid -mono- oder di-sulfonate,

(be) Sulfonate von Polycarbonsäureestern,

- (bf) mit einer organischen Dicarbonsäure, oder einer anorganischen mehrbasischen Säure in einen sauren Ester überführten Anlagerungsprodukt von 1 bis 60 Mol Ethylenoxid und/oder Propylenoxid an Fettamine, Fettamide, Fettsäuren oder Fettalkohole je mit 8 bis 22 Kohlenstoffatomen oder an drei- bis sechswertige Alkanole mit 3 bis 6 Kohlenstoffatomen, (bg) Ligninsulfonate,
- 5 (bh) Naphthalinsulfonate, und
 (bi) Formaldehyd-Kondensationsprodukte

verwendet.

- 10 6. Verfahren gemäss Anspruch 5, **dadurch gekennzeichnet, dass** man als Dispergiermittel einen anionischen Dispergator der Formel



worin

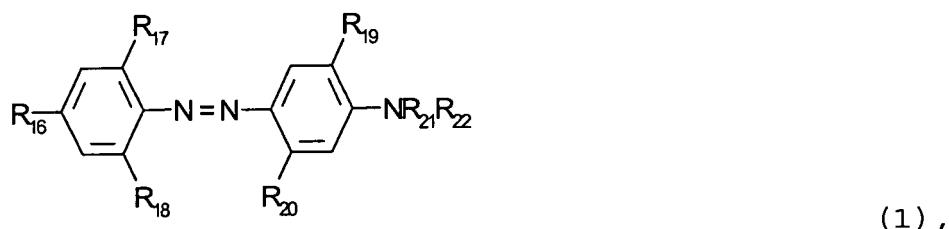
- 25 X die direkte Bindung oder Sauerstoff, A den Rest einer aromatischen Verbindung, welcher mittels eines Ringkohlenstoffatoms an die Methylengruppe gebunden ist, M Wasserstoff oder ein salzbildendes Kation, z.B. ein Alkalimetall, Erdalkalimetall oder Ammonium und
 n und p unabhängig voneinander eine Zahl von 1 bis 4 bedeuten, verwendet.

- 30 7. Wässrige Drucktinte für das Tintenstrahldruck-Verfahren, **dadurch gekennzeichnet, dass** sie 1 bis 35 Gew.-% mindestens eines Dispersionsfarbstoffes der Formeln (1) bis (23), ein anionisches Copolymer auf Basis von Acrylsäure, Methacrylsäure oder Maleinsäure und ein Betain-Monohydrat und ein nichtionogenes Blockpolymer und/ oder ein Dispergiermittel enthält.

- 35 8. Die mit der wässrigen Drucktinte gemäss Anspruch 7 nach dem Tintenstrahldruck-Verfahren bedruckten textilen Fasermaterialien.

Claims

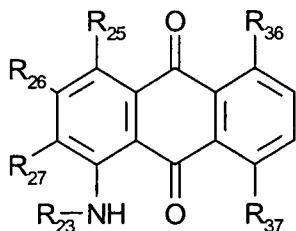
- 40 1. A process for printing textile fibre materials by the ink-jet printing process, wherein the fibre materials are printed with an aqueous ink comprising at least one disperse dye, an anionic copolymer based on acrylic acid, methacrylic acid or maleic acid, and a betaine monohydrate.
- 45 2. A process according to claim 1, wherein a disperse dye of the formula



in which

R₁₆ is halogen, nitro or cyano, R₁₇ is hydrogen, halogen, nitro or cyano, R₁₈ is halogen or cyano, R₁₉ is hydrogen, halogen, C₁-C₄alkyl or C₁-C₄alkoxy, R₂₀ is hydrogen, halogen or acylamino, and R₂₁ and R₂₂ independently of one another are hydrogen or are C₁-C₄alkyl which is unsubstituted or substituted by hydroxyl, cyano, acetoxy or phenoxy,

5



(2),

10

15

in which

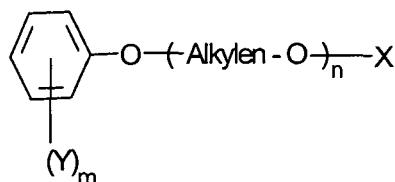
R₂₃ is hydrogen, phenyl or phenylsulfoxyl, the benzene ring in phenyl and phenylsulfoxyl being unsubstituted or substituted by C₁-C₄alkyl, sulfo or C₁-C₄alkylsulfo, R₂₅ is unsubstituted or C₁-C₄alkyl-substituted amino or hydroxyl, R₂₆ is hydrogen or C₁-C₄alkoxy,

20 R₂₇ is hydrogen or the radical -O-C₆H₅-SO₂-NH-(CH₂)₃-O-C₂H₅, R₃₆ is hydrogen, hydroxyl or nitro and R₃₇ is hydrogen, hydroxyl or nitro.

- 25 3. A process according to claim 1, wherein the anionic copolymer used is a copolymer of acrylic and/or methacrylic acid with one or more copolymerizable monomers from the group consisting of maleic acid, N-vinylformamide, N-vinylacetamide, allylamine and diallylamine derivatives, N-vinylpyrrolidone, N-vinyl-N-methylformamide, N-vinyl-N-methylacetamide, N-vinyl-N-ethylacetamide, vinyl acetate, vinyl propionate, acrylonitrile, styrene, methacrylonitrile, acrylamide, methacrylamide and N-mono/N,N-di-C₁-C₁₀alkyl(meth)acrylamide.
- 30 4. A process according to any one of claims 1 to 3, wherein the nonionic block polymer used is also additionally an alkylene oxide condensate or a block polymer obtainable by addition of styrene onto polypropylene oxide and/or polyethylene oxide.
- 35 5. A process according to any one of claims 1 to 4, wherein the dispersant used is also additionally an anionic dispersant from the group consisting of

35 (ba) acidic esters or their salts of alkylene oxide adducts of the formula

40



(24),

45

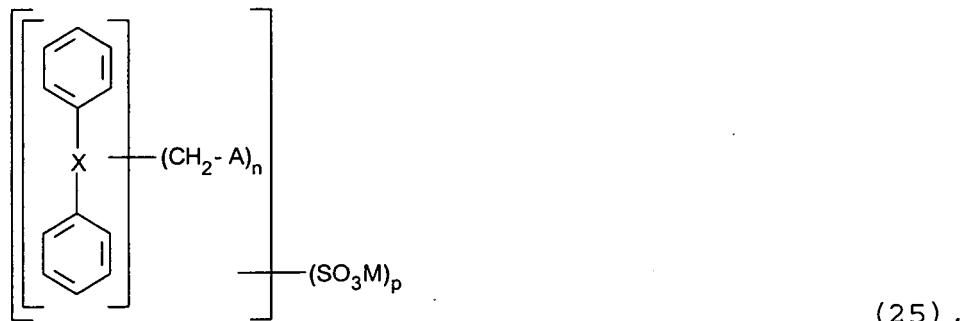
in which

X is the acid radical of an inorganic, oxygen-containing acid or else the radical of an organic acid, Y is C₁-C₁₂alkyl, aryl or aralkyl,

- 50 "Alkylen" is the ethylene radical or propylene radical, and m is from 1 to 4 and n is from 4 to 50,
 (bb) polystyrenesulfonates,
 (bc) fatty acid taurides,
 (bd) alkylated diphenyl oxide mono- or disulfonates,
 (be) sulfonates of polycarboxylic esters,
 55 (bf) an adduct of from 1 to 60 mol of ethylene oxide and/or propylene oxide with fatty amines, fatty amides, fatty acids or fatty alcohols each having 8 to 22 carbon atoms or with trihydric to hexahydric alkanols having 3 to 6 carbon atoms, the said adduct being converted into an acidic ester with an organic dicarboxylic acid or with an inorganic polybasic acid,

- (bg) ligninsulfonates,
 (bh) naphthalenesulfonates, and
 (bi) formaldehyde condensates.

5 6. A process according to claim 5, wherein the dispersant used is an anionic dispersant of the formula



20 in which

X is a direct bond or oxygen, A is the radical of an aromatic compound and is attached to the methylene group by a ring carbon atom, M is hydrogen or a salt-forming cation, such as an alkali metal, alkaline earth metal or ammonium, and

25 n and p independently of one another are a number from 1 to 4.

7. An aqueous printing ink for the ink-jet printing process, which comprises from 1 to 35% by weight of at least one disperse dye of the formulae (1) to (23), an anionic copolymer based on acrylic acid, methacrylic acid or maleic acid, and a betaine monohydrate and a nonionic block polymer and/or a dispersant.

30 8. A textile fibre material printed by the ink-jet printing process with an aqueous printing ink according to claim 7.

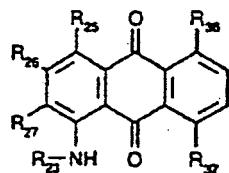
Revendications

- 35 1. Procédé pour l'impression de matières fibreuses textiles selon le procédé d'impression à jet d'encre, **caractérisé en ce que** les matières fibreuses sont imprimées par une encre aqueuse qui renferme au moins un colorant de dispersion, un copolymère anionique à base d'acide acrylique, d'acide méthacrylique ou d'acide maléique et une bétaine monohydratée.
- 40 2. Procédé selon la revendication 1, **caractérisé en ce qu'**on utilise un colorant dispersé de formule



50 où

R₁₆ représente un atome d'halogène, un groupe nitro ou cyano, R₁₇ représente un atome d'hydrogène, un atome d'halogène, un groupe nitro ou cyano, R₁₈ représente un atome d'halogène ou un groupe cyano, R₁₉ représente un atome d'hydrogène, un atome d'halogène, un groupe alkyle en C₁-C₄ ou alkoxy en C₁-C₄, R₂₀ représente un atome d'hydrogène, un atome d'halogène ou un groupe acylamino, et R₂₁ et R₂₂, indépendamment l'un de l'autre, représentent un atome d'hydrogène, un groupe alkyle en C₁-C₄, qui est non substitué ou substitué par un substituant hydroxy, cyano, acétoxy ou phénoxy,



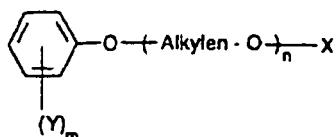
(2),

où

R₂₃ représente un atome d'hydrogène, un groupe phényle ou phénylsulfoxy, le cycle benzénique dans le groupe phényle et phénylsulfoxy étant éventuellement substitué par des substituants alkyle en C₁-C₄, sulfo ou (alkyl en C₁-C₄)sulfo, R₂₅ représente un groupe amino ou hydroxy non substitué ou substitué par un substituant alkyle en C₁-C₄, R₂₆ représente un atome d'hydrogène ou un groupe alkoxy en C₁-C₄, R₂₇ représente un atome d'hydrogène ou le reste -O-C₆H₅-SO₂-NH-(CH₂)₃-O-C₂H₅, R₃₆ représente un atome d'hydrogène, un groupe hydroxy ou nitro et R₃₇ représente un atome d'hydrogène, un groupe hydroxy ou nitro.

3. Procédé selon la revendication 1, **caractérisé en ce qu'**on utilise en tant que copolymère anionique un copolymère d'acide acrylique et/ou méthacrylique et d'un ou plusieurs monomères copolymérisables pris dans le groupe constitué par l'acide maléique, le N-vinylformamide, le N-vinyl-acétamide, les dérivés de l'allylamine ou de la diallylamine, la N-vinylpyrrolidone, le N-vinyl-N-méthyl-formamide, le N-vinyl-N-méthyl-acétamide, le N-vinyl-N-éthyl-acétamide, l'acétate de vinyle, le propionate de vinyle, l'acrylonitrile, le styrène, le méthacrylonitrile, l'acrylamide, le méthacrylamide et le N-mono/N,N-di (alkyl en C₁-C₁₀) (méth) acrylamide.
4. Procédé selon l'une des revendications 1 à 3, **caractérisé en ce qu'**on utilise de plus, en tant que polymère à blocs non ionogène, également des produits de condensation d'oxyde d'alkylène ou des polymères à blocs, que l'on obtient en fixant par addition le styrène sur l'oxyde de polypropylène et/ou l'oxyde de polyéthylène.
5. Procédé selon l'une des revendications 1 à 4, **caractérisé en ce qu'**on utilise de plus, en tant qu'agent de dispersion, également un agent de dispersion anionique pris dans le groupe constitué par

(ba) des esters acides ou leurs sels de produits d'addition d'oxydes d'alkylènes de formule



(24),

où

X représente le reste acide d'un acide oxygéné inorganique ou le reste d'un acide organique, et Y représente un groupe alkyle en C₁-C₁₂, aryle ou aralkyle, "Alkylen" représente le reste éthylène ou le reste propylène, et m va de 1 à 4 et n va de 4 à 50,

(bb) des polystyrènesulfonates,

(bc) des taurides d'acides gras,

(bd) des mono- ou di-sulfonates d'oxyde de diphenyle,

(be) des sulfonates d'esters d'acides polycarboxyliques,

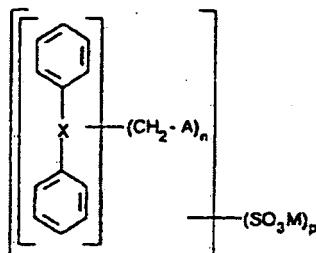
(bf) d'un produit fixé par addition de 1 à 60 moles d'oxyde d'éthylène et/ou d'oxyde de propylène sur des amines grasses, des amides gras, des acides gras ou des alcools gras chacun présentant 8 à 22 atomes de carbone, ou sur des alcanols tri- à hexafonctionnels présentant 3 à 6 atomes de carbone, transformé en un ester acide avec un acide organique dicarboxylique ou un acide inorganique polybasique,

(bg) des lignosulfonates,

(bh) des naphtalènesulfonates, et

(bi) des produits de condensation du formaldéhyde.

6. Procédé selon la revendication 5, **caractérisé en ce qu'**on utilise en tant qu'agent de dispersion un agent de dispersion anionique de formule



(25),

où

X représente la liaison directe ou un atome d'oxygène, A représente le reste d'un composé aromatique, qui est lié par l'intermédiaire d'un atome de carbone nucléaire au groupe méthylène, M représente un atome d'hydrogène ou un cation salifiant, par exemple un métal alcalin, un métal alcalino-terreux ou ammonium, et n et p, indépendamment l'un de l'autre, vont de 1 à 4.

- 15
7. Encre d'impression aqueuse pour le procédé d'impression à jet d'encre, **caractérisé en ce qu'elle renferme de 1 à 35 % en masse d'au moins un colorant dispersé de formules (1) à (23), un copolymère anionique à base d'acide acrylique, d'acide méthacrylique ou d'acide maléique et une bétaïne monohydratée et un polymère à blocs non ionogène et/ou un agent de dispersion.**
 - 20
 8. Matières fibreuses textiles imprimées par l'encre d'impression aqueuse selon la revendication 7 au moyen du procédé à jet d'encre.
- 25

30

35

40

45

50

55