



Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets

(11) Veröffentlichungsnummer:

0 235 079
A1

(12)

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

(21) Anmeldenummer: **87810038.7**

(51) Int. Cl.³: **D 06 P 5/04**

(22) Anmeldetag: **23.01.87**

D 06 L 3/12, D 06 P 3/66

(30) Priorität: **29.01.86 CH 327/86**

(71) Anmelder: **CIBA-GEIGY AG**
Klybeckstrasse 141
CH-4002 Basel(CH)

(43) Veröffentlichungstag der Anmeldung:
02.09.87 Patentblatt 87/36

(72) Erfinder: **Sütterlin, Wolfgang**
Brunnenstrasse 7
D-7850 Lörrach-Haagen(DE)

(84) Benannte Vertragsstaaten:
AT CH DE ES FR GB IT LI NL

(72) Erfinder: **Défago, Raymond**
Bäumlihofstrasse 421
CH-4125 Riehen(CH)

(54) **Verfahren zum Nachbehandeln von mit Reaktivfarbstoffen bedruckten Cellulose- oder cellulosehaltigen Materialien.**

(57) Beschrieben wird ein Verfahren zum Nachbehandeln von mit Reaktivfarbstoffen bedruckten Cellulose- oder cellulosehaltigen Materialien, indem das bedruckte Material mit einer wässrigen Flotte behandelt wird, die mindestens ein kationaktives Hilfsmittel und mindestens einen amphoteren und/oder mindestens einen kationischen optischen Aufheller enthält. Es werden dabei Drucke erhalten, die einerseits ein hohes Echtheitsniveau, vor allem eine sehr gute Nassechtheit und andererseits den geforderten Weissgrad aufweisen.

EP 0 235 079 A1

1-15616/-

Verfahren zum Nachbehandeln von mit Reaktivfarbstoffen bedruckten Cellulose- oder cellulosehaltigen Materialien

Hohe Echtheitsanforderungen einerseits und formaldehydarme Ausrüstung andererseits machen es notwendig, dass mit Reaktivfarbstoffen bedruckte Cellulose- oder cellulosehaltige Materialien oft einer Nachbehandlung, vor allem einer Nasseechtheitsverbesserten Nachbehandlung bedürfen.

Diese Nachbehandlung erfolgt vor allem mit kationaktiven Hilfsmitteln, entweder im direkten Anschluss an den Auswaschvorgang oder im Anschluss an die gewaschene und getrocknete Ware. In den weitaus meisten Fällen werden jedoch Reaktivdrucke gleichzeitig zusammen mit der Ausrüstung des Materials auch optisch aufgehellt. Die herkömmlichen anionaktiven optischen Aufheller sind jedoch mit den kationaktiven Hilfsmitteln nicht verträglich, da unkontrollierte Ausfällungen resultieren, so dass diese Verfahren bislang technisch nicht gut durchführbar sind.

Es wurde nun überraschenderweise gefunden, dass eine Nasseechtheitsverbesserung und gleichzeitige optische Aufhellung von mit Reaktivfarbstoffen bedruckten Cellulose- und cellulosehaltigen Materialien möglich ist, wenn zusammen mit dem kationaktiven Hilfsmittel amphotere und/oder kationische optische Aufheller verwendet werden.

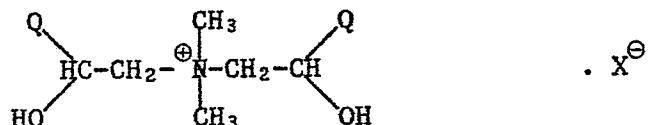
Die Erfindung betrifft demnach ein Verfahren zum Nachbehandeln von mit Reaktivfarbstoffen bedruckten Cellulose- oder cellulosehaltigen Materialien, indem eine wässrige Nachbehandlungsflotte verwendet

wird, die mindestens ein kationaktives Hilfsmittel und mindestens einen amphoteren optischen Aufheller und/oder mindestens einen kationischen optischen Aufheller enthält.

Dieses Verfahren erlaubt Drucke herzustellen, die einerseits ein hohes Echtheitsniveau, vor allem eine sehr gute Nassechtheit und andererseits den geforderten Weissgrad aufweisen.

Bei den erfindungsgemäss zu verwendeten kationaktiven Hilfsmitteln handelt es sich vor allem um solche, welche die Nassechtheit wie die Wasser-, Schweiss-, Nassbügel- und Seewasserechtheit verbessern.

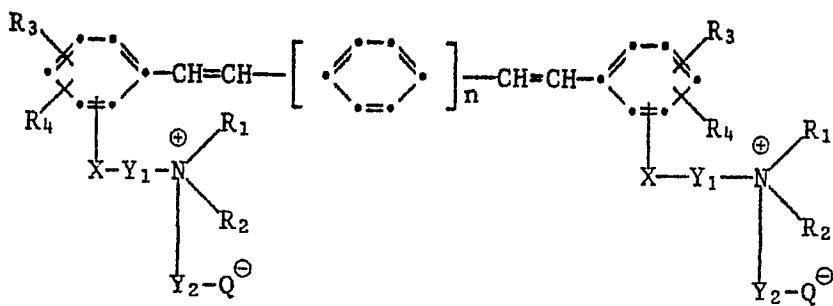
Als derartige kationaktive Hilfsmittel eignen sich beispielsweise Derivate des Ammoniaks und/oder des Imidazolins mit 2 langkettigen aliphatischen gesättigten oder ungesättigten Resten, wie z.B. 1-Methyl-1-oleylamidoäthyl-2-oleyl-imidazolinium. X^\ominus , 1-Methyl-1-talgamidoäthyl-2-talg-imidazolinium. X^\ominus , Di-talg-dimethylammonium. X^\ominus oder einer Verbindung der Formel



worin Q C₁₄₋₁₆-Alkyl bedeutet und X[⊖] für Chlorid-, Bromid-, Methylsulfat-, Aethylsulfat-, Methan-, Aethan- oder Toluolsulfonatanion steht. Des Weiteren kommen Amin-Formaldehyd-Kondensationsprodukte in Frage, wie z.B. ein Kondensationsprodukt aus Ethylen diamindihydrochlorid, Dicyandiamid und Formaldehyd.

Das kationaktive Hilfsmittel wird in Mengen von 1 bis 10 g/l Nachbehandlungsflotte eingesetzt.

Amphotere optische Aufheller können den verschiedensten chemischen Klassen angehören. Als besonders interessant haben sich in diesem Zusammenhang optische Aufheller der Formel



erwiesen, worin

X Sauerstoff, Schwefel, die direkte Bindung, $-SO_2N(R_5)-$,
 $-CON(R_5)-$ oder $-COO-$,

Y_1 und Y_2 unabhängig voneinander C_1-C_4 -Alkylen oder Hydroxypropylen,
 R_1 und R_2 unabhängig voneinander C_1-C_4 -Alkyl oder zusammen mit dem
N-Atom einen Pyrrolidin-, Piperidin-, Hexamethylenimin- oder
Morpholinring und R_1 zusammen mit R_5 auch einen Piperazinring,
 R_3 und R_4 Wasserstoff-, C_{1-4} -Alkyl, Chlor, C_{1-4} -Alkoxy, C_{3-4} -Alkenyl
oder in o-Stellung zueinander zusammen eine Trimethylen- oder
Tetramethylengruppe,

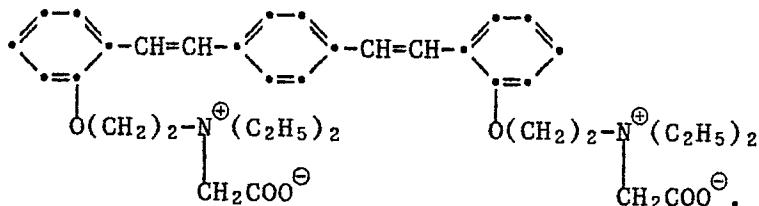
R_5 Wasserstoff, C_{1-4} -Alkyl, Cyanoäthyl oder zusammen mit R_1 einen
Piperazinring,

Q $-COO$ oder $-SO_3$ und

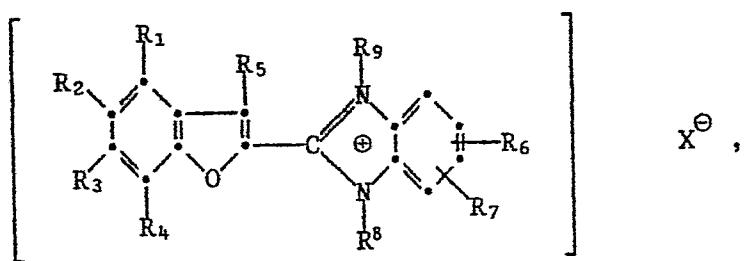
n die Zahl 1 oder 2

bedeuten.

Besonders bevorzugt aus dieser Klasse ist der amphotere optische Aufheller der Formel



Kationische optische Aufheller können ebenfalls den verschiedensten chemischen Strukturen angehören. Aus der grossen Vielzahl dieser kationischen optischen Aufheller sind beispielsweise Benzofurane der Formel



genannt, worin

R₁ Wasserstoff, Halogen, eine niedere Alkyl- oder Alkoxygruppe oder zusammen mit R₂ einen annellierten Benzolrest,

R₂ Wasserstoff, eine niedere Alkyl- oder Alkoxygruppe, Halogen, eine Carboxy-, Carbalkoxy-, Aminocarbonyl-, Mono- oder Dialkylamino-carbonyl-, Sulfonsäure-, Alkylsulfonyl-, Alkyloxysulfonyl-, Amino-sulfonyl- oder Mono- oder Dialkylaminosulfonylgruppe oder zusammen mit R₁ oder R₃ einen annellierten Benzolrest,

R₃ Wasserstoff, Halogen oder eine niedere Alkyl- oder Alkoxygruppe oder zusammen mit R₂ oder R₄ einen annellierten Benzolrest,

R₄ Wasserstoff, eine niedere Alkyl- oder Alkoxygruppe oder Halogen oder zusammen mit R₃ einen annellierten Benzolrest,

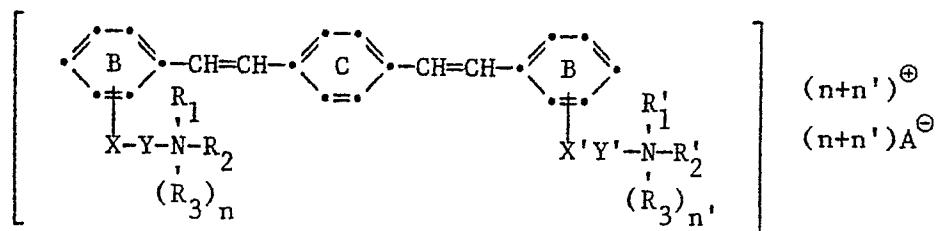
R₅ Wasserstoff, eine niedere Alkylgruppe oder eine gegebenenfalls mit Methyl und/oder Methoxy substituierte Phenylgruppe,

R₆ Wasserstoff, eine niedere Alkyl- oder Alkoxygruppe, Halogen, einen Phenylrest, einen Alkylsulfonyl- oder einen Phenylsulfonyl-rest,

R₇ Wasserstoff, eine niedere Alkyl- oder Alkoxygruppe oder Halogen, R₈ eine niedere Alkylgruppe, eine mindestens zwei Kohlenstoffatome aufweisende Hydroxyalkylgruppe, die Cyanäthylgruppe, einen gegebenenfalls durch Halogen, niedere Alkyl- oder Alkoxygruppe substituierten Phenylrest, einen Cycloalkylrest oder einen Aralkylrest, R₉ eine niedere Alkylgruppe, eine Hydroxyalkylgruppe, eine Alkoxy-alkylgruppe, einen gegebenenfalls substituierten Aralkylrest oder den -CH₂CN, -CH₂CONH₂, -CH₂-COOR Rest, wobei R eine Alkylgruppe mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen darstellt und

X Halogen, einen Alkylsulfonsäurerest oder einen gegebenenfalls durch niederes Alkyl substituierten Phenylsulfonsäurerest bedeuten.

Desweiteren kommen als kationische optische Aufheller Distyrylbenzole der Formel



in Frage, worin

X und X' unabhängig voneinander -COO- oder -CON(R₄)- in o-Stellung, die direkte Bindung, Sauerstoff, Schwefel, -O-C₁₋₃-Alkylen-CON(R₄)-, -SO₂N(R₄)-, -O-C₁₋₃-Alkylen-COO- oder -OCO-,

Y und Y' unabhängig voneinander C₁₋₂₀-Alkylen,

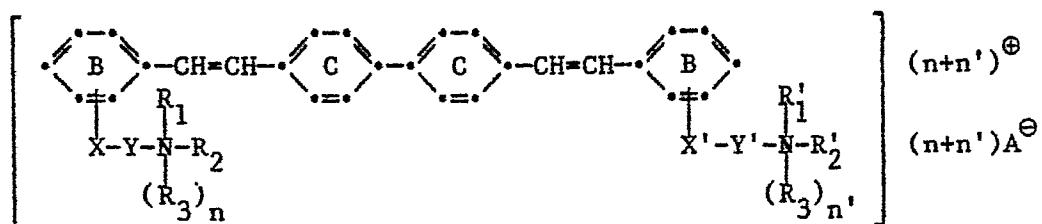
R₁ und R'₁ unabhängig voneinander unsubstituiertes oder substituiertes C₁₋₁₈-Alkyl, C₃₋₄-Alkenyl oder zusammen mit R₂ bzw. R'₂ einen heterocyclischen Ring,

R₂ und R'₂ unabhängig voneinander unsubstituiertes oder substituiertes C₁₋₁-Alkyl, C₃₋₄-Alkenyl oder zusammen mit R₁ bzw. R'₁ einen heterocyclischen Ring oder R₁ und R₂ bzw. R'₁ und R'₂ zusammen mit R₃ einen Pyridin- oder Picolinring,

R₃ Wasserstoff, unsubstituiertes oder substituiertes C₁₋₄-Alkyl, C₃₋₄-Alkenyl, oder zusammen mit R₁ und R₂ bzw. R'₁ und R'₂ einen Pyridin- oder Picolinring,

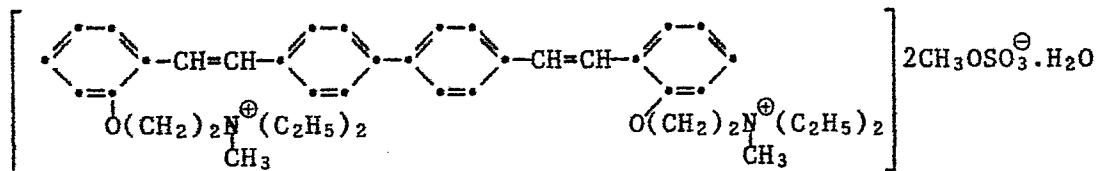
R₄ Wasserstoff oder unsubstituiertes oder substituiertes C₁₋₆-Alkyl, A[⊖] ein farbloses Anion und

n und n' unabhängig voneinander die Zahl 0 oder 1 bedeuten, wobei die Fenzolkerne B und C auch nicht-chromophor substituiert sein können. Besonders vorteilhaft haben sich optische Aufheller der Formel



erwiesen, worin X und X' unabhängig voneinander die direkte Bindung, Sauerstoff, Schwefel, $-O-C_1-3$ -Alkylen-CON(R₄)-, -CON(R₄), $-O-C_1-3$ -Alkylen-COO-, $-OCO-$ oder $-COO-$, wobei, wenn $n + n' = 0$, X und X' nicht -CON(R₄)- oder $-O-C_1-3$ -Alkylen-CON(R₄) und wenn $n + n' = 2$ und X und X' -CON(R₄)- oder $-COO-$, A[⊖] nicht Phosphit- oder Phosphonat-anion sein dürfen, Y und Y' abhängig voneinander C₁₋₂₀-Alkylen, R₁ und R'₁ unabhängig voneinander unsubstituiertes oder substituiertes C₁₋₈-Alkyl, C₃₋₄-Alkenyl oder zusammen mit R₂ bzw. R'₂ einen heterocyclischen Ring, R₂ und R'₂ unabhängig voneinander unsubstituiertes oder substituiertes C₁₋₈-Alkyl, C₃₋₄-Alkenyl oder zusammen mit R₁ bzw. R'₁ einen heterocyclischen Ring, oder R₁ und R₂ bzw. R'₁ und R'₂ zusammen mit R₃ einen Pyridin- oder Picolinring, R₃ Wasserstoff, unsubstituiertes oder substituiertes C₁₋₄-Alkyl oder C₃₋₄-Alkenyl-, zusammen mit R₁ und R₂ bzw. R'₁ und R'₂ einen Pyridin- oder Picolinring, R₄ Wasserstoff oder unsubstituiertes oder substituiertes C₁₋₆-Alkyl, A[⊖] ein farbloses Anion und n und n' unabhängig voneinander die Zahl 0 oder 1 bedeuten, wobei die Benzolkerne B und C auch nicht-chromophor substituiert sein können.

Aus dieser Klasse bevorzugt ist vor allem der optische Aufheller der Formel



All diese amphoteren und kationischen optischen Aufheller sind bekannt (z.B. EP-A-0 059 684, DE-A-2 159 469, EP-A-0 019 078 sowie EP-A-0 019 702)) und können nach bekannten Methoden hergestellt werden.

Die erfindungsgemäss verwendbaren amphoteren und kationischen optischen Aufheller werden in Mengen von total 0,1 bis 3 g/l vorzugsweise 1 bis 2 g/l Nachbehandlungsflotte eingesetzt.

Desweiteren können der Nachbehandlungsflotte noch Kunstharze zugesetzt werden. Dies sind synthetische nichtkristalline harzartige Verbindungen, die beim Erwärmen erweichen, zur Filmbildung befähigt und unlöslich in Wasser sind. Es handelt sich meist um Makromoleküle, die durch Polymerisation oder Polykondensation gewonnen werden, z.B. Phenol-Formaldehyd-Harze, Polyester, Polyamide, Epoxydharze (Kondensationsprodukte aus Epichlorhydrin und Diphenylopropan, vernetzt z.B. mit Harnstoff-Formaldehyd). In diesem Zusammenhang besonders interessante Kunstharze sind verätherte Glykolharze.

Die Durchführung des Verfahrens erfolgt vorzugsweise bei Raumtemperatur, wobei die Nachbehandlungsflotte mittels der verschiedensten Methoden, zweckmässig durch Foulardieren aufgebracht werden kann.

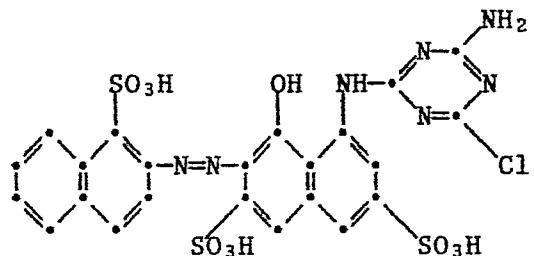
Nachdem das, mit Reaktivfarbstoffen bedruckte Cellulose- oder cellulosehaltige Material mit der Nachbehandlungsflotte behandelt wurde, wird das Material getrocknet, anschliessend auf 100° bis 200°C während 10 Sekunden bis 10 Minuten erhitzt und fertiggestellt.

Einen weiteren Erfindungsgegenstand betrifft die wässrige Flotte zur Durchführung des Verfahrens, die dadurch gekennzeichnet ist, dass diese mindestens ein kationaktives Hilfsmittel und mindestens einen amphoteren optischen Aufheller und/oder mindestens einen kationischen optischen Aufheller sowie gegebenenfalls ein Kunstharz enthält.

Als kationaktive Hilfsmittel, amphotere und kationische optische Aufheller und Kunstharze kommen die eingangs genannten in Frage.

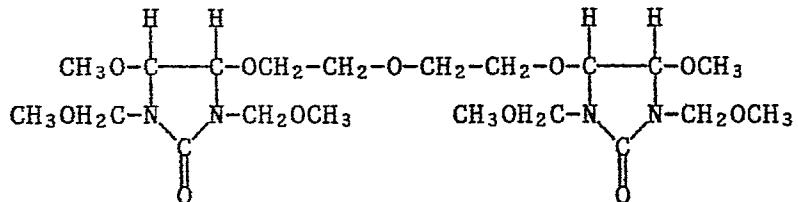
Die folgenden Beispiele erläutern das erfundungsgemäße Verfahren;
Temperaturen sind in Grad Celsius angegeben.

Beispiel 1: Ein mit dem Reaktivfarbstoff der Formel



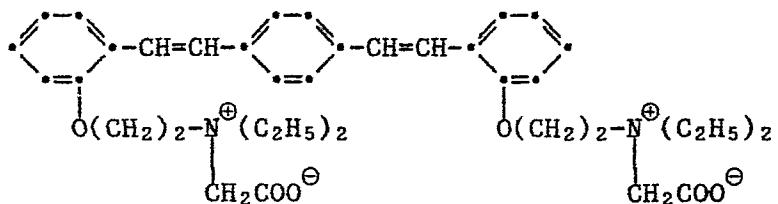
auf übliche Art und Weise bedrucktes Baumwoll-Gewebe wird anschliessend an die Nachwäsche mit einer wässrigen Foulardierflotte, enthaltend:

40 g/l des Kunstharzes der Formel



3,3 g/l eines Kondensationsproduktes aus Ethylenediamindihydrochlorid, Dicyandiamid und Formaldehyd,

1,2 g/l des amphoteren optischen Aufhellers der Formel



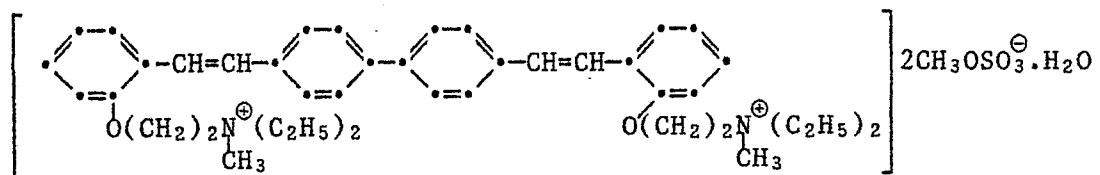
und

16 g/l eines Katalysators der Verbindung der Formel $MgCl_2 \cdot 6H_2O$ bei Raumtemperatur imprägniert. Die Flüssigkeitsaufnahme beträgt 60 %. Anschliessend wird das Baumwoll-Gewebe bei 60° getrocknet und während 5 Minuten mit Heissluft von 150° behandelt.

Man erhält ein veredeltes Baumwoll-Gewebe, das sehr waschbeständig ist und einen guten Weissgrad aufweist.

Verwendet man anstelle des Katalysators der Formel $MgCl_2 \cdot 6H_2O$ gleiche Mengen des Katalysators der Formel $MgCl_2 + AlCl_3$ oder $MgCl_2 \cdot 6H_2O + 0,2-0,5\text{ g/l } NaBF_4$, so erhält man bei im übrigen gleicher Arbeitsweise ein gleich gut veredeltes Baumwoll-Gewebe.

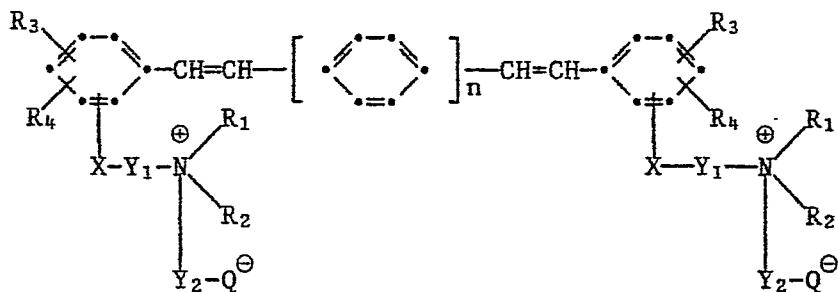
Beispiel 2: Verfährt man wie im Beispiel 1, verwendet aber anstelle des amphoteren optischen Aufhellers 1 g/l des kationischen optischen Aufhellers der Formel



so erhält man ein veredeltes Baumwoll-Gewebe, das sehr waschbeständig ist und einen guten Weissgrad aufweist.

Patentansprüche

1. Verfahren zum Nachbehandeln von mit Reaktivfarbstoffen bedruckten Cellulose- oder cellulosehaltigen Materialien, dadurch gekennzeichnet, dass eine wässrige Nachbehandlungsflotte verwendet wird, die mindestens ein kationaktives Hilfsmittel und mindestens einen amphoteren optischen Aufheller und/oder mindestens einen kationischen optischen Aufheller enthält.
2. Verfahren gemäss Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass als kationaktives Hilfsmittel ein solches verwendet wird, welches die Nassechtheit verbessert.
3. Verfahren gemäss Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass als kationaktives Hilfsmittel ein Amin-Formaldehyd Kondensationsprodukt verwendet wird.
4. Verfahren gemäss Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass als kationaktives Hilfsmittel ein Kondensationsprodukt aus Ethylendiamindihydrochlorid, Dicyandiamid und Formaldehyd verwendet wird.
5. Verfahren gemäss Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass das kationaktive Hilfsmittel in Mengen von 1 bis 10 g/l Nachbehandlungsflotte verwendet wird.
6. Verfahren gemäss Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass als amphoteren optischer Aufheller ein solcher der Formel



verwendet wird, worin

X Sauerstoff, Schwefel, die direkte Bindung, $-\text{SO}_2\text{N}(\text{R}_5)-$,

$-\text{CON}(\text{R}_5)-$ oder $-\text{COO}-$,

Y₁ und Y₂ unabhängig voneinander C₁-C₄-Alkylen oder Hydroxypropylen,

R₁ und R₂ unabhängig voneinander C₁-C₄-Alkyl oder zusammen mit dem

N-Atom einen Pyrrolidin-, Piperidin-, Hexamethylenimin- oder

Morpholinring und R₁ zusammen mit R₅ auch einen Piperazinring,

R₃ und R₄ Wasserstoff-, C₁-4-Alkyl, Chlor, C₁-4-Alkoxy, C₃-4-Alkenyl

oder in o-Stellung zueinander zusammen eine Trimethylen- oder

Tetramethylengruppe,

R₅ Wasserstoff, C₁-4-Alkyl, Cyanoäthyl oder zusammen mit R₁ einen

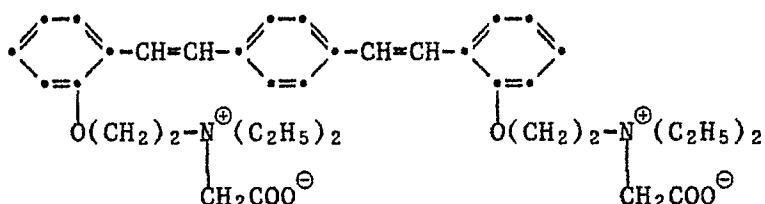
Piperazinring,

Q $-\text{COO}$ oder $-\text{SO}_3$ und

n die Zahl 1 oder 2

bedeuten.

7. Verfahren gemäss Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet, dass als amphotorer optischer Aufheller ein solcher der Formel



verwendet wird.

8. Verfahren gemäss Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass der amphotere und/oder kationische optische Aufheller in Mengen von total 0,1 bis 3 g/l Nachbehandlungsflotte verwendet wird.

9. Verfahren gemäss Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass die Nachbehandlungsflotte ein Kunstharz enthält.

10. Verfahren gemäss Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass dieses bei Raumtemperatur durchgeführt wird.

11. Wässrige Nahbehandlungsflotte zur Durchführung des Verfahrens gemäss Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass diese mindestens ein kationaktives Hilfsmittel, mindestens einen amphoteren und/oder kationischen optischen Aufheller und gegebenenfalls ein Kunstharz enthält.

12. Die gemäss dem Verfahren von Anspruch 1 oder mittels der Flotte gemäss Anspruch 11 behandelten Materialien.

FO 7.1/DOE/bg*



EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			Betrefft Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int. Cl. 4)
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile			
Y	EP-A-0 029 003 (CIBA-GEIGY) * Beispiel 13; Seite 15, vorletzter Absatz; Seite 17, letzter Absatz *		,12	D 06 P 5/04 D 06 L 3/12 D 06 P 3/66
Y	--- GB-A- 952 680 (I.C.I.) * Beispiele 29,30 *		,12	1,2,11
A				2,5,9, 10
Y	--- DE-A-2 841 445 (CIBA-GEIGY) * Patentanspruch 17; Seite 14, Zeilen 15-20; Seite 22, Zeilen 1-19; Beispiel 1 *			1,11, 12
D,A	--- EP-A-0 059 684 (CIBA-GEIGY) * Beispiele 10,13; Seite 16, letzter Absatz - Seite 17, Absatz 1 *			D 06 P 1,2,5- D 06 L 8,11, D 06 M 12
A	--- GB-A- 877 948 (I.C.I.) * Beispiel 9 *			1-5,11 ,12
	---		-/-	
Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt.				
Recherchenort DEN HAAG		Abschlußdatum der Recherche 06-05-1987	Prüfer DEKEIREL M.J.	
KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTE			E : älteres Patentdokument, das jedoch erst am oder nach dem Anmeldedatum veröffentlicht worden ist X : von besonderer Bedeutung allein betrachtet Y : von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer anderen Veröffentlichung derselben Kategorie A : technologischer Hintergrund O : nichtschriftliche Offenbarung P : Zwischenliteratur T : der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze	
			E : älteres Patentdokument, das jedoch erst am oder nach dem Anmeldedatum veröffentlicht worden ist D : in der Anmeldung angeführtes Dokument L : aus andern Gründen angeführtes Dokument & : Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument	



EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			Seite 2
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betritt Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int. Cl. 4)
A	EP-A-0 151 370 (SANDOZ) * Patentansprüche 9,10; Seite 6, Zeilen 20-22 *	1	
A	--- BOOK OF PAPERS, 1983 NATIONAL TECHNICAL CONFERENCE - AATCC, 1983 Intersectional Technical Paper Competition Piedmont Section, Seiten 31-44, Triangle Park, US; D.H. ALLEN et al.: "Effect of softeners on the colorfastness of polyester/cotton knit fabric" * Seite 31; Zusammenfassung; Seite 32, rechte Spalte; Seite 37, linke Spalte *	1	
			RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (Int. Cl. 4)
Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt.			
Recherchenort DEN HAAG	Abschlußdatum der Recherche 06-05-1987	Prüfer DEKEIREL M.J.	
KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTE			
X : von besonderer Bedeutung allein betrachtet	E : älteres Patentdokument, das jedoch erst am oder nach dem Anmelde datum veröffentlicht worden ist		
Y : von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer anderen Veröffentlichung derselben Kategorie	D : in der Anmeldung angeführtes Dokument		
A : technologischer Hintergrund	L : aus andern Gründen angeführtes Dokument		
O : nichtschriftliche Offenbarung			
P : Zwischenliteratur	& : Mitglied der gleichen Patentfamilie, überein- stimmendes Dokument		
T : der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze			