



Patentgesuch für die Schweiz und Liechtenstein
Schweizerisch-liechtensteinischer Patentschutzvertrag vom 22. Dezember 1978

⑫ **AUSLEGESCHRIFT** A3

⑪ **623 189 G**

<p>⑳ Gesuchsnummer: 6096/79</p> <p>㉒ Anmeldungsdatum: 29.06.1979</p> <p>㉔ Gesuch bekanntgemacht: 29.05.1981</p> <p>㉖ Auslegeschrift veröffentlicht: 29.05.1981</p>	<p>㉗ Patentbewerber: Sandoz AG, Basel</p> <p>㉘ Erfinder: Dr. Oskar Annen, Aesch BL Dr. Hermann Egli, Basel Josef Frauenknecht, Therwil Rudolf Sommerhalder, Basel</p> <p>㉙ Recherchenbericht siehe Rückseite</p>
--	--

⑤④ **Färbeverfahren mit Oel-in-Wasser-Emulsionen.**

⑤⑦ Man verwendet zum Färben und Bedrucken von textilen Flächengebilden emulgatorfreie Öl-in-Wasser-Farbstoffzubereitungen, die einen Verdicker enthalten und in welchen die Öltröpfchen zwischen 0,2 und 2 mm gross sind. Die Farbstoffe können nur in einer der beiden oder in beiden Phasen gelöst sein.



RAPPORT DE RECHERCHE RECHERCHENBERICHT

Eidgenössisches Amt für geistiges Eigentum
Bureau fédéral de la propriété intellectuelle
Ufficio federale della proprietà intellettuale

Demande de brevet No.:
Patentgesuch Nr.:

CH 6 096/79

I.I.B. Nr.: HS 012

Documents considérés comme pertinents Einschlägige Dokumente		
Catégorie Kategorie	Citation du document avec indication, en cas de besoin, des parties pertinentes. Kennzeichnung des Dokuments, mit Angabe, soweit erforderlich, der massgeblichen Teile	Revendications con- cernées Betrifft Anspruch Nr.
	<p><u>US - A - 1 871 920 (J.C. SENIOR)</u> * Patentansprüche 1 bis 3; Seite 1, ganz; Seite 2, linke Spalte *</p> <p style="text-align: center;">--</p>	1, 2
	<p><u>US - A - 1 668 934 (R.S. BRACEWELL)</u> * Patentansprüche 1, 6, 7 *</p> <p style="text-align: center;">--</p>	1
A	<p><u>FR - A - 2 228 132 (CIBA-GEIGY)</u> * Patentansprüche 1 bis 8, 17; Seite 1, Zeilen 23 bis 40; Seite 2, Zeilen 1 bis 5, insbesondere Zeilen 6 bis 18 *</p> <p style="text-align: center;">--</p>	1, 4, 6
A	<p><u>FR - A - 1 155 207 (HOECHST)</u> * ganz *</p> <p style="text-align: center;">--</p>	2, 5
A	<p><u>FR - A - 2 209 864 (COATS)</u> * Patentansprüche 1, 2, 6, 7, 9; Seite 6, Zeilen 19 bis 27 *</p> <p style="text-align: center;">--</p>	1
A	<p><u>FR - A - 2 284 705 (CIBA-GEIGY)</u> * Patentansprüche 1 bis 4, 15 bis 18 *</p> <p style="text-align: center;">--</p>	1
A	<p><u>FR - A - 409 052 (CASSELLA)</u> * ganz *</p> <p style="text-align: center;">-----</p>	1

Domaines techniques recherchés
Recherchierte Sachgebiete
(INT. CL.2)

D 06 P 1/90
1/00
5/12
1/651

Catégorie des documents cités
Kategorie der genannten Dokumente:

X: particulièrement pertinent
von besonderer Bedeutung

A: arrière-plan technologique
technologischer Hintergrund

O: divulgation non-écrite
nichtschriftliche Offenbarung

P: document intercalaire
Zwischenliteratur

T: théorie ou principe à la base de
l'invention
der Erfindung zugrunde liegende
Theorien oder Grundsätze

E: demande faisant interférence
kollidierende Anmeldung

L: document cité pour d'autres raisons
aus andern Gründen angeführtes
Dokument

&: membre de la même famille, document
correspondant
Mitglied der gleichen Patentfamilie;
übereinstimmendes Dokument

Etendue de la recherche/Umfang der Recherche

Revendications ayant fait l'objet de recherches **alle**
Recherchierte Patentansprüche:

Revendications n'ayant pas fait l'objet de recherches
Nicht recherchierte Patentansprüche:
Raison:
Grund:

Date d'achèvement de la recherche/Abschlussdatum der Recherche

8.1.1980

PATENTANSPRÜCHE

1. Verfahren zum Färben von textilen Flächengebilden durch Aufklotzen oder -giessen einer Farbmittel enthaltenden Öl-in-Wasser-Emulsion auf dieselben und anschliessendes Fixieren der erhaltenen Färbung durch Dämpfen, Trockenhitzebehandlung oder Kaltlagern dieser Flächengebilde, dadurch gekennzeichnet, dass man ein Verdickungsmittel in der wässrigen Phase und Farbstoff in mindestens einer ihrer beiden Phasen enthaltende Öl-in-Wasser-Emulsion verwendet, bei der die Ölphase aus Tropfen von 0,2–2 mm Grösse besteht.

2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass fällbare Verdickungsmittel verwendet werden.

3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass als Verdickungsmittel Alginat und als Fällmittel niedere Carbonsäuren verwendet werden.

4. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass das Dichte-Verhältnis der Ölphase zur Wasserphase zwischen 0,8 : 1 und 1,2 : 1 liegt.

5. Öl-in-Wasser-Farbstoffzubereitungen zur Ausübung des Verfahrens gemäss Anspruch 1, enthaltend in der wässrigen Phase a) Farbstoffe und organische Ammoniumsalze zur Verhinderung des Ausblutens von Farbstoffen aus der Ölphase und b) Verdickungsmittel.

6. Öl-in-Wasser-Farbstoffzubereitungen gemäss Patentanspruch 5, enthaltend zusätzlich ein Fällmittel für das Verdickungsmittel.

Die vorliegende Erfindung betrifft ein neuartiges Färbeverfahren zum Färben oder Bedrucken von textilen Flächengebilden unter Verwendung von Öl-in-Wasser-Zubereitungen, unter Mitverwendung von Verdickungsmitteln, wobei neuartige Bemusterungen oder auch Reserviereffekte erzielt werden können.

Es ist bekannt, mit Öl-in-Wasser-Emulsionen Textilien zu bedrucken oder zu färben. Hierbei werden möglichst fein verteilte Emulsionen verwendet, in welchen durch die Verwendung von Emulgatoren und gegebenenfalls auch Verdickungsmitteln eine Stabilisierung der Emulsionsflotten angestrebt wird und wobei die verwendeten Farbstoffe in den Färbezubereitungen homogen verteilt sind.

Aus der FR-A 2 209 864 ist es auch schon bekannt nach einem Zweiphasen-Verfahren zu färben, bei welchem der Dichteunterschied der Phasen möglichst gering sein soll. Hierbei wird nach dem Prinzip des Färbens aus organischen Lösungsmitteln mit einer Wasser-in-Öl-Emulsion gearbeitet, wobei sich der Farbstoff in der Ölphase und das Fixiermittel (u. ggf. weitere Hilfsmittel) sich in der wässrigen Phase befinden.

Aus der FR-A 2 284 705 ist ein Färbeverfahren für Multicolor-Effekte auf Polyamiden bekannt. Hiernach wird zunächst nach einem Zweiphasen-Reservierverfahren mit bekannten Reservierungsmitteln behandelt und nach einer Zwischentrocknung auf bekannte Weise mit anionischen vor kationischen Farbstoffen gefärbt.

Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist ein Verfahren zum Färben von textilen Flächengebilden durch Aufklotzen oder -giessen einer Farbmittel enthaltenden Öl-in-Wasser-Emulsion auf dieselben und ausschliessen des Fixierens der erhaltenen Färbung durch Dämpfen, Trockenhitzebehandlung oder Kaltlagern dieser Flächengebilde, dadurch gekennzeichnet, dass man ein Verdickungsmittel in der wässrigen Phase und Farbstoff in mindestens einer ihrer beiden Phasen erhaltende Öl-in-Wasser-Emulsion verwendet, bei der die Ölphase aus Tropfen von 0,2–2 mm Grösse besteht.

Gegenstand der vorliegenden Erfindung sind weiter die mit den vorgenannten Zubereitungen gefärbten Textilien.

In dem erfindungsgemässen Verfahren sind die Öltropfen in den wässrigen Zubereitungen von noch sichtbarer Grössenordnung, die etwa zwischen 0,2–2 mm liegt. Die Farbstoffe verteilen sich je nach ihren Löslichkeiten in den beiden Phasen. Im Extremfall kann ein gegebener Farbstoff auch nur in einer einzigen Phase löslich sein. Überraschenderweise tritt bei verschiedenen Farbstoffen in verschiedenen Öltropfen keine oder nur eine geringe Farbmischung ein.

Bei Verwendung von nur rein wasserlöslichen Farbstoffen können so interessante Reservierungseffekte (weisse Flecken auf farbigem Fond) erzielt werden, bei Verwendung von nur Solvent-Farbstoffen (siehe Colour-Index) die in Wasser unlöslich sind, werden bei Abwesenheit wasserlöslicher Farbstoffe statistisch verteilte Farbflecke aufweissem Grund erhalten. Bei einer Kombination beider Möglichkeiten werden entsprechende Multicolor-Effekte erzielt. Nach keinem der eingangs erwähnten Verfahren ist es möglich, die erfindungsgemäss erzielbaren Multicolor- oder Reservierungseffekte zu erzielen.

Nach dem erfindungsgemässen Verfahren können alle Faserarten gefärbt werden, sofern Farbstoffe – meistens von verschiedenen Klassen – zur Anwendung gelangen, die zum Teil in der wässrigen Phase, zum Teil in der Ölphase löslich sind. Dementsprechend können alle Farbstoffklassen eingesetzt werden, die zum Färben der vorliegenden Substrate geeignet sind und die praktische Durchführung des erfindungsgemässen Verfahrens erlauben.

Nach dem erfindungsgemässen Verfahren werden textile Flächengebilde, vorzugsweise solche aus natürlichen oder synthetischen Polyamiden, gefärbt und anionische Farbstoffe, die hauptsächlich in der wässrigen Phase gelöst sind, und/oder die o. e. Solvent-Farbstoffe, die in der Ölphase gelöst sind, eingesetzt.

Die Farbstoffkonzentration in der Ölphase hängt von verschiedenen Faktoren, so u. a. auch von der gewünschten Nuance, ab und beträgt bis 150 g/l, die obere Grenze ist in jedem Falle limitiert durch die Löslichkeitsgrenze des Farbstoffs, üblicherweise können bis 100 g/l an öllöslichem Farbstoff als obere Grenze angesehen werden.

Die Natur der «Ölphase» übt selbstverständlich auch einen zusätzlichen Einfluss auf den oberen Grenzwert dieser Farbstoffkonzentration aus.

Die Ölphase beträgt je nach dem gewünschten Farbeffekt bis zu 10% der wässrigen Flotte, üblicherweise liegt sie zwischen 2–5%, die Tropfengrösse liegt, wie o. a. bei 0,2–2 mm, vorzugsweise 1–2 mm. Durch optimale Wahl der Lösungsmittel, der Verdickerkonzentration und Kontrolle der Oberflächenspannung können, wenn gewünscht, reine kugelförmige Tröpfchen erhalten werden. Von Wichtigkeit für das erfindungsgemässe Verfahren ist, dass das spezifische Gewicht der Ölphase nicht zu stark von dem der wässrigen Flotte abweicht, um ein Absetzen nach unten oder eine Trennung in eine obere Phase zu verhindern. Im allgemeinen sollen die Grenzwerte nicht mehr als 0,2 nach beiden Richtungen abweichen, so dass das Verhältnis der Phasendichten optimal zwischen 0,8 : 1 und 1 : 1,2 liegt. Hiernach richtet sich die Auswahl des oder der Mittel (als Gemisch), die für die Ölphase Verwendung finden sollen.

Geeignet sind Lösungsmittel(gemische), die einerseits aus Komponenten bestehen, die ein hohes Lösungsvermögen für die öllöslichen Farbstoffe besitzen, aber nur eine geringe Wasserlöslichkeit aufweisen wie:

Höhere Alkohole:

z. B. Amylalkohol;

Ester:

z. B. Äthyl-, (iso)-Propyl-, Butyl- oder Benzylacetat, Dodecylphthalat;

Ketone:

z. B. Methyl-äthyl-keton;

Nitrile:

z. B. Benzyloxypropionitril

andererseits aus Komponenten, die es gestatten, die Dichte der Ölphase jener der Wasserphase anzugleichen, wie:

Chlorierte Kohlenwasserstoffe: z. B. Perchloräthylen, Trichloräthylen; Cyclische oder gesättigte Kohlenwasserstoffe: z. B. White spirit, Cyclohexan.

Bewährt haben sich auch teilweise hydrierte Aromaten, besonders Hexalin und Methyl-hexalin, letztere optimal in Mischung mit Benzylacetat, wobei das Verhältnis Benzylacetat:Hexalin:Methyl-hexalin optimal etwa zwischen 1,5–2,5 zu 0,8–1,2 zu 1–1,5 liegt.

Die wässrige Phase enthält den in ihr löslichen Farbstoff im allgemeinen bis zu einer Menge von 75 g/l (als obere Grenze). Je nach Wahl des wasserlöslichen Farbstoffs werden pH-Puffer, Säure, Egalisiermittel u. a. Hilfsmittel mitverwendet. Im übrigen wird nach den für die zu färbende Faserart gebräuchlichen Färbverfahren gefärbt.

Bewährt hat sich weiter im erfindungsgemässen Verfahren ein Zusatz von organischen Ammoniumsalzen in der wässrigen Phase vor allem von Guanidinchlorhydrat, in Mengen von 1–10 g/l, bevorzugt 1–5 g/l, zur Verhinderung des Ausblutens der Farbstoffe aus der organischen Phase.

Das erfindungsgemäss anwesende Verdickungsmittel stabilisiert die Öltropfen in der wässrigen Phase und verhindert weitgehend deren Zusammenfliessen. Geeignet sind im weitesten Sinne alle im Textilbehandlungsverfahren üblichen natürlichen oder synthetischer Verdicker in Mengen von üblicherweise 0,1–10%, bevorzugt 1–8%. Besonders bevorzugt sind Alginat, die z. T. z. B. durch Ameisensäure gefällt sind.

Das erfindungsgemässe Verfahren wird im allgemeinen so durchgeführt, dass das Textilgut zuerst mit der Emulsion in Kontakt gebracht wird (z. B. durch Foulardieren) und dann durch eine der üblichen Fixiermethoden (z. B. Dampfbehandlung, Trockenhitze oder Kaltlagerung) behandelt wird. Nachher wird wie üblich ausgewaschen und getrocknet.

In den folgenden Beispielen sind Teile Gewichtsteile, Prozente sind Gewichtsprozente und die Temperaturangaben erfolgen in ° C.

Beispiel 1

Eine mehrfarbige Färbeemulsion wird nach folgender Rezeptur hergestellt:

1,6 Teile C.I. Solvent Yellow 83 gelöst in 20 Teilen, 0,8 Teile C.I. Solvent Red 91, gelöst in 10 Teilen und 0,8 Teile C.I. Solvent Black 45 ebenfalls in 10 Teilen Benzylacetat.

60 Teile Alginat (handelsüblich) werden mit 40 Teilen Kochsalz und 10 Teilen Ameisensäure in 400 Teile Wasser eingeehrt.

Diese vorbereitete Verdickung wird unter Zugabe von 0,2 Teilen Guanidinhydrochlorid mit Wasser auf ein Volumen von 1000 gestellt und die in Benzylacetat gelösten Farbstoffe werden unter ständigem Rühren nacheinander zugegeben. Die so entstehende Emulsion enthält ca. 1 mm grosse, gelbe, rote und schwarze Öltropfen.

Die Zubereitung wird auf ein Polyamid-Gewirk geklotzt (Auftrag = 120%) und die geklotzte Ware 4 Minuten mit 102° Sattedampf fixiert. Nach Waschen mit 60° warmem Wasser und Trocknen wird das Gewirk aufgezogen. Man erhält ein gefärbtes Garn mit statistisch verteilten, gelben, roten und schwarzen Flecken von hervorragenden Echtheiten.

Beispiel 2

Ein Gewirk eines Teppichgarns aus Polyamid 6.6 wird mit einer Färbeflotte folgender Zusammensetzung foulardiert. Die Klotzflotte (1000 Teile) enthält

2,0 Teile C.I. Acid Yellow 19, gelöst in Wasser, 1,6 Teile C.I. Solvent Yellow 83, gelöst in 20 Teilen, 0,8 Teile C.I. Acid Red 399, gelöst in 10 Teilen und 0,8 Teile C.I. Acid Blue 296, gelöst in 10 Teilen einer Mischung von 32,0 Teilen Benzylacetat und 8 Teilen Benzyloxypropionitril; 500 Teile einer Alginat-Verdickung 12% (enthaltend 40 Teile Kochsalz und 10 Teile Ameisensäure, siehe Beispiel 1).

Die Herstellung der Emulsion und Flotte und deren Applikation erfolgt wie in Beispiel 1 angegeben, ebenfalls die Fixierung, das Waschen und das Trocknen. Es wird ein gelbgefärbtes Garn mit statistisch verteilten gelben, roten und blauen Flecken mit hohen Echtheiten erhalten.

Beispiel 3

Ein Gewirk eines Teppichgarns aus Polyamid 6.6 wird mit einer Färbelösung folgender Zusammensetzung foulardiert.

Die Flotte (1000 Teile) enthält: 1,6 Teile C.I. Solvent Yellow 83, gelöst in 20 Teilen, 0,16 Teile C.I. Acid Red 399, gelöst in 2 Teilen und 1,6 Teile C.I. Acid Blue 296, gelöst in 20 Teilen einer Mischung von 17,64 Teile Benzylacetat, 15,96 Teile Dodecylphthalat, 8,4 Teile Benzyloxypropionitril 500 Teile einer Alginat-Verdickung 8% (enthaltend 50 Teile Kochsalz und 10 Teile Ameisensäure konz., siehe Beispiel 1).

Die Färbung und weitere Behandlung erfolgt nach den Angaben der Beispiele 1 und 2. Man erhält ein Garn mit gelben, roten, blauen (und einigen grünen) Flecken mit sehr guten Echtheiten.

Beispiel 4

Ein PA-Gewirk wird mit einer Färbelösung folgender Zusammensetzung foulardiert. Die Flotte enthält auf 1000 Teile:

0,8 Teile C.I. Solvent Yellow 83, gelöst in 10 Teilen, 0,8 Teile C.I. Solvent Brown 28, gelöst in 10 Teilen und 0,8 Teile C.I. Acid Blue 296, gelöst in 10 Teilen einer Mischung von 24 Teile Benzylacetat 45 6 Teile Benzyloxypropionitril 500 Teile einer 3%igen handelsüblichen Kernmehl-Verdickung (Meprogum PAT, Kelzan) versetzt mit 40 Teilen Kochsalz und 2 Teilen Ameisensäure konz.

Die Färbung und weitere Behandlung erfolgt nach den Angaben des Beispiels 1. Man erhält ein gefärbtes Garn mit statistisch verteilten gelben, braunen und blauen Flecken mit hervorragenden Echtheiten.

Beispiel 5

Ein Gewirk eines Teppichgarns aus Polyamid 6.6 wird mit einer Zubereitung folgender Zusammensetzung behandelt (Herstellung und Applikaten erfolgen wie in Beispiel 1 angegeben). Die Flotte enthält auf 1000 Teile

3 Teile des Farbstoffs C.I. Acid Yellow 19, gelöst im wässrigen Teil, 3 Teile des Farbstoffs C.I. Solvent Brown 28, gelöst in einer Mischung von 23,5 Teile Benzylacetat, 12,5 Teile Hexalin, 14 Teile Methyl-hexalin 65

400 Teile einer Alginatverdickung des Beispiels 1.

Der Auftrag beim Foulardieren beträgt 120%. Die so behandelte Ware wird 10 Minuten bei 10° Sattedampf fixiert und

mit warmem Wasser von 60° nachgewaschen. Nach dem Trocknen wird das Gewirk aufgezogen. Es wird ein gelbgefärbtes Garn mit statistisch verteilten braunen Flecken mit hervorragenden Echtheiten erhalten.

Beispiel 6

Ein Teppichvelours aus Polyamid 6.6 wird mit einer Zubereitung folgender Zusammensetzung begossen. Die Herstellung erfolgt wie in Beispiel 1 angegeben.

Die Flotte enthält auf 1000 Teile:

- 1 Teil Acid Orange 127, gelöst in wässrigem Teil,
 - 2 Teile Acid Orange 145, gelöst in wässrigem Teil,
 - 1 Teil Acid Yellow 19, gelöst in wässrigem Teil,
 - 1 Teil Solvent Brown 28, gelöst in einer Mischung von
 - 14 Teile Benzylacetat
 - 7,5 Teile Hexalin
 - 8,5 Teile Methyl-hexalin
- 400 Teile einer Verdickung nach Beispiel 1.

Die Flottenauftragsmenge beträgt 250%. Anschliessend wird der Velours aufgerollt, mit einer Plastic-Folie abgedeckt und unter langsamem Rotieren 12 Stunden bei Raumtemperatur gelagert. Dann wird gewaschen und getrocknet. Man erhält einen naturbraunen Teppich mit statistisch verteilten Flecken verschiedener Brauntöne.

Beispiel 7

Ein Wollkammzug wird mit folgender Zubereitung begossen. Diese enthält in 100 Teilen wässriger Flotte:

- 5 Teile Solvent Black 45, gelöst in einer Mischung von
 - 23,5 Teilen Benzylacetat
 - 12,5 Teilen Hexalin und
 - 14 Teilen Methyl-hexalin
- 5 500 Teile einer Verdickung gemäss Beispiel 4. (Flottenaufnahme = 120%.)

Es wird 20 Minuten bei 10° gedämpft, gewaschen und getrocknet. Statistisch verteilte, schwarze Flecken, die eine dem Vigoureuxdruck ähnliche Melange ergeben, werden erhalten.

Beispiel 8

Ein Polyamid 6.6-Teppichvelours wird mit einer wässrigen Lösung eines nichtionogenen Alkylenoxidadduktes (5 g/l) vogenetzt (Flottenaufnahme 100%). Dann wird die Florseite mit einer Zubereitung folgender Zusammensetzung begossen. Diese enthält auf 1000 Teile

- 3 Teile des Farbstoffs C.I. Acid Yellow 19 (in der wässrigen Phase),
 - 3 Teile des Farbstoffs C.I. Solvent Black 45, gelöst in einer Mischung von
 - 23,5 Teilen Benzylacetat
 - 12,5 Teilen Hexalin
 - 14 Teilen Methyl-hexalin
- 25 200 Teile einer Verdickung gemäss Beispiel 4.

Der Flottenauftrag beträgt 500%. Die Fixierung erfolgt mit Satttdampf während 10 Minuten. Dann wird gewaschen und getrocknet. Man erhält einen gemusterten Teppich, bei dem die Florspitzen schwarz gepunktet und der übrige Teil gelb gefärbt ist.