



(10) **DE 10 2005 003 596 B4** 2011.12.15

(12)

## Patentschrift

(21) Aktenzeichen: **10 2005 003 596.5**

(22) Anmeldetag: **25.01.2005**

(43) Offenlegungstag: **03.08.2006**

(45) Veröffentlichungstag  
der Patenterteilung: **15.12.2011**

(51) Int Cl.: **C09D 11/00 (2006.01)**

**C09D 11/10 (2006.01)**

**D06P 1/44 (2006.01)**

**D06P 5/30 (2006.01)**

**D06P 1/90 (2006.01)**

**C09D 175/02 (2011.01)**

**C09D 175/16 (2011.01)**

Innerhalb von drei Monaten nach Veröffentlichung der Patenterteilung kann nach § 59 Patentgesetz gegen das Patent Einspruch erhoben werden. Der Einspruch ist schriftlich zu erklären und zu begründen. Innerhalb der Einspruchsfrist ist eine Einspruchsgebühr in Höhe von 200 Euro zu entrichten (§ 6 Patentkostengesetz in Verbindung mit der Anlage zu § 2 Abs. 1 Patentkostengesetz).

(73) Patentinhaber:

**ITCF Institut für Textilchemie und Chemiefasern,  
73770, Denkendorf, DE**

(74) Vertreter:

**Ruckh, Rainer, 73277, Owen, DE**

(72) Erfinder:

**Schneider, Reinhold, Dr., 70597, Stuttgart, DE;  
Funkler, Marion, 71065, Sindelfingen, DE**

(56) Für die Beurteilung der Patentfähigkeit in Betracht  
gezogene Druckschriften:

**DE 197 27 767 A1**

**DE 600 12 390 T2**

**US 58 30 927 A**

**WO 2004/035684 A2**

(54) Bezeichnung: **Gemisch und Verfahren zur Bedruckung von Textilien**

(57) Hauptanspruch: Gemisch zur Bedruckung von Textilien,  
enthaltend

A) mindestens ein Pigment mit einer Partikelgröße kleiner  
als 8 µm,

B) mindestens ein Dispergiermittel, welches als erste Kom-  
ponente oxalkylierte lineare oder verzweigte Alkane, Fett-  
säuren oder Fettalkohole und als zweite Komponente Alkyl-  
sulfate oder Alkylsulfonate enthält,

C) mindestens ein Bindemittel, wobei das oder jedes Binde-  
mittel ein wasserlösliches oder wasserverdünbares strah-  
lungshärtbares Bindemittel mit einem Molekulargewicht grö-  
ßer als 2000 g/mol und mindestens zwei polymerisierbaren  
Gruppen pro Bindemittelmolekül, welche durch mindestens  
eine Urethangruppe oder Harnstoffgruppe mit dem Binde-  
mittelmolekül verknüpft sind, ist,

D) Wasser.

## Beschreibung

**[0001]** Die Erfindung betrifft ein Gemisch und ein Verfahren zur Bedruckung von Textilien.

**[0002]** Gängige Verfahren zur Bedruckung von Textilien sind der Inkjetdruck und der Siebdruck.

**[0003]** Der Inkjetdruck ist durch die rasante Entwicklung der Computertechnologie weit verbreitet und wird im privaten Bereich meist zur Herstellung farbiger Bilder auf Papier genutzt. Auch im Textildruck hat diese neue Technologie Einzug gehalten und wird derzeit in der Musterung und Herstellung von Kleinstmetragen vorteilhaft eingesetzt. Die derzeit auf dem Markt positionierten Inkjetdrucksysteme liefern Druckauflösungen zwischen 180 dpi und 720 dpi und arbeiten mit 4 bis 16 Basisfarben aus dem Sortiment der Reaktiv-, Säure-, Dispersion-, oder Pigmentfarbstoffe. Vor allem dem Pigmentdruck kommt dabei wegen der universellen Anwendbarkeit auf verschiedenen Substraten eine äußerst wichtige und zentrale Bedeutung zu. Je nach Druckauflösung wird derzeit eine Druckgeschwindigkeit von bis zu 150 m<sup>2</sup>/h ermöglicht, die für die Musterung und Herstellung kleiner Losgrößen aufgrund der äußerst kurzen Rüstzeiten ausreichend ist.

**[0004]** Obgleich durch den Inkjetdruck eine äußerst flexible Produktion von hochwertig kolorierten Textilien möglich erscheint, stellen konventionelle Fixiermethoden einen limitierenden Faktor für den Durchbruch dieser Technologie dar. Konventionelle Fixieraggregate wie beispielsweise Dämpfer und Trockenfixiereinheiten können aufgrund ihrer Größe nicht beliebig an dieses innovative Druckverfahren adaptiert werden, wodurch die Vorteile des Inkjetdrucks zum Teil wieder verloren gehen. Besonders nachteilig hierbei ist, dass die Fixierung offline in einem separaten Arbeitsschritt erfolgen muss. Bei bekannten Systemen, die zur Bedruckung von Textilien Tintenstrahldrucker einsetzen, werden Fixieraggregate in Form von Dämpfern eingesetzt, welche dem Tintenstrahldrucker direkt nachgeschaltet werden und mehr oder weniger eine thermische Online-Fixierung der Druckmuster mit Heißluft oder Satttdampf erlauben. Nachteilig hierbei ist, dass zur Fertigstellung der Druckmuster die Textilien in einem letzten Arbeitsschritt nachgewaschen werden müssen, um Vorbehandlungsschemikalien und nicht fixierte Farbstoffanteile zu entfernen. Diese Nachbehandlung erfolgt in bekannter Weise mit Waschaggregaten und Trocknern. Die Herstellung von Inkjet-Druckmustern im Online-Verfahren ist bis heute noch nicht realisiert und stellt daher noch immer einen limitierenden Faktor bei der flexiblen Fertigung individueller Druckmuster nach dem Inkjetverfahren dar. Gefordert ist daher die Möglichkeit der Verwendung einer klein dimensionierten und äußerst flexibel einsetzbaren Fixiereinheit, die durch Verwendung von starken UV-Lichtquellen realisiert werden kann. Dies setzt jedoch die Entwicklung und Verwendung geeigneter UV-härtbarer Drucktinten voraus.

**[0005]** Tinten für das Inkjetverfahren müssen eine Vielzahl spezifischer Anforderungen erfüllen. Bei der Formulierung der Drucktinte spielen unter anderem die Viskosität und die Oberflächenspannung eine maßgebliche Rolle. Gebrauchsfähige Inkjet-Tinten weisen eine wasserähnliche Tintenviskosität von unter 6 mPas auf und haben eine Oberflächenspannung von 20 bis 50 mN/m. Um das Antrocknen der Tinten in den Düsen zu verhindern, müssen außerdem hygroskopische Additive wie beispielsweise Ethylenglykol, Harnstoff oder Glycerin der Tinte zugesetzt werden. Außerdem wird der Elektrolytgehalt (Salze) in der Tinte wegen möglicher Korrosion des Druckkopfes möglichst niedrig gehalten. Um Düsenverstopfungen zu vermeiden (Düsendurchmesser < 20 µm) sind Partikelgrößen von < 1 µm gefordert. Diese Randbedingungen für die Drucktinten sind durch die Art des Druckkopfs festgelegt und liegen innerhalb sehr enger Grenzen. Bei Pigmentfarbstoffen liegt die übliche Anwendungskonzentration meist nur bei 2%, da die Tintenviskosität durch die Gegenwart des Bindemittels sehr stark erhöht werden kann. Mit zunehmendem Binderanteil und zunehmendem Pigmentanteil erhöht sich die Tintenviskosität zum Teil sehr stark, wodurch die Druckbarkeit der Tinte erschwert oder gar unmöglich wird. Deshalb sind derzeit auch hauptsächlich reine Pigmenttinten ohne Bindemittelzusatz in Verwendung, wobei die Applikation des Bindemittels durch eine separate Tauchimprägnierung des bedruckten Materials erfolgt und das bedruckte Textil nachfolgend in einem separaten Arbeitsschritt thermisch fixiert wird.

**[0006]** Für den Inkjet- und Siebdruck wurden bereits mehrere UV-härtbare Systeme auf den Markt gebracht, die meist als 100%-Systeme vorliegen und durch Zugabe von niederviskosen, meist toxischen Reaktivverdünnern auf das erforderliche Viskositätsniveau eingestellt werden müssen. Unter dem Begriff 100%-Systeme werden dabei solche Systeme verstanden, die bei Aufbringung auf die Textilien vollständig, das heißt zu 100% bei der Fixierung aushärten. Solche Systeme werden wegen der hautsensibilisierenden Wirkung und des toxischen Potenzials der verwendeten Monomere als nicht abreagierte Restmonomere im gehärteten Druckmuster für textile Anwendungen am Markt nicht akzeptiert. Hinzu kommt, dass die Verwendung solcher 100%-Systeme zu einer unakzeptablen Griffverhärtung des textilen Druckmusters führt und auch aus diesem Grund nicht am Markt akzeptiert wird.

**[0007]** Die Möglichkeit der Viskositätsniedrigung zur Verbesserung der Druckbarkeit durch Zugabe von entsprechenden niederviskosen organischen Lösemitteln, scheidet aus ökologischen Gründen von vornherein aus und wird bei textilen Inkjetanwendungen insbesondere im Bekleidungsbereich nicht akzeptiert. Prinzipiell ist der Einsatz von wasserverdünnbaren Systemen bei Textilveredlungsprozessen denkbar. Die bisher in der Literatur beschriebenen wasserverdünnbaren UV-härtbaren Drucktinten für Inkjetapplikationen beinhalten jedoch als Dispergiermittel für die Pigmente biologisch nicht abbaubare Alkylphenoethoxylate (APEO), die wegen ihrer Fischgiftigkeit und ihrer toxischen Abbauprodukte in naher Zukunft verboten werden. Des Weiteren werden in solchen Formulierungen auch Dispergiermittel auf Basis der Kondensate aus Formaldehyd und Arylsulfonsäuren sowie Naphthalinsulfonsäure-Formaldehyd-Kondensate verwendet, die biologisch ebenfalls schwer abbaubar sind und zudem das Problem der Rückbildung von hautsensibilisierendem Formaldehyd aufweisen. Beispiele für derartige Systeme sind in DE 197 39 620 A1, DE 197 53 831 A1, DE 197 27 766 A1 und DE 197 27 767 A1 beschrieben. Aufgrund der beschriebenen Nachteile haben weder 100%-Systeme noch wasserverdünnbare UV-härtbare Eingang in die textile Praxis gefunden.

**[0008]** Aus der WO 2004/035684 A2 ist eine wässrige Tintenzubereitung bekannt, welche für ein Inkjetdruckverfahren einsetzbar ist und neben einem Dispergiermittel und einem Bindemittel metallische oder nichtmetallische flächige Partikel mit einem Durchmesser von wenigstens 2 µm aufweist. Als Dispergiermittel werden insbesondere Addukte aus Alkylenoxiden mit Alkoholen und Fettsäuren eingesetzt. Als Bindemittel werden insbesondere Urethanacrylate eingesetzt, wobei die Bindemittel mittels Strahlung härtbar sind.

**[0009]** Die DE 197 27 767 A1 betrifft eine Pigmentzubereitung, die als Tinte für das Inkjet-Verfahren einsetzbar ist. Die Pigmentzubereitung enthält mindestens ein feinteiliges, organisches oder anorganisches Pigment, ein Dispergiermittel auf der Basis von Acrylsulfonsäure-Formaldehyd-Kondensationsproduktion oder von oxalkylierten Phenolen, ein strahlungshärtbares Bindemittel sowie Wasser.

**[0010]** Die DE 600 12 390 T2 betrifft eine fotohärtbare Tintenzusammensetzung zur Tintenstrahlauzeichnung, die ein Farbmittel, ein Urethanoligomer, ein Monomer mit einer tri- oder höherfunktionell reaktiven Gruppe, einen fotopolymerisationstaster und ein wässriges Lösungsmittel enthält.

**[0011]** Die US 5,830,927 betrifft eine wässrige Tintenzusammensetzung zum Flexodruck auf hydrophoben Substanzen, die Emulgatoren, wasserunlösliche Pigmente sowie hydrophobe Bindemittel aufweist.

**[0012]** Der Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, eine möglichst rationelle und umweltfreundliche Bedruckung von Textilien bei hoher Qualität und Funktionalität dieser Textilien zu ermöglichen.

**[0013]** Zur Lösung dieser Aufgabe sind die Merkmale der Ansprüche 1 und 28 vorgesehen. Vorteilhafte Ausführungsformen und zweckmäßige Weiterbildungen der Erfindung sind in den Unteransprüchen beschrieben.

**[0014]** Ein wesentlicher Vorteil des erfindungsgemäßen Gemisches gemäß Anspruch 1 besteht darin, dass dieser völlig frei von Alkylphenoethoxylaten (APEO) sowie von Formaldehydkondensaten ist und daher äußerst umweltverträglich ist.

**[0015]** Ein weiterer wesentlicher Vorteil besteht darin, dass die mit den erfindungsgemäßen Gemischen bedruckten Textilien ohne weitere Nachbehandlungsschritten einen weichen Griff und gute Echtheiten, insbesondere gute Lichtechtheiten, Reibechtheiten und Waschechtheiten aufweisen.

**[0016]** Ein wesentlicher Vorteil des erfindungsgemäßen Verfahrens besteht darin, dass die Bedruckung und Fixierung in einem online-Verfahren erfolgt, das heißt die Fixierung folgt unmittelbar und ohne Zwischenschritte auf die Bedruckung.

**[0017]** Die Fixierung des auf die Textilien aufgedruckten Gemischs, welche eine Bestrahlung der Textilien bei gleichzeitiger Wärmezufuhr umfasst, kann rationell und energiesparend durchgeführt werden.

**[0018]** Zur Aushärtung der bei dem Bedruckungsvorgang auf die Textilien aufgetragenen Gemische können gemäß einer ersten Ausführungsform Elektronenstrahlen eingesetzt werden.

**[0019]** Bei dieser Ausführungsform ist ein Gemisch mit den Komponenten gemäß Anspruch 1 ausreichend, da mit den Elektronenstrahlen ohne weitere Zusatzstoffe eine Polymerisierung des Bindemittels erzielt wird, wodurch ein Verkleben der Pigmente des Gemisches mit den Fasern der Textilien bewirkt wird.

**[0020]** Alternativ oder zusätzlich kann die Aushärtung des Gemisches mittels UV Strahlen erfolgen, wobei hierzu die Zugabe der Komponente E zum Gemisch gemäß den Ansprüchen 4 und 5 erforderlich ist.

**[0021]** Alternativ oder zusätzlich kann die Aushärtung des Gemisches mittels Infrarot-(IR)-Strahlen erfolgen, wobei hierzu die Zugabe von Radikalstartern gemäß den Ansprüchen 7 und 8 erforderlich ist.

**[0022]** In einer vorteilhaften Ausführungsform enthält das erfindungsgemäße Gemisch Farbpigmente zur Generierung von vorzugsweise mehrfarbigen Druckmustern.

**[0023]** Die Erfindung ist jedoch nicht auf die Generierung derartiger Druckmuster begrenzt. Vielmehr können die Gemische unterschiedliche Pigmente, die insbesondere farblos sind, zur Erzielung definierter Funktionalitäten der Textilien enthalten.

**[0024]** Gemäß einer ersten Variante können die erfindungsgemäßen Gemische leitfähige Partikel enthalten, wodurch spezifische Leitfähigkeitseigenschaften oder elektromagnetische Abschirmungswirkungen bei den so bedruckten Textilien erzielt werden. Alternativ oder zusätzlich können die Gemische auch magnetische Partikel enthalten.

**[0025]** Gemäß einer weiteren Variante können die erfindungsgemäßen Gemische wärereflektierende oder wärmeabsorbierende Partikel enthalten. Damit kann eine Kühlwirkung oder eine wärmende Wirkung bei den so bedruckten Textilien erzielt werden.

**[0026]** Die erfindungsgemäßen Gemische können bevorzugt als Tintenzubereitungen ausgebildet sein. Bevorzugte Ausführungsformen sind in den Ansprüchen 19–22 beschrieben. In diesem Fall erfolgt die Bedruckung der Textilien bevorzugt in einem Inkjetverfahren. Die Eigenschaften der Tintenzubereitungen, insbesondere deren Viskositäten, können an die Anforderungen dieser Inkjetverfahren angepasst sein.

**[0027]** Die erfindungsgemäßen Gemische können weiterhin als Pastenzubereitungen ausgebildet sein. Bevorzugte Ausführungsformen sind in den Ansprüchen 25 und 26 beschrieben. In diesem Fall erfolgt die Bedruckung der Textilien bevorzugt in einem Siebdruckverfahren.

**[0028]** Die Erfindung wird im Folgenden anhand spezifischer Ausführungsformen und Beispiele näher erläutert.

**[0029]** Die Herstellung der erfindungsgemäßen APEO-freien Pigmentdispersionen gelingt bevorzugt durch Mahlung der Pigmente (Komponente A) mit Wasser und Dispergiermitteln (Komponente B), welches als erste Komponente oxalkylierte lineare oder verzweigte Alkane, Fettsäuren oder Fettalkohole und als zweite Komponente Alkylsulfate oder Alkylsulfonate enthält in einer Perlmühle. Als Pigmente (Komponente A) sind feinteilige anorganische oder organische Pigmente oder deren Mischungen zu verstehen. Beispiele für derartige Pigmente sind Pigment Red 122, Pigment Black 7, Pigment Blue 15:3, Pigment Yellow 17 und Pigment Yellow 83, welche sich insbesondere besonders für die Formulierung von CMYK Tinten eignen. Generell können auch andere anorganische oder organische Farbpigmente und nicht farbgebende Pigmente für die Tintenformulierung verwendet werden. Der auf das Pigment bezogene Dispergiermittelanteil liegt je nach verwendetem Pigment und Dispergator im Bereich von 10–300%. Nach der Mahlung in der Perlmühle werden die Pigmentdispersionen auf die erforderliche Anwendungskonzentration von 0,1 bis 10% mit Wasser verdünnt wodurch sedimentationsstabile und niederviskose (Viskosität < 10 mPas) wasserbasierende Pigmentdispersionen erhalten werden, die sich für die Formulierung der erfindungsgemäßen, insbesondere UV-härtbaren Drucktinten eignen.

**[0030]** Als Bindemittel (Komponente C) für die erfindungsgemäßen strahlungshärtbaren Pigmenttinten werden radikalisch härtbare Urethanacrylate mit mindestens zwei reaktiven polymerisierbaren Gruppierungen pro Molekül verwendet. Ganz besonders bevorzugt eignen sich hydrophil modifizierte Urethanacrylate beziehungsweise Urethanmethacrylate aber auch die entsprechenden harnstoffanalogen Verbindungen (Harnstoffacrylate beziehungsweise Harnstoffmethacrylate mit einem Molekulargewicht von > 2000 g/mol, welche sich in einer nur zweistufigen Synthese leicht herstellen lassen. In der ersten Synthesestufe wird ein Mol eines Di- beziehungsweise Polyols (Di- beziehungsweise Polyamins), welches seinerseits mehrfach alkoxyliert (z. B. ethoxyliert, propoxyliert oder gemischt alkoxyliert) sein kann und/oder auch funktionelle Gruppen tragen kann, mit mindestens 2 Mol eines Diisocyanats (ganz besonders bevorzugt ein Diisocyanat mit abgestufter Reaktivität z. B. Isophorondiisocyanat (IPDI) aber auch Hexamethylendiisocyanat oder Mischungen von Diisocyanaten) in Gegenwart eines Katalysators zu einem wasserlöslichen Diisocyanat beziehungsweise Polyisocya-

nat umgesetzt. In einem zweiten Syntheseschritt werden dann die nicht umgesetzten Isocyanatgruppen des erhaltenen wasserlöslichen Diisocyanat beziehungsweise Polyisocyanat in Gegenwart eines Katalysators mit Hydroxyalkylacrylaten oder Hydroxyalkylmethacrylaten zum Urethanacrylat beziehungsweise Urethanmethacrylat (Harnstoffacrylat, Harnstoffmethacrylat) umgesetzt, wodurch mindestens zwei reaktive polymerisierbare Gruppierungen pro Molekül resultieren. Das erhaltene Urethanacrylat beziehungsweise Urethanmethacrylat (Harnstoffacrylat, Harnstoffmethacrylat) ist wasserlöslich und kann durch Wasserzugabe auf die gewünschte Anwendungskonzentration für die Inkjetttinte eingestellt werden. Durch Verwendung solcher wasserverdünnbaren Urethanacrylate beziehungsweise Urethanmethacrylate (und die analogen Harnstoffacrylate, Harnstoffmethacrylate) mit mehreren polymerisierbaren Gruppen lassen sich die erfindungsgemäßen UV-härtbaren Inkjetttinten herstellen, welche nach der Aushärtung einen vernetzten Polymerfilm bilden, der das Pigment mit der Faser verklebt und bei den üblichen Applikationsmengen von bis zu 20 ml Tinte/qm besonders gute Reibechtheiten bei gleichzeitig gutem Griff ergeben. Ein weiterer Vorteil dieser Bindemittel ist darin zu sehen, dass sich diese sowohl auf Piezo-Inkjetdruckern als auch auf Bubblejetdruckern in wässriger Verdünnung besonders gut in Konzentrationen von bis zu 20% verdrucken lassen und damit eine ausreichend hohe Binderkonzentration auf dem bedruckten Substrat für die Erfüllung der Echtheitsansprüche ermöglichen. Ein Vorteil dieser Bindemittel besteht darin, dass diese auch ohne Zusatz von Pigmenten verdruckt werden können.

**[0031]** Die erfindungsgemäßen UV-härtbaren Tintenformulierungen enthalten außerdem einen Photoinitiator (Komponente E) in einer Anwendungskonzentration von bis zu 14% bezogen auf das Bindemittel. Als Photoinitiatoren eignen sich ganz besonders bevorzugt Gemische von wässrigen Formulierungen (Dispersionen und wasserlösliche Photoinitiatoren) verschiedener allgemein bekannter Photoinitiatorstrukturen und deren Derivate (z. B.  $\alpha$ -Hydroxyketone, Benzylketone, mono- und polymere Hydroxyketone,  $\alpha$ -Aminoketone, Bisacyldiphenylphosphinoxide (z. B. 2,4,6-Trimethylbenzoyldiphenylphosphinoxid), Benophenone, Acetophenon, 2-Phenylacetophenone, Isopropyl-Thioxanthon, bifunktionelle Photoinitiatoren auf Basis von Ketosulfonen u. a.), welche UV-Strahlung einer spezifischen Wellenlänge absorbieren können und durch die absorbierte Energie Radikale bilden, welche die Polymerisation des polymeren Bindemittels starten. Des Weiteren können stickstoffhaltige Cointiatoren (z. B. Ethyl-4-dimethylaminobenzoat) sowie synergetisch wirkende tertiäre Amine und alkoxylierte Acrylatmonomere zugesetzt werden.

**[0032]** Als weitere Bestandteile können die erfindungsgemäßen UV-härtbaren Pigmenttinten noch wässrige Dispersionen eines thermisch aktivierbaren Radikalstarters (Komponente F) wie beispielsweise Dibenzoylperoxyd, Naperoxodisulfat u. a. enthalten. Damit können auch IR-Strahlen zur Härtung eingesetzt werden. Als Verdünnungsmedium wird entgastes Wasser (Komponente D) verwendet. Die erfindungsgemäßen strahlungshärtbaren Inkjetttinten können als weitere Bestandteile noch Zusätze zur Verbesserung der Laufeigenschaften und der Echtheiten der Tinte als Komponente G enthalten. Hierzu werden besonders bevorzugt mehrwertige Alkohole und/oder Polyalkylenalkohole eingesetzt. Weiterhin kann die Tinte noch Zusätze von weiteren Hilfsmitteln wie Entschäumer, Weichmacher, Konservierungsmittel und Verdickungsmittel als Komponente H enthalten.

**[0033]** Die erfindungsgemäßen UV-härtbaren wässrigen Pigmenttinten weisen besonders bevorzugt folgende Zusammensetzung auf:

Pigmentanteil (A): 0,1 bis 10% (übliche Konzentration für Standard CMYK 2%)

Dispergiermittel (B): 0,1 bis 6% (für Standard CMYK 2%-Pigmentanteil)

Bindemittel (C): 0,1 bis 10% wasserlösliches UV-härtbares Bindemittel

Photoinitiator (E): bis zu 1,4% aktiver Photoinitiator

Radikalstarter (F): bis zu 1%

Hygroskopische Additive (G): bis zu 5%

Additive (H): bis zu 0,5% Tensid, Weichmacher, Entschäumer, Konservierungsmittel

Entgastes Wasser (D): Rest.

**[0034]** Die Herstellung der Drucktinten erfolgt in der Weise, dass die Komponenten A–C sowie E, F und die Komponenten G und H in einer geeigneten Vorrichtung (z. B. Becherglas mit Rührvorrichtung) in der erforderlichen Anwendungsmenge zusammengegeben und zunächst 10 min gerührt werden. Nachfolgend wird mit entgastem Wasser unter intensivem Rühren innerhalb von 15 min auf die erforderliche Anwendungskonzentration verdünnt. Die so hergestellten Drucktinten werden vor ihrer Verwendung nach folgendem mehrstufigen Verfahren filtriert.

No.	Porengröße des Filters	Typische Filtrationsdauer für 100 ml Tinte
1	40 µm	30 sec
2	20 µm	2 min
3	11 µm	2 min
4	6 µm	3 min
5	2,5 µm	8 min
6	8 µm	30 sec
7	5 µm	30 sec
8	3 µm	30 sec
9	0,8 µm	2 min

**[0035]** Die filtrierte Tinten sind druckfertig und können sowohl für Bubble-Jet- als auch Piezo-Inkjetdrucker verwendet werden. Mit den beschriebenen Tinten kann mittels eines Inkjetdruckers direkt auf Textilien gedruckt und durch ein nachgeschaltetes UV-Fixieraggregat ohne Zwischentrocknung bei einer Betriebstemperatur von > 70°C online fixiert werden. Das UV-Fixieraggregat ist bevorzugt als UV-Scanner ausgebildet, bei welchem eine UV-Strahlungsquelle oder die von dieser emittierten UV-Strahlen periodisch geführt werden.

**[0036]** Druckversuche wurden mit einem Mimaki JV2-130 Inkjetdrucker durchgeführt, der nach dem Drop-on-Demand (DOD)-Verfahren mit Piezotechnologie arbeitet. Gedruckt wurde bei einer Druckauflösung von 720 dpi und 8 pass und einer Druckgeschwindigkeit von 5 m<sup>2</sup>/h wodurch ein mittlerer Tintenauftrag von ca. 18,7 ml/m<sup>2</sup> bei vollständig bedruckter Fläche resultiert. Der Düsendurchmesser beträgt 20 µm. Weitere Druckversuche wurden mit einem ENCAD TX1500 (Bubble-Jet Drucker) bei einer Druckgeschwindigkeit von 6 qm/min durchgeführt, dessen Druckauflösung 360 dpi bei 4 pass beträgt. Der Tintenauftrag liegt bei ca. 15 ml/m<sup>2</sup> und der Düsendurchmesser beträgt 45 µm. Gedruckt wurde ein Muster bestehend aus unterschiedlich feinen Linien und Farbflächen sowie ein vollflächiger Druck (90 cm Breite), die eine Beurteilung der Konturenqualität sowie der Farbtiefe und des Durchdrucks zulassen.

**[0037]** Die Onlinefixierung der Druckmuster erfolgte kontinuierlich während des Druckens durch einen dem Inkjetdrucker nachgeschalteten UV-Scanner der Firma IST-METZ GmbH (Nürtingen) mit 5 Doppel-Bestrahlungen (5 pass). Der UV-Scanner war so eingestellt, dass die gesamte mittlere Bestrahlungsdauer des Textils bei maximal 10 s lag. Fixiert wurde mit einer Hg-UV-Lampe mit einer Leistung von 200 W/cm bei einem Abstand zum Textil von ca. 5 cm. Bedingt durch die IR-Strahlung des verwendeten UV-Scanners erwärmt sich das Textil während der Fixierung auf über 70°C, wodurch die Fixierung des Bindemittels erfindungsgemäß positiv unterstützt wird. Bei Verwendung einer Kaltlicht-UV-Fixiervorrichtung müsste das Textil zur Erreichung der erforderlichen Echtheiten mittels einer separaten Einheit auf über 70°C erwärmt werden.

**[0038]** Die mit den erfindungsgemäßen Tinten nach dem erfindungsgemäßen Verfahren bedruckten und fixierten Textilien liefern farbtiefe Druckmuster hoher Echtheit. Die nach diesem Verfahren bedruckten Textilien weisen zudem hervorragende Trocken- und Nassechtheiten sowie hohe Lichtechtheiten und insbesondere einen weichen Griff auf. Ein weiterer Vorteil der Erfindung besteht in der Möglichkeit des Bedrucken von Polypropylen sowie von Fasermischungen mit hohen Echtheiten.

#### Beispiel 1

**[0039]** Für die Tintenformulierung werden APEO-freie Pigmentdispersionen von der Firma Minerva/Italien verwendet. Hierbei handelt es sich um Produkte aus den Projekt Innoprint, nämlich Pigment Blue 153-16, Pigment Red 122-01 sowie Pigment Yellow 83-02 und Pigment Black 07-01, welche als 10%ige wässrige Dispersion vorliegen und zu einem Anteil von 20% bezogen auf die fertige Tinte jeweils vorgelegt werden. Als Bindemittel kommt ein Urethanacrylatbasierendes wasserverdünnbares System zum Einsatz, welches zu einem Anteil von 10% bezogen auf die fertige Tinte zur Vorlage hinzugefügt wurde. Als weitere Hauptkomponente werden wässrig dispergierte Photoinitiatoren (Esacure<sup>®</sup>DP250) der Firma Lamberti/Italien zu einem Anteil von 0,3% bezogen auf die fertige Tinte zugegeben und anschließend 10 min gerührt. Nachfolgend wird mit 69,7% entgastem Wasser unter intensivem Rühren innerhalb von 15 min auf die erforderliche Anwendungskonzentration verdünnt. Die so hergestellten Drucktinten werden vor ihrer Verwendung nach folgendem mehrstufigen Verfahren unter Anlegen eines Vakuums von ca. 100 mbar filtriert.

No.	Porengröße des Filters	Typische Filtrationsdauer für 100 ml Tinte
1	40 µm	30 sec
2	20 µm	2 min
3	11 µm	2 min
4	6 µm	3 min
5	2,5 µm	8 min
6	8 µm	30 sec
7	5 µm	30 sec
8	3 µm	30 sec
9	0,8 µm	2 min

**[0040]** Die filtrierte Tinten sind druckfertig und weisen eine Tintenviskosität von weniger als 5 mPas auf und zeigen eine Oberflächenspannung im Bereich von 20 bis 50 mN/m. Diese Tinten konnten sowohl für Bubble-Jet-(Encad) als auch Piezo-Inkjetdrucker (Mimaki) direkt zum Bedrucken von Textilien verwendet werden.

**[0041]** Die nachfolgend aufgeführten Druckerergebnisse wurden mit einem Mimaki JV2-130 Inkjetdrucker erzielt, der nach dem DOD-Verfahren mit Piezotechnologie arbeitet. Gedruckt wurde bei einer Druckauflösung von 720 dpi und 8 pass und einer Druckgeschwindigkeit von 5 m<sup>2</sup>/h, wodurch ein mittlerer Tintenauftrag von ca. 18,7 ml/m<sup>2</sup> bei vollständig bedruckter Fläche resultiert. Der Düsendurchmesser beträgt 20 µm. Die Onlinefixierung der Druckmuster erfolgte kontinuierlich während des Druckens durch einen dem Inkjetdrucker nachgeschalteten UV-Scanner der Firma IST-METZ GmbH (Nürtingen) mit 5 Doppelbestrahlungen (5 pass). Der UV-Scanner war so eingestellt, dass die gesamte mittlere Bestrahlungsdauer des Textils bei max. 10 s lag. Fixiert wurde mit einer Hg-UV-Lampe mit einer Leistung von 200 W/cm bei einem Abstand zum Textil von ca. 5 cm. Bedingt durch die IR-Strahlung des verwendeten UV-Scanners erwärmt sich das Textil während der Fixierung auf über 70°C, wodurch die Fixierung des Bindemittels erfindungsgemäß positiv unterstützt wird. Bei der Fixierung wurden in Abhängigkeit von der Belichtungsanzahl bei einer Scannergeschwindigkeit von 300 mm/sec folgende Temperaturen gemessen:

1. Belichtung	37°C
2. Belichtung	43°C
3. Belichtung	49°C
4. Belichtung	70°C
5. Belichtung	77°C
6.–10. Belichtung	88°C

**[0042]** Bedruckt wurden aus 100% Baumwolle bestehende, druckvorbehandelte Textilien. Vergleichend wurden zudem Textilien aus Polyester und Viskose bedruckt.

**[0043]** Es wurden folgende Eigenschaften der Druckmuster festgestellt

Tabelle 1: Farbtiefe auf Baumwolle

Tinte	Farbtiefe K/S auf Baumwolle Tinte Beispiel 1	Farbtiefe K/S auf Baumwolle Standardtinte (BASF EVO P 100)
Cyan	2	4
Magenta	2,8	3,06
Yellow	3,3	2,4
Black (Key)	5,8	6,4

Tabelle 2: Nass- und Trockenreibechtheiten am Beispiel 1

Tinte (Beispiel 1)	Baumwolle		Polyester		Viskose	
	Trocken	Nass	Trocken	Nass	Trocken	Nass
Cyan	4-5	3	5	4	4	3-4
Magenta	4-5	3	5	4	4	2-3
Yellow	4-5	3	5	3	4	2
Black	3-4	2	5	3	3	2

(Skala von 5 = gut bis 1 = schlecht)

Tabelle 3: Nass- und Trockenreibechtheiten von Vergleichstinte (BASF)

Tinte (BASF EVO P100)	Baumwolle		Polyester		Viskose	
	Trocken	Nass	Trocken	Nass	Trocken	Nass
Cyan	4	3	4	1	4	2
Magenta	4	3	4	1	4	3
Yellow	5	4	4	1	5	3
Black	2	2	4-5	3	4-5	2

Tabelle 4: Waschechtheit (DIN EN ISO 105-C06) am Beispiel 1 auf Baumwolle

	Farbänderung	Anbluten von Baumwolle	Anbluten von Viskose
Cyan	5	5	5
Magenta	5	5	5
Yellow	5	5	5

Tabelle 5: Lichtechtheiten auf Baumwolle von Beispiel 1 (600 h Xenotest)

Cyan	Magenta	Gelb	Schwarz
7	6-7	6-7	7

Tabelle 6: Vergleich der Biegesteifigkeiten auf Baumwolle

	Beispiel 1		BASF EVO P100	
	Kette	Schuss	Kette	Schuss
Cyan	4,93	2,03	6,85	3,32
Magenta	6,29	2,65	5,5	2,84
Yellow	5,19	1,97	6,14	2,75
Black	4,86	2,29	5,28	2,34

**[0044]** Wie die Ergebnisse zeigen, konnten druckfähige und UV-härtbare Tinten für den Inkjetdruck auf Textilien hergestellt werden, deren Qualitätsniveau im Bereich konventioneller thermisch härtbarer Pigmenttinten und darüber liegt. Die Tinten eignen sich für den kontinuierlichen Betrieb und konnten Online fixiert werden. Die erreichbaren Farbtiefen sind als ausreichend zu bezeichnen. Die Trocken- und Nassreibechtheiten sind mit der Note 3-4 und darüber als sehr gut zu bezeichnen und übertreffen die entsprechenden Werte der verwendeten Standardtinte (BASF EVO P100, thermische Fixierung 3 min bei 160°C) zum Teil erheblich. Eine

weitere Verbesserung der Echtheiten kann durch Härtung des bedruckten Substrats in Sauerstoffreduzierter Atmosphäre (Inertgas) erreicht werden (Tabelle 7). Des Weiteren werden ausgezeichnete Waschechtheiten mit den Höchstnoten 5 erhalten. Hervorzuheben ist der weiche Griff der fertig gestellten Druckmuster (Biegesteifigkeitswerte liegen niedriger als Vergleichsmuster) sowie die sehr guten Lichtechtheiten, die bei allen Farben eine Echtheitsnote von 6–7 und darüber erreichen.

#### Beispiel 2

**[0045]** Mit den druckfertigen Tinten aus Beispiel 1 wurden in analoger Weise zu Beispiel 1 Druckmuster auf Baumwolle hergestellt, wobei das zur Druckseite hin offene Gehäuse der UV-Lampe während der Bestrahlung mit einem Inertgas gespült wurde. Als Inertgas wurde Stickstoffgas ausgewählt, welches bei einem Durchfluss von 250 l/min eine Sauerstoffreduzierte Atmosphäre im Belichtungsfeld erzeugte (Sauerstoffgehalt < 1000 ppm). Die in Sauerstoffreduzierter Atmosphäre gehärteten Druckmuster zeigen verbesserte Reibechtheiten.

Tabelle 7: Nass- und Trockenreibechtheiten bei Fixierung unter Inertgas auf Baumwolle

Inertgas	Cyan		Magenta		Yellow	
	Trocken	Nass	Trocken	Nass	Trocken	Nass
Ohne	4–5	3–4	4–5	3	4–5	3
Stickstoff	4–5	4	4–5	3–4	4–5	3–4

#### Beispiel 3

**[0046]** Eine elektrisch leitende UV-härtbare Paste ist durch Verwendung von Graphit herstellbar. Hierzu wird 20 g Graphitpulver zusammen mit 5 g des Dispergators Brij®78 (Eicosaethylenglykol-Octadecylether) in 50 ml Wasser vorgegeben und 30 min in einer Perlmühle gemahlen. In diese Dispersion wird 2 g eines Urethana-crylat-basierenden wasserverdünnbaren Bindemittels mit der Bezeichnung Ebecryl®2001 der Firma UCB/Belgien unter Rühren eingebracht und 0,2 g des wässrig dispergierten Photoinitiators Esacure DP250 der Firma Lamberti/Italien zugegeben und anschließend 5 min gerührt. Nachfolgend wird 1,5 g des Verdickungsmittels Prisulon SNP113 S (Firma CHT/Deutschland) zugegeben, mit Wasser auf 100 g Paste aufgefüllt, und zur Fertigstellung der Druckpaste noch 30 min gerührt. In analoger Weise wird eine Vergleichspaste ohne Bindemittel und Photoinitiator hergestellt.

**[0047]** Gedruckt wurde auf Baumwolle mit einer Flachfilmdruckmaschine der Firma Zimmer bei einer Druckgeschwindigkeit von 5 m/min. Die Fixierung der Druckmuster erfolgte unter denselben Bedingungen wie in Beispiel 1 beschrieben. Zur Beurteilung der Abriebfestigkeit wurden die bedruckten Muster am Crockmeter mit 100 Scheuerhüben beaufschlagt und der elektrische Widerstand bei einem Abstand der Messelektroden von 1 cm gemessen. Folgende Messwerte wurden erhalten:

Tabelle 8: Einfluss des Bindemittels auf die Abriebfestigkeit und den elektrischen Widerstand beim Druck auf Baumwolle (Beispiel 3)

Tinte (Beispiel 3)	Widerstand der fixierten Muster	Widertand der fixierten Muster nach 100 Scheuerhüben am Crockmeter
Elektrisch leitfähige Tinte mit Bindemittel	2,3 kΩ	5,0 kΩ
Elektrisch leitfähige Tinte ohne Bindemittel	0,8 kΩ	> 40 MΩ

**[0048]** Wie die Messung des elektrischen Widerstands ergibt, führt die Verwendung eines UV-härtbaren Bindemittels in elektrisch leitfähigen Pasten zu einer deutlichen Verbesserung der Abriebfestigkeit.

#### Patentansprüche

- Gemisch zur Bedruckung von Textilien, enthaltend
  - mindestens ein Pigment mit einer Partikelgröße kleiner als 8 µm,

- B) mindestens ein Dispergiermittel, welches als erste Komponente oxalkylierte lineare oder verzweigte Alkane, Fettsäuren oder Fettalkohole und als zweite Komponente Alkylsulfate oder Alkylsulfonate enthält,  
C) mindestens ein Bindemittel, wobei das oder jedes Bindemittel ein wasserlösliches oder wasserverdünnbares strahlungshärtbares Bindemittel mit einem Molekulargewicht größer als 2000 g/mol und mindestens zwei polymerisierbaren Gruppen pro Bindemittelmolekül, welche durch mindestens eine Urethangruppe oder Harnstoffgruppe mit dem Bindemittelmolekül verknüpft sind, ist,  
D) Wasser.

2. Gemisch nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass das Dispergiermittel als weitere Komponenten Polyelektrolyte und/oder alkylierte und/oder arylierte Glycoside enthält

3. Gemisch nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass das Bindemittel mittels Elektronenstrahlen härtbar ist.

4. Gemisch nach Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet, dass dieses als weitere Komponente enthält E) mindestens ein wasserlöslicher oder in Wasser dispergierter Photoinitiator.

5. Gemisch nach Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, dass als Photoinitiatoren  $\alpha$ -Hydroxyketone, Benzylketone, mono- und polymere Hydroxyketone,  $\alpha$ -Aminoketone, Bis-acyl-diphenylphosphinoxide, Benzophenone, Acetophenon, 2-Phenylacetophenone oder Isopropyl Thioxanthon einsetzbar sind, wobei den Photoinitiatoren Coinitiatoren, insbesondere stickstoffhaltige Coinitiatoren, tertiäre Amine und/oder alkoxylierte Acrylatmonomere zugesetzt sein können.

6. Gemisch nach einem der Ansprüche 4 oder 5, dadurch gekennzeichnet, dass das Bindemittel mittels UV-Strahlen härtbar ist.

7. Gemisch nach einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, dass dieses als weitere Komponente enthält F) mindestens ein themisch aktivierbarer Radikalstarter.

8. Gemisch nach Anspruch 7, dadurch gekennzeichnet, dass der Radikalstarter von Dibenzoylperoxid oder Natriumperoxodisulfat gebildet ist.

9. Gemisch nach einem der Ansprüche 7 oder 8, dadurch gekennzeichnet, dass das Bindemittel mittels IR-Strahlen härtbar ist.

10. Gemisch nach einem der Ansprüche 1 bis 9, dadurch gekennzeichnet, dass die polymerisierbaren Gruppen des Bindemittels Acrylat oder Methacrylat sind.

11. Gemisch nach einem der Ansprüche 1 bis 10, dadurch gekennzeichnet, dass als Pigmente elektrisch leitfähige Partikel vorgesehen sind.

12. Gemisch nach Anspruch 11, dadurch gekennzeichnet, dass die elektrisch leitfähigen Partikel aus Graphit, Ruß, Zinn-Antimon-Oxid oder metallischen Partikeln bestehen.

13. Gemisch nach einem der Ansprüche 1 bis 12, dadurch gekennzeichnet, dass als Pigmente magnetische Partikel vorgesehen sind.

14. Gemisch nach Anspruch 13, dadurch gekennzeichnet, dass die magnetischen Partikel aus Eisen oder  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  bestehen.

15. Gemisch nach einem der Ansprüche 1 bis 14, dadurch gekennzeichnet, dass als Pigmente wärmereflektierende Partikel vorgesehen sind.

16. Gemisch nach Anspruch 15, dadurch gekennzeichnet, dass die wärmereflektierenden Partikel aus  $\text{TiO}_2$  oder metalloxid-beschichtetem Glimmer bestehen.

17. Gemisch nach einem der Ansprüche 1 bis 16, dadurch gekennzeichnet, dass als Pigmente wärmeabsorbierende Partikel vorgesehen sind.

18. Gemisch nach Anspruch 17, dadurch gekennzeichnet, dass die wärmeabsorbierenden Partikel aus Sbdotiertem SnO<sub>2</sub> oder Ruß bestehen.

19. Gemisch nach einem der Ansprüche 4 bis 18, dadurch gekennzeichnet, dass dieses als Tintenzubereitung ausgebildet ist und bezogen auf das Gewicht folgende Anteile enthält

0,1 bis 10 Gew% der Komponente A

0,1 bis 30 Gew% der Komponente B

0,1 bis 15 Gew% der Komponente C

0,1 bis 5 Gew% der Komponente E

0 bis 5 Gew% der Komponente F

mindestens 50 Gew% der Komponente D.

20. Gemisch nach einem der Ansprüche 18 oder 19, dadurch gekennzeichnet, dass als zusätzliche Komponente G in der Tintenzubereitung zur Verbesserung deren Laufeigenschaften ein mehrwertiger Alkohol und/oder ein Polyalkylenglykol mit einem höheren Siedepunkt als Wasser enthalten ist.

21. Gemisch nach einem der Ansprüche 18 bis 20, dadurch gekennzeichnet, dass als zusätzliche Komponente H in der Tintenzubereitung ein Additiv enthalten ist, welches von einem Tensid, Weichmacher, Entschäumer und/oder Konservierungsmittel gebildet ist.

22. Gemisch nach einem der Ansprüche 20 oder 21, dadurch gekennzeichnet, dass die Tintenzubereitung 0,1 bis 10 Gew% der Komponenten G und/oder H enthält.

23. Gemisch nach einem der Ansprüche 18 bis 22, dadurch gekennzeichnet, dass die Tintenzubereitung eine Tintenviskosität kleiner als 10 mPas und eine Oberflächenspannung im Bereich von 20 bis 50 mN/m aufweist.

24. Gemisch nach einem der Ansprüche 1 bis 18, dadurch gekennzeichnet, dass dieses von einer Pastenzubereitung gebildet ist.

25. Gemisch nach Anspruch 24, dadurch gekennzeichnet, dass die Pastenzubereitung neben den Komponenten einer Tintenzubereitung als weitere Komponente ein Verdickungsmittel aufweist.

26. Gemisch nach Anspruch 25, dadurch gekennzeichnet, dass das Verdickungsmittel ein polyacrylsäurebasierendes und/oder polyvinylalkohol basierendes Mittel ist oder von Guar, Stärke, Carboxy-Methyl-Cellulose, Alginat oder deren Mischungen gebildet ist.

27. Gemisch nach Anspruch 26, dadurch gekennzeichnet, dass die Pastenzubereitung eine Pastenviskosität größer als 10 mPas aufweist.

28. Verfahren zur Bearbeitung von Textilien in einem kontinuierlichen Bearbeitungsprozess, umfassend das Bedrucken der Textilien mit einem Gemisch nach einem der Ansprüche 1 bis 27 und unmittelbar nachfolgender Fixierung der Bedruckung mittels Strahlungseinwirkung bei einer Temperatur größer als 70°C.

29. Verfahren nach Anspruch 28, dadurch gekennzeichnet, dass die Fixierung mittels Elektronenstrahlen, UV-Strahlen und/oder Infrarot-Strahlen erfolgt.

30. Verfahren nach einem der Ansprüche 28 oder 29, dadurch gekennzeichnet, dass die Bedruckung mit dem in Form einer Tinte vorliegenden Gemisch in einem Inkjetverfahren erfolgt.

31. Verfahren nach einem der Ansprüche 28 oder 29, dadurch gekennzeichnet, dass die Bedruckung mit dem in Form einer Paste vorliegenden Gemisch in einem Siebdruckverfahren erfolgt.

32. Verfahren nach einem der Ansprüche 28 bis 31, dadurch gekennzeichnet, dass die Bestrahlung der Textilien in einer sauerstoffreduzierten Atmosphäre durchgeführt wird.

Es folgt kein Blatt Zeichnungen