

(12) **EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG**

(21) Anmeldenummer: **79105182.4**

(51) Int. Cl.³: **D 06 P 5/12**
D 06 P 5/15

(22) Anmeldetag: **14.12.79**

(30) Priorität: **27.12.78 DE 2856283**

(43) Veröffentlichungstag der Anmeldung:
23.07.80 Patentblatt 80/15

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

(71) Anmelder: **CASELLA Aktiengesellschaft**
Hanauer Landstrasse 526
D-6000 Frankfurt am Main 61(DE)

(72) Erfinder: **Ribka, Joachim, Dr.**
Rügenerstrasse 4
D-6050 Offenbach/Main Bürgel(DE)

(72) Erfinder: **Tappe, Horst, Dr.**
Ringstrasse 9
D-6057 Dietzenbach(DE)

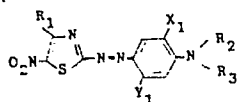
(72) Erfinder: **Roth, Kurt, Ing.-grad.**
Breckenheimer Strasse 35
D-6238 Hofheim/Taunus(DE)

(72) Erfinder: **Weyer, Hans-J., Ing.-grad.**
Stettinerstrasse 10
D-6000 Frankfurt/Main-60(DE)

(74) Vertreter: **Urbach, Hans-Georg, Dr. et al,**
Hanauer Landstrasse 526
D-6000 Frankfurt am Main 61(DE)

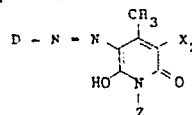
(54) **Verfahren zur Herstellung von Reserveeffekten auf Polyester-Zellulose-Mischfaser-Textilien.**

(57) Verfahren zur Herstellung von Reserveeffekten auf Textilmaterialien auf Basis von Mischfasern aus Polyester und Cellulose, durch Imprägnieren der Materialien mit Farbflotten, die neben üblichen Färbe- und Klotzhilfsmitteln Dispersions- und Reaktivfarbstoffe enthalten, die mit den Reservierungsmitteln reagieren und die gegebenenfalls weitere gegen die Reservierungsmittel beständige Dispersions- und Reaktivfarbstoffe enthalten, Trocknen oder Antrocknen der geklotzten Materialien und anschließendes Aufdrucken einer Reservepaste, die gewünschtenfalls neben dem Reservierungsmittel gegen das Reservierungsmittel beständige Dispersions- und Reaktivfarbstoffe enthält, Wärmebehandlung bei Temperaturen von 100 bis 190°C und gegebenenfalls daran anschließendes alkalisches Fixieren des Reaktivfarbstoffs. Als ätzbare Dispersionsfarbstoffe werden solche der Formel I



(I)

oder solche, die in einer der möglichen tautomeren Formen der Formel II entsprechen



oder von wasserlöslichmachenden Gruppen freie Dispersionsfarbstoffe, die mindestens zwei Carbonsäureestergruppen enthalten, aus der Nitro-, Methin-, Azomethin-, Antrachinon- und vor allem Azo- und ganz besonders Monoazoreihe, wobei in den Formeln D für Phenyl steht, das gegebenenfalls durch nichtwasserlöslich machende, bei Dispersionsfarbstoffen übliche Substituenten substituiert ist und R₁, R₂, R₃, X₁, X₂ und Y₂ gleichfalls derartige Substituenten oder Wasserstoff bedeuten, eingesetzt.

Als ätzbare Reaktivfarbstoffe dienen solche, die reaktive Reste der Formeln III bis VI



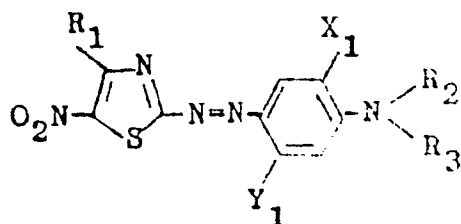
worin M, Wasserstoff oder ein Metallkation und hal Halogen bedeuten, enthalten, und die Reservepaste enthält als Reservierungsmittel

a) ein Alkalisulfit oder aber ein Alkalihydrogensulfit in Kombination mit Alkalicarbonat oder Alkalihydrogencarbonat und gegebenenfalls einem Aldehyd und

b) gegebenenfalls ein nichtionogenes Detergens.

Verfahren zur Herstellung von Reserveeffekten auf Polyester-Zellulose-Mischfaser-Textilien.

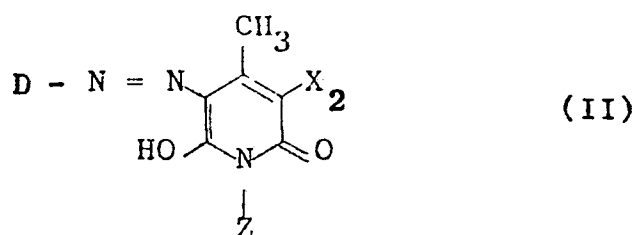
Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von Reserveeffekten auf Textilmaterialien auf Basis von Mischfasern aus Polyester und Cellulose, insbesondere Polyester-Baumwollfasern, durch Imprägnieren der Materialien mit Farbflotten, die neben üblichen Färbe- und Klotzhilfsmitteln Dispersions- und Reaktivfarbstoffe enthalten, die mit den Reservierungsmitteln reagieren und die gegebenenfalls weitere gegen die Reservierungsmittel beständige Dispersions- und Reaktivfarbstoffe enthalten, Trocknen oder Antrocknen der geklotzten Materialien und anschließendes Aufdrucken einer Reservepaste, die gewünschtenfalls neben dem Reservierungsmittel gegen das Reservierungsmittel beständige Dispersions- und Reaktivfarbstoffe enthält, Wärmebehandlung bei Temperaturen von 100 bis 190°C und daran anschließendes alkalisches Fixieren des Reaktivfarbstoffs in an sich bekannter Weise, dadurch gekennzeichnet, daß als ätzbare Dispersionsfarbstoffe solche der Formel I



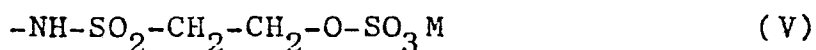
(I)



worin R_1 Wasserstoff, Cyan, gegebenenfalls substituiertes Alkyl oder Phenyl; X_1 Wasserstoff, Halogen, gegebenenfalls substituiertes Alkyl oder Alkoxy; Y_1 Wasserstoff, Halogen, gegebenenfalls substituiertes Alkyl oder Alkoxy, $-NH-CO-Y_2$, $-NH-SO_2-Y_2$ worin Y_2 für Alkyl, Phenyl oder Amino steht; R_2 Wasserstoff, ein gegebenenfalls substituiertes Alkyl oder Alkenyl; R_3 ein gegebenenfalls substituiertes Alkyl, Alkenyl oder Phenyl bedeuten oder solche der Formel II



worin D für Phenyl steht, das gegebenenfalls mindestens einen Substituenten enthält; X_2 für Wasserstoff, Niederalkyl, Carbamoyl, Cyano, Chlor, Brom, Nitroso, Nitro, Niederalkylcarbonyl, Sulfamoyl, Niederalkylsulfonyl, Niederalkylcarbonylamino oder Niederalkoxycarbonyl und Z für Wasserstoff oder Niederalkyl steht; oder von wasserlöslichmachenden Gruppen freie Dispersionsfarbstoffe, die mindestens zwei Carbonsäureestergruppen enthalten, als ätzbare Reaktivfarbstoffe solche, die reaktive Reste der Formeln III bis VI



worin M Wasserstoff oder ein Metallkation und hal Halogen bedeuten, enthalten, und eine Reservepaste, die als Reservierungsmittel a) ein Alkalisulfit oder aber ein Alkalihydrogensulfit in Kombination mit Alkalicarbonat oder Alkalihydrogencarbonat und gegebenenfalls einem Aldehyd und b) gegebenenfalls ein nichtionogenes Detergens enthält, eingesetzt werden.

Auf dem Gebiet des Textildrucks war es seit jeher ein Problem, weiße oder farbige scharf begrenzte Muster auf tiefgefärbtem Hintergrund zu erzeugen. Insbesondere, wenn die Herstellung filigranartiger Muster auf dunklem Untergrund gewünscht wird, versagt der direkte Druck des Textilmaterials völlig. Um solche Dessins herzustellen, ist es seit langem bekannt, auf einer mit einem weißätzbaren Farbstoff hergestellten tiefen Hintergrundfärbung eine Ätzpaste in dem gewünschten Muster aufzudrucken und anschließend durch eine trockene oder nasse Wärmebehandlung den Farbstoff an den mit der Ätzpaste bedruckten Stellen zu zerstören. Nach dem Auswaschen der so erhaltenen Drucke wird das gewünschte Muster weiß auf dunklem Fond erhalten. Es ist auch bereits bekannt, den Ätzdruckpasten Farbstoffe zuzusetzen, die gegen das Ätzmittel resistent sind. In diesem Fall wird gleichzeitig mit der Zerstörung der Fondfärbung eine Färbung des Textilmaterials an den bedruckten Stellen durch den unzerstörbaren Farbstoff vorgenommen. Man erhält in diesem Fall farbige Drucke auf dunklem Fond. Farbige Drucke auf dunklem Fond können auch erhalten werden, wenn der dunkle Fond mit einer Mischung eines ätzbaren und eines andersfarbigen nichtätzbaren Farbstoffs hergestellt wird, indem man beide Farbstofftypen in die Klotzflotte einbringt.



In der deutschen Auslegeschrift 23 26 522 wird ein Verfahren zur Herstellung von Reservoeffekten mit Reaktivfarbstoffen auf nativen oder regenerierten Cellulosefasermaterialien beschrieben. Bei diesem Verfahren druckt man auf das Textilmaterial Sulfite, Thiosulfite oder Thioharnstoffe als Reservierungsmittel, Alkalien als Fixierungsmittel und Reaktivfarbstoffe, die a) mit dem Reservierungsmittel reagieren und als reaktionsfähige Gruppe die β -Sulfatoäthylsulfonyl- oder β -Sulfatoäthylsulfonamidgruppe besitzen und die b) beim Fixieren nicht mit den Reservierungsmitteln reagieren und als reaktionsfähige Gruppe die Chloraminotriazin-, Dichlorpyrimidin-, Trichlorpyrimidin-, Dichlortriazin-, Monochlortriazin-, quaternisierte Chlortriazin- oder die Dichlorpyridazin-Gruppe besitzen, im Vordruck- oder Überdruckverfahren auf, trocknet und fixiert anschließend die Farbstoffe durch Dämpfen oder Heißluftbehandlung.

Es ist auch bereits bekannt, Gemische aus aromatischen Polyesterfasern und Cellulosefasern mit Gemischen aus dispersen und Reaktivfarbstoffen zu färben. Bei diesem bekannten Verfahren werden die Cellulosefasern auch etwas von den Dispersionsfarbstoffen angefärbt. Es ist außerordentlich schwierig, den Dispersionsfarbstoff durch Reduktion von der Cellulosefaser zu entfernen, ohne gleichzeitig den Reaktivfarbstoff zu zerstören.

Bei Übertragung der bekannten Ätzreservedruckverfahren auf Textilmaterialien, die aus Gemischen von aromatischen Polyesterfasern und Cellulosefasern bestehen, ergibt sich insofern ein Problem, als die Ätzung von beispielsweise mit Dispersionsfarbstoffen angefärbten Polyesterfasern sehr schwierig ist. Dispersionsfarbstoffe, die einmal in der Polyesterfaser fixiert, d.h. gelöst sind, sind dem Zugriff wässriger Agenzien weitgehend entzogen und somit auch dem Angriff von wässrigen Ätzpasten. Bei der Herstellung von Ätzdrucken auf hydrophobe Fasern enthaltenden oder aus hydrophoben Fasern bestehenden Textilmaterialien wird daher das

bekannte Ätzdruckverfahren in der Weise abgewandelt, daß das Textilmaterial zunächst mit einer Dispersionsfarbstoff und Reaktivfarbstoff enthaltenden Farbflotte geklotzt und getrocknet oder angetrocknet wird, wobei jedoch keine Fixierung des Farbstoffs, d.h. Lösung des Dispersionsfarbstoffs in der hydrophoben Faser, erfolgen darf. Auf das getrocknete oder angetrocknete geklotzte Gewebe wird sodann das gewünschte Muster mit der Ätzdruckpaste aufgedruckt, und das geklotzte und bedruckte Gewebe wird anschließend einer Wärmebehandlung unterworfen, wobei gleichzeitig der Fondfarbstoff an den nicht bedruckten Stellen in den Polyester einwandert und der Reaktivfarbstoff auf der Cellulose fixiert wird und an den bedruckten Stellen der Farbstoff zerstört wird, d.h. keine Färbung erfolgt. Im Hinblick auf diesen Mechanismus wird dieses Verfahren auch als Ätzreservedruck bezeichnet.

Das an sich einfache Verfahren des Ätzreservedrucks beinhaltet eine Reihe technischer Schwierigkeiten, die seinen Einsatz häufig erschweren. So ist es in der Regel nicht einfach, den Fondfarbstoff durch das Ätzmittel restlos zu zerstören. Gelingt dies nicht, so hinterbleibt auf den geätzten Stellen ein farbiger Rückstand, dessen Nuance zwischen gelbbraunen und stumpfviolett bzw. rotstichig grauen Tönen schwanken kann und der den Weißfond an den geätzten Stellen anschmutzt. Dies führt zu unsauber erscheinenden Weißätzen oder für den Fall, daß eine Buntätze hergestellt werden soll, zu einer Verfälschung der Nuance des ätzmittelbeständigen Farbstoffs. Um diese Schwierigkeit zu überwinden, werden Ätzpasten verwendet, die relativ starke Reduktions- oder Oxydationsmittel enthalten wie z.B. Natriumdithionit in Verbindung mit Alkali, Alkaliformaldehydsulfoxylate oder gar Schwermetallsalze wie beispielsweise Zinn-2-chlorid. Mit derartigen starken Ätzmitteln gelingt es zwar in der Regel, einen einwandfreien Weißätzdruck zu erzielen, jedoch tritt häufig eine Schädigung des Fasermaterials ein, insbesondere dann, wenn die Polyesterfaser noch Begleitfasern, wie beispielsweise Zellulo-

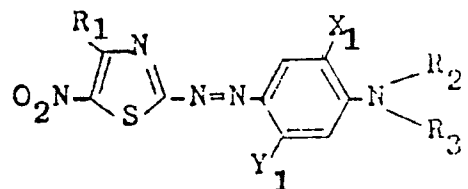
sefasern, enthält. Ferner sind diese Ätzmittel in der Regel nicht billig, und im Falle der Schwermetallätzmittel stellen sie eine zusätzliche ökologische Belastung dar bzw. verursachen sie zusätzliche Aufwendungen bei der Reinigung der Abwässer. Hinzukommt, daß es nur relativ wenige Dispersions- und Reaktivfarbstofftypen gibt, die gegen derartige Ätzmittel resistent sind, und so ist die Auswahl von ätzmittelbeständigen Farbstoffen, die zur Herstellung von Buntätzen verwendet werden können, relativ gering.

Es ist auch bereits bekannt, Reserveeffekte auf hydrophoben Fasern herzustellen, indem man die Fasermaterialien mit Farbflotten klotzt, die Carbonsäureestergruppen enthaltende Dispersionsfarbstoffe enthalten. Nach dem Trocknen des geklotzten Gewebes werden Ätzdruckpasten aufgedruckt, die als Ätzmittel ein Alkali in Kombination mit mehrwertigen aliphatischen Alkoholen wie Glycol, Glycerin oder Polyglykol enthalten. Derartige Ätzmittelkombinationen haben jedoch einen negativen Einfluß auf das Fixierverhalten der Farbstoffe, d.h. im Falle der Herstellung von Buntreserven werden die Farbausbeuten der ätzmittelbeständigen Farbstoffe vermindert.

Die oben angegebenen Nachteile der bekannten Verfahren zur Herstellung von Reserveeffekten auf Textilmaterialien auf Basis von Mischfasern aus Polyester und Cellulose, insbesondere Polyester-Baumwollfasern, durch Imprägnieren der Materialien mit Farbflotten, die neben üblichen Färb- und Klotzhilfsmitteln Dispersions- und Reaktivfarbstoffe enthalten, die mit den Reservierungsmitteln reagieren und die gegebenenfalls weitere gegen die Reservierungsmittel beständige Dispersions- und Reaktivfarbstoffe

und gegebenenfalls Alkaliformiat enthalten, Trocknen oder Antrocknen der geklotzten Materialien und anschließendes Aufdrucken einer Reservepaste, die gewünschtenfalls neben dem Reservierungsmittel gegen das Reservierungsmittel beständige Dispersions- und Reaktivfarbstoffe enthält, Wärmebehandlung bei Temperaturen von 100 bis 190°C und, gegebenenfalls, daran anschließendes alkalisches Fixieren des Reaktivfarbstoffs in an sich bekannter Weise lassen sich überraschenderweise dadurch überwinden, daß man

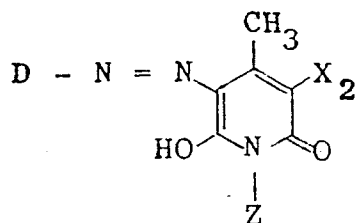
1. als ätzbare Dispersionsfarbstoffe solche der Formel I



I

worin R_1 Wasserstoff, Alkyl mit 1 bis 6 C-Atomen, Cyan, Trifluormethyl oder einen Phenylrest, der durch einen Substituenten der Gruppe Chlor, Brom, Nitro oder Alkyl mit 1 bis 4 C-Atomen substituiert sein kann; X_1 Wasserstoff, Chlor, Brom, ein gegebenenfalls durch einen Substituenten der Gruppe Chlor, Brom, Cyan, Hydroxy substituiertes Alkyl mit 1 - 4 C-Atomen, Alkoxy mit 1 bis 4 C-Atomen, Hydroxyalkoxy mit 2 bis 4 C-Atomen und Alkoxy-alkoxy mit insgesamt 3 bis 6 C-Atomen; Y_1 Wasserstoff, Chlor, Brom, gegebenenfalls durch einen Substituenten der Gruppe Chlor, Brom, Cyan, Hydroxy substituiertes Alkyl mit 1 bis 4 C-Atomen, Alkoxy mit 1 bis 4 C-Atomen, Hydroxyalkoxy mit 2 bis 4 C-Atomen, Alkoxyalkoxy

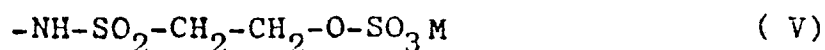
mit insgesamt 3 bis 6 C-Atomen, $-\text{NH}-\text{CO}-\text{Y}_2$, $-\text{NH}-\text{SO}_2-\text{Y}_2$ worin Y_2 für Alkyl mit 1 bis 4 C-Atomen, wobei der Alkylrest gegebenenfalls mit einem Substituenten aus der Gruppe Phenyl, Chlor, Brom, Cyan, Hydroxy, Alkoxy mit 1 bis 2 C-Atomen oder Phenoxy substituiert sein kann, Phenyl, Amino, N-Alkylamino mit 1 bis 4 C-Atomen steht; R_2 Wasserstoff, ein gegebenenfalls durch Chlor, Brom, Cyan, Hydroxy, Alkoxy oder Hydroxyalkoxy mit 1 bis 4 C-Atomen, Phenyl, Alkanoyloxy mit 2 - 4 C-Atomen, Alkoxycarbonyl mit 1 bis 4 C-Atomen, Hydroxycarbonyl mit 2 - 4 C-Atomen, Alkylaminocarbonyloxy mit 2 - 4 C-Atomen oder Phenylaminocarbonyloxy substituiertes Alkyl mit 1 - 6 C-Atomen, Hydroxyalkyl mit 2 - 4 C-Atomen oder Alkenyl mit 3 - 6 C-Atomen; R_3 ein gegebenenfalls durch Chlor, Brom, Cyan, Hydroxy, Alkoxy oder Hydroxyalkoxy mit 1 - 4 C-Atomen, Phenyl, Alkanoyloxy mit 2 - 4 C-Atomen, Alkoxycarbonyl mit 1 bis 4 C-Atomen, Hydroxycarbonyl mit 2 - 4 C-Atomen oder Alkylaminocarbonyloxy mit 2 bis 4 C-Atomen substituiertes Alkyl mit 1 bis 6 C-Atomen, Hydroxyalkyl mit 2 bis 4 C-Atomen, Alkenyl mit 3 bis 6 C-Atomen oder Phenyl und, sofern R_2 Wasserstoff ist, auch die Gruppe $-\text{C}(\text{CH}_3)_2-\text{COOR}_4$, worin R_4 Alkyl mit 4 bis 8 C-Atomen oder Methoxy- Äthoxy- oder Propoxyalkyl mit insgesamt 4 bis 8 C-Atomen ist oder solche, die in einer der möglichen tautomeren Formen der Formel II entsprechen,



(II)

worin D für Phenyl steht, das gegebenenfalls mindestens einen Substituenten enthält, der aus Chlor, Brom, Nitro, Cyano, Trifluoromethyl, Thiocyano, Niederalkyl, Niederalkoxy, Niederalkylcarbonyl, Niederalkylsulfonyl, Niederalkylcarbonylamino, Carbamoyl und N-Niederalkyl- und N,N-Diniederalkylderivaten davon, Sulfamoyl und N-Niederalkyl- und N,N-Diniederalkylderivaten davon, Sulfamato und N-Niederalkyl- und N,N-Diniederalkylderivaten davon, Niederalkoxycarbonyl, Niederalkoxy-niederalkoxycarbonyl, Niederalkoxy-niederalkoxy-niederalkoxycarbonyl, Hydroxy-niederalkoxycarbonyl, Hydroxy-niederalkoxy-niederalkoxycarbonyl und Niederalkoxycarbonyl-niederalkyl ausgewählt ist; X_2 für Wasserstoff, Niederalkyl, Carbamoyl, Cyano, Chlor, Brom, Nitroso, Nitro, Niederalkylcarbonyl, Sulfamoyl, Niederalkylsulfonyl, Niederalkylcarbonylamino oder Niederalkoxycarbonyl steht; Z für Wasserstoff oder Niederalkyl steht; oder von wasserlöslichmachenden Gruppen freie Dispersionsfarbstoffe, die mindestens zwei Carbonsäureestergruppen enthalten, aus der Nitro-, Methin-, Azomethin-, Antrachinon- und vor allem Azo- und ganz besonders Monoazoreihe, wobei die Carbonsäureestergruppen vorzugsweise die Formel $-COOR_5$ besitzen, worin R_5 für ein gegebenenfalls substituiertes Kohlenwasserstoff- oder heterocyclisches Radikal steht,

2. als ätzbare Reaktivfarbstoffe solche, die reaktive Reste der Formeln III bis VI



worin M Wasserstoff oder ein Metallkation und hal Halogen bedeuten, enthalten, und eine Reservepaste, die als Reser-

vierungsmittel

- a) ein Alkalisulfit oder aber ein Alkalihydrogensulfit in Kombination mit Alkalicarbonat oder Alkalihydrogencarbonat und gegebenenfalls einem Aldehyd und
b) gegebenenfalls ein nichtionogenes Detergens enthält, einsetzt.

Die folgenden Abschnitte dienen der detaillierten Beschreibung der erfindungsgemäß besonders vorteilhaft einzusetzenden Dispersionsfarbstoffe der Formel I.

Alkylreste mit 1-6 C-Atomen, für die R_1 in Formel I stehen kann, sind beispielsweise Methyl; Äthyl; Propyl; Isopropyl; Butyl; 1- und 2-Isobutyl; Pentyl-(1), -(2) und -(3); 2- oder 3-Methylbutyl-(1) oder -(2); Hexyl-(1), -(2) oder -(3); 1-, 2- oder 3-Äthylbutyl-(1) oder -(2); 2-, 3- oder 4-Methylpentyl-(1).

Beispiele für Substituenten, für die X_1 in der Formel I stehen kann, sind: Chlor; Brom; Äthyl; Methyl; Propyl; Isopropyl; Butyl-(1) oder -(2); Isobutyl; β -Chlor-, Brom-, -Cyan- oder Hydroxyäthyl; β -Chlor-, Brom-, Cyan- oder -Hydroxypropyl; γ -Chlor-, Brom-, -Cyan- oder Hydroxypropyl; β - oder γ -Chlor-, -Brom-, -Cyan- oder Hydroxybutyl-(1); 3-Chlor-, -Brom-, -Cyan- oder -Hydroxybutyl-(2); Methoxy, Äthoxy, Propoxy, Isopropoxy; But-1- oder -2-oxy; Isobutoxy; β -Hydroxyäthoxy; β - oder γ -Hydroxypropoxy; Hydroxyisopropoxy; β -, γ - oder δ -Hydroxybutoxy; Hydroxyisobutoxy; β -Methoxyäthoxy; β -Äthoxyäthoxy; β -Propoxyäthoxy; β -Butoxyäthoxy; β - oder γ -Propoxypropoxy; β -, γ - oder δ -Methoxy- bzw. äthoxybutoxy.



Substituenten, für die Y_1 stehen kann, sind beispielsweise: Methyl; Äthyl; Propyl-(1) oder -(2); n-Butyl-(1) oder -(2); Isobutyl-(1), -(2) oder -(3); 2-Chloräthyl; 2-Chlorpropyl; 3-Chlorpropyl; 2-Bromäthyl; 2-Cyanäthyl; 2-Cyanpropyl; 3-Cyanpropyl; 1- oder 2-Hydroxyäthyl; 2- oder 3-Hydroxypropyl-(1); Methoxy; Äthoxy; Propoxy; Isopropoxy; Butoxy; Isobutoxy; β -Hydroxyäthoxy; 2- oder 3-Hydroxypropoxy; 2- oder 4-Hydroxy-but-2-oxy; Methoxyäthoxy; Äthoxymethoxy; 2- oder 3-Methoxyprop-1-oxy; 2- oder 3-Äthoxyprop-1-oxy; 2- oder 4-Methoxybut-1-oxy; 2- oder 4-Äthoxybut-1-oxy; 4-Methoxy- oder -äthoxybut-2-oxy; 1- oder 2-Meth- oder -äthoxybut-2-oxy; Acetyl-amino; Propionyl-amino; Butyryl-amino; Phenacetyl-amino; Chlor-, Brom-, Cyan- oder Hydroxyacetyl-amino; 2- oder 3-Chlor- oder Brompropionyl-amino; 2- oder 3-Hydroxypropionyl-amino; 2- oder 3-Cyanpropionyl-amino; 2-, 3- oder 4-Chlor- oder Brombutyryl-amino; 2-, 3- oder 4-Cyanbutyryl-amino; 2-, 3- oder 4-Hydroxybutyryl-amino; Methoxyacetyl-amino; 2- oder 3-Methoxy- oder Äthoxypropionyl-amino; 2-, 3- oder 4-Methoxybutyryl-amino; Phenoxycetyl-amino; Benzoyl-amino; Aminocarbonyl-amino; Methyl-, Äthyl-, Propyl- oder Butylaminocarbonyl-amino; Isopropyl-amino-carbonyl-amino; Iso- oder sek. Butylaminocarbonyl-amino.

Gegebenenfalls substituierte Niederalkylgruppen mit 1 - 6 C-Atomen, für die R_2 oder R_3 stehen, sind beispielsweise: Methyl, Äthyl, Propyl, Isopropyl, Butyl, Isobutyl, sek. Butyl, Pentyl-1, -2 oder -3, Hexyl-1, -2 oder -3, 2-Chlor-, -Brom- oder -Cyanäthyl, 2- oder 3-Chlor-, -Brom- oder Cyanpropyl-(1); 2-, 3- oder 4-Chlor-, -Brom- oder -Cyanbutyl-(1); 1-, 3- oder 4-Chlor-, Brom- oder Cyanbutyl-(2); Methoxy-, Äthoxy-, Propoxy-, Isopropoxy- oder Butoxyäthyl; β -(β -Hydroxyäthoxy)-äthyl; 2- oder 3-Methoxy- oder -Äthoxypropyl-(1); Benzyl; Phenäthyl; Phenylpropyl; Acetyloxy-, Propionyloxy- oder Butyryloxyäthyl; 2- oder 3-Acetyloxy-, Propionyloxy- oder Butyryloxypropyl-(1); 2-, 3- oder 4-Acetyloxybutyl-

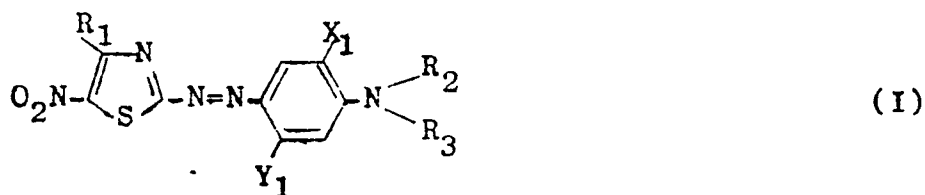
(1); Phenoxyacetoxyäthyl, -propyl oder -butyl; Methyl-, Äthyl-, Propyl-, Butyl- oder Phenylaminocarbonyloxy-äthyl-(2) oder -(3); Methyl-, Äthyl, Propyl- oder Butylaminocarbonyloxypropyl-(1) oder -butyl-(1); 2-Hydroxyäthyl; 2- oder 3-Hydroxypropyl-(1); 3-Hydroxypropyl-(2); 2-, 3- oder 4-Hydroxybutyl-(1); 1-, 3- oder 4-Hydroxybutyl-(2); Methoxy-, Äthoxy-, Propoxy-, Isopropoxy-, But(1)oxy-, But(2)oxy- oder Isobutoxycarbonyl; β -Hydroxy-äthoxy-, Hydroxypropoxy- oder Hydroxybutoxycarbonyl.

Alkenylgruppen, für die R_2 oder R_3 stehen, sind beispielsweise: Allyl; Methallyl; Crotyl; Buten-3-yl-(1); Buten-3-yl(2); Penten-2-, -3- oder -4-yl-(1); Penten-3- oder -4-yl-(2); Hexen-2-, -3-, -4- oder -5-yl-(1).

Beispiele für Alkyl- und Alkoxyalkylgruppen, für die R_4 stehen kann, sind: Methyl; Äthyl; Isopropyl; Propyl; (n)-Butyl; sek. Butyl; Isobutyl; Pentyl; Hexyl; 2-Äthylhexyl-(1); Methoxy-, Äthoxy- oder Propoxyäthyl; 2- oder 3-Methoxy-, Äthoxy- oder Propoxypropyl-(1); 2-, 3- oder 4-Methoxy-, Äthoxy- oder Propoxybutyl-(1); 1-, 3- oder 4-Methoxy-, -Äthoxy- oder -Propoxybutyl-(2); Methoxy-, Äthoxy- oder Propoxypentyl und Äthoxyhexyl.

Besonders bevorzugt für den Einsatz nach dem erfindungsgemäßen Verfahren sind Farbstoffe der Formel I, in denen R_1 Wasserstoff bedeutet und R_2 frei von Alkoxycarbonyl und Hydroxyalkoxycarbonylgruppen ist. Eine weitere bevorzugte Gruppe von Farbstoffen der Formel I umfaßt solche Farbstoffe, die in den Resten R_2 und/oder R_3 Hydroxygruppen enthalten insbesondere solche, in denen R_2 Äthyl oder β -Hydroxyäthyl und R_3 β -Hydroxyäthyl ist oder solche, in denen R_2 Wasserstoff und R_3 ein Alkoxycarbonylalkylrest, insbesondere ein 2-Alkoxycarbonylpropyl-2-Rest ist.

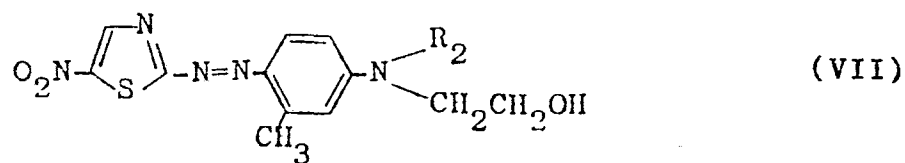
Eine weitere für die erfindungsgemäße Verwendung besonders bevorzugte Klasse von dispersen Monoazofarbstoffen sind die Farbstoffe der Formel I



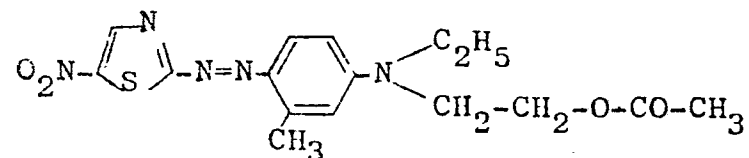
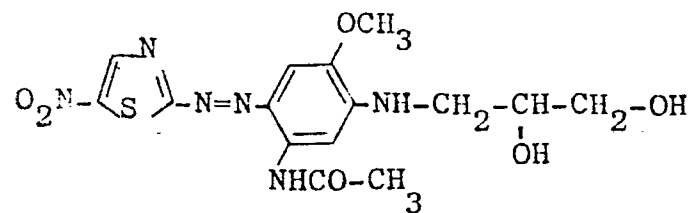
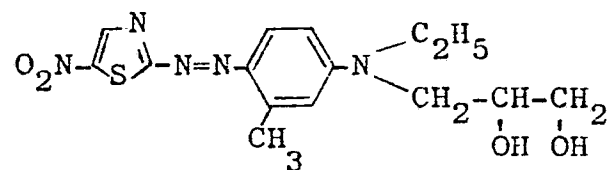
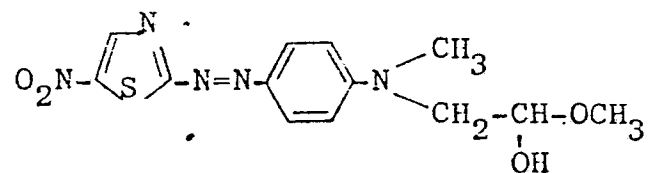
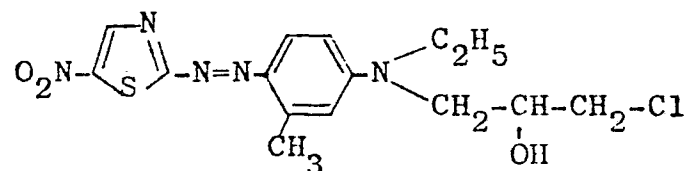
worin X_1 für Wasserstoff, Alkyl mit 1 - 4 C-Atomen, Alkoxyalkyl mit insgesamt 3 bis 6 C-Atomen, Hydroxyalkyl mit 2 - 4 C-Atomen, Chlor; Y_1 für Chlor, Alkyl mit 1 - 4 C-Atomen oder $-NH-CO-Y_2$ stehen und R_1 , R_2 , R_3 und Y_2 die oben angegebenen Bedeutungen haben.

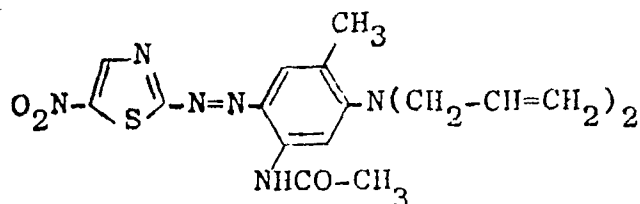
Bevorzugte $-NH-COY_2$ -Gruppen sind Alkanoylaminogruppen mit unsubstituiertem Alkanoylrest mit 2 bis 4 C-Atomen insbesondere Acetylaminogruppen.

Besonders bevorzugt sind solche Farbstoffe für den Einsatz nach dem erfindungsgemäßen Verfahren, die eine Kombination bevorzugter Merkmale aufweisen, wie beispielsweise Farbstoffe der Formel VII



worin R_2 Äthyl oder β -Hydroxyäthyl ist, oder Farbstoffe der Formeln





Die beim erfindungsgemäßen Verfahren verwendeten Farbstoffe der Formel II und ihre Herstellung sind aus der deutschen Offenlegungsschrift 26 12 741 bekannt. Sie können in einer Anzahl von möglichen tautomeren Formen existieren. Der Zweckmäßigkeit halber sind die Farbstoffe nur in einer der möglichen Formen formuliert. Es wird jedoch darauf hingewiesen, daß die Erfindung auch die Verwendung von Farbstoffen in jeder der möglichen tautomeren Formen umfaßt.

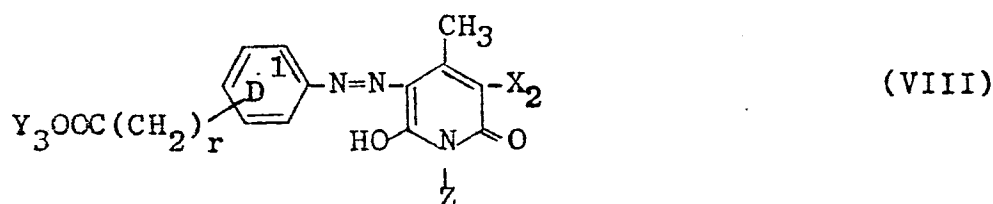
In der folgenden Beschreibung beziehen sich die Ausdrücke "Niederalkyl" und "Niederalkoxy" auf Alkyl- bzw. Alkoxyradikale mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen.

Beispiele für Substituenten, die am Phenylradikal D vorliegen können, sind Niederalkylradikale, wie z.B. Methyl, Niederalkoxyradikale, wie z.B. Methoxy und Äthoxy, Niederalkylcarbonylradikale, wie z.B. Acetyl, Niederalkylsulfonylradikale, wie z.B. Äthylsulfonyl, Niederalkylcarbonylaminoradikale, wie z.B. Acetylamino, N-Niederalkyl- und N,N-Di-niederalkylcarbamoyl-Radikale, wie z.B. N-Äthylcarbamoyl, N-Butylcarbamoyl und N,N-Dimethylcarbamoyl, N-Niederalkyl- und N,N-Di-niederalkylsulfamoyl-Radikale, wie z.B. N-Äthylsulfamoyl und N,N-Dimethylsulfamoyl, N-Niederalkyl- und N,N-Di-niederalkylsulfamato-Radikale ($-O.SO_2NH_2$), wie z.B. N-Methylsulfamato und N,N-Diäthylsulfamato, Niederalkoxycarbonylradikale wie z.B. Methoxycarbonyl, Äthoxycarbonyl, Propyloxycarbonyl

und Butyloxycarbonyl, Niederalkoxy-niederalkoxycarbonyl-Radikale, wie z.B. β -(Methoxy- oder Äthoxy-)-äthoxycarbonyl, Niederalkoxy-niederalkoxy-niederalkoxycarbonyl-Radikale, wie z.B. β -(β' -Methoxyäthoxy)äthoxycarbonyl, Hydroxy-niederalkoxycarbonyl-Radikale, wie z.B. β -Hydroxyäthoxycarbonyl, Hydroxy-niederalkoxy-niederalkoxycarbonyl-Radikale, wie z.B. γ -(β' -Hydroxyäthoxy)propoxycarbonyl, und Niederalkoxycarbonyl-niederalkyl-Radikale, wie z.B. Äthoxycarbonylmethyl.

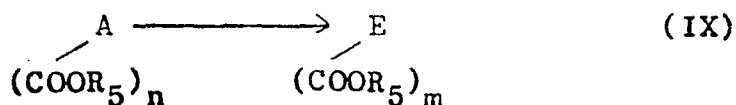
Beispiele für Niederalkylradikale X_2 und Z sind Äthyl und Methyl. Beispiele für Niederalkylcarbonylradikale X_2 sind Acetyl und Propionyl. Beispiele für Niederalkoxycarbonylradikale X_2 sind Methoxycarbonyl, Äthoxycarbonyl, Propoxycarbonyl und Butoxycarbonyl. Ein Beispiel für ein Niederalkylsulfonylradikal X_2 ist Äthylsulfonyl. Ein Beispiel für ein Niederalkylcarbonylaminoradikal X_2 ist Acetyl-amino.

Eine bevorzugte Klasse von dispersen Monoazofarbstoffen für die Verwendung gemäß der Erfindung sind die Farbstoffe der Formel VIII



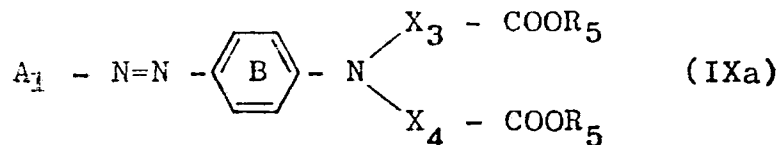
worin X_2 und Z die oben angegebenen Bedeutungen besitzen, r für 0 oder 1 steht, Y_3 für Niederalkyl, Niederalkoxy-niederalkyl, Niederalkoxy-niederalkoxy-niederalkyl, Hydroxy-niederalkyl oder Hydroxy-niederalkoxy-niederalkyl steht und der Benzolring D^1 weiter durch Chlor, Brom, Nitro, Niederalkoxycarbonyl, Niederalkyl oder Niederalkoxy substituiert sein kann. Vorzugsweise steht Y_3 für Niederalkyl, steht r für 0 und steht X_2 für -CN.

Die erfindungsgemäß einzusetzenden Dispersionsfarbstoffe, die mindestens zwei Carbonsäureestergruppen der Formel -COOR_5 enthalten, und ihre Herstellung sind aus den DOS 2612740, 2612742, 2612790, 2612791 und 2612792 bekannt. In dieser Farbstoffgruppe bedeutet der in den Carbonsäureestergruppen enthaltene Rest R_5 insbesondere ein Cycloalkylradikal, wie z.B. Cyclohexyl, ein monocyclisches Arylradikal, wie z.B. Phenyl, Toly1 und Xylyl oder ein substituiertes Derivat davon wie Anisyl, Chlorophenyl und Bromophenyl, ein monocyclisches Arylalkylradikal, wie z.B. Benzyl oder β -Phenyläthyl, oder vorzugsweise ein Alkylradikal, wie z.B. Hexyl, Octyl, Dodecyl, aber ganz besonders ein Niederalkylradikal mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen, wie z.B. Äthyl, Propyl, Butyl und vor allem Methyl. Alternativ kann R_5 ein substituiertes Alkylradikal, insbesondere ein substituiertes Niederalkylradikal, wie z.B. ein Hydroxy-niederalkylradikal, beispielsweise β -Hydroxyäthyl, oder ein Niederalkoxy-niederalkylradikal, beispielsweise γ -Methoxypropyl, sein. Die erwähnten Carbonsäureestergruppen können direkt an Kohlenstoffatome ein oder mehrerer Benzol- oder heterocyclischer Ringe im Farbstoffmolekül oder aber an eine Brückengruppe, wie z.B. -O-Alkylen oder -N-Alkylen- , gebunden sein. Eine bevorzugte Klasse von solchen Azofarbstoffen umfaßt Farbstoffe der Formel IX



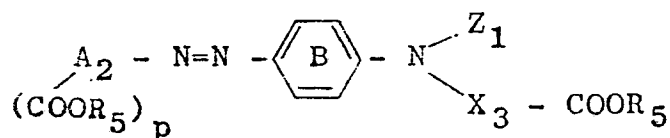
worin A für den Rest einer Diazokomponente der aromatischen oder heterocyclischen Reihe steht, E für den Rest einer Kupplungskomponente steht, R_5 die oben angegebene Bedeutung besitzt und n und m jeweils unabhängig voneinander für 0, 1 oder 2 stehen, wobei die Summe aus n und m mindestens 2 ist.

Eine zweite bevorzugte Klasse von Azofarbstoffen umfaßt die Farbstoffe der Formel IXa



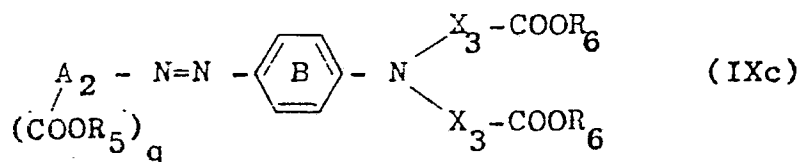
worin A_1 für das Radikal einer Diazokomponente der aromatischen oder heterocyclischen Reihe steht, der Benzolring B gegebenenfalls Substituenten enthalten kann, R_5 die angegebene Bedeutung besitzt und X_3 und X_4 jeweils unabhängig voneinander Niederalkylen- oder Niederalkylen-O-niederalkylen-Radikale bedeuten, worin Niederalkylen sich auf Alkylenradikale mit 1 bis 6 Kohlenstoffatomen bezieht.

Eine weitere bevorzugte Klasse von Azofarbstoffen umfaßt die Farbstoffe der Formel IXb



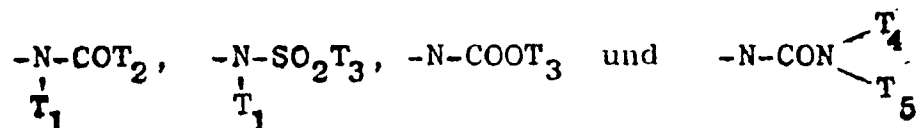
worin B, X_3 und R_5 die oben angegebenen Bedeutungen besitzen, Z_1 für ein Wasserstoffatom oder ein gegebenenfalls substituiertes Alkyl-, Cycloalkyl- oder Arylradikal steht, A_2 für das Radikal einer Diazokomponente der aromatischen oder heterocyclischen Reihe steht und p für 1 oder 2 steht.

Eine weitere bevorzugte Klasse von Azofarbstoffen umfaßt diejenigen der Formel IXc



worin A_2 , B, R_5 und X_3 die angegebenen Bedeutungen besitzen, R_6 für Niederalkyl steht und q für 2 oder vorzugsweise 1 steht.

Beispiele für Substituenten, die am Benzolring B vorhanden sein können, sind Niederalkylradikale, insbesondere Methyl, Niederalkoxyradikale, wie z.B. Methoxy und Äthoxy, Chlor-, Brom- und Acylaminoradikale, insbesondere Acylaminoradikale der Formeln



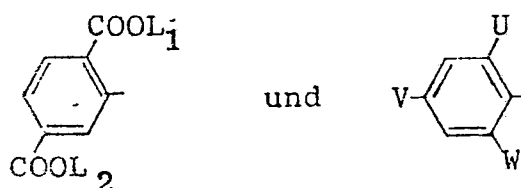
worin T_1 , T_4 und T_5 jeweils unabhängig voneinander für Wasserstoff oder Niederalkyl stehen, T_2 für Wasserstoff, Niederalkyl oder monocyclisches Aryl steht und T_3 für Niederalkyl oder monocyclisches Aryl steht. Vorzugsweise besitzt die erwähnte Acylaminogruppe die Formel: -NHCO-Niederalkyl.

In der gesamten Beschreibung beziehen sich die Ausdrücke "Niederalkyl" und "Niederalkoxy" auf Alkyl- bzw. Alkoxyradikale mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen.

Die Radikale der Diazokomponenten A, A_1 und A_2 können Radikale irgendwelcher Diazokomponenten der heterocyclischen Reihe sein, und zwar insbesondere gegebenenfalls substituierte Thiazol-2-yl-, Benzthiazol-2-yl-, Thien-2-yl-, Benz-2,1-isothiazol-3-yl-, Benz-1,2-isothiazol-3-yl-, 1,2,4-Thiadiazol-5-yl-, 1,3,4-Thiadiazol-2-yl-, Isothiazol-5-yl-, Pyrazol-3-yl-, Imidazol-(2- oder -5-)yl-, 1,2,4-Triazol-3-yl- und Tetrazol-5-yl-Radikale.

Insbesondere sind A, A_1 und A_2 Radikale einer Diazokomponente der aromatischen Reihe und ganz besonderes ggf. substituierte Naphthyl- und vor allem ggf. substituierte Phenylradi-

Male. Der Substituent oder die Substituenten, die an solchen Radikalen vorliegen, können irgendwelche Substituenten außer Carbonsäure- und Sulfonsäuregruppen sein, die üblicherweise an den Diazoradikalen von dispersen Azofarbstoffen vorhanden sind, wie z.B. Chlor, Brom, Nitro, Cyano, Trifluoromethyl, Niederalkyl, Niederalkoxy, Niederalkylsulfonyl, Niederalkylcarbonyl, Acylamino, insbesondere Niederalkylcarbonylamino, Sulfonamido und N-substituierte und N,N-disubstituierte Derivate davon, Carbonamido und N-substituierte und N,N-disubstituierte Derivate davon und Carbonsäureestergruppen, insbesondere Niederalkoxycarbonyl. Vorzugsweise sind A , A_1 und A_2 gegebenenfalls substituierte Phenylradikale und insbesondere Radikale der Formeln

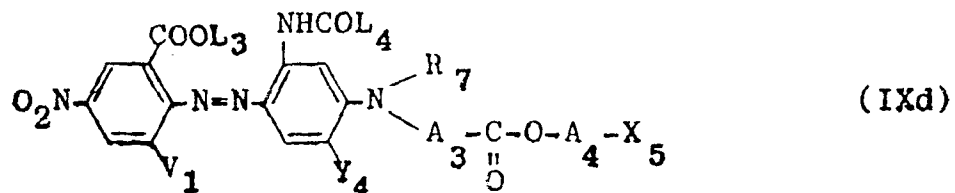


worin L_1 und L_2 jeweils unabhängig voneinander für Niederalkyl stehen, U und W jeweils unabhängig voneinander für Wasserstoff, Niederalkyl, Chlor, Brom, Niederalkoxy, Nitro, Cyano oder Niederalkoxycarbonyl stehen und V für Wasserstoff, Nitro, Chlor, Brom, Niederalkyl, Niederalkoxy, Cyano, Niederalkoxycarbonyl, Sulfonamido oder Carbonamido und N- und N,N-substituierte Derivate davon, Niederalkylcarbonyl und Niederalkylsulfonyl steht. V ist vorzugsweise Nitro.

In den obigen Klassen stehen A , A_1 und A_2 vorzugsweise für ein Phenylradikal, das bis zu 3 Substituenten enthalten kann, vorzugsweise die Substituenten, die oben beispielhaft als Substituenten am erwähnten Diazoradikal aufgeführt wurden.



Eine spezielle Gruppe Carbonsäureestergruppen enthalten-
der Azo-Dispersionsfarbstoffe entspricht der Formel IXd



worin L_3 für gegebenenfalls substituiertes Niederalkyl steht; L_4 für gegebenenfalls substituiertes Niederalkyl oder gegebenenfalls substituiertes Amino steht; V_1 für Wasserstoff oder Nitro steht; Y_4 für Wasserstoff oder Niederalkoxy steht; R_7 für Niederalkyl oder Cyano-niederalkyl steht;

A_3 und A_4 jeweils unabhängig voneinander für Niederalkylen stehen; und X_5 für Cyano, Niederalkoxy, Niederalkoxy-niederalkoxy, Niederalkoxy-niederalkoxy-niederalkoxy, Chlor, Brom, Niederalkoxy-carbonyl, Niederalkylcarbonyl, gegebenenfalls substituiertes Phenoxycarbonyl, gegebenenfalls substituiertes Phenylcarbonyl, gegebenenfalls substituiertes Phenoxo, Hydroxymethyl oder Niederalkylcarbonyloxy-methyl steht.

In der gesamten Beschreibung beziehen sich die Ausdrücke "Niederalkyl", "Niederalkoxy" und "Niederalkylen" auf Alkyl-, Alkoxy- bzw. Alkylenradikale mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen.

Beispiele für Niederalkylenradikale A_3 und A_4 sind Methylen, Trimethylen, Tetramethylen, Propylen und vor allem Äthylen. Beispiele für Cyano-niederalkylradikale R_7 sind Cyanomethyl, γ -Cyanopropyl, δ -Cyanobutyl und vor allem β -Cyanoäthyl. Beispiele für Niederalkylradikale L_3 , L_4 und R_7 sind Methyl, Äthyl, n-Propyl und n-Butyl. Beispiele für Niederalkoxyradikale Y_4 sind Äthoxy und vor allem Methoxy.

Beispiele für substituierte Niederalkylradikale L_3 und L_4 sind Hydroxyniederalkyl, wie z.B. β -Hydroxyäthyl, Chloro-niederalkyl, wie z.B. β -Chloroäthyl, Cyanoniederalkyl, wie z.B. β -Cyanoäthyl, Niederalkoxy-niederalkyl, wie z.B. β -Äthoxyäthyl und γ -Methoxypropyl, Phenyl-niederalkyl, wie z.B. Benzyl und β -Phenyläthyl, und Phenoxy-niederalkyl, wie z.B. Phenoxy-methyl.

Beispiele für substituierte Aminogruppen L_4 sind Niederalkylamino, wie z.B. Methylamino und Äthylamino.

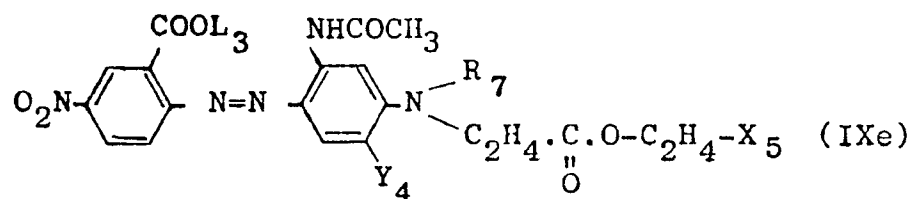
Es wird jedoch bevorzugt, daß L_3 für Niederalkyl steht. Es wird außerdem bevorzugt, daß L_4 für Niederalkyl, insbesondere Methyl, steht.



Spezielle Beispiele für Gruppen X_5 sind Niederalkoxyradikale; wie z.B. Methoxy, Äthoxy, n-Propoxy und n-Butoxy, **Niederalkoxy-niederalkoxy-Radikale,** wie z.B. β -Äthoxy-äthoxy und γ Methoxypropoxy, **Niederalkoxy-niederalkoxy-niederalkoxy-Radikale,** wie z.B. β -(β' -Methoxyäthoxy)äthoxy, **Niederalkoxycarbonyl-Radikale,** wie z.B. Methoxycarbonyl, Äthoxycarbonyl und n-Butoxycarbonyl, **Niederalkylcarbonylradikale,** wie z.B. Acetyl und Propionyl, **gegebenenfalls substituierte Phenoxy-carbonylradikale,** wie z.B. Phenoxy-carbonyl selbst, p-Methylphenoxy-carbonyl und m-Chlorophenoxy-carbonyl, **gegebenenfalls substituierte Phenyl-carbonyl-Radikale,** wie z.B. Benzoyl und m-Nitrobenzoyl, **gegebenenfalls substituierte Phenoxyradikale,** wie z.B. Phenoxy selbst, Tolyloxy und Chlorophenoxy, und **Niederalkylcarbonyloxymethyl-Radikale,** wie z.B. Acetoxymethyl.

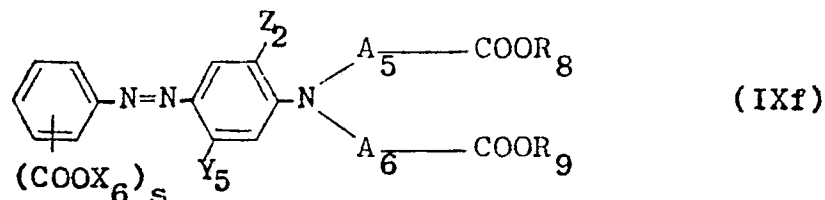
Es wird jedoch bevorzugt, daß X_5 für Cyano, Niederalkoxy, Niederalkoxy-niederalkoxy, Niederalkoxycarbonyl, Niederalkylcarbonyl, Hydroxymethyl oder Niederalkylcarbonyloxymethyl steht.

Eine bevorzugte Klasse von erfindungsgemäßen Farbstoffen umfaßt diejenigen der Formel IXe



worin R_7 die angegebene Bedeutung besitzt; L_3 für Niederalkyl steht; Y_4 für Wasserstoff oder Methoxy steht; und X_5 für Cyano, Niederalkoxy, Niederalkoxy-niederalkoxy, Niederalkoxycarbonyl, Niederalkylcarbonyl, Hydroxymethyl oder Niederalkylcarbonyloxymethyl steht.

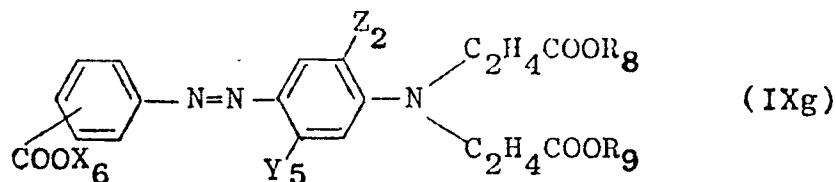
Eine weitere spezielle Gruppe Carbonsäureestergruppen enthaltender Azo-Dispersionsfarbstoffe entspricht der Formel IXf



worin X_6 für Niederalkyl steht, s für 1, 2 oder 3 steht, Z_2 für Wasserstoff, Niederalkyl oder Niederalkoxy steht, Y_5 für Wasserstoff, Niederalkyl, Niederalkoxy, Chlor, Brom, $-NHCOX_7$ oder $-NHSO_2X_8$ steht, X_7 für Niederalkyl, Niederalkoxy, Amino oder N-Niederalkylamino steht, X_8 für Niederalkyl steht, A_5 und A_6 jeweils unabhängig voneinander für Niederalkylen stehen und R_8 und R_9 jeweils unabhängig voneinander für Niederalkyl oder Hydroxyalkyl mit 2 bis 4 Kohlenstoffatomen stehen.

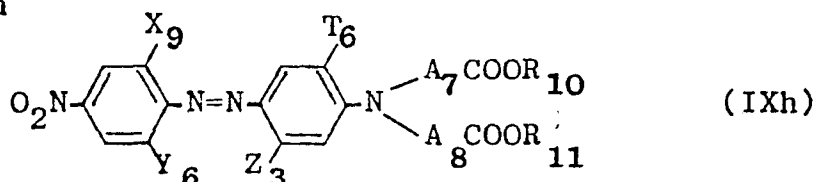
Beispiele für Niederalkylradikale X_6 , Z_2 , Y_5 , X_7 , X_8 , R_8 und R_9 sind Methyl, Äthyl, n-Propyl, Isopropyl und n-Butyl. Beispiele für Niederalkoxyradikale X_7 , Z_2 und Y_5 sind Äthoxy und vorzugsweise Methoxy. Beispiele für Niederalkylenradikale A_5 und A_6 sind Methylen, Trimethylen, Propylen, Tetramethylen, Hexamethylen und vor allem Äthylen. Beispiele für Hydroxyalkylradikale R_8 und R_9 sind β -Hydroxyäthyl, β - oder γ -Hydroxypropyl und β -, γ - oder δ -Hydroxybutyl. Beispiele für N-Niederalkylaminoradikale X_7 sind Methylamino und Äthylamino.

Eine bevorzugte Klasse von erfindungsgemäßen Farbstoffen umfaßt diejenigen der Formel IXg



worin X_6 , Y_5 , Z_2 , R_8 und R_9 die oben angegebenen Bedeutungen besitzen. Y_5 steht vorzugsweise für Wasserstoff oder Niederalkylcarbonylamino.

Eine weitere spezielle Gruppe Carbonsäureestergruppen enthaltender Azo-Dispersionsfarbstoffe entspricht der Formel IXh

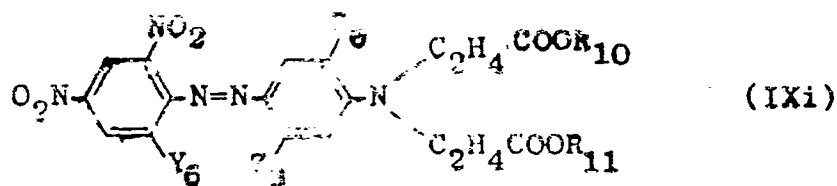


worin X_9 für Nitro oder Cyano steht; Y_6 für Wasserstoff, Chlor, Brom, Cyano, Nitro, Niederalkoxy oder Niederalkoxycarbonyl steht; T_6 für Methoxy oder Äthoxy steht; Z_3 für Wasserstoff, Chlor, Brom, Niederalkyl oder Niederalkoxy steht; A_7 und A_8 jeweils unabhängig voneinander für Niederalkylen stehen und R_{10} und R_{11} jeweils unabhängig voneinander für Niederalkyl oder Hydroxyalkyl mit 2 bis 4 Kohlenstoffatomen stehen.

Beispiele für Niederalkylradikale Z_3 , R_{10} und R_{11} sind Methyl, Äthyl, n-Propyl und n-Butyl. Beispiele für Niederalkoxyradikale Y_6 und Z_3 sind Methoxy und Äthoxy. Beispiele für Niederalkoxycarbonylradikale Y_6 sind Methoxycarbonyl, Äthoxycarbonyl, n-Propoxycarbonyl, n-Butoxycarbonyl, Isopropoxycarbonyl, sek.-Butoxycarbonyl und Isobutoxycarbonyl.

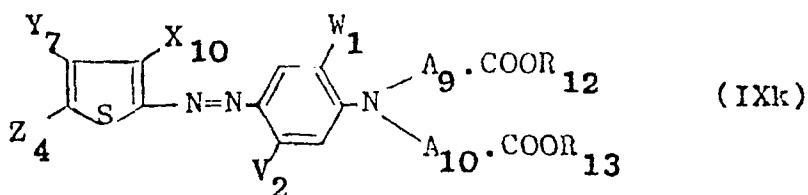
Beispiele für Hydroxyalkylradikale R_{10} und R_{11} sind β -Hydroxyäthyl, γ -Hydroxypropyl und δ -Hydroxy-n-butyl. Beispiele für Niederalkylenradikale A_7 und A_8 sind Methylen, Trimethylen, Propylen, Tetramethylen, Hexamethylen, α, β -Dimethyläthylen und vor allem Äthylen.

Eine bevorzugte Klasse von erfindungsgemäßen Farbstoffen wird durch diejenigen der Formel IXi



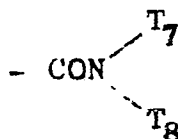
gebildet, worin Y_6 für Wasserstoff, Chlor, Brom, Nitro oder Cyano steht und A_7 , Y_6 , R_{10} und R_{11} die oben angegebenen Bedeutungen besitzen.

Eine weitere spezielle Gruppe Carbonsäureestergruppen enthaltender Azo-Dispersionsfarbstoffe entspricht der Formel IXk



worin X_{10} für Cyano, gegebenenfalls substituiertes Methoxycarbonyl, gegebenenfalls substituiertes Äthoxycarbonyl, gegebenenfalls substituiertes Carbonamido, Niederalkylcarbonyl, Niederalkylsulfonyl, gegebenenfalls substituiertes Arylcarbonyl oder Arylsulfonyl, Chlor oder Brom steht; Y_7 für Wasserstoff, Niederalkyl, gegebenenfalls substituiertes Aryl oder Niederalkoxycarbonyl steht; Z_4 für Wasserstoff, Niederalkyl, Chlor, Brom, Nitro, Cyano, gegebenenfalls substituiertes Niederalkoxycarbonyl oder gegebenenfalls substituiertes Carbonamido steht; mit der Einschränkung, daß X_{10} und Z_4 nicht beide für gegebenenfalls substituiertes Carbonamido stehen und daß Y_7 und Z_4 nicht beide für Wasserstoff stehen; W_1 für Wasserstoff, Niederalkyl oder Niederalkoxy steht; V_2 für Wasserstoff, Chlor, Brom, Niederalkyl, Niederalkoxy oder Acylamino steht; mit der Einschränkung, daß V_2 und W_1 nicht beide für Wasserstoff stehen; A_9 und A_{10} jeweils unabhängig voneinander für Niederalkylen stehen; und R_{12} und R_{13} jeweils unabhängig voneinander für Niederalkyl oder Hydroxyniederalkyl stehen.

Die gegebenenfalls substituierten Carbonamidogruppen X_{10} und Z_4 besitzen die Formel:



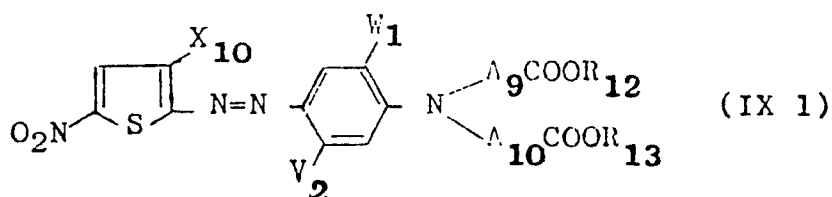
worin T_7 für Wasserstoff, Niederalkyl oder Phenyl steht und T_8 für Wasserstoff oder Niederalkyl steht.

Beispiele für Niederalkylradikale Z_4 , Y_7 , T_7 , T_8 , V_2 , A_1 , R_{12} und R_{13} sind Methyl, Äthyl, n-Propyl und n-Butyl. Beispiele für Niederalkoxyradikale V_2 und W_1 sind Äthoxy und vorzugsweise Methoxy. Beispiele für Niederalkylenradikale A_9 und A_{10} sind Methylen, Trimethylen, Propylen, Tetramethylen und vor allem Äthylen. Die Acylaminogruppen V_2 besitzen vorzugsweise die Formel ---NHCOT_9 oder $\text{---NHSO}_2\text{T}_{10}$ worin T_9 für Wasserstoff oder Niederalkyl steht und T_{10} für Niederalkyl steht. Vorzugsweise besitzen die genannten Acylaminogruppen die Formel ---NHCOT_9 wobei T_9 Niederalkyl ist. Spezielle Beispiele für Acylaminogruppen V_2 sind Methylsulfonamido, Benzolsulfonylamino, Benzoylamino, Ureido, Formylamino und vorzugsweise Acetylamino, Propionylamino und Butyrylamino.

Beispiele für Niederalkoxycarbonylradikale (Carbonniederalkoxyradikale) Y_7 und Z_4 sind Methoxycarbonyl und Äthoxycarbonyl. Beispiele für substituierte Niederalkoxycarbonylradikale Z_4 sind Hydroxyniederalkoxycarbonyl, wie z.B. β -Hydroxyäthoxycarbonyl, Cyanoniederalkoxycarbonyl, wie z.B. β -Cyanoäthoxycarbonyl, Niederalkoxy-niederalkoxycarbonyl, wie z.B. β -Methoxyäthoxycarbonyl und Niederalkoxy-niederalkoxy-niederalkoxycarbonyl, wie z.B. β -(β -Methoxyäthoxy)äthoxycarbonyl. Beispiele für substituierte Methoxycarbonyl- und Äthoxycarbonylradikale X_{10} sind Cyano-methoxycarbonyl, β -Cyanoäthoxycarbonyl, β -Chloräthoxycarbonyl und β -(Methoxy- oder Äthoxy)-äthoxycarbonyl. Beispiele für Niederalkylcarbonyl- und Niederalkylsulfonylradikale A_{10} sind Acetyl, Methylsulfonyl und Acetyl-sulfonyl. Beispiele für gegebenenfalls substituierte Radikale A_{10} sind

und Arylsulfonylradikale X_{10} sind gegebenenfalls substituierte Benzoyl- und Phenylsulfonylradikale, insbesondere Nitrobenzoyl, Methylbenzoyl, Methoxybenzoyl, Nitrobenzoyl und p-Tolylsulfonyl. Beispiele für gegebenenfalls substituierte Arylradikale Y_7 sind Phenyl, Nitrophenyl und Nitrotolyl.

Eine bevorzugte Klasse von erfindungsgemäßen Farbstoffen umfaßt diejenigen der Formel IX 1



worin X_{10} für Cyano, Methoxycarbonyl oder Äthoxycarbonyl steht und W_1 , V_2 , A_9 , A_{10} , R_{12} und R_{13} die oben angegebenen Bedeutungen besitzen.

Beispiele für erfindungsgemäß einzusetzende Carbonsäure-estergruppen enthaltende Dispersionsfarbstoffe der Anthrachinonreihe sind: 1,4-Di(β -äthoxycarbonyläthylamino)-anthrachinon, 1-Amino-4- $\overline{4}'$ -(α, β -di-{ β' -hydroxyäthoxycarbonyl}äthyl)anilino)anthrachinon, 1,4-Di-(β -methoxycarbonyläthylamino)anthrachinon, 1,4-Di-(o-methoxycarbonylanilino)anthrachinon.

Die bei dem erfindungsgemäßen Verfahren eingesetzten Reaktivfarbstoffe enthalten einen der oben angegebenen faserreaktiven Reste der Formeln III bis VI. Den Resten der Formeln III bis V ist es gemeinsam, daß sie in Gegenwart von Alkali unter Abspaltung eines Sulfat- oder Halogenitanions eine Vinylsulfonylgruppe ausbilden. Diese in Gegenwart von Alkali gebildete Gruppe fixiert in gleicher Weise wie der direkt an den Farbstoff fest gebundene Vinylsulfonylrest der Formel V durch Addition einer der OH-Gruppen der Cellulose an die Vinyl Doppelbindung. Reaktivfarbstoffe, die einander oben genannten reaktiven Reste aufweisen, können allen technisch wichtigen Farbstoffgruppen angehören. Als Beispiele für Reaktivfarbstoffe, die für die Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens geeignet sind, seien die Monoazofarbstoffe CI-Yellow 13 - 17 und 72 - 74, Orange 7, 15, 16, 23, 24, 55, Red 21 - 23, 35, 36, 50, 63, 103 - 107, 112 - 114, Blue 28, Brown 16; die Disazofarbstoffe CI-Blue 76, Blue 98, Black 5, 31; die Mono- bzw. Disazo-Metallkomplex-Farbstoffe CI-Violet 4, 5, Blue 20, Brown 18; die Andrachinonfarbstoffe CI-Violet 22, Blue 19 und 27; die Phthalocyaninfarbstoffe CI-Blue 21, 38, 77, 91 und Green 14 genannt.

Besonders bevorzugt sind als ätzbare Reaktivfarbstoffe solche, die als Reaktivanker mindestens einen faserreaktiven Rest der Formeln IV oder V enthalten.

Die Mengen der Farbstoffe, die in den erfindungsgemäß einzusetzenden Klotzflotten enthalten sind, wird wie üblich auf die Farbtiefe der gewünschten Färbung und Intensität des Reserveeffekts abgestimmt. Außerdem entspricht die Menge der für eine der beteiligten Faserarten geeigneten Farbstoffe auch dem Massen-Anteil dieser Faserart an der gesamten Fasermasse. So enthält eine Klotzflotte, die für eine Fondfärbung bestimmter Farbnuance zubereitet wird, im Fall, daß das Substrat überwiegend Zellulosefasern enthält, einen hohen Anteil an ätzbaren und gegebenenfalls nicht ätzbaren Reaktivfarbstoffen und einen niedrigen Anteil ätzbarer und

gegebenenfalls nicht ätzbarer Dispersionsfarbstoffe und im Fall, daß das Substrat überwiegend Polyesterfasern enthält, einen hohen Anteil der Dispersionsfarbstoffe und einen niedrigen Anteil der Reaktivfarbstoffe.

Das erfindungsgemäße Verfahren ist nach seiner Art vorwiegend für die Veredelung von Textilien aus Zellulose-Polyester-Fasern bestimmt. Das Mengenverhältnis der beiden Faserarten unterliegt jedoch bei Berücksichtigung der oben angegebenen Kriterien für die Zusammensetzung der Klotzflotte keiner Beschränkung, und im Grenzfall kann das Verfahren auch für die Erzeugung von Reserveeffekten auf reinen Zellulose-Textilien bzw. reinen Polyester-Textilien eingesetzt werden, wobei dann die Klotzflotten ausschließlich ätzbare und gegebenenfalls nichtätzbare Reaktivfarbstoffe bzw. ausschließlich ätzbare und gegebenenfalls nichtätzbare Dispersionsfarbstoffe enthalten.

Die bei der Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens einzusetzende Reservepaste enthält als Reservierungsmittel entweder ein Alkalisulfit oder aber ein Alkalihydrogensulfit in Kombination mit Alkalicarbonat oder Alkalihydrogencarbonat als Reservierungsmittel. Das Alkalihydrogensulfit kann auch durch eine äquivalente Menge eines Alkalihydrogensulfit-Aldehydaddukts ganz oder teilweise ersetzt werden. Es ist auch möglich, dieses Addukt in der Reservepaste selbst zu erzeugen, indem man der Reservepaste Alkalihydrogensulfit, Alkalihydrogencarbonat und einen Aldehyd zusetzt. Als Alkalisulfit, Alkalihydrogensulfit und Alkalihydrogencarbonat sind für den technischen Einsatz insbesondere die Natrium- oder Kaliumsalze, vorzugsweise die Natriumsalze, geeignet. Als Aldehyd, die als Alkalihydrogensulfitaddukte in den Reservepasten enthalten sein können, kommen prinzipiell alle technisch gut zugänglichen, wie z.B. Formaldehyd, Acetaldehyd, Glyoxal, Benzaldehyd, in Betracht. Da die Aldehyd-Alkalihydrogensulfitaddukte mit den Einzelkomponenten des Addukts im Gleichgewicht stehen, sind

solche Aldehyde bevorzugt, die im freien Zustand keinen zu hohen Dampfdruck aufweisen und somit nicht Anlaß zu Geruchsbelästigungen geben können. Besonders geeignet ist für den erfindungsgemäßen Einsatz beispielsweise Glyoxal.

Besondere Vorteile bei der Zubereitung von Druckpasten, die Natriumhydrogensulfat im Kombination mit einem Aldehyd enthalten, bietet der Einsatz von separat hergestellten Additionsverbindungen dieser beiden Komponenten. So läßt sich beispielsweise durch den Einsatz eines solchen Addukts das lästige Schäumen, das bei der Herstellung von Alkalihydrogencarbonat enthaltenden Druckpasten in ungenügender Fällen auftreten kann, vermeiden. Die Konzentration des Reservierungsmittels in den Druckpasten beträgt zweckmäßigerweise 25 bis 250 g/kg, vorzugsweise 50 bis 130 g/kg, berechnet auf Natriumhydrogensulfat.

Die Reservepasten enthalten neben den genannten Reservierungsmitteln die üblichen in Textildruckpasten enthaltenen Zusätze, insbesondere Verdickungsmittel wie z.B. Alginat, Stärkeprodukte, synthetische polymere Verdickungsmittel, Mineralöle, hydrophobe Substanzen wie beispielsweise Harnstoff, sowie Benzol, Toluol, Xylol und Farbstoffaufnahme fördernde Zusätze. Besonders günstig für den Ätzbvorgang ist die Anwesenheit nichtionogener Detergenzien, die zweckmäßigerweise in den Ätzdruckpasten enthalten sein können. Als solche werden in üblichen Ätzdruckpasten z.B. Glycerin und/oder Polyglykol eingesetzt, das Polyglykol mit einem mit hoher Molekulargewicht (z.B. 400) eingesetzt.



Es wurde nun gefunden, daß es für die Fixierung der nicht-geätzten Farbstoffe besonders günstig ist, diese in bekannten Druckpasten enthaltenen Zusätze nicht zu verwenden, sondern stattdessen Ester höhermolekularer Polyglykole mit Carbonsäuren einzusetzen. Der Einsatz von Polyglykolestern wirkt sich besonders dann vorteilhaft aus, wenn Buntätzen hergestellt werden sollen, d.h. wenn an der mit der Reservepaste bedruckten Stelle gegen das Reservierungsmittel beständige Dispersions- und Reaktivfarbstoffe bei der Fondfärbung mitverwendet werden oder in der Reservepaste enthalten sind.

Polyglykolcarbonsäureester, die mit besonderem Vorteil in den erfindungsgemäß zu verwendenden Reservepasten eingesetzt werden können, sind beispielsweise in der Deutschen Auslegeschrift 1138735 beschrieben.

Die Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens erfolgt in an sich bekannter Weise durch Klotzen des Textilmaterials aus Polyester- und Cellulosefasern mit Farbflotten, die einen oder mehrere der oben genannten alkalisch ätzbaren Dispersionsfarbstoffe und einen oder mehrere Reaktivfarbstoffe, die einen der oben genannten reaktiven Reste der Formeln III bis VI, vorzugsweise die β -Sulfatoäthylsulfonyl- oder β -Sulfatoäthylsulfonamid-Gruppen besitzen, neben den bekannten üblichen Färbereihilfsmitteln, wie beispielsweise Dispergiermitteln, Netzmitteln, Schaumdämpfungsmitteln und Klotzhilfsmitteln und, sofern Buntätzdrucke erzeugt werden sollen, zusätzlich gegen das Ätzmittel beständige Dispersions- und Reaktivfarbstoffe, enthalten, und Abquetschen der geklotzten Gewebebahnen auf eine Flottenaufnahme von 50-120 %. Anschließend werden die Gewebebahnen durch Warmluft mit eventueller vorausgehender Infrarotstrahlung getrocknet, wobei die Temperatur ca. 80 bis maximal etwa 150°C bei entsprechender Verkürzung der Zeit beträgt. Die so vorbereiteten Gewebebahnen werden dann mit

0013378

der Ätzreservedruckpaste bedruckt, die die oben beschriebenen Reservierungsmittel sowie die in Druckpasten für den Textildruck bekannten Zusatzstoffe, insbesondere Verdickungsmittel

enthält. Anschließend werden die geklotzten und bedruckten textilen Flächengebilde einer Wärmebehandlung zwischen 100 und 190°C unterworfen. Die Wärmezufuhr erfolgt vorzugsweise durch überhitzten Wasserdampf. Die Hitzebehandlung bewirkt a) an den mit der Reservepaste bedruckten Stellen eine Inhibierung der reservierbaren Dispersions- und Reaktivfarbstoffe und eine Fixierung der gegebenenfalls vorhandenen nicht reservierbaren Dispersions- und Reaktivfarbstoffe, b) an den nicht mit Reservepaste bedruckten Stellen eine Fixierung der Dispersionsfarbstoffe

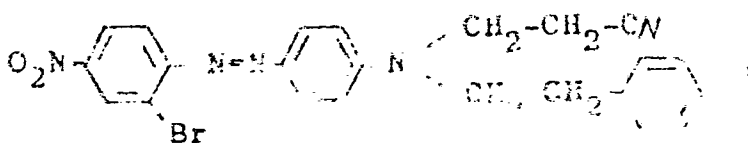
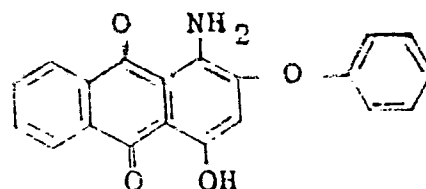
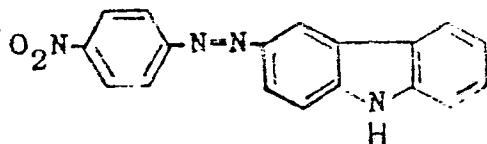
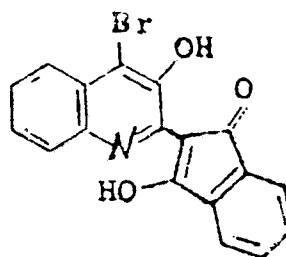
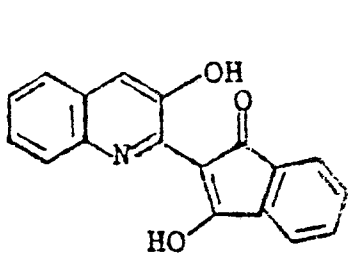
und, sofern die Klotzflotte ein Alkaliformiat enthalten hat, auch gleichzeitig der Reaktivfarbstoffe. Hierbei ist unter Inhibierung des Farbstoffs die durch das Reservierungsmittel hervorgerufene Änderung des Farbstoffmoleküls zu verstehen, die dazu führt, daß der betreffende Farbstoff das Substrat nicht mehr anfärbt. Bei den Zweiphasen-Verfahren, d.h. sofern die Klotzflotte kein Alkaliformiat enthalten hat, erfolgt anschließend die Fixierung der Reaktivfarbstoffe in der Fendfärbung, d.h. an den nicht mit Reservepaste bedruckten Stellen.

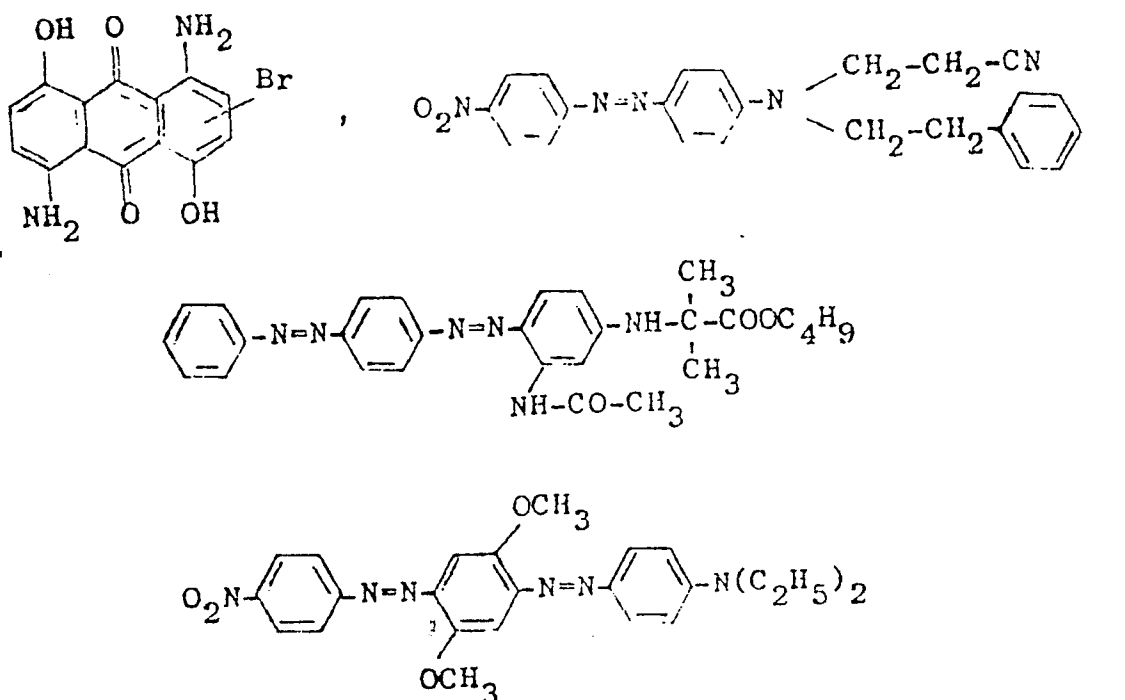


Zum Schluß werden die Färbungen bzw. Drucke heiß und kalt gespült und getrocknet. Eine besondere Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens besteht darin, daß die Klotzflotte außer reservierbaren Dispersions- und Reaktivfarbstoffen zusätzlich solche enthält, die gegen das Reservierungsmittel beständig sind und somit durch die erfindungsgemäß einzusetzenden Ätzreservedruckpasten nicht zerstört werden. Verfährt man im übrigen wie oben angegeben, so erhält man mehrfarbige Dessins. Eine weitere Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens besteht darin, daß man die reservierbaren Farbstoffe nicht durch Klotzen mit einer Klotzflotte auf dem gesamten Gewebe appliziert, sondern ebenfalls in Form von Druckpasten auf das Gewebe aufdruckt und anschließend mit der Ätzreservedruckpaste überdruckt. Fixierung und Fertigstellung der Textildrucke erfolgt dann anschließend wie oben bereits beschrieben. Auch bei diesem Verfahren ist es möglich, den als erstes aufgedruckten Farbdruckpasten Farbstoffe zuzusetzen, die gegen das Reservierungsmittel resistent sind. Auch in diesem Falle werden mehrfarbige Dessins erhalten. Eine weitere Möglichkeit zur Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens besteht darin, daß auf den mit reservierbaren Farbstoffen geklotzten oder bedruckten Fond Ätzreservedruckpasten aufgedruckt werden, die ihrerseits gegen das Reservierungsmittel resistente Farbstoffe enthalten. Bei anschließender Fixierung und Fertigstellung der Textilmaterialien wie oben beschrieben werden auch hier mehrfarbige Dessins erhalten.

Die Dispersionsfarbstoffe der Formel I liegen in den Klotzflotten bzw. in den Druckpasten in fein dispergierter Form vor, wie es für Dispersionsfarbstoffe üblich und bekannt ist, während die Reaktivfarbstoffe gelöst sind. Auch die Herstellung der Klotzflotten bzw. Druckpasten, die erfindungsgemäß einzusetzen sind, erfolgt in an sich bekannter Weise durch Mischen der Flotten- bzw. Druckpastenbestandteile mit der nötigen Menge Wasser und flüssigen feindispersen oder festen redispergierbaren Einstellungen der Dispersionsfarbstoffe sowie Lösungen bzw. Einstellungen der Reaktivfarbstoffe.

Gegen das Reservierungsmittel resistente Dispersionsfarbstoffe, die zur Herstellung von mehrfarbigen Dessins mit dem reservierbaren Farbstoff der Formel I kombiniert werden können, sind die bekannten Handelsfarbstoffe aus der Gruppe der Azo- oder Azomethin-, Chinophthalon-, Nitro- oder Anthrachinonfarbstoffe. Einige Beispiele für resistente Dispersionsfarbstoffe sind:





Gegen das Reservierungsmittel beständige Reaktivfarbstoffe, die zur Herstellung von mehrfarbigen Dessins mit dem reservierbaren Reaktivfarbstoff der Formel I kombiniert werden können, sind die bekannten Handelsfarbstoffe aus der Gruppe der Azo- oder Azomethin-, Chinophthalon-, Nitro- oder Anthrachinonfarbstoffe, die als faserreaktiven Rest einen aus der Klasse der Triazine, Chinoxaline, Phthalazine, Pyridazine, Pyrimidine oder der α, β -ungesättigten aliphatischen Carbonsäuren enthalten. Stellvertretend für die gesamte Klasse seien im folgenden die wichtigsten Verbindungen genannt, von denen sich die faserreaktiven Reste der nicht reservierten, d.h. gegen das Ätzmittel beständigen Reaktivfarbstoffe ableiten:

Cyanurchlorid, Cyanurbromid, Cyanurfluorid, Dihalogenmono-amino-triazine, wie 2,6-Dichlor-4-amino-triazin, 2,6-Dichlor-4-methylamino-triazin, 2,6-Dichlor-4-oxäthylaminotriazin, 2,6-Dichlor-4-phenylaminotriazin, 2,6-Dichlor-4-(o-, m- oder p-sulfophenyl)-aminotriazin, Dihalogenalkoxy- und -aryloxy-sym.-triazine, Tetrahalogenpyrimidine, 2,4,6-Trihalogenpyrimidine, Derivate heterocyclischer Carbon- oder Sulfonsäuren, wie 3,6-Dichlorpyridazin-4-

carbonsäurechlorid, 2,4-Dichlorpyrimidin-5-carbonsäurechlorid, 2,4,6-Trichlorpyrimidin-5-carbonsäurechlorid, 4,5-Dichlor-6-pyridazonylpropionylechlorid, 1,4-Dichlorphthalazin-6-carbonsäurechlorid, 5,6-Dichlor-4-methyl-2-methylsulfonyl-pyrimidin, 2- oder 3-Monochlorchinoxalin-6-carbonsäurechlorid oder -6-sulfonsäurechlorid, 2,3-Dichlorchinoxalin-6-carbonsäurechlorid oder -6-sulfonsäurechlorid, 1,4-Dichlorphthalazin-6-carbonsäurechlorid oder -6-sulfonsäurechlorid, 2,4-Dichlorchinazolin-6- oder -7-carbonsäurechlorid oder -sulfonsäurechlorid, 2-Chlorbenzthiazol-5- oder -6-carbonsäurechlorid oder -5- oder -6-sulfonsäurechlorid, 2-Methylsulfonyl- oder 2-Äthylsulfonyl- oder 2-Phenylsulfonylbenzthiazol-5- oder -6-sulfonsäurechlorid, Acrylsäurechlorid und 3-Chlorpropionsäurechlorid.

Soweit in den folgenden Ausführungsbeispielen Lösungen von Substanzen eingesetzt werden, handelt es sich, wenn nicht ausdrücklich ein anderes Lösungsmittel angegeben ist, um wäßrige Lösungen. Prozentangaben sind Gewichtsprozent.



Beispiel 1:

Man klotzt ein mercerisiertes Mischgewebe aus Polyester-Baumwolle 50:50 mit einer Flotte aus 20 Gewichtsteilen der flüssigen Handelsform von 5-(4-Nitro-2-methylphen-1-yl)-azo-4-methyl-3-cyan-2,6-dihydroxypyridin, 20 Gewichtsteilen der flüssigen Handelsform von C.I. Disperse Violet 48, 40 Gewichtsteilen der Handelsform von einer Mischung von 40 Gewichts% C.I. Reactive Yellow 17 und 60 Gewichts% C.I. Reactive Violet 5, 200 Gewichtsteilen Wasser 80°C, 687 Gewichtsteilen Wasser kalt, 10 Gewichtsteilen m-nitrobenzolsulfonsaurem Natrium, 20 Gewichtsteilen eines Antimigrationsmittels auf Basis Polyacrylsäure und 3 Gewichtsteilen Mononatriumphosphat. Man trocknet vorsichtig in einer Hotflue bei 80 bis 100°C und überdruckt im Filmdruckverfahren mit einer Druckpaste, die wie folgt hergestellt wird:

30 Gewichtsteile der Handelsform von C.I. Reactive Red 24, 30 Gewichtsteile der flüssigen Handelsform von C.I. Disperse Red 132, 100 Gewichtsteile Harnstoff und 10 Gewichtsteile m-nitrobenzolsulfonsaures Natrium werden in 150 Gewichtsteilen Wasser von 80°C gelöst. Diese Lösung wird in 500 Gewichtsteile einer Stammverdickung eingerührt, die 230 Gewichtsteile einer wäßrigen 4%igen Alginatverdickung, 80 Gewichtsteile einer wäßrigen 10%igen Stärkeätherverdickung, 85 Gewichtsteile Wasser, 25 Gewichtsteile einer wäßrigen 10%igen Lösung des Kondensationsproduktes von Polyglykol 2000 mit Stearinsäure und 80 Gewichtsteile Schwerbenzin enthält. Anschließend gibt man noch 100 Gewichtsteile Ätzreserve zu, die vorher durch Mischen von 65 Gewichtsteilen einer 40%igen wäßrigen Glyoxallösung, 310 Gewichtsteilen Natriumhydrogensulfitlösung 38°Bé, 125 Gewichtsteilen Wasser und 500 Gewichtsteilen Natriumhydrogencarbonat hergestellt wurde.

Nach dem Trocknen dämpft man 7 Minuten bei 175°C in einem Hochtemperaturdämpfer, klotzt das Gewebe mit einer Fixierlösung aus 700 Volumen Wasser, 150 Volumen Natriumcarbonat, 150 Volumen Natriumchlorid, 100 Volumen Natronlauge 38°Bé, 50 Volumen Calciumcarbonat (die Lösung wird mit Wasser auf 1000 Volumenteile eingestellt) und dämpft in einem Zweiphasen-Blitzdämpfer 10 Sekunden bei 110 - 115°C.



Anschließend wird kalt gespült und mit 2 g/l eines Hilfsmittels auf Fettsäurepolyglykolester-Basis bei 40, 60 und 80°C nachbehandelt, gespült und getrocknet.

Man erhält rote Bunteffekte auf einem braunen Fond.

Beispiel 2:

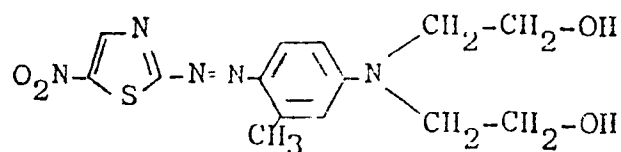
Man klotzt ein laugiertes Mischgewebe aus Polyester-Zellwolle 70:30 mit der im Beispiel 1 beschriebenen Farbflotte, trocknet vorsichtig in einer Hotflue bei 80 - 100°C und überdruckt im Filmdruck mit einer Druckpaste bestehend aus 40 Gewichtsteilen der flüssigen Handelsform von C.I. Disperse Red 200, 30 Gewichtsteilen der Handelsform von C.I. Reactive Red 33, 80 Gewichtsteilen Harnstoff, 274 Gewichtsteilen Wasser von 80°C, 10 Gewichtsteilen m-nitrobenzolsulfonsaurem Natrium, 500 Gewichtsteilen Stammverdickung gemäß Beispiel 1, 30 Gewichtsteilen Natriumcarbonat, 30 Gewichtsteilen Natriumhydrogensulfitlösung 38°Bé, 6 Gewichtsteilen 40%iger Glyoxallösung. Nach dem Trocknen dämpft man 7 Minuten im Sattendampf, um den Reserveeffekt zu verstärken und fixiert dann die Dispersionsfarbstoffe und die gegen Alkalisulfite beständigen Reaktivfarbstoffe 6 Minuten bei 185°C in einem Hochtemperaturdämpfer. Dann wird zur Fixierung der Fondfärbung mit der im Beispiel 1 angegebenen Fixierlösung geklotzt, 10 Sekunden bei 110 - 115°C gedämpft und wie im Beispiel 1 angegeben fertiggestellt.

Man erhält scharlachfarbene Bunteffekte auf einem braunen Fond.

Beispiel 3

Man klotzt ein mercerisiertes Mischgewebe aus Polyester-Baumwolle 65:35 mit einem Ansatz bestehend aus 100 Gewichtsteilen einer 20%igen Flüssigeinstellung des Farb-

stoffs der Formel



40 Gewichtsteilen der flüssigen Handelsform von C.I. Reactive Blue 122, 808 Gewichtsteilen Wasser kalt, 10 Gewichtsteilen m-nitrobenzolsulfonsaurem Natrium, 20 Gewichtsteilen eines Antimigriermittels auf Polyacrylsäurebasis, 2 Gewichtsteilen Mononatriumphosphat, 20 Gewichtsteilen Natriumformiat.

Man trocknet vorsichtig in einer Hotflue bei 80 - 100°C und überdruckt im Filmdruck mit einer Druckpaste aus

25 Gewichtsteilen der Handelsform von 1- $\sqrt{5}$ -(3,6-Dichlorpyridazin-4-yl-carbonylamino)-2-methyl-3-sulfophenyl-7-3-carboxy-4-(2-sulfophenyl-azo)-5-pyrazolon-(5),

40 Gewichtsteilen der flüssigen Handelsform von C.I. Disperse Yellow 63, 150 Gewichtsteilen Harnstoff, 199 Gewichtsteilen Wasser kalt, 10 Gewichtsteilen m-nitrobenzol-sulfonsaurem Natrium, 500 Gewichtsteilen Stammverdickung gemäß Beispiel 1, 40 Gewichtsteilen Natriumhydrogencarbonat, 30 Gewichtsteilen Natriumhydrogensulfitlösung 38°Bé, 6 Gewichtsteilen 40%iger Glyoxallösung.

Nach dem Trocknen wird 7 Minuten bei 175°C mit überhitztem Wasserdampf fixiert und wie im Beispiel 1 angegeben nachbehandelt.

Man erhält gelbe Bunteffekte auf einem marineblauen Boden.

Beispiel 4

Eine laugierte Maschenware aus Polyester-COLVERA 70:30 wird mit folgender Farbflotte geklotzt:

50 Gewichtsteile der flüssigen Handelsform von C.I. Disperse Red 278, 40 Gewichtsteile der Handelsform von C.I. Reactive Red 63, 200 Gewichtsteile Wasser 80°C, 660 Gewichtsteile Wasser kalt, 10 Gewichtsteile m-nitrobenzolsulfonsaures Natrium, 20 Gewichtsteile eines Antimigriermittels auf Basis Polyacrylsäure, 20 Gewichtsteile Natriumformiat.

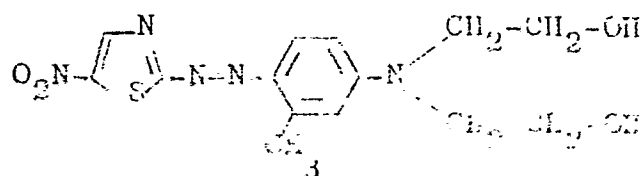
Man trocknet vorsichtig in einer Hotflue bei 80-100°C und überdruckt im Filmdruck mit einer Druckpaste aus 30 Gewichtsteilen der Handelsform von 1- $\overline{5}$ -(3,6-Dichlorpyridazin-4-yl-carbonylamino)-3-sulfo-2,4,6-trimethyl-Phenylamino-7-3-sulfo-4-amino-anthrachinon, 50 Gewichtsteilen der flüssigen Handelsform von C.I. Disperse Blue 73, 200 Gewichtsteilen Harnstoff, 102 Gewichtsteilen Wasser 80°C, 10 Gewichtsteilen m-nitrobenzolsulfonsaures Natrium, 500 Gewichtsteilen Stammverdünnung gemäß Beispiel 1, 50 Gewichtsteilen Natriumhydrogencarbonat, 50 Gewichtsteilen Natriumhydrogensulfatlösung 38°Bé und 8 Gewichtsteilen einer 40%igen Glykollösung.

Nach dem Trocknen wird 1 Minuten bei 175°C mit überhitztem Wasserdampf fixiert und wie im Beispiel 1 angegeben nachbehandelt.

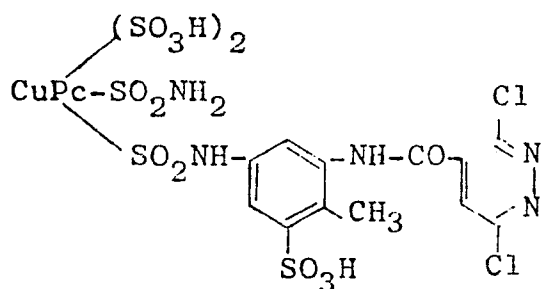
Man erhält blaue Bunteffekte auf einem roten Boden.

Beispiel 5

Man klotzt ein Mischgewebe aus Polyester und mercerisierter Baumwolle im Verhältnis 65:35 mit einer Farbflotte aus 150 Gewichtsteilen einer 20%igen Flüssigeinstellung des Farbstoffs der Formel



40 Gewichtsteilen der Handelsform von C.I. Reactive Blue 122, 767 Gewichtsteilen Wasser, 3 Gewichtsteilen Natriumchlorat, 20 Gewichtsteilen eines Antimigriermittels auf Basis Polyacrylsäure, 20 Gewichtsteilen Natriumformiat. Man trocknet vorsichtig in einer Hotflue bei 80 - 100°C und überdruckt im Rouleauxdruck mit einer Druckpaste bestehend aus 60 Gewichtsteilen des Farbstoffs der Formel



60 Gewichtsteilen der flüssigen Handelsform von C.I. Disperse Blue 87, 255 Gewichtsteilen Wasser, 600 Gewichtsteilen einer 4%igen Lösung eines Natriumalginats, 25 Gewichtsteilen Natriumsulfit.

Nach dem Trocknen wird 7 Minuten bei 175°C mit überhitztem Wasserdampf fixiert und wie im Beispiel 1 angegeben nachbehandelt.

Man erhält türkisfarbene Bunteffekte auf einem marineblauen Fond.

Beispiel 6

Man klotzt ein mercerisiertes Mischgewebe aus Polyester-Baumwolle 65:35 mit einem Ansatz bestehend aus:

50 Gewichtsteilen der flüssigen Handelsform von 5-(4-Nitro-2-methylphen-1-yl)-azo-4-methyl-3-cyan-2,6-dihydroxypyridin, 40 Gewichtsteilen der Handelsform von C.I.

Reactive Yellow, 867 Gewichtsteilen Wasser, 3 Gewichtsteilen Natriumchlorat, 20 Gewichtsteilen eines Antimigriermittels auf Basis Polyacrylsäure, 20 Gewichtsteilen Natriumformiat. Man trocknet vorsichtig in einer Hot-

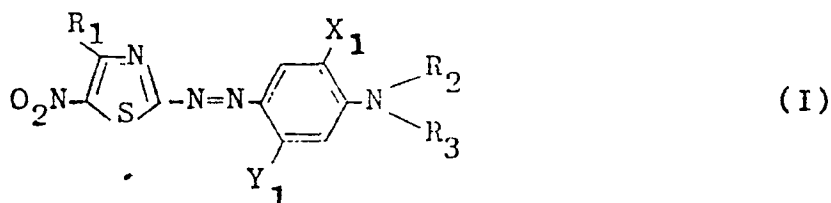
flue bei 80 - 100°C und überdruckt im Rouleauxdruck mit einer Druckpaste aus 60 Gewichtsteilen der Handelsform von C.I. Reactive Red 24, 40 Gewichtsteilen der flüssigen Handelsform von C.I. Disperse Red 132, 275 Gewichtsteilen Wasser, 600 Gewichtsteilen einer 4%igen Lösung eines Natriumalginats, 25 Gewichtsteilen Natriumsulfit.

Nach dem Trocknen wird 7 Minuten bei 175°C mit überhitztem Wasserdampf fixiert und wie im Beispiel 1 angegeben nachbehandelt.

Man erhält brillante rote Bunteffekte auf einem gelben Fond.

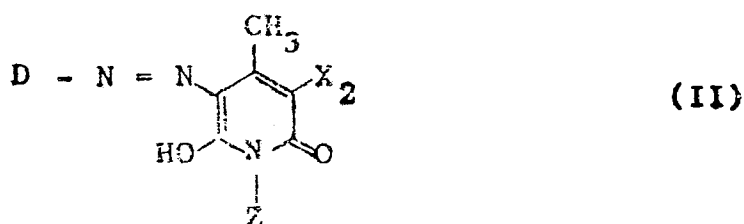


1. Verfahren zur Herstellung von Reserveeffekten auf Textilmaterialien auf Basis von Mischfasern aus Polyester und Cellulose, insbesondere Polyester-Baumwollfasern durch Imprägnieren der Materialien mit Farbflotten, die neben üblichen Färb- und Klotzhilfsmitteln Dispersions- und Reaktivfarbstoffe enthalten, die mit den Reservierungsmitteln reagieren und die gegebenenfalls weitere gegen die Reservierungsmittel beständige Dispersions- und Reaktivfarbstoffe und gegebenenfalls Alkaliformiat enthalten, Trocknen oder Antrocknen der geklotzten Materialien und anschließendes Aufdrucken einer Reservopaste, die gewünschtenfalls neben dem Reservierungsmittel gegen das Reservierungsmittel beständige Dispersions- und Reaktivfarbstoffe enthält, Wärmebehandlung bei Temperaturen von 100 bis 190°C und gegebenenfalls daran anschließendes alkalisches Fixieren des Reaktivfarbstoffs in an sich bekannter Weise, dadurch gekennzeichnet, daß als ätzbare Dispersionsfarbstoffe solche der Formel I



worin R_1 Wasserstoff, Alkyl mit 1-6 C-Atomen, Cyan, Trifluormethyl oder einen Phenylrest, der durch einen Substituenten der Gruppe Chlor, Brom, Nitro oder Alkyl mit 1-4 C-Atomen substituiert sein kann; X_1 Wasserstoff, Chlor, Brom, ein gegebenenfalls durch einen Substituenten der Gruppe Chlor, Brom, Cyan, Hydroxy substituiertes Alkyl mit 1-4 C-Atomen, Alkoxy mit 1-4 C-Atomen, Hydroxyalkoxy mit 2-4 C-Atomen und Alkoxy-alkoxy mit insgesamt 3-6 C-Atomen; Y_1 Wasserstoff, Chlor, Brom, gegebenenfalls durch einen Substituenten der Gruppe Chlor, Brom, Cyan, Hydroxy substituiertes Alkyl mit 1 - 4 C-Atomen, Alkoxy mit 1 - 4 C-Atomen, Hydroxyalkoxy mit 2 - 4 C-Atomen, Alkoxyalkoxy mit insgesamt 3 - 6 C-Atomen, $-NH-CO-Y_2$, $-NH-SO_2-Y_2$, worin Y_2 für Alkyl mit 1 - 4 C-Atomen wobei der Al-

kylrest gegebenenfalls mit einem Substituenten aus der Gruppe Phenyl, Chlor, Brom, Cyan, Hydroxy, Alkoxy mit 1 bis 2 C-Atomen oder Phenoxy substituiert sein kann, Phenyl, Amino, N-Alkylamino mit 1 bis 4 C-Atomen steht; R_2 Wasserstoff, ein gegebenenfalls durch Chlor, Brom, Cyan, Hydroxy, Alkoxy oder Hydroxyalkoxy mit 1 bis 4 C-Atomen, Phenyl, Alkanoyloxy mit 2 - 4 C-Atomen, Alkoxy-carbonyl mit 1 bis 4 C-Atomen, Hydroxy-carbonyl mit 2 - 4 C-Atomen, Alkylaminocarbonyloxy mit 2 - 4 C-Atomen oder Phenylaminocarbonyloxy substituiertes Alkyl mit 1 - 6 C-Atomen, Hydroxyalkyl mit 2 - 4 C-Atomen oder Alkenyl mit 3 - 6 C-Atomen; R_3 ein gegebenenfalls durch Chlor, Brom, Cyan, Hydroxy, Alkoxy oder Hydroxyalkoxy mit 1 - 4 C-Atomen, Phenyl, Alkanoyloxy mit 2 - 4 C-Atomen, Alkoxy-carbonyl mit 1 bis 4 C-Atomen, Hydroxy-carbonyl mit 2 - 4 C-Atomen oder Alkylaminocarbonyloxy mit 2 bis 4 C-Atomen substituiertes Alkyl mit 1 bis 6 C-Atomen, Hydroxyalkyl mit 2 bis 4 C-Atomen, Alkenyl mit 3 bis 6 C-Atomen oder Phenyl und, sofern R_2 Wasserstoff ist, auch die Gruppe $-C(CH_3)_2-COOR_4$, worin R_4 Alkyl mit 4 bis 8 C-Atomen oder Methoxy-, Äthoxy- oder Propoxyalkyl mit insgesamt 4 bis 8 C-Atomen ist oder solche, die in einer der möglichen tautomeren Formen der Formel II entsprechen,

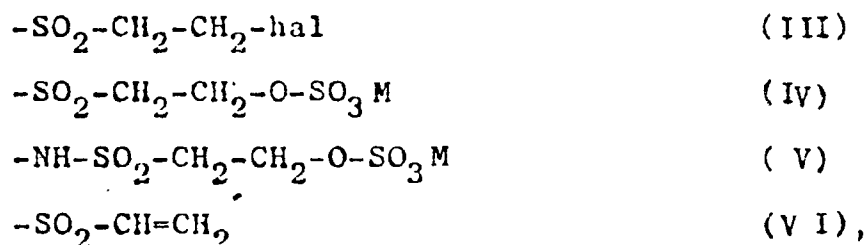


worin D für Phenyl steht, das gegebenenfalls mindestens einen Substituenten enthält, der aus Chlor, Brom, Nitro, Cyano, Trifluoromethyl, Thiocyano, Niederalkyl, Niederalkoxy, Niederalkylcarbonyl, Niederalkylsulfonyl, Niederalkylcarbonylamin, Niederalkyl- und N,N-Diniederalkyl-derivaten davon, Sulfamoyl und N,N-Diniederalkyl- und N,N-Diniederalkylderivaten davon, Sulfamate und N,N-Diniederalkyl- und N,N-Diniederalkylderivaten davon, Niederalkoxycarbonyl, Niederalkoxy-niederalkoxycarbonyl,



Niederalkoxy-niederalkoxy-niederalkoxycarbonyl, Hydroxy-niederalkoxycarbonyl, Hydroxy-niederalkoxy-niederalkoxy-carbonyl und Niederalkoxycarbonyl-niederalkyl ausgewählt ist; X_2 für Wasserstoff, Niederalkyl, Carbamoyl, Cyano, Chlor, Brom, Nitroso, Nitro, Niederalkylcarbonyl, Sulfamoyl, Niederalkylsulfonyl, Niederalkylcarbonylamino oder Niederalkoxycarbonyl steht; Z für Wasserstoff oder Niederalkyl steht; oder von wasserlöslichmachenden Gruppen freie Dispersionsfarbstoffe, die mindestens zwei Carbonsäureestergruppen enthalten, aus der Nitro-, Methin-, Azomethin-, Antrachinon- und vor allem Azo- und ganz besonders Monoazoreihe, wobei die Carbonsäureestergruppen vorzugsweise die Formel $-COOR_5$ besitzen, worin R_5 für ein gegebenenfalls substituiertes Kohlenwasserstoff- oder heterocyclisches Radikal steht,

2. als ätzbare Reaktivfarbstoffe solche, die reaktive Reste der Formeln III bis VI



worin M. Wasserstoff oder ein Metallkation und hal Halogen bedeuten, enthalten, und

3. eine Reservepaste, die als Reservierungsmittel

a) ein Alkalisulfit oder aber ein Alkalihydrogensulfit in Kombination mit Alkalicarbonat oder Alkalihydrogencarbonat und gegebenenfalls einem Aldehyd und

b) gegebenenfalls ein nichtionogenes Detergens enthält, eingesetzt werden.

2. Verfahren gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß als ätzbare Dispersionsfarbstoffe solche der Formel I eingesetzt werden.

3. Verfahren gemäß den Ansprüchen 1 und 2, dadurch gekennzeichnet, daß als ätzbare Reaktivfarbstoffe solche, die reaktive Reste der Formeln IV und V enthalten, eingesetzt werden.
4. Verfahren gemäß den Ansprüchen 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß die Reservepaste als Reservierungsmittel ein vorgefertigtes Aldehyd-Alkalihydrogensulfit-Addukt enthält.
5. Verfahren gemäß den Ansprüchen 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß die Reservepaste als nichtionogenes Detergens einen Polyglykol-Carbonsäureester enthält.
6. Die nach dem Verfahren der Ansprüche 1 bis 5 hergestellten, mit Reserveeffekten versehenen Textilmaterialien.



Europäisches
Patentamt

EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

0013378

Nummer der Anmeldung

EP 79 10 5182

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int. Cl.)
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	betrifft Anspruch	
D	<u>DE - A - 2 326 522</u> (HOECHST) * Insgesamt * --	1,6	D 06 P 5/12 5/15
A	<u>GB - A - 1 512 321</u> (I.C.I.) * Beispiel 12,2. Farbstoff * --	1,6	
A	<u>FR - A - 2 321 009</u> (I.C.I.) * Seite 4, Zeilen 25-34; Seite 5, Zeile 27 - Seite 7, Zeile 26 * --	1-3	
A	<u>DE - A - 2 314 541</u> (HOECHST) * Beispiel 2 * --	1,2	D 06 P 5/12 5/15 3/872 1/18 1/16 1/38
A	<u>DE - A - 2 341 427</u> (HOECHST) * Beispiele 1,2,4,7, insbesondere die Dispersionsfarbstoffe * --	1	
A	<u>FR - A - 2 023 947</u> (HOECHST) * Seiten 10-12, insbesondere Seite 12, Zeilen 5-7 * --	5	
P	<u>DE - A - 2 846 247</u> (MEISEI CHEMICAL WORKS) * Seite 8, insgesamt * ----	4	
Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt			
Recherchenort	Abschlußdatum der Recherche	Prüfer	
Den Haag	17-04-1980	DEKEIREL	