



**EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG**

 Anmeldenummer: 81109077.8

 Int. Cl.<sup>3</sup>: **D 06 P 5/12**  
**D 06 P 5/17**  
**//C09B29/08**

 Anmeldetag: 28.10.81

 Priorität: 31.10.80 DE 3041014

 Erfinder: Kühlein, Klaus, Dr.  
 Fasanenstrasse 41  
 D-6233 Kelkheim(DE)

 Veröffentlichungstag der Anmeldung:  
 12.05.82 Patentblatt 82/19

 Erfinder: Stahl, Theo  
 Barbarossastrasse 5  
 D-6000 Frankfurt am Main 60(DE)

 Benannte Vertragsstaaten:  
 CH DE FR GB IT LI

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

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

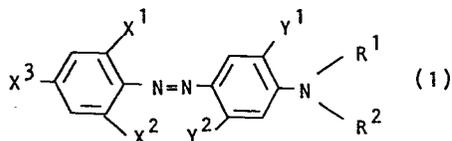
 Erfinder: Roth, Kurt  
 Breckenheimer Strasse 35  
 D-6238 Hofheim(DE)

 Erfinder: Bühler, Ulrich, Dr.  
 Nidderauer Strasse 13  
 D-6369 Schöneck 1(DE)

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

 Verfahren zur Herstellung von Ätzreservedruckern auf Textilmaterialien.

 Bei dem Verfahren zur Herstellung von Ätzreservedruckern auf Textilmaterialien, die aus hydrophoben Fasern bestehen oder solche Fasern enthalten, wird als weißätzbarer Dispersionsfarbstoff ein Farbstoff der Formel I



worin X<sup>1</sup>, X<sup>2</sup>, X<sup>3</sup>, Y<sup>1</sup>, Y<sup>2</sup>, R<sup>1</sup> und R<sup>2</sup> für nichtwasserlöslich machende, bei Dispersionsfarbstoffen übliche Substituenten stehen, mit der Massgabe, dass höchstens einer der Reste X<sup>1</sup>, X<sup>2</sup>, X<sup>3</sup>, Y<sup>1</sup>, Y<sup>2</sup>, R<sup>1</sup> oder R<sup>2</sup> eine Alkoxy-carbonylgruppe trägt, eingesetzt und eine Ätzreservedruckpaste verwendet, die als Ätzmittel eine Base enthält, die in 5% iger wässriger Lösung mindestens einen pH-Wert von 8 hervorbringt.

Verfahren zur Herstellung von Ätzreservedrucken auf Textilmaterialien

Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von Ätzreservedrucken auf Textilmaterialien, die aus hydrophoben Fasern, vorzugsweise Polyesterfasern, bestehen oder solche Fasern im Gemisch mit Zellulosefasern enthalten, wobei auf das Textilmaterial ein weißätzbarer Dispersionsfarbstoff und gegebenenfalls ein ätzmittelbeständiger Dispersionsfarbstoff in Form einer Farbflotte oder Druckpaste aufgebracht und danach getrocknet oder angetrocknet wird, und anschließendes Aufdrucken einer Ätzreservedruckpaste, die gegebenenfalls neben dem Ätzmittel noch ätzmittelbeständige Farbstoffe enthält, in dem gewünschten Muster und anschließende Wärmebehandlung bei Temperaturen von 100 bis 230°C.

Beim Textildruck war es seit jeher ein Problem, weiße oder farbige, scharf begrenzte Muster auf tiefgefärbtem Hintergrund zu erzeugen. Insbesondere bei der Herstellung filigranartiger Muster auf dunklem Untergrund versagt der direkte Druck des Textilmaterials völlig. Zur Herstellung solcher Dessins ist es 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 Druck 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.

Bei der Übertragung dieser bekannten Verfahren auf synthetische Fasermaterialien oder Textilmaterialien, die vorzugsweise aus hydrophoben synthetischen Fasern 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 enthaltenden Farbflotte geklotzt und getrocknet oder angetrocknet wird, wobei jedoch keine Fixierung des Farbstoffs, d.h. Lösung des Farbstoffs 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 anschließend einer Wärmebehandlung unterworfen, wobei gleichzeitig der Fondfarbstoff an den nicht bedruckten Stellen in den Polyester einwandert, d.h. 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.

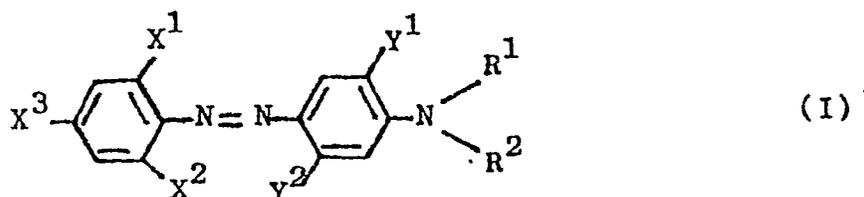
Das an sich einfache Verfahren des Ätzreservedrucks beinhaltet eine Reihe technischer Schwierigkeiten, die seinen Einsatz häufig erschweren. So ist es in der Regel nicht einfach, den Fondfarbstoff durch das Ätzmittel restlos zu zerstören. Gelingt dies nicht, so hinterbleibt auf den geätzten Stellen ein 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 Zellulosefasern, 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. Hinzu kommt, daß es nur relativ wenige Farbstofftypen gibt, die gegen derartige Ätzmittel resistent sind, so daß die Auswahl von ätzmittelbeständigen Farbstoffen, die zur Herstellung von Buntätzen verwendet werden können, relativ gering ist.

Zur Überwindung dieser Schwierigkeiten benötigt man Dispersionsfarbstoffe für die Hintergrundfärbung, die sich mit möglichst milde wirkenden Agenzien rein weiß ätzen lassen. Aus den deutschen Offenlegungsschriften 26 12 740, 26 12 741, 26 12 742, 26 12 790, 26 12 791, 26 12 792 sind Dispersionsfarbstoffe bekannt, die in ihrem Molekül mindestens zwei veresterte Carboxylgruppen enthalten. Derartige Farbstoffe verseifen bei der Behandlung mit wäßrigen Alkalien unter Bildung von alkalilöslichen, Carboxylatgruppen enthaltenden Farbstoffen. Die Verwendung derartiger Farbstoffe als Dispersionsfarbstoffe zum Färben von Polyestermaterialien hat den Vorteil, daß nicht fixierte Farbstoffreste von dem Textilmaterial durch einfache Behandlung mit alkalisch wirkenden Mitteln abgewaschen werden können. Es ist auch bereits bekannt, daß sich von Färbungen mit Dispersionsfarbstoffen, die als Kupplungskomponente Pyridonderivate enthalten, nicht fixierte Farbstoffreste leicht durch eine Alkalibehandlung von der Faser entfernen lassen. Diese in wäßrigen Alkalien löslichen Farbstoffe haben jedoch, soweit es Pyridonfarbstoffe betrifft, den Nachteil, daß sie im wesentlichen aus-

schließlich für gelbe oder rotstichig gelbe Nuancen eingesetzt werden können, soweit es Farbstoffe mit veresterten Carboxylgruppen betrifft, daß sie nach der Verseifung der Estergruppen eine gewisse Affinität zu hydrophilen Fasern, wie beispielsweise Wolle, Baumwolle oder Polyamidfasern, aufweisen und diese anfärben oder anschmutzen. Außerdem stellen die Diazo- bzw. Kupplungskomponenten, die für die Herstellung Carbonsäureestergruppen enthaltender Farbstoffe benötigt werden, keine gängigen Substanzen der chemischen Großindustrie dar, sondern müssen gesondert für diese Farbstofftypen hergestellt werden, was in der Regel unwirtschaftlich ist. Das Bedürfnis, unter relativ milden Ätzbedingungen reinweiß ätzbare Dispersionsfarbstoffe bei dem Verfahren des Ätzreservedrucks auf hydrophoben Textilmaterialien einzusetzen, konnte daher durch die oben angegebenen Farbstofftypen nicht befriedigt werden.

Es wurde nun überraschend gefunden, daß die Schwierigkeiten bei der Durchführung des Ätzreservedrucks auf Textilmaterialien, die ganz oder überwiegend aus hydrophoben synthetischen Fasern bestehen, überwunden werden können, wenn man auf diese Materialien in an sich bekannter Weise weißätzbare Dispersionsfarbstoffe und gegebenenfalls ätzmittelbeständige Dispersionsfarbstoffe in Form einer Farbflotte oder Druckpaste appliziert, danach das Gewebe trocknet oder antrocknet und anschließend mit einer Ätzreservedruckpaste, die gegebenenfalls neben dem Ätzmittel noch einen ätzmittelbeständigen Dispersionsfarbstoff enthält, in dem gewünschten Muster bedruckt, wenn man als weißätzbaren Dispersionsfarbstoff einen der Formel I



worin  $X^1$ ,  $X^2$  und  $X^3$  unabhängig voneinander Nitro, Cyan, Alkylsulfonyl mit 1 bis 4 C-Atomen, gegebenenfalls durch Chlor,

Brom oder Methyl substituiertes Phenylsulfonyl, Dialkylphosphono mit 1 bis 4 C-Atomen in jedem Alkylrest, Alkoxy-carbonyl mit 1 bis 4 C-Atomen in dem Alkoxyrest, der gegebenenfalls durch Hydroxy, Methoxy, Ethoxy oder Methoxyethoxy substituiert ist, Aminosulfonyl, Alkyl- oder Dialkylaminosulfonyl mit 1 bis 4 C-Atomen in den einzelnen Alkylgruppen, die gegebenenfalls durch Hydroxy, Methoxy, Ethoxy, Methoxyethoxy substituiert sind oder Trifluormethyl bedeuten mit der Maßgabe, daß höchstens 2 der Reste  $X^1$ ,  $X^2$  oder  $X^3$  für Aminosulfonyl, gegebenenfalls substituiertes Alkyl- oder Dialkylaminosulfonyl, Trifluormethyl, Dialkylphosphono mit 1 bis 4 C-Atomen in jedem Alkylrest oder Alkoxy-carbonyl mit 1 bis 4 C-Atomen im gegebenenfalls substituierten Alkoxyrest stehen;  $Y^1$  und  $Y^2$  unabhängig voneinander Wasserstoff, Chlor, Brom, gegebenenfalls durch Hydroxy mono- oder disubstituiertes Alkyl mit 1 bis 4 C-Atomen, Alkoxy mit 1 bis 4 C-Atomen, das gegebenenfalls durch Alkoxy-carbonyl mit 1 bis 4 C-Atomen in der Alkoxygruppe oder durch Hydroxy monosubstituiert oder durch Hydroxy disubstituiert sein kann, gegebenenfalls durch Hydroxy ein- oder mehrfach substituiertes Alkoxy mit 3 bis 8 C-Atomen, dessen Kohlenstoffkette durch 1 bis zu 3 Sauerstoffatomen unterbrochen ist,  $Y^2$  darüber hinaus auch noch  $-NHCOZ$ , worin Z für Methyl, Ethyl, Propyl oder i-Propyl, die durch Hydroxy, Chlor, Brom, Cyan, Phenyl oder Phenoxy oder Alkoxy-carbonyl mit 1 bis 4 C-Atomen in der Alkoxygruppe substituiert sein können, Alkyl mit 2 bis 8 C-Atomen, das durch Sauerstoff ein- bis dreimal unterbrochen ist und durch Hydroxy substituiert sein kann, Phenyl, Amino, N-Alkylamino mit 1 bis 4 C-Atomen steht,  $R^1$  Wasserstoff, Alkyl mit 1 - 4 C-Atomen, das durch Chlor, Brom, Cyan, durch Alkoxy-carbonyl mit 1 bis 2 C-Atomen in der gegebenenfalls durch Hydroxy, Methoxy, Ethoxy, Chlor, Brom oder Cyan substituierten Alkoxygruppe, durch Alkanoyloxy mit 2 bis 4 C-Atomen, durch Phenoxy-acetoxy, durch Alkylamino-carbonyloxy mit 1 bis 4 C-Atomen in der Alkylgruppe, durch Phenyl, durch Phenoxy oder Hydroxy monosubstituiert oder durch Hydroxy disubstituiert oder gleichzeitig durch Chlor und Hydroxy oder Hydroxy und Phenoxy substituiert sein kann,

Alkenyl mit 3 bis 4 C-Atomen, Benzyl, Cycloalkyl mit 5 oder 6 C-Atomen, Alkyl mit 3 bis 8 C-Atomen, dessen Kohlenstoffkette durch 1 bis 3 Sauerstoffatome unterbrochen ist und durch Hydroxy, Chlor, Brom oder Cyan ein- oder mehrfach substituiert sein kann,

R<sup>2</sup> Alkyl mit 1 bis 4 C-Atomen, das durch Chlor, Brom, Cyan, durch Alkanoyloxy mit 2 bis 4 C-Atomen, Alkylaminocarbonyloxy mit 2 bis 4 C-Atomen oder Hydroxy monosubstituiert oder durch Hydroxy disubstituiert oder gleichzeitig durch Chlor und Hydroxy substituiert sein kann, Alkenyl mit 3 bis 4 C-Atomen oder Alkyl mit 3 bis 8 C-Atomen, dessen Kohlenstoffkette durch 1 bis 3 Sauerstoffatome unterbrochen ist und durch Hydroxy, Chlor, Brom oder Cyan ein- oder mehrfach substituiert sein kann,

bedeuten, mit der Maßgabe, daß höchstens einer der Reste X<sup>1</sup>, X<sup>2</sup>, X<sup>3</sup>, Y<sup>1</sup>, Y<sup>2</sup>, R<sup>1</sup> oder R<sup>2</sup> eine Alkoxy-carbonylgruppe mit 1 bis 4 C-Atomen in dem gegebenenfalls substituierten Alkoxyrest trägt, einsetzt und eine Ätzreservedruckpaste verwendet, die als Ätzmittel eine Base, die in 5%iger wäßriger Lösung mindestens einen pH-Wert von 8 hervorbringt, enthält.

Alkyl- oder Alkoxyreste können, auch wenn sie Teile von anderen Resten darstellen, geradkettig oder verzweigt sein. Bei mehrfacher Substitution des für R<sup>1</sup> und/oder R<sup>2</sup> stehenden Alkylrestes mit 3 bis 8 C-Atomen, dessen Kohlenstoffkette durch 1 bis 3 Sauerstoffatome unterbrochen ist, kommt insbesondere eine zweifache Substitution, vor allem durch 2 OH-Gruppen oder durch eine OH-Gruppe und ein Chloratom, in Betracht.

Beispiele für Alkylreste mit 1 bis 4 C-Atomen in den Alkylsulfonyl- und Dialkylphosphono-Substituenten, die für X<sup>1</sup>, X<sup>2</sup> oder X<sup>3</sup> stehen können, sind Methyl, Ethyl, Propyl, Butyl und i-Butyl.

Beispiele für Substituenten, die für Y<sup>1</sup> stehen können, sind: Wasserstoff, Chlor, Brom, Methyl, Ethyl, Propyl, i-Propyl, n-Butyl, Butyl-2, i-Butyl, t-Butyl, Hydroxymethyl,  $\alpha$ - oder  $\beta$ -Hydroxyethyl,  $\alpha$ -Hydroxy-n-propyl, -i-propyl, -n-butyl, -butyl-2 oder -i-butyl, Dihydroxypropyl; Methoxy, Ethoxy, Propoxy, i-Propoxy, n-Butoxy, i-Butoxy, sek.-Butoxy,  $\beta$ -Hydro-

xyethoxy,  $\beta$ -Hydroxypropoxy,  $\gamma$ -Hydroxypropoxy,  $\gamma$ -Hydroxybutoxy,  $\delta$ -Hydroxybutoxy,  $\beta, \gamma$ -Dihydroxypropoxy; Methoxycarbonylmethoxy, Ethoxycarbonylmethoxy, 2-(Methoxycarbonyl)-ethoxy, 2-(Propoxycarbonyl)-ethoxy; 2-(Methoxycarbonyl)-propoxy, 2-(Methoxycarbonyl)-1-methyl-ethoxy; 2-Methoxy-ethoxy, 2-Ethoxy-ethoxy, 2-Butoxy-ethoxy, 3-Methoxy-propoxy, 3-Ethoxy-propoxy, 4-Methoxy-butoxy, 4-Propoxy-butoxy, 2-( $\beta$ -Hydroxyethoxy)-ethoxy, 2-( $\beta$ -Methoxyethoxy)-ethoxy, 2-( $\beta$ -Ethoxyethoxy)-ethoxy, 9-Hydroxy-1,4,7-trioxa-nonyl(=Hydroxyethoxyethoxyethoxy), 1,4,7,10-Tetraoxa-dodecyl(=Ethoxyethoxyethoxyethoxy), 3-( $\beta$ -Hydroxyethoxy)-propoxy, 3-( $\beta$ -Methoxyethoxy)-propoxy, 10-Hydroxy-1,5,8-trioxa-decenyl(=3-(Hydroxyethoxyethoxy)-propoxy), 1,5,8,11-Tetraoxa-tridecyl(=3-(Ethoxyethoxyethoxy)-propoxy), 4-( $\beta$ -Hydroxyethoxy)-butoxy, 4-( $\beta$ -Ethoxyethoxy)-butoxy, 11-Hydroxy-1,6,9-trioxa-undecyl(=4-(Hydroxyethoxyethoxy)-butoxy), 1,6,9,12-Tetraoxa-tridecyl(=4-(Methoxyethoxyethoxy)-butoxy), 2-( $\beta, \gamma$ -Dihydroxypropoxy)-ethoxy.

Substituenten, für die  $Y^2$  stehen kann, sind beispielsweise Wasserstoff, Chlor, Brom; Methyl, Ethyl, Propyl, *i*-Propyl, *n*-Butyl, Butyl-2, *i*-Butyl, *t*-Butyl; Hydroxymethyl,  $\alpha$ - oder  $\beta$ -Hydroxyethyl,  $\alpha$ -Hydroxy-*n*-propyl, *-i*-propyl, *-butyl*, *-butyl*-2. oder *-i*-butyl; Dihydroxypropyl; Methoxy, Ethoxy, Propoxy, *i*-Propoxy, *n*-Butoxy, *i*-Butoxy, sek.-Butoxy,  $\beta$ -Hydroxy-ethoxy, *-propoxy*,  $\gamma$ -Hydroxy-propoxy, *-butoxy*,  $\delta$ -Hydroxybutoxy,  $\beta, \gamma$ -Dihydroxypropoxy; Methoxycarbonylmethoxy, Propoxycarbonylmethoxy, 2-(Methoxycarbonyl)-ethoxy, 2-(Butoxycarbonyl)-ethoxy; 2-(Ethoxycarbonyl)-propoxy, 2-(Methoxycarbonyl)-1-methyl-ethoxy; Methoxyethoxy, 2-Ethoxy-ethoxy, 2-Propoxy-ethoxy, 3-Methoxy-propoxy, 3-Propoxy-propoxy, 4-Methoxy-butoxy, 4-Butoxy-butoxy, 2-( $\beta$ -Hydroxyethoxy)-ethoxy, 2-( $\beta$ -Methoxyethoxy)-ethoxy, 2-( $\beta$ -Ethoxyethoxy)-ethoxy, 9-Hydroxy-1,4,7-trioxa-nonyl(=Hydroxyethoxyethoxyethoxy), 1,4,7,10-Tetraoxa-dodecyl(=Ethoxyethoxyethoxyethoxy), 10-Hydroxy-1,5,8-trioxa-decenyl(=3-(Hydroxyethoxy)-propoxy), 3-( $\beta$ -Ethoxyethoxy)-propoxy, 10-Hydroxy-1,5,8-trioxa-decenyl(=3-(Hydroxyethoxyethoxy)-propoxy), 1,5,8,11-Tetraoxa-tridecyl(=3-(Ethoxyethoxyethoxy)-propoxy), 4-( $\beta$ -Hydroxyethoxy)-butoxy, 4-( $\beta$ -Ethoxy-

ethoxy)-butoxy, 11-Hydroxy-1,6,9-trioxa-undecyl(=4-(Hydroxyethoxyethoxy)-butoxy), 1,6,9,12-Tetraoxa-tridecyl(=4-(Methoxyethoxyethoxy)-butoxy), 2-( $\beta,\gamma$ -Dihydroxypropoxy)-ethoxy; Acetylamino, n-Propionylamino, n-Butyrylamino, i-Butyrylamino; Chlor-, Brom-, Cyan-, Hydroxy-, Methoxycarbonyl-, Ethoxycarbonyl-, Phenyl-, Phenoxy-acetylamino; 2- oder 3-Chlor-, 2- oder 3-Brom-, 2- oder 3-Cyan- oder 2- oder 3-Hydroxy-propionylamino, 3-(Methoxycarbonyl)-propionylamino; 2-Chlor-, 2-Brom-, 2-Cyan- oder 2-Hydroxy-n- oder -i-butyrylamino; Methoxy- oder Ethoxyacetylamino, 2- oder 3-Methoxy- oder 2- oder 3-Ethoxy-propionylamino, 2-Methoxy- oder 2-Butoxy-, n- oder i-Butyrylamino; Hydroxy-, Methoxy- oder Propoxyethoxyacetylamino, 2- oder 3-Hydroxy-, Methoxy- oder Butoxyethoxypropionylamino; Hydroxy-, Ethoxy- oder Propoxyethoxyethoxyacetylamino, 3-Hydroxy-n- oder i-Propoxyethoxyethoxypropionylamino; 2,3-Dihydroxypropoxy-acetylamino; 3-(2,3-Dihydroxypropoxy)-propionylamino; Benzoylamino; Aminocarbonylamino; Methyl-, Ethyl-, Propyl-, i-Propyl-, Butyl-, sek. Butyl- oder i-Butylaminocarbonylamino.

Alkylreste, für die  $R^1$  und/oder  $R^2$  stehen können, sind beispielsweise Methyl, Ethyl, Propyl, i-Propyl, n-Butyl, i-Butyl, sek.-Butyl; 2-Chlor-, 2-Brom- oder 2-Cyanethyl; 2- oder 3-Chlor-, -Brom- oder -Cyanpropyl; 2-, 3- oder 4-Chlor-, -Brom- oder -Cyanbutyl; 2,3-Dihydroxypropyl, 2-Hydroxy-3-chlorpropyl; 2-Acetoxy-, 2-Propionyloxy- oder 2-Butyryloxyethyl, 2- oder 3-Acetoxy-, -Propionyloxy- oder -Butyryloxy-propyl, 3- oder 4-Acetoxy-, -Propionyloxy- oder -Butyryloxy-butyl; Methyl-, Ethyl-, Propyl- oder Butyl-aminocarbonyloxethyl, Methyl-, Ethyl-, Propyl- oder Butyl-aminocarbonyloxyprop-3-yl, Methyl-, Ethyl-, Propyl- oder Butyl-aminocarbonyloxybut-4-yl; 2-Hydroxyethyl, 2- oder 3-Hydroxypropyl, Hydroxypropyl-2, 2-, 3- oder 4-Hydroxybutyl, 1-, 3- oder 4-Hydroxybutyl-2; Allyl; Methallyl, Crotyl; Methoxy-, Ethoxy, Propoxy- oder Butoxyethyl, -prop-3-yl, -but-4-yl, -but-3-yl oder -but-2-yl; Hydroxy-, Methoxy-, Propoxy- oder Butoxy-ethoxyethyl, -pro-3-yl, -but-4-yl, -but-3-yl oder -but-2-yl, Hydroxy-, Methoxy-,

Ethoxyethoxyethoxy-ethyl, -prop-3-yl, -but-4-yl, -but-3-yl oder -but-2-yl; 2,3-Dihydroxypropoxy-ethyl, -prop-3-yl, -butyl-4-yl, -but-3-yl, -but-2-yl; 2-Hydroxy-3-chlorpropoxy-ethyl; 2-Hydroxy-3-methoxypropyl, 2-Hydroxy-3-ethoxy-propyl, 2-Hydroxy-3-butoxy-propyl, 2-Hydroxy-3-methoxyethoxy-propyl, 2-Hydroxy-3-ethoxyethoxypropyl, 2-Hydroxy-3-(3-methoxypropoxy)-propyl, 2-Hydroxy-3-(4-ethoxybutoxy)-propyl.

Für R<sup>1</sup> können darüberhinaus beispielsweise stehen: Benzyl, Phenethyl, Phenoxy-ethyl, -prop-3-yl, -but-4-yl, -but-3-yl oder -but-2-yl; Cyclohexyl, Cyclopentyl; Methoxy-, Ethoxy-, Propoxy-, Hydroxy-ethoxy, Chlorethoxy- oder Methoxyethoxy-carbonylethyl, -carbonyl-1-methylethyl oder -carbonyl-2-methylethyl; 2-Acetoxy-, 2-Propionyloxy- oder 2-Butyryloxy-ethyl, 2- oder 3-Acetoxy-, -Propionyloxy- oder -Butyryloxy-propyl, 3- oder 4-Acetoxy-, -Propionyloxy- oder -Butyryloxy-butyl.

Basen, die als Ätzmittel in der Ätzreservedruckpaste enthalten sind und die in 5%iger wäßriger Lösung mindestens einen pH-Wert von 8 hervorbringen, sind in großer Zahl bekannt. Beispiele für solche Basen sind die Hydroxide der Alkali- und Erdalkalimetalle, Salze von Erdalkali- und Alkalimetallen mit schwachen organischen oder anorganischen Säuren, wie z.B. Alkaliacetat, Alkalicarbonate oder -bicarbonate, Trialkaliphosphate, Ammoniak oder auch aliphatische Amine, wie z.B. Triethyl-, Tripropyl- oder Tributylamin, Ethanolamin, Dimethyl- oder Diethylethanolamin, Diethanolamin, Methyl-, Ethyl- oder Propyl-diethanolamin oder Triethanolamin. Üblicherweise werden als Basen Erdalkalihydroxide, wie z.B. Calciumhydroxid, Alkalihydroxide, wie beispielsweise Natrium- oder Kaliumhydroxid, oder Alkalisalze von schwachen anorganischen Säuren, wie beispielsweise Natriumcarbonat oder Trinatriumphosphat, eingesetzt. Vorzugsweise wird als Base in den Ätzreservedruckpasten Natrium- oder Kaliumhydroxid oder

insbesondere Natrium- oder Kaliumcarbonat oder Natrium- oder Kaliumbicarbonat verwendet. Auch Mischungen verschiedener Basen können verwendet werden. Die Konzentration der Base in den Ätzreservedruckpasten beträgt zweckmäßigerweise 25 bis 250 g/kg, vorzugsweise 50 bis 130 g/kg. Die Ätzreservedruckpasten enthalten neben den genannten Basen die üblichen in Textildruckpasten enthaltenen Zusätze, insbesondere Verdickungsmittel wie z.B. Alginat, Stärkeprodukte, synthetische polymere Verdickungsmittel, Mineralöle, hydrotrope Substanzen wie beispielsweise Harnstoff, sowie Zusätze, welche die Benetzung, Durchdringung und Farbstoffaufnahme fördern. Besonders günstig für den Ätzvorgang ist die Anwesenheit nichtionogener Detergenzien, die zweckmäßigerweise in den Ätzreservedruckpasten enthalten sind, wie z.B. Glycerin und/oder Polyglykole, wie Polyäthylenglykol mit einem mittleren Molekulargewicht von 300 bis 400.

Vorzugsweise besitzen die Farbstoffe der Formel I folgende Reste:

X<sup>1</sup>: Methoxy- oder Ethoxycarbonyl, Cyan oder Nitro. Falls X<sup>3</sup> Alkoxy-carbonyl mit 1 bis 4 C-Atomen im Alkoxyrest, der gegebenenfalls durch Hydroxy, Methoxy, Ethoxy oder Methoxyethoxy substituiert sein kann, bedeutet, kann X<sup>1</sup> vorzugsweise auch Methyl- oder Ethylsulfonyl oder Trifluormethyl sein.

X<sup>2</sup>: Nitro oder Cyan. Falls X<sup>3</sup> Alkoxy-carbonyl mit 1 bis 4 C-Atomen im Alkoxyrest, der gegebenenfalls durch Hydroxy, Methoxy, Ethoxy oder Methoxyethoxy, substituiert sein kann, bedeutet, kann X<sup>2</sup> vorzugsweise auch Methyl- oder Ethylsulfonyl sein.

X<sup>3</sup>: Alkylsulfonyl mit 1 bis 4 C-Atomen, gegebenenfalls durch Chlor, Brom oder Methyl substituiertes Phenylsulfonyl, Cyan, Nitro, Alkoxy-carbonyl mit 1 bis 4 C-Atomen im Alkoxyrest, der gegebenenfalls durch Hydroxy, Methoxy, Ethoxy oder Methoxyethoxy substituiert ist oder Aminosulfonyl oder Alkylaminosulfonyl mit 1 bis 4 C-Atomen, dessen Alkylgruppe gegebenenfalls durch Hydroxy, Methoxy, Ethoxy oder

Methoxyethoxy substituiert sein kann.

Besonders bevorzugt ist die Verwendung von solchen Farbstoffen der Formel I, die für 2 oder 3 der Substituenten von  $X^1$ ,  $X^2$ ,  $X^3$  die vorstehend angegebenen bevorzugten Reste tragen, wobei jedoch höchstens ein Rest von  $X^1$ ,  $X^2$  oder  $X^3$  ein Alkoxy-carbonylrest sein darf.

Bevorzugte Kombinationen  $X^1/X^2$  sind Nitro/Methyl- oder Ethylsulfonyl, Nitro/Trifluormethyl, Cyan/Methyl- oder Ethylsulfonyl, Methylsulfonyl/Methylsulfonyl, Ethylsulfonyl/Ethylsulfonyl.

Ganz besonders bevorzugte Kombinationen  $X^1/X^2$  sind Nitro/Cyan, Nitro/Nitro, Nitro/Methoxy- oder Ethoxycarbonyl, Cyan/Cyan.

Bevorzugte Kombinationen  $X^1/X^2/X^3$  sind Methylsulfonyl/Methylsulfonyl/ Alkoxy-carbonyl, Ethylsulfonyl/Ethylsulfonyl/Alkoxy-carbonyl und Nitro/Methyl- oder Ethylsulfonyl/Alkoxy-carbonyl, wobei der Alkoxyrest der Alkoxy-carbonylgruppe gegebenenfalls substituierte 1 bis 4 C-Atome trägt.

Ganz besonders bevorzugte Kombinationen  $X^1/X^2/X^3$  sind Nitro/Cyan/Nitro, Nitro/ Nitro/Nitro, Nitro/Nitro/Cyan, Nitro/Methoxy- oder Ethoxycarbonyl/Nitro, Nitro/Cyan/ gegebenenfalls substituiertes Alkoxy-carbonyl, Nitro/Nitro/gegebenenfalls substituiertes Alkoxy-carbonyl, Cyan/Cyan/gegebenenfalls substituiertes Alkoxy-carbonyl, Nitro/Nitro/Aminosulfonyl oder gegebenenfalls substituiertes Alkylaminosulfonyl, Nitro/Cyan/Amino- oder gegebenenfalls substituiertes Alkylaminosulfonyl oder Cyan/Cyan/Amino- oder gegebenenfalls substituiertes Alkylaminosulfonyl.

Eine weitere bevorzugte Gruppe von Farbstoffen der Formel I umfaßt solche Farbstoffe, die in den Resten  $R^1$  und/oder  $R^2$  und/oder in den Alkyl- oder Alkoxyresten, für die  $Y^1$  oder  $Y^2$  stehen, und/oder in den Alkylresten, die für Z stehen, eine oder mehrere Hydroxylgruppen tragen. Besonders bevorzugt sind

dabei der 2-Hydroxyethyl- und der 2,3-Dihydroxypropylrest. Besonders bevorzugt sind auch Farbstoffe, bei denen die Reste  $R^1$  und/oder  $R^2$  und/oder die Alkyl- oder Alkoxyreste, die für  $Y^1$ ,  $Y^2$  oder Z stehen, für  $(CH_2)_m(OCH_2CH_2)_nOH$  stehen, wobei m die Werte 2 bis 4 und n die Werte 1 bis 3 annehmen können, wobei die Werte für m und n so gewählt werden, daß die Gruppe höchstens 8 C-Atome enthält.

Weitere bevorzugte Reste für  $R^1$  und  $R^2$  sind Alkylreste mit 3 bis 8 C-Atomen, für Z Alkylreste mit 2 bis 8 C-Atomen und für  $Y^1$  und  $Y^2$  Alkoxyreste mit 3 bis 8 C-Atomen, wobei die Kohlenstoffkette der Alkyl- und Alkoxyreste durch 1 bis 3 Sauerstoffatome unterbrochen und gegebenenfalls durch Hydroxy substituiert ist. Bevorzugte Farbstoffe sind auch Farbstoffe der allgemeinen Formel I, die in den Resten  $R^1$ ,  $Y^1$ ,  $Y^2$  und Z Alkoxy-carbonylalkylgruppen tragen.

Besonders bevorzugt sind dabei für  $R^1$  Alkoxy-carbonyl-methyl-, Alkoxy-carbonyl-ethyl- oder Alkoxy-carbonyl-methylethylreste und für Z Alkoxy-carbonyl- oder Alkoxy-carbonyl-alkyl mit 1 bis 4 C-Atomen in der Alkylgruppe. Alkoxy-Reste in den Alkoxy-carbonylalkyl-Gruppen, die für  $R^1$  oder Z stehen, sind vorzugsweise Methoxy, Ethoxy, i-Propoxy, n-Propoxy, Methoxyethoxy oder Ethoxyethoxy.

Das erfindungsgemäße Verfahren ist vorzugsweise für solche Textilmaterialien geeignet, die aus hydrophoben Fasern, insbesondere Polyesterfasern, bestehen. Es ist aber auch für solche Textilmaterialien geeignet, die hydrophobe Fasern in überwiegendem Maße neben anderen Fasern, wie z.B. Zell- oder Baumwolle, enthalten.

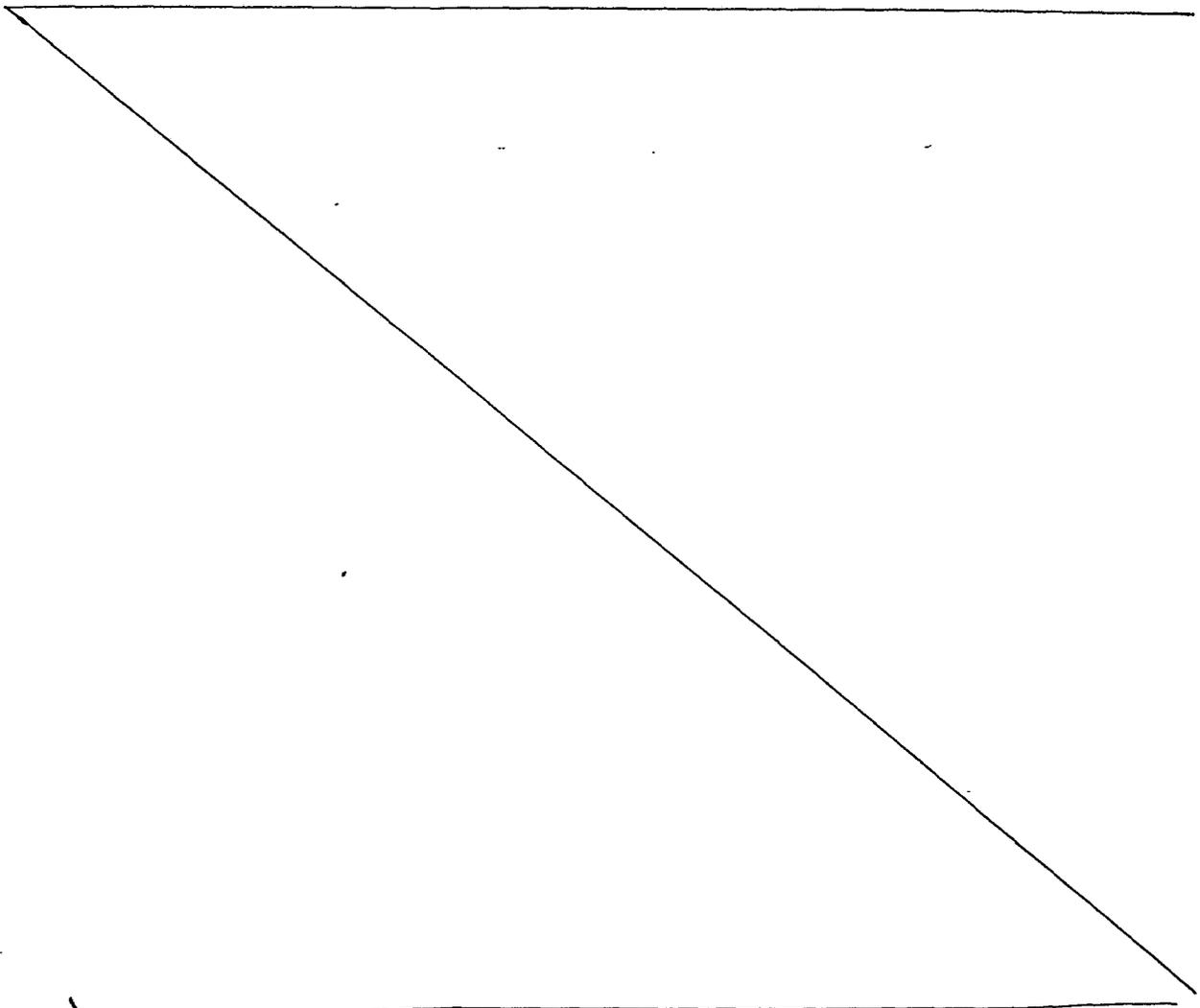
Die weißätzbaren Dispersionsfarbstoffe der Formel I können auf das Textilmaterial in Form von Farbflotten oder Druckpasten aufgebracht werden. Das Textilmaterial wird dabei in an sich bekannter Weise mit der Farbflotte imprägniert, z.B. geklotzt oder gepflatscht. Die Farbflotten können dabei einen oder mehrere Dispersionsfarbstoffe der Formel I neben den bekannten üblichen Färbereihilfsmitteln, wie beispielsweise Dispergier-

mitteln, Netzmitteln, Schaumdämpfungsmitteln und Klotzhilfsmitteln, enthalten. Die imprägnierte Gewebbahn wird auf eine Flottenaufnahme von 50 bis 120 % abgequetscht. Anschließend werden die Gewebbahnen durch Warmluft mit eventueller vorausgehender Infrarotstrahlung getrocknet, wobei die Temperatur ca. 80°C, maximal etwa 90°C bei entsprechender Verkürzung der Zeit, beträgt. Die so vorbereiteten Gewebbahnen werden dann mit einer Ätzreservedruckpaste bedruckt, die als Ätzmittel eine der oben näher bezeichneten Basen sowie die in Druckpasten für den Textildruck üblichen bekannten Zusatzstoffe, insbesondere Verdickungsmittel, enthält. Anschließend werden die imprägnierten und bedruckten Gewebbahnen einer Wärmebehandlung zwischen 100 und 230°C unterworfen. Im unteren Temperaturbereich von etwa 100 bis 110°C erfolgt die Wärmezufuhr vorzugsweise durch überhitzten Wasserdampf. Für Wärmebehandlungen, die zwischen 160 und 230°C durchgeführt werden, wird als Wärmeträger vorzugsweise Heißluft verwendet. Nach der Hitzebehandlung, die eine Fixierung der Dispersionsfarbstoffe der Formel I an den nicht mit Ätzreservedruckpaste überdruckten Stellen sowie die Zerstörung der Dispersionsfarbstoffe der Formel I an den mit der Ätzreservedruckpaste bedruckten Stellen zur Folge hat, werden die Textilien in der für Polyester üblichen Art und Weise nachbehandelt, heiß und kalt gespült und getrocknet.

Eine besondere Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens besteht darin, daß die Farbflotte außer Dispersionsfarbstoffen der Formel I zusätzlich einen oder mehrere Dispersionsfarbstoffe enthält, die alkalibeständig sind und somit durch die erfindungsgemäß einzusetzenden alkalischen Ätzreservedruckpasten nicht zerstört werden. Verfährt man im übrigen wie oben angegeben, so erhält man mehrfarbige Dessins.

Wie bereits erwähnt, kann man die Dispersionsfarbstoffe der Formel I auch in Form von Druckpasten auf das Gewebe aufdrucken und anschließend mit der Ätzreservedruckpaste überdrucken.

Fixierung und Fertigstellung der Textildrucke erfolgt dann anschließend wie oben bereits beschrieben. Auch bei diesem Verfahren ist es möglich, der als erstes aufgedruckten Farbdruckpaste, die auch mehrere Dispersionsfarbstoffe der Formel I enthalten kann, einen oder mehrere Dispersionsfarbstoffe zuzusetzen, die alkaliresistent sind. Auch in diesem Falle werden mehrfarbige Dessins erhalten. Eine weitere Möglichkeit zur Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens besteht darin, daß auf den mit Dispersionsfarbstoffen der Formel I imprägnierten oder bedruckten Fond Ätzreservedruckpasten aufgedruckt werden, die ihrerseits alkaliresistente Dispersionsfarbstoffe enthalten. Bei anschließender Fixierung und Fertigstellung der Textilmaterialien wie oben beschrieben werden auch hier mehrfarbige Dessins erhalten.



Nach dem erfindungsgemäßen Verfahren lassen sich Ätzreserve-  
drucke nicht nur auf Textilmaterialien aufbringen, die aus  
hydrophoben Fasern, insbesondere Polyesterfasern, bestehen  
oder solche Fasern überwiegend enthalten, sondern auch auf Tex-  
tilmaterialien, die hydrophobe Fasern, insbesondere Polyester-  
fasern, und Zellulosefasern in vergleichbaren Mengenverhält-  
nissen enthalten. Derartige Polyester/Zellulose Mischgewebe  
können z.B. ein Gewichtsverhältnis Polyester/Zellulose von  
75 : 25, 65 : 35 oder 50 : 50 aufweisen. Das Aufbringen von  
Ätzreservedrucken auf derartige Mischgewebe nach dem erfin-  
dungsgemäßen Verfahren ist dann möglich, wenn die Farbflotte  
oder Druckpaste, welche mindestens einen weißätzbaren Disper-  
sionsfarbstoff der Formel I und gegebenenfalls noch einen oder  
mehrere ätzmittelbeständige Dispersionsfarbstoffe enthält,  
außerdem noch mindestens einen ätzbaren Reaktivfarbstoff mit  
einem reaktiven Rest der Formel



worin X Wasserstoff oder ein Metallkation, insbesondere das  
Natriumkation, und Hal Halogen, insbesondere Chlor oder Brom,  
bedeuten und gegebenenfalls einen oder mehrere ätzbe-  
ständige Reaktivfarbstoffe enthält und wenn die Ätzreserve-  
druckpaste neben Alkalicarbonat oder Alkalihydrogencarbonat  
ein Alkalisulfit oder Alkalihydrogensulfit und gegebenenfalls  
einen Aldehyd enthält und wenn im übrigen wie bereits angege-  
ben gearbeitet wird.

Die einzusetzenden ätzbaren Reaktivfarbstoffe enthalten einen  
der oben angegebenen faserreaktiven Reste der Formeln II bis  
V. Den Resten der Formeln II bis IV ist es gemeinsam, daß sie  
in Gegenwart von Alkali unter Abspaltung eines Sulfat- oder

Halogenidanions eine Vinylsulfonylgruppe ausbilden. Diese in Gegenwart von Alkali gebildete Gruppe fixiert auf Baum- oder Zellwolle in gleicher Weise wie der direkt an den Farbstoffrest gebundene Vinylsulfonylrest der Formel V durch Addition einer OH-Gruppe der Cellulose an die Vinyldoppelbindung. Ätzbare Reaktivfarbstoffe, die einen der oben genannten reaktiven Reste aufweisen, können allen technisch wichtigen Farbstoffgruppen angehören. Als Beispiele für geeignete Reaktivfarbstoffe werden die Monoazofarbstoffe CI-Yellow 13 bis 17 und 72 bis 74, -Orange 7, 15, 16, 23, 24, 55, -Red 21 bis 23, 35 36, 50, 63, 103 bis 107, 112 bis 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 Anthrachinonfarbstoffe 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 III oder IV enthalten.

Die Mengen der Dispersions- und Reaktivfarbstoffe, die bei der Behandlung von Mischgeweben in den Klotzflotten oder Druckpasten enthalten sind, werden wie üblich auf die Farbtiefe der gewünschten Färbung und Intensität des Reaktiveffekts 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 z.B. eine Klotzflotte, die für eine Fondfärbung bestimmter Farbnuance zubereitet wird, im Fall, daß das Mischgewebe 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 oder nur Dispersionsfarbstoffe und einen niedrigen Anteil oder keine Reaktivfarbstoffe.

Falls bei der Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens die Klotzflotte oder Druckpaste neben einem oder mehreren

ätzbaren Dispersionsfarbstoffen der Formel I auch einen oder mehrere ätzbare Reaktivfarbstoffe mit reaktiven Resten der Formeln II bis V enthält, wird eine Ätzreservedruckpaste verwendet, die neben Alkalicarbonat oder Alkalihydrogencarbonat noch ein Alkalisulfit oder Alkalihydrogensulfit als Reservierungsmittel für die Reaktivfarbstoffe enthält. 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 Aldehyde, 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 Natriumhydrogensulfit in 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 enthaltenen Druckpasten in ungünstigen Fällen auftreten kann, vermeiden. Die Konzentration der Summe der Reservierungsmittel in den Druckpasten beträgt zweckmäßigerweise 25 bis 250 g/kg, vorzugsweise 50 bis 130 g/kg.

Die Verfahrensschritte bei der Herstellung von Ätzreservedrucken auf Polyester/Zellulose Mischgeweben sind, abgesehen von der anderen Zusammensetzung der Klotzflotte oder Druckpaste und der Ätzreservedruckpaste, die gleichen wie bei der Behandlung von Geweben, die aus Polyester bestehen oder Polyester überwiegend enthalten. Allerdings ist es bei der Herstellung von Ätzreservedrucken auf Polyester/Cellulose Mischgewebe nach dem Klotzen bzw. Bedrucken des Gewebes, Trocknen oder Antrocknen und anschließendem Überdrucken mit der Ätzreservedruckpaste zweckmäßig, die geklotzten und bedruckten textilen Flächengebilde einer Wärmebehandlung zwischen 100 und 190°C zu unterwerfen und dabei die Wärmezufuhr vorzugsweise durch überhitzten Wasserdampf vorzunehmen. Die Hitzebehandlung bewirkt a) an den mit der Ätzreservedruckpaste bedruckten Stellen eine Inhibierung der ätzbaren Dispersions- und Reaktivfarbstoffe und eine Fixierung der gegebenenfalls vorhandenen nicht reservierbaren Dispersions- und Reaktivfarbstoffe, b) an den nicht mit Ätzreservedruckpaste bedruckten Stellen eine Fixierung der Dispersionsfarbstoffe und, sofern die Klotzflotte oder Druckpaste ein Alkaliformiat enthalten hat, auch gleichzeitig eine Fixierung 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 dem Zweiphasen-Verfahren, d.h. sofern die Klotzflotte oder Druckpaste kein Alkaliformiat enthalten hat, erfolgt anschließend die Fixierung der Reaktivfarbstoffe in der Fondfärbung, d.h. an den nicht mit Ätzreservedruckpaste bedruckten Stellen, in an sich bekannter Weise. Zum Schluß werden die Färbungen bzw. Drucke auf den Mischgeweben heiß und kalt gespült und getrocknet.

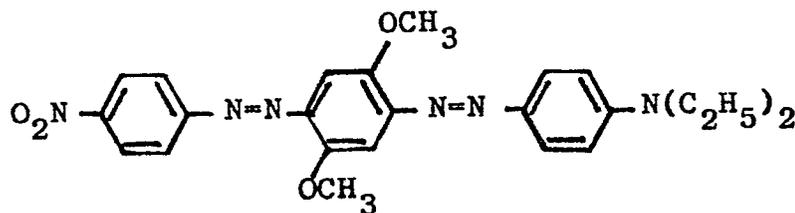
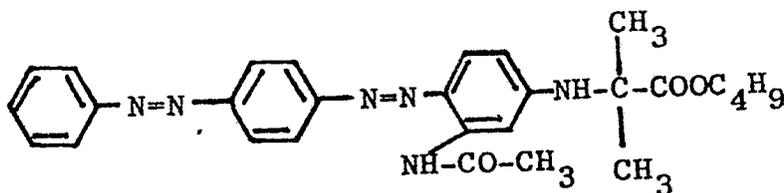
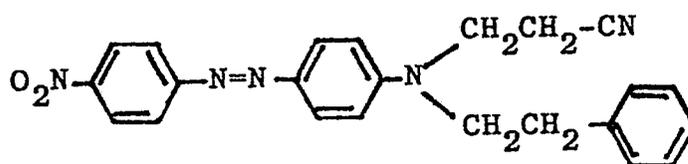
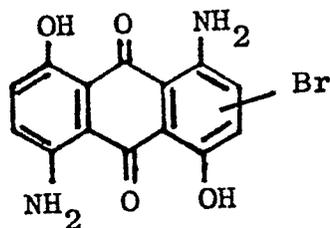
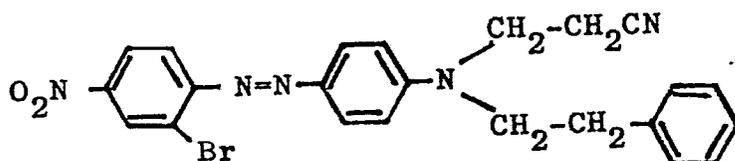
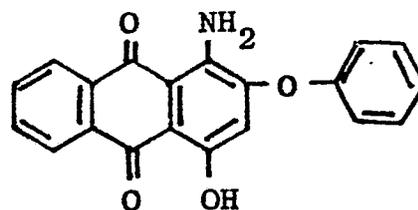
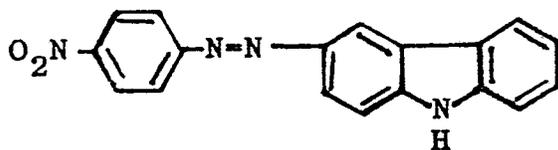
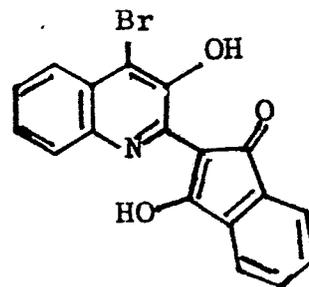
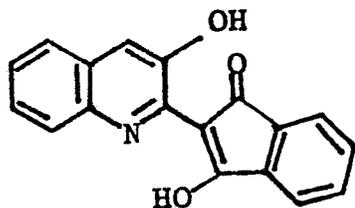
Eine besondere Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens auf Mischgeweben besteht darin, daß die Klotzflotte oder Druckpaste außer ätzbaren Dispersions- und Reaktivfarbstoffen zusätzlich ätzbeständige Dispersions- und Reaktivfarbstoffe enthält, die somit durch die erfindungsgemäß einzusetzenden

Ätzreservedruckpasten nicht zerstört werden. Verfährt man im übrigen wie oben angegeben, so erhält man mehrfarbige Dessins. Eine weitere Möglichkeit zur Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens bei Mischgeweben besteht darin, daß auf den mit reservierbaren Farbstoffen geklotzten oder bedruckten Fond Ätzreservedruckpasten aufgedruckt werden, die ihrerseits gegen das Reservierungsmittel resistente Dispersions- und Reaktivfarbstoffe enthalten. Bei anschließender Fixierung und Fertigstellung der Textilmaterialien wie oben beschrieben werden auch hier mehrfarbige Dessins erhalten.

Das Aufbringen der weißätzbaren Dispersionsfarbstoffe der Formel I auf das Gewebe durch Imprägnieren mit einer Klotzflotte ist bevorzugt.

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 gegebenenfalls vorhandenen Reaktivfarbstoffe gelöst sind. Auch die Herstellung der Klotzflotten bzw. Druckpasten, die bei dem erfindungsgemäßen Verfahren 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.

Alkaliresistente Dispersionsfarbstoffe, die zur Herstellung von mehrfarbigen Dessins mit dem 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 alkaliresistente Dispersionsfarbstoffe sind:



Gegen das Reservierungsmittel beständige Reaktivfarbstoffe, die zur Herstellung von mehrfarbigen Dessins auf Polyester/Zellulose Mischgeweben mit den ätzbaren Reaktivfarbstoffen 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  $\alpha, \beta$ -ungesättigten aliphatischen Carbonsäuren enthalten. Stellvertretend für die gesamte Klasse seien im folgenden die wichtigsten Verbindungen genannt, von denen sich die faserreaktiven Reste der 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-pyridazonylpropionylchlorid, 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.

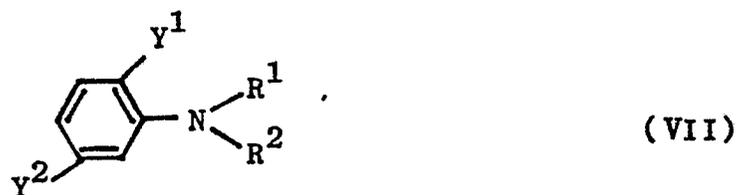
Soweit in den folgenden Ausführungsbeispielen Lösungen von Substanzen eingesetzt werden, handelt es sich, wenn nicht ausdrücklich ein anderes Lösungsmittel angegeben ist, um wäßrige Lösungen. Prozentangaben sind Gewichtsprozent.

Die erfindungsgemäß einzusetzenden Dispersionsfarbstoffe der Formel I sind bereits zum größten Teil z.B. aus den deutschen Offenlegungsschriften 12 90 915, 17 19 066, 18 09 920, 19 62 402, den französischen Patentschriften 145 833, 865 904, 816 950 und 1 465 508 und aus Journal of the Chemical Society, Perkin I, 1979, S.2634, bekannt.

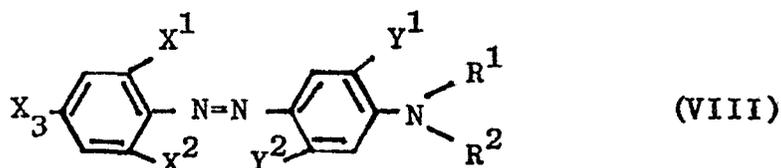
Die Dispersionsfarbstoffe der Formel I lassen sich in an sich bekannter Weise durch Diazotierung und Kupplung herstellen, wie es z.B. in der schweizerischen Patentschrift 615 938 oder in der deutschen Auslegeschrift 16 44 144 beschrieben ist. Einige der Dispersionsfarbstoffe der allgemeinen Formel I lassen sich in an sich bekannter Weise auch so herstellen, daß man ein Amin der Formel VI



in dem X<sup>1</sup> Chlor, Brom, Nitro, Cyan, Alkylsulfonyl mit 1 bis 4 C-Atomen oder Phenylsulfonyl und X<sup>2</sup> Chlor oder Brom bedeuten, diazotiert und auf ein Amin der Formel VII



kuppelt und in dem so erhaltenen Farbstoff der Formel VIII

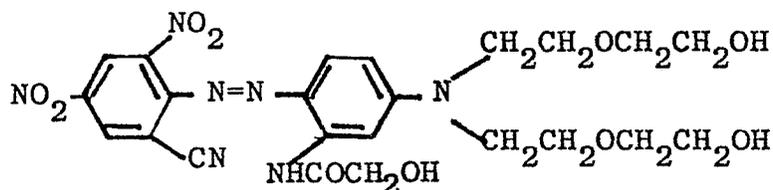


in dem  $X^1$  Chlor, Brom, Nitro, Cyan, Alkylsulfonyl mit 1 bis 4 C-Atomen oder Phenylsulfonyl und  $X^2$  Chlor oder Brom bedeuten, den für Chlor oder Brom stehenden Rest gegen Cyan, Nitro, Alkylsulfonyl mit 1 bis 4 C-Atomen, Arylsulfonyl oder Dialkylphosphono mit 1 bis 4 C-Atomen im Alkylrest eintauscht. Der Austausch gegen Cyan ist beschrieben in den deutschen Offenlegungsschriften 12 90 915, 19 62 402. Der Austausch gegen Nitro ist beschrieben in den deutschen Offenlegungsschriften 19 62 402, 18 09 920, 18 07 642. Der Austausch gegen Alkyl/Arylsulfonyl ist beschrieben in den deutschen Offenlegungsschriften 19 62 402, 29 05 274. Der Austausch gegen Dialkylphosphono ist beschrieben in Journal of the Chemical Society, Perkin I, 1979, Seite 2634.

Sofern nichts anderes angegeben, sind in den nachfolgenden Beispielen Teile Gewichtsteile und Prozente Gewichtsprozente.

### Beispiel 1

10 Teile des Farbstoffs der Formel

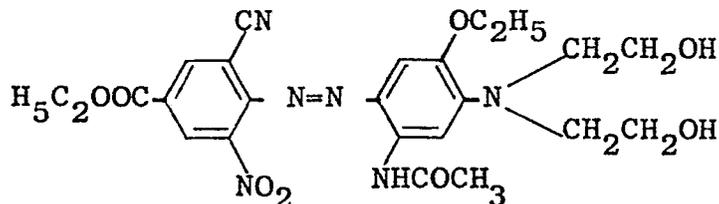


werden in feiner Verteilung zu einer Klotzflotte gegeben, die 905 Teile Wasser, 5 Teile Citronensäure und 60 Teile eines Polymerisationsprodukts auf Acrylsäurebasis als Antimigrationsmittel auf 1000 Teile enthält. Mit dieser Klotzflotte wird ein Gewebe aus Polyester auf der Basis von Polyethylenglykolterephthalat bei 20 bis 30°C mit einem Abquetscheffekt von ca. 80 % geklotzt. Das geklotzte Gewebe wird bei 60 bis 80°C vorsichtig getrocknet. Nach dem Trocknen wird mit einer Druckpaste, die 500 Teile einer wäßrigen 10 %igen Johanniskernmehlätherverdickung, 260 Teile Wasser, 80 Teile calciniertes Natriumcarbonat, 80 Teile Polyethylenglykol 400 und 80 Teile Glycerin auf 1000 Teile enthält, überdruckt. Nach dem Fixieren mit überhitztem Dampf während 7 Minuten bei 175°C, reduktivem Nachbehandeln, Seifen, an-

schließendem Spülen und Trocknen erhält man einen blauen Druck mit sehr guten Echtheiten, vor allem guter Licht-, Trockenhitze-fixier-, Reib- und Waschechtheit. An den Stellen, auf die die sodahaltige Druckpaste aufgedruckt wird, erhält man einen sehr guten Weißfond mit scharfen Konturen.

### Beispiel 2

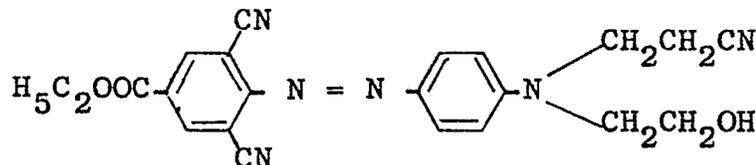
Anstelle des Farbstoffs im Beispiel 1 werden 20 Teile des Farbstoffs



verwendet und im übrigen so verfahren, wie im Beispiel 1 angegeben. Man erhält einen blauen Druck mit sehr guten coloristischen Eigenschaften, insbesondere guter Licht-, Trockenhitze-fixier-, Reib- und Waschechtheit und an den geätzten Stellen einen sehr guten Weißfond mit scharfen Konturen.

### Beispiel 3

Anstelle des Farbstoffs im Beispiel 1 werden 20 Teile des Farbstoffs der Formel

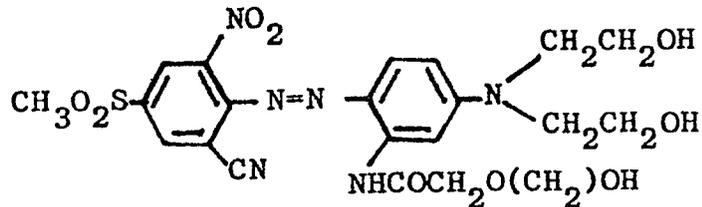


verwendet und im übrigen so verfahren, wie im Beispiel 1 angegeben. Man erhält einen roten Druck mit sehr guten coloristischen Eigenschaften, insbesondere guter Licht-, Trockenhitze-fixier-, Reib- und Waschechtheit und einen sehr guten Weißfond mit scharfen Konturen.

### Beispiel 4

Anstelle des Farbstoffs in Beispiel 1 werden 30 Teile des

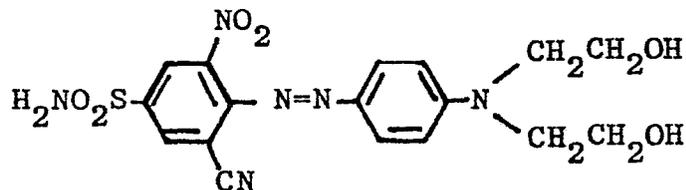
Farbstoffs der Formel



verwendet und im übrigen so verfahren, wie im Beispiel 1 angegeben. Man erhält einen rotstichig blauen Druck mit sehr guten coloristischen Eigenschaften, insbesondere mit guter Licht-, Trockenhitze-, Reib- und Waschechtheit und sehr gutem Weißfond mit scharfen Konturen.

#### Beispiel 5

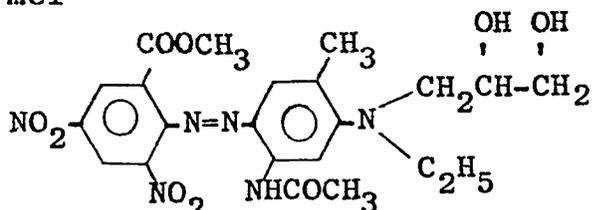
Anstelle des Farbstoffs im Beispiel 1 werden 20 Teile des Farbstoffs der Formel



verwendet und im übrigen so verfahren, wie im Beispiel 1 angegeben. Man erhält einen orangefarbenen Druck mit sehr guten coloristischen Eigenschaften, insbesondere guter Licht-, Trockenhitze-, Reib- und Waschechtheit und sehr gutem Weißfond mit scharfen Konturen.

#### Beispiel 6

Man klotzt ein mercerisiertes Mischgewebe aus Polyester/Baumwolle 65:35 mit einem Ansatz bestehend aus 100 Teilen einer 20%igen Flüssigkeitseinstellung des Farbstoffs der Formel



40 Teilen der flüssigen Handelsform von CI Reactive Blue 122, 808 Teilen kaltem Wasser, 10 Teilen m-nitrobenzolsulfonsaurem Natrium, 20 Teilen eines Antimigriermittels auf Polyacrylsäurebasis, 2 Teilen Mononatriumphosphat, 20 Teilen Natriumformiat.

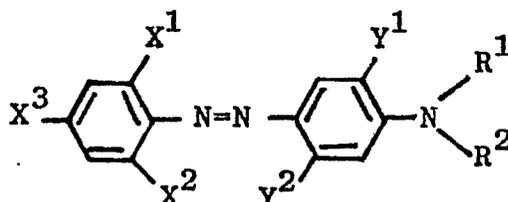
Man trocknet vorsichtig in einer Hotflue bei 80 - 100°C und überdruckt im Filmdruck mit einer Druckpaste aus 25 Teilen der Handelsform von 1- $\sqrt{5}$ -(3,6-Dichlorpyridazin-4-yl-carbonylamino)-2-methyl-3-sulfophenyl-7-3-carboxyl-4-(2-sulfophenyl-azo)-5-pyrazolon-(5), 40 Teilen der flüssigen Handelsform von CI Disperse Yellow 63, 150 Teilen Harnstoff, 199 Teilen kaltem Wasser, 10 Teilen m-nitrobenzolsulfonsaurem Natrium, 500 Teilen Stammverdickung, 40 Teilen Natriumhydrogencarbonat, 30 Teilen Natriumhydrogensulfidlösung 38°Bé, 6 Teilen 40%iger Glyoxallösung. Die Stammverdickung besteht aus 230 Teilen einer wäßrigen 4%igen Alginatverdickung, 80 Teilen einer wäßrigen 10%igen Stärkeätherverdickung, 85 Teilen Wasser, 25 Teilen einer wäßrigen 10%igen Lösung des Kondensationsproduktes von Polyglykol 2000 mit Stearinsäure und 80 Teilen Schwerbenzin.

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 blauen Boden.

Wenn in den Beispielen 1 bis 6 anstelle der dort angegebenen dispersen Farbstoffe äquivalente Mengen der in der nachstehenden Tabelle angegebenen dispersen Farbstoffe verwendet werden, so erhält man ebenfalls Ätzreservedrucke mit sehr guten coloristischen Eigenschaften.

T A B E L L E



$X^1$	$X^2$	$X^3$	$Y^1$	$Y^2$	$R^1$	$R^2$	Nuance
NO <sub>2</sub>	CN	NO <sub>2</sub>	H	NHCOCH <sub>2</sub> O(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> OH	CH <sub>2</sub> CH(OH)CH <sub>2</sub> (OH)	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	1
NO <sub>2</sub>	CN	NO <sub>2</sub>	H	NHCOCH <sub>2</sub> OH	(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> OCOCH <sub>3</sub>	(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> OCOCH <sub>3</sub>	1
NO <sub>2</sub>	CN	NO <sub>2</sub>	H	NHCOCH <sub>2</sub> O(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> OCH <sub>3</sub>	CH <sub>2</sub> CH=CH <sub>2</sub>	(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> OH	1
NO <sub>2</sub>	CN	NO <sub>2</sub>	H	NHCOOCH <sub>3</sub>	(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> CN	(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> OCOCH <sub>3</sub>	2
NO <sub>2</sub>	CN	NO <sub>2</sub>	H	NHCONHC <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> COOCH <sub>3</sub>	n-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	1
NO <sub>2</sub>	CN	NO <sub>2</sub>	OCH <sub>3</sub>	NHCOC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> OCOCH <sub>3</sub>	(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> OCOCH <sub>3</sub>	1
NO <sub>2</sub>	CN	NO <sub>2</sub>	OCH <sub>3</sub>	NHCOCH <sub>2</sub> OH	(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> COOCH <sub>3</sub>	CH <sub>2</sub> CH=CH <sub>2</sub>	1
NO <sub>2</sub>	CN	NO <sub>2</sub>	OC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	NHCOCH <sub>2</sub> OH	(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> CN	(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> OH	1
NO <sub>2</sub>	CN	NO <sub>2</sub>	O(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> OCH <sub>3</sub>	NHCOCH <sub>3</sub>	$\angle$ (CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> O $\overline{2}$ H	$\angle$ (CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> O $\overline{2}$ H	1
NO <sub>2</sub>	CN	NO <sub>2</sub>	O(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> OH	O(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> OH	H	$\angle$ (CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> O $\overline{2}$ CH <sub>3</sub>	1
NO <sub>2</sub>	CN	NO <sub>2</sub>	O $\overline{2}$ (CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> O $\overline{2}$ H	NHCO(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> Cl	$\angle$ (CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> O $\overline{2}$ H	$\angle$ (CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> O $\overline{2}$ H	1
NO <sub>2</sub>	CN	NO <sub>2</sub>	CH <sub>3</sub>	NHCOC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	CH <sub>2</sub> CH(OH)CH <sub>2</sub> (OH)	H	1
NO <sub>2</sub>	CN	NO <sub>2</sub>	CH <sub>2</sub> OH	CH <sub>2</sub> OH	(CH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> OH	(CH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> OH	1
NO <sub>2</sub>	CN	NO <sub>2</sub>	Cl	NHCOC <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> OH	H	1
NO <sub>2</sub>	CN	NO <sub>2</sub>	H	CH <sub>3</sub>	(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> OH	(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> CN	2
NO <sub>2</sub>	CN	NO <sub>2</sub>	H	CH <sub>3</sub>	(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> OCOCH <sub>2</sub> C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> OH	2
NO <sub>2</sub>	CN	NO <sub>2</sub>	H	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> OC(ONH)CH <sub>3</sub>	(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> OC(ONH)CH <sub>3</sub>	2
NO <sub>2</sub>	CN	NO <sub>2</sub>	H	O(CH <sub>2</sub> O) <sub>2</sub> C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	CH <sub>2</sub> C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> OH	2
NO <sub>2</sub>	CN	NO <sub>2</sub>	H	Cl	CH <sub>2</sub> CH(OH)CH <sub>2</sub> OCH <sub>3</sub>	H	3
NO <sub>2</sub>	CN	NO <sub>2</sub>	CH <sub>3</sub>	H	CH <sub>2</sub> CH(OH)CH <sub>2</sub> (OH)	H	2
NO <sub>2</sub>	CN	NO <sub>2</sub>	OCH <sub>3</sub>	H	$\angle$ (CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> O $\overline{2}$ H	H	2
NO <sub>2</sub>	CN	NO <sub>2</sub>	Cl	H	(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> OH	H	3
NO <sub>2</sub>	CN	NO <sub>2</sub>	H	NHCO(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> O(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> OH	(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> CN	$\angle$ (CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> O $\overline{2}$ H	1
NO <sub>2</sub>	SO <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	NO <sub>2</sub>	H	NHCOCH <sub>3</sub>	(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> COOCH <sub>3</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	1

X <sup>1</sup>	X <sup>2</sup>	X <sup>3</sup>	Y <sup>1</sup>	Y <sup>2</sup>	R <sup>1</sup>	R <sup>2</sup>	Nuance
NO <sub>2</sub>	SO <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	NO <sub>2</sub>	H	NHCOCH <sub>2</sub> OH	(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> OCH <sub>3</sub>	(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> OCH <sub>3</sub>	1
NO <sub>2</sub>	SO <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	NO <sub>2</sub>	H	NHCOOC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	CH <sub>2</sub> CH(OH)CH <sub>2</sub> OH	(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> OH	2
NO <sub>2</sub>	SO <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	NO <sub>2</sub>	Cl	H	(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> COOC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	H	4
NO <sub>2</sub>	CN	COOCH <sub>3</sub>	H	H	CH <sub>2</sub> CH(OH)CH <sub>2</sub> OH	(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> CN	4
NO <sub>2</sub>	CN	COOCH <sub>3</sub>	O(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> OCOCH <sub>3</sub>	H	(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> OCOCH <sub>3</sub>	(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> OCOCH <sub>3</sub>	4
NO <sub>2</sub>	NO <sub>2</sub>	COOC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	O(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> OCH <sub>3</sub>	NHCOCH <sub>3</sub>	(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> OCOC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> OCOC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	1
NO <sub>2</sub>	SO <sub>2</sub> C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	CN	H	H	(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> COOC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> CN	3
SO <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	CN	NO <sub>2</sub>	H	NHCOCH <sub>2</sub> OCH <sub>3</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	CH <sub>2</sub> CH(OH)CH <sub>2</sub> Cl	1
SO <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	CN	COOCH <sub>3</sub>	H	NHCOCH <sub>2</sub> O(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> OC <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	CH <sub>3</sub>	(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> OH	1
SO <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	CN	COOC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	H	NHCOCH <sub>2</sub> CN	[(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> O] <sub>2</sub> C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	[(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> O] <sub>2</sub> C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	1
SO <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	CN	SO <sub>2</sub> NH <sub>2</sub>	H	NHCOCH <sub>2</sub> Br	C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> OH	4
SO <sub>2</sub> C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	CN	NO <sub>2</sub>	H	NHCO(CH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> OH	(CH <sub>2</sub> ) <sub>4</sub> OH	(CH <sub>2</sub> ) <sub>4</sub> OH	1
SO <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	SO <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	COOC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	H	NHCOCH <sub>3</sub>	(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> OCOCH <sub>3</sub>	(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> OCOCH <sub>3</sub>	1
SO <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	SO <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	NO <sub>2</sub>	H	Cl	(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> COOCH <sub>3</sub>	(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	3
NO <sub>2</sub>	CN	SO <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	O(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> OCH <sub>3</sub>	O(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> OCH <sub>3</sub>	(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> CN	(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> OH	1
NO <sub>2</sub>	CN	SO <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	H	NHCONH <sub>2</sub>	CH <sub>2</sub> CH=CH <sub>2</sub>	CH <sub>2</sub> CH=CH <sub>2</sub>	1
NO <sub>2</sub>	CN	SO <sub>2</sub> C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	H	NHCOCH <sub>2</sub> C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> OCOC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	1
SO <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	NO <sub>2</sub>	SO <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	H	H	(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> COOCH <sub>3</sub>	(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> CN	3
COOCH <sub>3</sub>	NO <sub>2</sub>	SO <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	H	NHCOOC <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> CH(OCH <sub>3</sub> )CH <sub>3</sub>	(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> OH	2
NO <sub>2</sub>	NO <sub>2</sub>	SO <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	O(CH <sub>2</sub> )OH	NHCOCH <sub>3</sub>	CH(CH <sub>3</sub> )CH <sub>2</sub> (OH)CH <sub>3</sub>	(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> CN	1
NO <sub>2</sub>	NO <sub>2</sub>	SO <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	Cl	H	(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> COO(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> OH	H	4
NO <sub>2</sub>	CN	CF <sub>3</sub>	H	CH <sub>3</sub>	(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> OH	(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> OH	2
NO <sub>2</sub>	CN	CF <sub>3</sub>	H	NHCOCH <sub>2</sub> OH	CH <sub>2</sub> CH=CH <sub>2</sub>	(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> OCOCH <sub>3</sub>	1

X <sup>1</sup>	X <sup>2</sup>	X <sup>3</sup>	Y <sup>1</sup>	Y <sup>2</sup>	Y <sup>3</sup>	R <sup>1</sup>	R <sup>2</sup>	Nuance
NO <sub>2</sub>	CN	CF <sub>3</sub>	H	NHCOCH <sub>2</sub> CN	CH <sub>2</sub> CH(OH)CH <sub>2</sub> OH	CH <sub>2</sub> CH(OH)CH <sub>2</sub> OH	H	1
NO <sub>2</sub>	CN	CF <sub>3</sub>	H	NHCOCH <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	CH <sub>2</sub> CH(OH)CH <sub>2</sub> O(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> OCH <sub>3</sub>	CH <sub>2</sub> CH(OH)CH <sub>2</sub> O(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> OCH <sub>3</sub>	H	1
NO <sub>2</sub>	SO <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	CF <sub>3</sub>	O(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> OH	H	(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> OH	(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> OH	(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> OH	2
NO <sub>2</sub>	SO <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	CF <sub>3</sub>	Cl	H	∩(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> O∩ <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	∩(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> O∩ <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	H	4
NO <sub>2</sub>	SO <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	CF <sub>3</sub>	H	NHCO(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> Cl	(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> CN	(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> CN	(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> OCOCH <sub>3</sub>	1
NO <sub>2</sub>	NO <sub>2</sub>	CF <sub>3</sub>	H	NHCOCH <sub>3</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	1
SO <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	SO <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	CF <sub>3</sub>	H	H	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> OH	3
PO(OCH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	NO <sub>2</sub>	NO <sub>2</sub>	H	H	CH <sub>2</sub> C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	CH <sub>2</sub> C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> OH	3
PO(OCH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	NO <sub>2</sub>	NO <sub>2</sub>	O(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> OCH <sub>3</sub>	NHCOCH <sub>3</sub>	∩(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> O∩ <sub>2</sub> C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	∩(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> O∩ <sub>2</sub> C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	∩(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> O∩ <sub>2</sub> C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	1
PO(OCH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	NO <sub>2</sub>	NO <sub>2</sub>	H	NHCH <sub>2</sub> CN	(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> CN	(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> CN	(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> OH	1
PO(OC <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub>	NO <sub>2</sub>	NO <sub>2</sub>	CH <sub>3</sub>	H	CH <sub>2</sub> CH(OH)CH <sub>2</sub> OH	CH <sub>2</sub> CH(OH)CH <sub>2</sub> OH	H	3
PO(OCH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	PO(OCH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	NO <sub>2</sub>	O(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> OCH <sub>3</sub>	Cl	∩(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> O∩ <sub>2</sub> H	∩(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> O∩ <sub>2</sub> H	∩(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> O∩ <sub>2</sub> H	2
PO(OCH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	CN	NO <sub>2</sub>	H	NHCO(CH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> OH	(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> CN	(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> CN	(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> OCOCH <sub>3</sub>	1
PO(OCH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	SO <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	NO <sub>2</sub>	H	Cl	(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> OCOCH <sub>2</sub> OC <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> OCOCH <sub>2</sub> OC <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	2
PO(OCH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	NO <sub>2</sub>	CN	H	NHCOCH <sub>2</sub> Br	(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> COOCH <sub>3</sub>	(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> COOCH <sub>3</sub>	CH <sub>2</sub> CH=CH <sub>2</sub>	1
PO(OCH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	SO <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	CN	H	NHCOCH <sub>2</sub> OH	(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> OCOCH <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> OCOCH <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> OCOCH <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	1
NO <sub>2</sub>	CN	COOCH <sub>3</sub>	H	H	(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> OH	(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> OH	(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> CN	4
NO <sub>2</sub>	CN	COOCH <sub>3</sub>	Cl	H	(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> CN	(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> CN	H	4
NO <sub>2</sub>	SO <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	COOCH <sub>3</sub>	H	NHCOCH <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> OH	2
NO <sub>2</sub>	SO <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	COOC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	H	CH <sub>3</sub>	CH <sub>2</sub> CH(OH)CH <sub>2</sub> OH	CH <sub>2</sub> CH(OH)CH <sub>2</sub> OH	(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> CN	4
NO <sub>2</sub>	SO <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	COO(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> OH	Cl	H	(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> CN	(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> CN	H	4
SO <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	SO <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	COO(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> OH	H	H	(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> OCOCH <sub>3</sub>	(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> OCOCH <sub>3</sub>	CH <sub>2</sub> CH=CH <sub>2</sub>	3
NO <sub>2</sub>	NO <sub>2</sub>	COO(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> OCH <sub>3</sub>	H	Cl	CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> OCOCH <sub>3</sub>	3
SO <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	CN	COO(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> OC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	CH <sub>3</sub>	H	CH <sub>2</sub> CH(OH)CH <sub>2</sub> O(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> OCH <sub>3</sub>	CH <sub>2</sub> CH(OH)CH <sub>2</sub> O(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> OCH <sub>3</sub>	H	3

X <sup>1</sup>	X <sup>2</sup>	X <sup>3</sup>	Y <sup>1</sup>	Y <sup>2</sup>	R <sup>1</sup>	R <sup>2</sup>	Nuance
NO <sub>2</sub>	CN	SO <sub>2</sub> NH <sub>2</sub>	H	H	(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> CN	(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> OCOCH <sub>3</sub>	4
NO <sub>2</sub>	CN	SO <sub>2</sub> NH <sub>2</sub>	Cl	H	(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> CN	H	4
NO <sub>2</sub>	SO <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	SO <sub>2</sub> NH <sub>2</sub>	H	H	∠(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> O <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	∠(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> O <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	4
NO <sub>2</sub>	SO <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	SO <sub>2</sub> NH <sub>2</sub>	CH <sub>3</sub>	H	CH <sub>2</sub> CH(OH)CH <sub>2</sub> OCH <sub>3</sub>	H	3
NO <sub>2</sub>	NO <sub>2</sub>	SO <sub>2</sub> NH <sub>2</sub>	H	NHCOCH <sub>3</sub>	(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> OCOCH <sub>3</sub>	(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> OCOCH <sub>3</sub>	2
NO <sub>2</sub>	CN	SO <sub>2</sub> NH(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> OH	H	H	(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> CN	(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> CN	4
NO <sub>2</sub>	SO <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	SO <sub>2</sub> NHC <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	H	Br	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> OH	4
NO <sub>2</sub>	SO <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	SO <sub>2</sub> NH(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> OH	H	H	(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> CN	(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	4
NO <sub>2</sub>	CN	SO <sub>2</sub> N∠(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> OH	H	H	(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> OH	(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> OC <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	3
NO <sub>2</sub>	SO <sub>2</sub> C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	SO <sub>2</sub> N∠∠(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> O <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	Cl	H	(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> CN	H	4
COOCH <sub>3</sub>	CN	NO <sub>2</sub>	H	H	(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> OCOCH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	3
COOCH <sub>3</sub>	NO <sub>2</sub>	NO <sub>2</sub>	H	H	(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> CN	(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> OCOCH <sub>3</sub>	3
COOCH <sub>3</sub>	NO <sub>2</sub>	NO <sub>2</sub>	Cl	H	∠(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> O <sub>2</sub> H	H	4
COOCH <sub>3</sub>	SO <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	NO <sub>2</sub>	H	CH <sub>3</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> OH	3
NO <sub>2</sub>	CN	COOC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	H	H	(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> OH	(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> CN	4
NO <sub>2</sub>	CN	COO(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> OH	H	H	(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> OH	(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> CN	4
NO <sub>2</sub>	CN	COOC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	H	H	CH <sub>2</sub> CH(OH)CH <sub>2</sub> OH	(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> CN	4
NO <sub>2</sub>	CN	COOC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	Cl	H	H	(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> OH	4
NO <sub>2</sub>	CN	COOCH <sub>3</sub>	Cl	H	H	CH <sub>2</sub> CH(OH)CH <sub>2</sub> Cl	4
NO <sub>2</sub>	CN	COOC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	H	Cl	(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> OH	(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> OH	4
NO <sub>2</sub>	CN	COOC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	H	Cl	(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> OH	(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> CN	4
NO <sub>2</sub>	CN	COOC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	H	CH <sub>3</sub>	(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> OH	(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> OH	4

$X^1$	$X^2$	$X^3$	$Y^1$	$Y^2$	$R^1$	$R^2$	Nuance
$NO_2$	CN	$COOCH_3$	H	$CH_3$	$(CH_2)_2OH$	$(CH_2)_2CN$	4
$NO_2$	CN	$COOC_2H_5$	H	$CH_3$	$(CH_2)_2OH$	$(CH_2)_2OCOCH_3$	4
$NO_2$	CN	$COOC_2H_5$	H	$NHCOCH_3$	$(CH_2)_2OH$	$(CH_2)_2OH$	2
$NO_2$	CN	$COOCH_3$	H	$NHCOCH_3$	$(CH_2)_2OH$	$(CH_2)_2CN$	2
$NO_2$	CN	$COO(CH_2)_2OCH_3$	H	$NHCOC_2H_5$	$(CH_2)_2OCOCH_3$	$(CH_2)_2OCOCH_3$	2
$NO_2$	CN	$COOC_2H_5$	$OCH_3$	$NHCOCH_3$	$(CH_2)_2OCOCH_3$	$(CH_2)_2OCOCH_3$	1
$NO_2$	CN	$COOC_2H_5$	$OCH_3$	$NHCOCH_3$	$(CH_2)_2OH$	$(CH_2)_2OCOCH_3$	1
$NO_2$	CN	$COOC_2H_5$	$OC_2H_5$	$NHCOCH_3$	$(CH_2)_2OH$	$(CH_2)_2OH$	1
$NO_2$	CN	$COOC_2H_5$	$OC_2H_5$	$NHCOCH_3$	$\Delta(CH_2)_2O\overline{O}H$	$\Delta(CH_2)_2O\overline{O}H$	1
$NO_2$	CN	$COOCH_3$	$OC_2H_5$	$NHCOCH_3$	$(CH_2)_2OH$	$(CH_2)_2OCOCH_3$	1
$NO_2$	CN	$COOC_2H_5$	$OCH_3$	$NHCOCH_3$	$(CH_2)_2CN$	$(CH_2)_2OH$	1
CN	CN	$COOC_2H_5$	$OC_2H_5$	$NHCOCH_3$	$(CH_2)_2OCOCH_3$	$(CH_2)_2OCOCH_3$	1
$NO_2$	CN	$COOCH_3$	$OCH_3$	$NHCOC_2H_5$	H	$(CH_2)_2O(CH_2)_2CN$	1
CN	CN	$COOC_2H_5$	$OC_2H_5$	$NHCOCH_3$	H	$CH_2CH(OH)CH_2OCH_3$	1
$NO_2$	CN	$COOC_2H_5$	$O(CH_2)_2OCH_3$	$NHCOCH_3$	H	$(CH_2)_2OH$	1
CN	CN	$COOC_2H_5$	$O(CH_2)_2OCH_3$	$NHCOC_2H_5$	H	$(CH_2)_2OH$	1
$NO_2$	CN	$COOCH_3$	$O(CH_2)_2OCH_3$	$NHCOCH_3$	H	$CH_2CH(OH)CH_2Cl$	1
CN	CN	$COOC_2H_5$	$O(CH_2)_2OCH_3$	$NHCOCH_3$	H	$(CH_2)_2OCH_3$	1
CN	CN	$COOC_2H_5$	$OC_2H_5$	$NHCOCH_3$	$(CH_2)_2OH$	$(CH_2)_2OH$	1
CN	CN	$COOC_2H_5$	$OC_2H_5$	$NHCOCH_3$	$(CH_2)_2OCOCH_3$	$(CH_2)_2OH$	1
CN	CN	$COOCH_3$	$OC_2H_5$	$NHCOCH_3$	$\Delta(CH_2)_2O\overline{O}H$	$\Delta(CH_2)_2O\overline{O}H$	1
CN	CN	$COOC_2H_5$	$OCH_3$	$NHCOCH_3$	$(CH_2)_2OH$	$(CH_2)_2OH$	1
CN	CN	$COOCH_3$	$CH_3$	$NHCOCH_3$	$CH_2CH(OH)CH_2Cl$	$CH_2CH(OH)CH_2Cl$	1

X <sup>1</sup>	X <sup>2</sup>	X <sup>3</sup>	Y <sup>1</sup>	Y <sup>2</sup>	R <sup>1</sup>	R <sup>2</sup>	Nuance
CN	CN	COOC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	CH <sub>3</sub>	NHCOCH <sub>3</sub>	(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> OH	(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> OH	1
CN	CN	COOC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	Cl	NHCOCH <sub>3</sub>	[(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> O] <sub>2</sub> H	[(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> O] <sub>2</sub> H	1
CN	CN	COOC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	H	NHCOCH <sub>3</sub>	(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> OH	(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> CN	2
CN	CN	COOC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	H	NHCOCH <sub>3</sub>	(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> OH	(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> OH	2
CN	CN	COOCH <sub>3</sub>	H	H	(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> CN	(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> OH	4
CN	CN	COOC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	H	H	(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> OH	(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> OH	4
CN	CN	COOC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	H	H	(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> CN	CH <sub>2</sub> CH(OH)CH <sub>2</sub> OH	4
CN	CN	COOC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	Cl	H	H	[(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> O] <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	4
CN	CN	COOC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	Cl	H	H	CH <sub>2</sub> CH(OH)CH <sub>2</sub> OCH <sub>3</sub>	4
CN	CN	COOCH <sub>3</sub>	H	CH <sub>3</sub>	(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> OH	(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> CN	3
NO <sub>2</sub>	NO <sub>2</sub>	COOC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	H	H	(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> OH	(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> CN	4
NO <sub>2</sub>	NO <sub>2</sub>	COOCH <sub>3</sub>	H	H	(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> OCOCH <sub>3</sub>	(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> CN	4
NO <sub>2</sub>	NO <sub>2</sub>	COOC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	OCH <sub>3</sub>	NHCOCH <sub>3</sub>	(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> OH	(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> OH	1
NO <sub>2</sub>	NO <sub>2</sub>	COOC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	OCH <sub>3</sub>	NHCOCH <sub>3</sub>	(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> OCOCH <sub>3</sub>	(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> OCOCH <sub>3</sub>	1
NO <sub>2</sub>	NO <sub>2</sub>	COOCH <sub>3</sub>	OC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	NHCOCH <sub>3</sub>	(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> OH	(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> OH	1
NO <sub>2</sub>	NO <sub>2</sub>	COOC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	OC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	NHCOCH <sub>3</sub>	(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> OCOCH <sub>3</sub>	(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> OH	1
NO <sub>2</sub>	NO <sub>2</sub>	COOCH <sub>3</sub>	H	NHCOC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> CN	CH <sub>2</sub> CH(OH)CH <sub>2</sub> Cl	2
COOCH <sub>3</sub>	NO <sub>2</sub>	NO <sub>2</sub>	H	H	(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> CN	(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> OH	4
COOCH <sub>3</sub>	NO <sub>2</sub>	NO <sub>2</sub>	H	CH <sub>3</sub>	(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> CN	(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> OCOCH <sub>3</sub>	3
COOCH <sub>3</sub>	NO <sub>2</sub>	NO <sub>2</sub>	H	H	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> OH	4
COOC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	NO <sub>2</sub>	NO <sub>2</sub>	H	H	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	CH <sub>2</sub> CH(OH)CH <sub>2</sub> Cl	4
COOCH <sub>3</sub>	NO <sub>2</sub>	NO <sub>2</sub>	Cl	H	CH <sub>2</sub> CH(OH)CH <sub>2</sub> OH	H	4
COOCH <sub>3</sub>	CN	NO <sub>2</sub>	H	H	(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> CN	[(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> O] <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	4

X <sup>1</sup>	X <sup>2</sup>	X <sup>3</sup>	Y <sup>1</sup>	Y <sup>2</sup>	R <sup>1</sup>	R <sup>2</sup>	Nuance
COOCH <sub>3</sub>	CN	NO <sub>2</sub>	H	H	$\begin{matrix} \diagup \\ \text{(CH}_2\text{)}_2\text{O} \\ \diagdown \end{matrix} \begin{matrix} \diagup \\ \text{O} \\ \diagdown \end{matrix} \begin{matrix} \diagup \\ \text{CH}_3 \end{matrix}$	$\begin{matrix} \diagup \\ \text{(CH}_2\text{)}_2\text{O} \\ \diagdown \end{matrix} \begin{matrix} \diagup \\ \text{O} \\ \diagdown \end{matrix} \begin{matrix} \diagup \\ \text{CH}_3 \end{matrix}$	4
COOCH <sub>3</sub>	CN	NO <sub>2</sub>	OCH <sub>3</sub>	NHCOCH <sub>3</sub>	$\begin{matrix} \diagup \\ \text{(CH}_2\text{)}_2\text{O} \\ \diagdown \end{matrix}$	$\begin{matrix} \diagup \\ \text{(CH}_2\text{)}_2\text{O} \\ \diagdown \end{matrix}$	1
COOCH <sub>3</sub>	NO <sub>2</sub>	NO <sub>2</sub>	OC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	NHCOCH <sub>3</sub>	$\begin{matrix} \diagup \\ \text{(CH}_2\text{)}_2\text{OCO} \\ \diagdown \end{matrix} \begin{matrix} \diagup \\ \text{CH}_3 \end{matrix}$	$\begin{matrix} \diagup \\ \text{(CH}_2\text{)}_2\text{OCO} \\ \diagdown \end{matrix} \begin{matrix} \diagup \\ \text{CH}_3 \end{matrix}$	1
COOCH <sub>3</sub>	CN	NO <sub>2</sub>	OC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	NHCOCH <sub>3</sub>	$\begin{matrix} \diagup \\ \text{(CH}_2\text{)}_2\text{O} \\ \diagdown \end{matrix}$	$\begin{matrix} \diagup \\ \text{(CH}_2\text{)}_2\text{OCO} \\ \diagdown \end{matrix} \begin{matrix} \diagup \\ \text{CH}_3 \end{matrix}$	1
COOC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	NO <sub>2</sub>	NO <sub>2</sub>	OC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	NHCOCH <sub>3</sub>	$\begin{matrix} \diagup \\ \text{(CH}_2\text{)}_2\text{O} \\ \diagdown \end{matrix} \begin{matrix} \diagup \\ \text{CH}_3 \end{matrix}$	$\begin{matrix} \diagup \\ \text{(CH}_2\text{)}_2\text{O} \\ \diagdown \end{matrix} \begin{matrix} \diagup \\ \text{CH}_3 \end{matrix}$	1

In der vorstehenden Tabelle haben die in der Spalte "Nuance" angegebenen Ziffern folgende

Bedeutung:

1 = blau

2 = violett

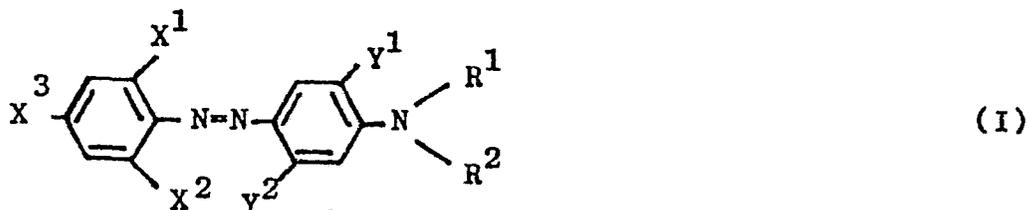
3 = rubin

4 = rot

Die Schreibweise -OCO- in den Resten der Tabelle bedeutet  $\begin{matrix} \text{O} \\ \parallel \\ \text{-O-C-} \end{matrix}$ .

Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung von Ätzreservedrucken auf Textilmaterialien, die aus hydrophoben Fasern, vorzugsweise Polyesterfasern, bestehen oder solche Fasern im Gemisch mit Zellulosefasern enthalten, wobei auf das Textilmaterial ein weißätzbarer Dispersionsfarbstoff und gegebenenfalls ein ätzmittelbeständiger Dispersionsfarbstoff in Form einer Farbflotte oder Druckpaste aufgebracht und danach getrocknet oder angetrocknet wird und anschließendes Aufdrucken einer Ätzreservedruckpaste, die gegebenenfalls neben dem Ätzmittel noch einen oder mehrere ätzmittelbeständige Farbstoffe enthält, in dem gewünschten Muster und anschließende Wärmebehandlung bei Temperaturen von 100 bis 230°C, dadurch gekennzeichnet, daß man als weißätzbaren Dispersionsfarbstoff einen der Formel I



worin

$X^1$ ,  $X^2$  und  $X^3$  unabhängig voneinander Nitro, Cyan, Alkylsulfonyl mit 1 bis 4 C-Atomen, gegebenenfalls durch Chlor,

Brom oder Methyl substituiertes Phenylsulfonyl, Dialkylphosphono mit 1 bis 4 C-Atomen in jedem Alkylrest, Alkoxy-carbonyl mit 1 bis 4 C-Atomen in dem Alkoxyrest, der gegebenenfalls durch Hydroxy, Methoxy, Ethoxy oder Methoxyethoxy substituiert ist, Aminosulfonyl, Alkyl- oder Dialkylaminosulfonyl mit 1 bis 4 C-Atomen in den einzelnen Alkylgruppen, die gegebenenfalls durch Hydroxy, Methoxy, Ethoxy, Methoxyethoxy substituiert sind oder Trifluormethyl bedeuten mit der Maßgabe, daß höchstens 2 der Reste  $X^1$ ,  $X^2$  oder  $X^3$  für Aminosulfonyl, gegebenenfalls substituiertes Alkyl- oder Dialkylaminosulfonyl, Trifluormethyl, Dialkylphosphono mit 1 bis 4 C-Atomen in jedem Alkylrest oder Alkoxy-carbonyl mit 1 bis 4 C-Atomen im gegebenenfalls substituierten Alkoxyrest stehen;  $Y^1$  und  $Y^2$  unabhängig voneinander Wasserstoff, Chlor, Brom, gegebenenfalls durch Hydroxy mono- oder disubstituiertes Alkyl mit 1 bis 4 C-Atomen, Alkoxy mit 1 bis 4 C-Atomen, das gegebenenfalls durch Alkoxy-carbonyl mit 1 bis 4 C-Atomen in der Alkoxygruppe oder durch Hydroxy monosubstituiert oder durch Hydroxy disubstituiert sein kann, gegebenenfalls durch Hydroxy ein- oder mehrfach substituiertes Alkoxy mit 3 bis 8 C-Atomen, dessen Kohlenstoffkette durch 1 bis zu 3 Sauerstoffatomen unterbrochen ist,  $Y^2$  darüber hinaus auch noch -NHCOZ, worin Z für Methyl, Ethyl, Propyl oder i-Propyl, die durch Hydroxy, Chlor, Brom, Cyan, Phenyl oder Phenoxy oder Alkoxy-carbonyl mit 1 bis 4 C-Atomen in der Alkoxygruppe substituiert sein können, Alkyl mit 2 bis 8 C-Atomen, das durch Sauerstoff ein- bis dreimal unterbrochen ist und durch Hydroxy substituiert sein kann, Phenyl, Amino, N-Alkylamino mit 1 bis 4 C-Atomen steht,  $R^1$  Wasserstoff, Alkyl mit 1 - 4 C-Atomen, das durch Chlor, Brom, Cyan, durch Alkoxy-carbonyl mit 1 bis 2 C-Atomen in der gegebenenfalls durch Hydroxy, Methoxy, Ethoxy, Chlor, Brom oder Cyan substituierten Alkoxygruppe, durch Alkanoyloxy mit 2 bis 4 C-Atomen, durch Phenoxy-acetoxy, durch Alkylamino-carbonyloxy mit 1 bis 4 C-Atomen in der Alkylgruppe, durch Phenyl, durch Phenoxy oder Hydroxy monosubstituiert oder durch Hydroxy disubstituiert oder gleichzeitig durch Chlor und Hydroxy oder Hydroxy und Phenoxy substituiert sein kann,

Alkenyl mit 3 bis 4 C-Atomen, Benzyl, Cycloalkyl mit 5 oder 6 C-Atomen, Alkyl mit 3 bis 8 C-Atomen, dessen Kohlenstoffkette durch 1 bis 3 Sauerstoffatome unterbrochen ist und durch Hydroxy, Chlor, Brom oder Cyan ein- oder mehrfach substituiert sein kann,

R<sup>2</sup> Alkyl mit 1 bis 4 C-Atomen, das durch Chlor, Brom, Cyan, durch Alkanoyloxy mit 2 bis 4 C-Atomen, Alkylaminocarbonyloxy mit 2 bis 4 C-Atomen oder Hydroxy monosubstituiert oder durch Hydroxy disubstituiert oder gleichzeitig durch Chlor und Hydroxy substituiert sein kann, Alkenyl mit 3 bis 4 C-Atomen oder Alkyl mit 3 bis 8 C-Atomen, dessen Kohlenstoffkette durch 1 bis 3 Sauerstoffatome unterbrochen ist und durch Hydroxy, Chlor, Brom oder Cyan ein- oder mehrfach substituiert sein kann,

bedeuten, mit der Maßgabe, daß höchstens einer der Reste X<sup>1</sup>, X<sup>2</sup>, X<sup>3</sup>, Y<sup>1</sup>, Y<sup>2</sup>, R<sup>1</sup> oder R<sup>2</sup> eine Alkoxy-carbonylgruppe mit 1 bis 4 C-Atomen in dem gegebenenfalls substituierten Alkoxyrest trägt, einsetzt und eine Ätzreservedruckpaste verwendet, die als Ätzmittel eine Base, die in 5%iger wäßriger Lösung mindestens einen pH-Wert von 8 hervorbringt, enthält.

2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß als Base Alkalimetallcarbonat oder -bicarbonat, insbesondere Natriumcarbonat, eingesetzt wird.

3. Verfahren nach den Ansprüchen 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß bei Polyester/Zellulose Mischgeweben die Klotzflotte oder Druckpaste zusätzlich mindestens noch einen ätzbaren Reaktivfarbstoff mit einem reaktiven Rest der Formel



worin X Wasserstoff oder ein Metallkation, insbesondere das Natriumkation, und Hal Halogen, insbesondere Chlor oder Brom, bedeuten, und gegebenenfalls einen oder mehrere ätzbeständige Reaktivfarbstoffe enthält und daß eine Ätzreservedruckpaste verwendet wird, die neben einem Alkalicarbonat oder Alkalihydrogencarbonat ein Alkalisulfit oder Alkalihydrogensulfit und gegebenenfalls einen Aldehyd enthält.

4. Verfahren nach Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet, daß die Wärmebehandlung bei Temperaturen von 100 bis 110°C durchgeführt wird.

5. Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß das Textilmaterial mit einer Klotzflotte imprägniert wird.

6. Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß ein Farbstoff der Formel I eingesetzt wird, bei dem  $X^1$  Methoxy- oder Ethoxycarbonyl, Cyan, Nitro oder, falls  $X^3$  für Alkoxy-carbonyl mit 1 bis 4 C-Atomen im gegebenenfalls durch Hydroxy, Methoxy oder Methoxyethoxy substituierten Alkoxyrest steht, auch Methyl- oder Ethylsulfonyl oder Trifluormethyl bedeutet.

7. Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß ein Farbstoff der Formel I eingesetzt wird, bei dem  $X^2$  Nitro, Cyan oder, falls  $X^3$  für Alkoxy-carbonyl mit 1 bis 4 C-Atomen im gegebenenfalls durch Hydroxy, Methoxy oder Methoxyethoxy substituierten Alkoxyrest steht, auch Methyl- oder Ethylsulfonyl bedeutet.

8. Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, daß ein Farbstoff der Formel I eingesetzt wird, bei dem  $X^3$  Nitro, Alkoxy-carbonyl mit 1 bis 4 C-Atomen im Alkoxyrest, der gegebenenfalls durch Hydroxy, Methoxy, Ethoxy oder Methoxyethoxy substituiert sein kann, Aminosulfonyl oder Alkylaminosulfonyl mit 1 bis 4 C-Atomen in der Alkylgruppe, die gegebenenfalls durch Hydroxy, Methoxy, Ethoxy oder Methoxy-

ethoxy substituiert sein kann, Alkylsulfonyl mit 1 bis 4 C-Atomen, gegebenenfalls durch Chlor, Brom oder Methyl substituiertes Phenylsulfonyl oder Cyan bedeutet.

9. Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, daß ein Farbstoff der Formel I eingesetzt wird, bei dem  $X^1$  und  $X^2$  unabhängig voneinander Nitro oder Cyan und  $X^3$  Alkoxy-carbonyl mit 1 bis 4 C-Atomen im Alkoxyrest, der gegebenenfalls durch Hydroxy, Methoxy, Ethoxy oder Methoxyethoxy substituiert ist, bedeuten.

10. Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 9, dadurch gekennzeichnet, daß ein Farbstoff der Formel I eingesetzt wird, bei dem  $X^1$  und  $X^2$  unabhängig voneinander Nitro oder Cyan und  $X^3$  Nitro, Aminosulfonyl oder Alkylaminosulfonyl mit 1 bis 4 C-Atomen in der Alkylgruppe, die gegebenenfalls durch Hydroxy, Methoxy, Ethoxy oder Methoxyethoxy substituiert ist, bedeuten.



Europäisches  
Patentamt

EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

0051261

Nummer der Anmeldung

EP 81 10 9077

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE		KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int. Cl. <sup>3</sup> )
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	betrifft Anspruch
X	RESEARCH DISCLOSURE, Band 198, Oktober 1980, Seiten 415-416 Nr. 19827 Havant Hampshire, G.B. "A process for the discharge printing of aromatic polyester textile materials" * Insgesamt *	1,2,5- 8,10
X	CHEMICAL ABSTRACTS, Band 83, Nr. 18, 3. November 1975, Seite 97, Nr. 148990g Columbus, Ohio, U.S.A. & JP - A - 75 50478 (TOYOBO CO., LTD.) 06-05-1975 * Zusammenfassung *	1,5,8
	DE - A - 2 341 427 (HOECHST) * Ansprüche 1-6; Beispiele 1,4-8; Seite 2, Absatz 3- Seite 3 *	1,2,5- 8,10
	DE - A - 2 341 428 (HOECHST) * Ansprüche 1-7; Beispiele 1,2 *	1,2,5- 8,10
	GB - A - 1 543 724 (I.C.I.) * Ansprüche 1-11,15,16; Seite 1, Zeile 40 - Seite 3, Zeile 23; Seite 3, Zeilen 49-66, 76-94; Seite 4, Zeilen 10-47 *	1,2,4- 10
A	LU - A - 81 059 (ACNA) * Ansprüche 1,4,5; Seite 1, ./.	1,2,5
<input checked="" type="checkbox"/> Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt.		RECHERCHIERTER SACHGEBIETE (Int. Cl. <sup>3</sup> ) D 06 P 5/12 5/17// C 09 B 29/08  D 06 P 5/17 5/15 5/12 5/13 3/54 3/872  KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTE X: von besonderer Bedeutung allein betrachtet Y: von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer anderen Veröffentlichung derselben Kategorie A: technologischer Hintergrund O: nichtschriftliche Offenbarung P: Zwischenliteratur T: der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze E: älteres Patentdokument, das jedoch erst am oder nach dem Anmeldedatum veröffentlicht worden ist D: in der Anmeldung angeführtes Dokument L: aus andern Gründen angeführtes Dokument  &: Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument
Recherchenort	Abschlußdatum der Recherche	Prüfer
Den Haag	27-01-1982	DEKEIREL



EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int.Cl. 3)
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	betrifft Anspruch	
	Zeile 1 - Seite 2, Zeile 23 *		
	--		
P	<u>EP - A - 0 023 660 (HOECHST)</u> * Ansprüche 1,4,6; Seite 6, Zeilen 15-20; Beispiele 4,8 *	1,2,5,8	
	--		RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (Int. Cl. 3)
P	<u>EP - A - 0 036 252 (I.C.I.)</u> * Ansprüche 1,2,6,7; Beispiele 1,2; Seite 10, Zeilen 6-8; Seite 16, Zeilen 1-14; Seite 17, Zeile 1 - Seite 18, Zeile 7; Seite 21, Zeilen 1-4 *	1,5-10	
	--		
P	<u>DE - A - 3 022 429 (SANDOZ)</u> * Insgesamt *	1,3-10	
	----		