

12

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

21 Anmeldenummer: 81109196.6

51 Int. Cl.³: **D 06 P 5/12, D 06 P 5/17**
// C09B29/08

22 Anmeldetag: 29.10.81

30 Priorität: 08.11.80 DE 3042144

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

43 Veröffentlichungstag der Anmeldung: 19.05.82
Patentblatt 82/20

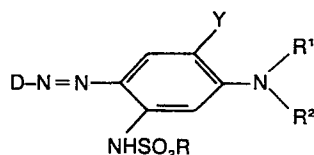
72 Erfinder: **Bühler, Ulrich, Dr., Nidderauer Strasse 13, D-6369 Schöneck 1 (DE)**
Erfinder: **Ribka, Joachim, Dr., Rügener Strasse 4, D-6050 Offenbach am Main (DE)**
Erfinder: **Roth, Kurt, Breckenheimer Strasse 35, D-6238 Hofheim (DE)**
Erfinder: **Stahl, Theo, Barbarossastrasse 5, D-6000 Frankfurt am Main 60 (DE)**

84 Benannte Vertragsstaaten: **CH DE FR GB IT LI**

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

54 Verfahren zur Herstellung von Ätzreservedruckern auf Textilmaterialien.

57 Bei dem Verfahren zur Herstellung von Ätzreservedruckern auf Textilmaterialien wird als weißätzbarer Dispersionsfarbstoff ein Farbstoff der Formel I



worin R Alkyl oder Phenyl, die auch substituiert sein können, R¹ gegebenenfalls substituiertes Alkyl, R² eine der Bedeutungen von R¹ und zusätzlich Wasserstoff, Alkoxy-carbonylalkyl, Phenoxy-carbonyloxy, Cyclopentyl, Cyclohexyl, Phenyl, Alkenyl, Y Wasserstoff, Chlor, Brom, Alkyl, gegebenenfalls substituiertes Alkoxy, D einen Rest einer Diazo-komponente der Benzol-, Thiazol-, Thiophen-, Nitrobenzthiazol- oder Nitrobenziso-thiazol-Reihe bedeuten, mit der Maßgabe, daß höchstens einer der Reste D, Y und R² eine gegebenenfalls substituierte Ethoxycarbonylgruppe 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.

EP 0 051 818 A1

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 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.

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.

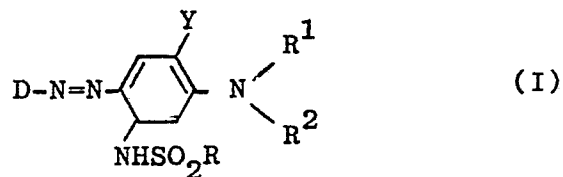
Das an sich einfache Verfahren des Ätzreservedrucks beinhaltet eine Reihe technischer Schwierigkeiten, die seinen Einsatz häufig erschweren. So ist es in der Regel nicht einfach, den Fondfarbstoff durch das Ätzmittel restlos zu zerstören. Gelingt dies nicht, so hinterbleibt auf den geätzten Stellen ein 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 Ätzipasten 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 Farbstoff der Formel I



worin

R Alkyl mit 1 bis 4 C Atomen, das auch durch Hydroxy, Chlor,

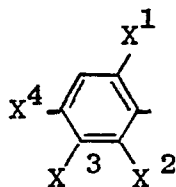
Brom, Methoxy, Methoxy-Ethoxy, Ethoxyethoxy oder Alkanoyloxy mit insgesamt 2 bis 4 C Atomen substituiert sein kann, Phenyl, das auch durch Nitro, Chlor, Brom und/oder Methyl ein- oder mehrfach substituiert sein kann,

R^1 Alkyl mit 1 bis 4 C Atomen, das auch durch Hydroxy, Chlor, Brom, Cyan, Phenyl, Phenoxy, Alkanoyloxy mit 2 bis 4 C Atomen, Phenoxyacetoxy, Alkylaminocarbonyloxy mit 1 bis 4 C Atomen im Alkylrest oder durch Phenylaminocarbonyloxy substituiert sein kann, Dihydroxyalkyl mit 3 oder 4 C Atomen, Chlor-hydroxy-alkyl mit 3 oder 4 C Atomen, Alkyl mit 3 bis 10 C Atomen, dessen Kohlenstoffkette durch 1 bis 3 Sauerstoffatome unterbrochen ist und durch Hydroxy ein- oder mehrfach substituiert sein kann,

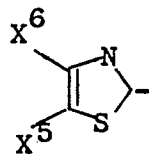
R^2 eine der Bedeutungen von R^1 und zusätzlich Wasserstoff, Alkoxycarbonylalkyl mit 1 bis 4 C Atomen in der Alkylgruppe und 1 oder 2 C Atomen in der Alkoxygruppe, die auch noch durch Hydroxy, Methoxy, Ethoxy, Chlor, Brom oder Cyan substituiert sein kann, Phenoxy-carbonyloxy, Cyclopentyl, Cyclohexyl, Phenyl, Alkenyl mit 3 bis 5 C-Atomen,

Y Wasserstoff, Chlor, Brom, Alkyl mit 1 bis 4 C Atomen, Alkoxy mit 1 bis 4 C Atomen, das auch durch Alkoxycarbonyl mit 1 bis 4 C Atomen in der Alkoxygruppe, Cyan, Alkanoyl mit insgesamt 2 bis 4 C Atomen oder Hydroxy substituiert sein kann, Dihydroxyalkoxy mit 3 oder 4 C Atomen, Chlor-hydroxy-alkyl mit 3 oder 4 C Atomen, Alkoxy mit 3 bis 10 C Atomen, dessen Kohlenstoffkette durch 1 bis 3 Sauerstoffatome unterbrochen ist und durch Hydroxy ein- oder mehrfach substituiert sein kann und

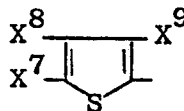
D einen Rest der Formeln



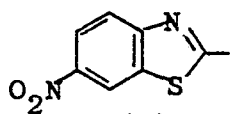
(II)



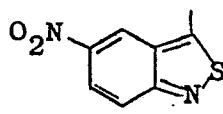
(III)



(IV)



(V)



(VI)

worin

X¹ Nitro, Cyan, Alkylsulfonyl mit 1 bis 4 C Atomen, Phenylsulfonyl, Dialkylphosphono mit jeweils 1 bis 4 C Atomen in den Alkylresten, Trifluormethyl, Alkoxycarbonyl mit 1 bis 2 C Atomen im Alkoxyrest, der auch noch durch Hydroxy, Chlor, Brom, Methoxy, Ethoxy substituiert sein kann,

X² Nitro, Cyan, Alkylsulfonyl mit 1 bis 4 C Atomen, Phenylsulfonyl, Dialkylphosphono mit jeweils 1 bis 4 C Atomen in den Alkylresten, Brom, Chlor, Fluor,

X³ Wasserstoff, Chlor, Brom, Fluor, Nitro,

X⁴ Nitro, Cyan, Alkylsulfonyl mit 1 bis 4 C Atomen, Phenylsulfonyl, Trifluormethyl, Alkoxycarbonyl mit 1 bis 3 C Atomen im Alkoxyrest, der auch noch durch Hydroxy, Chlor, Brom oder Cyan substituiert sein kann, oder mit 3 bis 10 C-Atomen im Alkoxyrest, dessen Kohlenstoffkette durch 1 bis 3 Sauerstoffatome unterbrochen ist und durch Hydroxy ein- oder mehrfach substituiert sein kann, Phenoxy carbonyl, das auch noch durch Chlor, Brom, Nitro, Methyl substituiert sein kann, Aminocarbonyl, Alkylaminocarbonyl mit 1 bis 4 C Atomen in der Alkylgruppe, die auch noch durch Hydroxy substituiert sein kann oder mit 3 bis 10 C Atomen im Alkylrest, der auch durch 1 bis 3 Sauerstoffatome unterbrochen sein kann, Dialkylaminocarbonyl mit jeweils 1 bis 4 C-Atomen in den Alkylresten, die jeweils auch noch durch Hydroxy substituiert sein können oder mit jeweils 3 bis 10 C-Atomen in den Alkylresten, die jeweils durch 1 bis 3 Sauerstoffatome unterbrochen sind, Aminosulfonyl, Alkylaminosulfonyl mit 1 bis 8 C Atomen, das auch noch durch Hydroxy substituiert sein kann oder Alkylaminosulfonyl mit 3 bis 10 C Atomen, dessen Kohlenstoffkette durch 1 bis 3 Sauerstoffatome unterbrochen sein kann, Dialkylaminosulfonyl mit jeweils 1 bis 8 C-Atomen in den Alkylresten oder mit jeweils 3 bis 10 C-Atomen in den Alkylresten, die jeweils durch 1 bis 3 Sauerstoffatome unterbrochen sind, Alkylcarbonyl mit 1 bis 4 C-Atomen in der Alkylgruppe, Phenylcarbonyl, das auch noch durch Nitro, Chlor, Brom, Methoxy, oder Methyl ein- oder mehrfach substituiert sein kann, Wasserstoff, Chlor, Brom, Fluor, Methyl oder Ethyl mit der

Maßgabe, daß von den Resten X^1 bis X^4 höchstens 3 für Nitro- oder Cyanreste stehen,

X^5 Nitro, Cyan, Alkylsulfonyl mit 1 bis 4 C Atomen, Phenylsulfonyl, Alkoxy-carbonyl mit 1 bis 4 C Atomen im Alkoxyrest, der auch noch durch Hydroxy, Methoxy, Ethoxy substituiert sein kann, Phenoxycarbonyl, das auch noch durch Chlor, Brom, Nitro, Methyl substituiert sein kann,

X^6 Wasserstoff, Alkyl mit 1 bis 4 C Atomen, Phenyl,

X^7 Wasserstoff, Nitro, Cyan, Chlor, Brom, Alkylsulfonyl mit 1 bis 4 C Atomen, Alkoxy-carbonyl mit 1 bis 4 C Atomen im Alkylrest,

X^8 Wasserstoff, Alkyl mit 1 bis 4 C Atomen, Phenyl,

X^9 Wasserstoff, Brom, Chlor, Nitro, Cyan, Alkoxy-carbonyl mit 1 bis 4 C Atomen in der Alkoxygruppe, Alkyl-carbonyl mit 1 bis 4 C Atomen in der Alkylgruppe, Alkylsulfonyl mit 1 bis 4 C Atomen

bedeuten, mit der Maßgabe, daß höchstens einer der Reste D, Y und R^2 eine gegebenenfalls substituierte Alkoxy-carbonylgruppe 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 in Verbindung mit anderen Resten stehen, geradkettig oder verzweigt sein. Bei mehrfacher Substitution des für R^1 und/oder R^2 stehenden Alkylrests mit 3 bis 8 C Atomen, dessen Kohlenstoffkette durch 1 bis 3 Sauerstoffatome unterbrochen ist, kommt insbesondere eine zweifache Substitution in Betracht.

Beispiele für Alkylreste mit 1 bis 4 C Atomen in den Alkylsulfonyl- und Dialkylphosphonyl-Substituenten sind Methyl, Ethyl, n-Propyl, n-Butyl und i-Butyl.

Beispiele für Substituenten, für die Y stehen können, sind: Wasserstoff, Chlor, Brom, Methyl, Ethyl, n-Propyl, i-Propyl, n-Butyl, Butyl-2, i-Butyl, t-Butyl, Methoxy, Ethoxy, n-Propoxy, i-Propoxy, n-Butoxy, i-Butoxy, sek.-Butoxy, β -Hydroxyethoxy, β -Hydroxypropoxy, γ -Hydroxypropoxy, γ -Hydroxybutoxy, δ -Hydroxybutoxy, β, γ -Dihydroxypropoxy; Methoxycarbonylmethoxy,

Ethoxycarbonylmethoxy, Methoxycarbonylethoxy, Propoxycarbonylethoxy; Methoxycarbonyl- β -methylethoxy; Methoxycarbonyl- α -methylethoxy; Methoxyethoxy, Ethoxyethoxy, Butoxyethoxy, 3-Methoxypropoxy, 3-Ethoxypropoxy, 4-Methoxybutoxy, 4-Propoxybutoxy, Hydroxyethoxyethoxy, Methoxyethoxyethoxy, Ethoxyethoxyethoxy, Hydroxyethoxyethoxyethoxy, Ethoxyethoxyethoxyethoxy, Hydroxyethoxyethoxyethoxy, Ethoxyethoxyethoxyethoxy, 3-(Hydroxyethoxy)-propoxy, 3-(Methoxyethoxy)-propoxy, 3-(Hydroxyethoxyethoxy)-propoxy, 3-(Ethoxyethoxyethoxy)-propoxy, 4-(Hydroxyethoxy)-butoxy, 4-(Ethoxyethoxy)-butoxy, 4-(Hydroxyethoxyethoxy)-butoxy, 2,3-Dihydroxypropoxyethoxy, 2-Hydroxy-3-methoxy-propoxy, 2-Hydroxy-3-propoxypropoxy, Cyanethoxy, Acetoxyethoxy.

Beispiele für Substituenten, für die R stehen können sind: Methyl, Ethyl, n-Propyl, i-Propyl, n-Butyl, i-Butyl, Chlor-methyl, 2-Chlorethyl, 4-Chlorbutyl, Brommethyl, 2-Bromethyl, 3-Brompropyl, Hydroxymethyl, 2-Hydroxyethyl, 4-Hydroxybutyl, Acetoxymethyl, Methoxymethyl oder -ethyl, Ethoxymethyl oder -ethyl, 4-Methoxy- oder 4-Ethoxybutyl, 2-Acetoxyethyl, 4-Acetoxybutyl, 4-Propionyloxybutyl, 4-Chlorphenyl, 2,5-Dichlorphenyl, 2-Nitrophenyl, 3-Nitrophenyl, 2-Chlor-5-Nitrophenyl, 3-Nitro-4-Chlorphenyl, 4-Chlor-3,5-dinitrophenyl, 2-Methylphenyl, 2-Methyl-5-chlorphenyl, 2-Methyl-5-nitrophenyl, 4-Methylphenyl, 3-Chlor-4-methylphenyl, 3-Nitro-4-methylphenyl, 3,5-Dinitro-4-methylphenyl, 2-Methyl-3,5-dinitrophenyl, 2,5-Dimethylphenyl, 2,4-Dimethyl-3-chlorphenyl, 2,4-Dimethyl-3,5-dichlorphenyl, 2,4-Dimethyl-3-nitro-5-chlorphenyl, 2,4,6-Tri-methylphenyl, 2,5-Dimethyl-4-chlorphenyl, 2,4-Dimethyl-3,5,6-Trichlorphenyl.

Alkylreste, für die R¹ und/oder R² stehen können sind beispielsweise:

Methyl, Ethyl, n-Propyl, i-Propyl, n-Butyl, i-Butyl, sek-Butyl, 2-Chlor-, 2-Brom- oder 2-Cyan-ethyl, 2- oder 3-Chlor-, -Brom- oder -Cyan-propyl, 2-, 3- oder 4-Chlor-, -Brom-, oder -Cyan-butyl, 2,3-Dihydroxy-propyl, 2-Hydroxy-3-chlor-propyl, 2-Acetoxy-, 2-Propionyloxy- oder 2-Butyryloxy-ethyl, 2- oder

3-Acetoxy-, -Propionyloxy- oder -Butyryloxy-propyl, 3- oder 4-Acetoxy-, -Propionyloxy- oder -Butyryloxy-butyl, 2-Phenoxy-acetoxyethyl, 3-Phenoxyacetoxypropyl, 4-Phenoxyacetoxybutyl, Methyl-, Ethyl-, Propyl- oder Butyl-aminocarbonyloxy-ethyl, Methyl-, Ethyl-, Propyl- oder Butyl-aminocarbonyloxy-prop-3-yl, Methyl-, Ethyl-, Propyl- oder Butyl-aminocarbonyloxy-but-4-yl; 2-Hydroxyethyl, 2- oder 3-Hydroxypropyl, 1-Hydroxypropyl-2, 2-, 3- oder 4-Hydroxybutyl, 1-, 3- oder 4-Hydroxybutyl-2; Methoxy-, Ethoxy-, Propoxy- oder Butoxy-ethyl, -prop-3-yl, -but-4-yl, -but-3-yl oder -but-2-yl; Hydroxy-, Methoxy-, Propoxy- oder Butoxy-ethoxy-ethyl, -prop-3-yl, -but-4-yl, -but-3-yl oder -but-2-yl, Hydroxy-, Methoxy-, Propoxy- oder Butoxyethoxyethoxyethyl, Ethoxyethoxyethoxy- -but-4-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, Benzyl, Phenethyl, Phenoxy-ethyl, -prop-3-yl, -but-4-yl, -but-3-yl, -but-2-yl.

Für R^2 können darüberhinaus beispielsweise stehen:

Phenyl, Methoxy-, Ethoxy-, Hydroxy-ethoxy-, Chlorethoxy- oder Methoxyethoxy-carbonylethyl, -carbonyl-1-methylethyl oder -carbonyl-2-methylethyl, Allyl, Methallyl, Crotyl, Cyclohexyl, Cyclopentyl.

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. Alkaliacetate, Alkalicarbonate oder -bicarbonate, Trialkali-phosphate, 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. Cal-

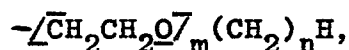
ciumhydroxid, Alkalihydroxide, wie z.B. Natrium- oder Kaliumhydroxid, oder Alkalisalze von schwachen anorganischen Säuren, wie beispielsweise Natriumcarbonat oder Trinatriumphosphat, eingesetzt. Vorzugsweise wird als Base in den Ätzreservedruckpasten Natrium- oder Kaliumhydroxid oder insbesondere Natrium- 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 Ätzbvorgang ist die Anwesenheit nicht-ionogener Detergenzien, die zweckmäßigerweise in den Ätzreservedruckpasten enthalten sind, wie z.B. Glycerin und/oder Polyglykole, wie Polyethylenglykol mit einem mittleren Molekulargewicht von 300 bis 400.

Bevorzugt für den Einsatz nach dem erfindungsgemäßen Verfahren sind Farbstoffe der Formel I, in denen die Reste R^1 und/oder R^2 eine oder mehrere, z.B. zwei Hydroxylgruppen tragen.

Besonders bevorzugt sind dabei die folgenden Reste:

2-Hydroxyethyl, 2,3-Dihydroxypropyl, 2-Hydroxy-3-chlorpropyl, 2-Hydroxy-3-alkoxy-propyl mit 1 bis 4 C Atomen in der Alkoxy-Gruppe, wie z.B. 2-Hydroxy-3-methoxy-propyl, 2-Hydroxy-3-ethoxy-propyl, 2-Hydroxy-3-alkoxy-propyl mit 3 bis 8 C-Atomen in der Alkoxygruppe, die durch 1 bis 3 Sauerstoffatome unterbrochen ist, wie z.B. 2-Hydroxy-3-methoxy-ethoxy-propyl und 2-Hydroxy-3-ethoxyethoxy-propyl.

Weiter bevorzugt sind für R^1 und/oder R^2 durch Sauerstoff unterbrochene Alkyl-Reste der Formel



in der m die Werte 1 bis 4 und n die Werte 0 bis 4 annehmen kann.

Besonders bevorzugte Reste für R^2 sind beispielsweise weiter Alkoxycarbonylethyl-Reste, insbesondere Methoxy-, Ethoxy-, n-Propoxy, Methoxyethoxy-, Ethoxyethoxy-, 2-Cyanethoxy- oder 2-Chlorethoxycarbonylethyl.

Für R bevorzugte Reste sind beispielsweise Methyl, Ethyl, Hydroxymethyl, 2-Hydroxyethyl, Methoxymethyl, Methoxyethyl, Ethoxymethyl, Ethoxyethyl, Methoxyethoxymethyl, Ethoxyethoxymethyl, Phenyl, Chlorphenyl, Nitrophenyl, und Dichlorphenyl.

Bevorzugte Reste für Y sind Wasserstoff, Methyl, Methoxy, Ethoxy, Hydroxyethoxy, Methoxyethoxy, Ethoxyethoxy, Hydroxyethoxyethoxy, Methoxyethoxyethoxy, 2,3-Dihydroxypropoxy, Methoxycarbonylmethoxy, Methoxycarbonylethoxy und Ethoxycarbonylethoxy.

Bevorzugt werden auch Farbstoffe der Formel I verwandt, wobei D einen Rest der Formel II bedeutet und

X^4 Nitro, Cyan, Methyl- oder Ethylsulfonyl, Methoxy- oder Ethoxycarbonyl, Alkoxycarbonyl mit 3 bis 8 C Atomen im Alkoxyrest, dessen Kohlenstoffkette durch 1 bis 3 Sauerstoffatome unterbrochen ist und durch Hydroxy ein- oder mehrfach substituiert sein kann, Aminosulfonyl, Alkylaminosulfonyl mit 1 bis 4 C Atomen, das auch noch durch Hydroxy substituiert sein kann oder Alkylaminosulfonyl mit 3 bis 8 C Atomen, dessen Kohlenstoffkette durch 1 bis 3 Sauerstoffatome unterbrochen sein kann, Acetyl, Propionyl, Trifluormethyl, Fluor, Chlor, Brom, Methyl, Wasserstoff und/oder

X^1 und/oder X^2 Nitro, Methylsulfonyl, Ethylsulfonyl, Cyan und/oder

X^1 Methoxy- oder Ethoxycarbonyl und/oder

X^3 Wasserstoff, Chlor oder Nitro bedeuten.

Besonders bevorzugt sind solche Farbstoffe der Formel II, die die Substituenten X^1 , X^2 , X^3 und X^4 in folgenden Kombinationen enthalten: $\text{NO}_2/\text{CN}/\text{H}/\text{NO}_2$; $\text{CN}/\text{CN}/\text{H}/\text{NO}_2$; $\text{CN}/\text{CN}/\text{H}/\text{CN}$;

$\text{CN}/\text{NO}_2/\text{H}/\text{CN}$; $\text{NO}_2/\text{CN}/\text{H}/\text{COOR}^3$; $\text{CN}/\text{CN}/\text{H}/\text{COOR}^3$; $\text{CN}/\text{CN}/\text{H}/\text{SO}_2\text{NHR}^4$;
 $\text{NO}_2/\text{CN}/\text{H}/\text{SO}_2\text{NHR}^4$; $\text{COOR}^3/\text{NO}_2/\text{H}/\text{NO}_2$; $\text{COOR}^3/\text{CN}/\text{H}/\text{NO}$,

wobei R^3 für Methyl, Ethyl, n-Propyl, 2-Methoxyethyl, 2-Ethoxyethyl, 2-Chlorethyl- oder 2-Cyanethyl und R^4 für Alkyl mit 1 bis 4 C-Atomen oder für Alkyl mit 3 bis 6 C-Atomen, dessen Kohlenstoffkette durch 1 oder 2 Sauerstoffatome unterbrochen ist, steht.

Ganz besonders bevorzugt sind Farbstoffe der Formel I, wobei D einen Rest der Formel II bedeutet, in denen X^1 , X^2 , X^3 , X^4 , Y, R, R^1 und R^2 eine Kombination der für X^1 , X^2 , X^3 , X^4 , Y, R^1 und R^2 besonders bevorzugten Reste ist.

Bevorzugte Farbstoffe der Formel I, wobei D einen Rest der Formel III bedeutet, sind solche, in denen X^5 für Nitro, Cyan oder Alkylsulfonyl mit 1 oder 2 C Atomen und X^6 für Wasserstoff oder Methyl steht.

Besonders bevorzugt sind dabei solche Farbstoffe, in denen X^5 für Nitro und X^6 für Wasserstoff steht. Ganz besonders bevorzugte Farbstoffe der Formel I, wobei D einen Rest der Formel III bedeutet, sind solche, in denen bevorzugte Reste für X^5 und X^6 mit bevorzugten Resten für Y, R, R^1 und R^2 kombiniert sind.

Bevorzugte Farbstoffe der Formel I, wobei D einen Rest der Formel IV bedeutet, sind solche, in denen

X^7 Nitro, Cyan und Alkylsulfonyl mit 1 oder 2 C Atomen oder Alkoxycarbonyl mit 1 oder 2 C Atomen in der Alkoxygruppe,

X^8 Wasserstoff und

X^9 Nitro, Cyan oder Alkylsulfonyl mit 1 oder 2 C Atomen bedeuten.

Besonders bevorzugt sind dabei Farbstoffe, in denen X^7 und X^9 in den Kombinationen Nitro/Nitro; Nitro/Cyan oder Nitro/Methoxy- oder Ethoxycarbonyl vorliegen.

Besonders bevorzugte Farbstoffe der Formel I sind solche, in denen D einen Rest der Formel V oder VI bedeutet.

Ganz besonders bevorzugte Farbstoffe der Formel I sind solche, die einen besonders bevorzugten Rest D der Formel III, IV, V oder VI in Verbindung mit bevorzugten Resten für R, Y, R^1 und R^2 besitzen.

Technisch besonders vorteilhaft in Bezug auf Farbstoffausbeute, Ziehvermögen und Echtheit der Färbungen oder Drucke sind Mischungen von zwei oder mehr entsprechenden Farbstoffen der

Formel I. Derartige Farbstoffmischungen haben z.B. einen Gehalt von 10 bis 90, vorzugsweise 30 bis 70 Gew.% an einem Farbstoff der Formel I und 90 bis 10, vorzugsweise 30 bis 70 Gew.% an einem zweiten Farbstoff der Formel I. Derartige Farbstoffmischungen lassen sich durch Mischen der Einzelfarbstoffe oder nach weiter unten beschriebener Methode durch Diazotieren und Kuppeln auf Gemisch verschiedener Kupplungskomponenten herstellen.

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.

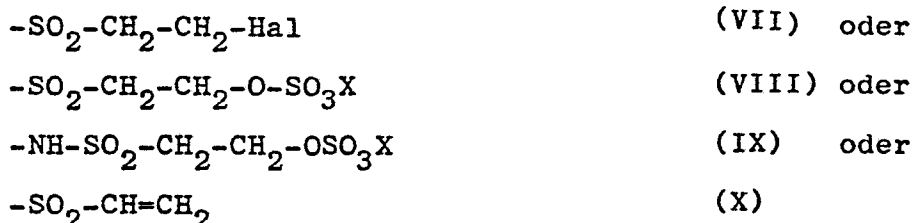
Die weißätzbaren Dispersionsfarbstoffe der Formel I können auf das Textilmaterial in Form von Farbflotten oder Druckpasten aufgebracht werden. Das Textilmaterial wird dabei in an sich bekannter Weise mit der Farbflotte imprägniert, z.B. geklotzt oder gepflatscht. Die Farbflotten können dabei einen oder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

zugsweise 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 Ätzreservedrucke nicht nur auf Textilmaterialien aufbringen, die aus hydrophoben Fasern, insbesondere Polyesterfasern, bestehen oder solche Fasern überwiegend enthalten, sondern auch auf Textilmaterialien, die hydrophobe Fasern, insbesondere Polyesterfasern, und Zellulosefasern in vergleichbaren Mengenverhältnissen 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 erfindungsgemäßen Verfahren ist dann möglich, wenn die Farbflotte oder Druckpaste, welche mindestens einen weißätzbaren Dispersionsfarbstoff 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 ätzbeständige Reaktivfarbstoffe enthält und wenn die Ätzreservedruckpaste neben Alkalicarbonat oder Alkalihydrogencarbonat ein Alkalisulfit oder Alkalihydrogensulfit und gegebenenfalls einen Aldehyd enthält und wenn im übrigen wie bereits angegeben gearbeitet wird.

Die einzusetzenden ätzbaren Reaktivfarbstoffe enthalten einen der oben angegebenen faserreaktiven Reste der Formeln VII bis X. Den Resten der Formeln VII bis IX 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 X durch Addition einer OH-Gruppe der Cellulose an die Vinyl Doppelbindung. 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 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 VIII oder IX 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 VII bis X 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 anschließend 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 Alkali-formiat 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 Alkali-formiat 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.

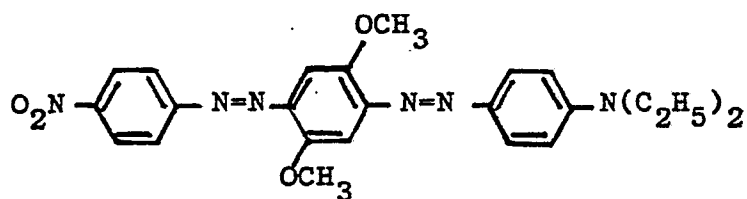
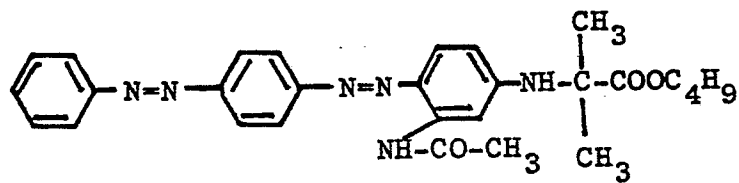
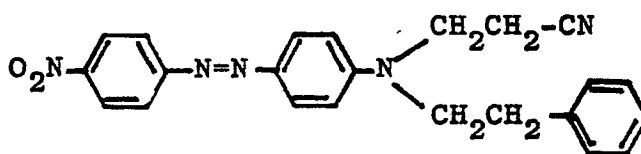
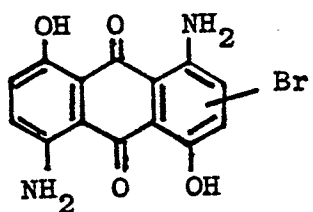
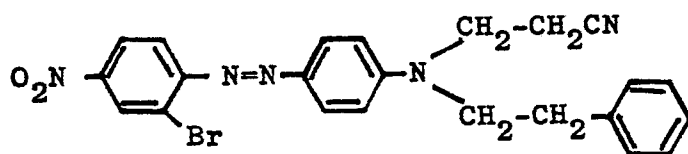
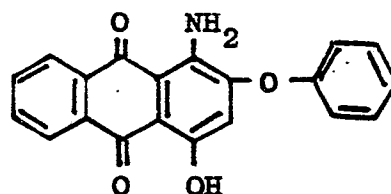
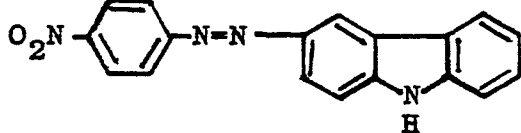
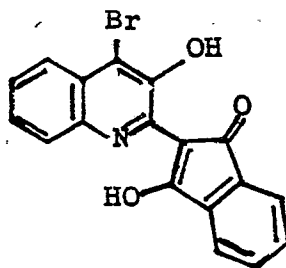
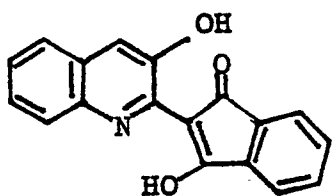
Eine besondere Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens auf Mischgeweben besteht darin, daß die Klotzflotte oder Druckpaste außer ätzbaren Dispersions- und Reaktivfarbstoffen zusätzlich ätzbeständige Dispersions- und Reaktivfarbstoffe enthält, die somit durch die erfindungsgemäß einzusetzenden

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:

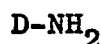


Gegen das Reservierungsmittel beständige Reaktivfarbstoffe, die zur Herstellung von mehrfarbigen Dessins auf Polyester/Zellulose Mischgeweben mit den ätzbaren Reaktivfarbstoffen kombiniert werden können, sind die bekannten Handelsfarbstoffe aus der Gruppe der Azo- oder Azomethin-, Chinophthalon-, Nitro- oder Anthrachinonfarbstoffe, die als faserreaktiven Rest einen aus der Klasse der Triazine, Chinoxaline, Phthalazine, Pyridazine, Pyrimidine oder der 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 gegen das Ätzmittel beständigen Reaktivfarbstoffe ableiten:

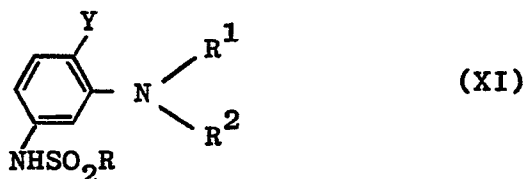
Cyanurchlorid, Cyanurbromid, Cyanurfluorid, Dihalogenmono-amino-triazine, wie 2,6-Dichlor-4-amino-triazin, 2,6-Dichlor-4-methylamino-triazin, 2,6-Dichlor-4-oxäthylaminotriazin, 2,6-Dichlor-4-phenylaminotriazin, 2,6-Dichlor-4-(o-, m- oder p-sulfophenyl)-aminotriazin, Dihalogenalkoxy- und -aryloxy-sym.-triazine, 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.

Die erfindungsgemäß einzusetzenden Dispersionsfarbstoffe der Formel I sind zum größeren Teil bekannt und z.B. beschrieben in FR-PS 11 67 704, FR-PS 13 50 486, FR-PS 810 412, FR-PS 829 010, FR-PS 14 28 383, FR-PS 20 18 473, FR-PS 20 08 404, BE-PS 668 126, BE-PS 668 829, BE-PS 687 324, BE-PS 6 954 420, BE-PS 71 65 34, BE-PS 777 571, GB-PS 852 493, GB-PS 872 204, GB-PS 865 409, GB-PS 1 319 964, JP-PS 43 981/66, JP-PS 72 21 628, JP-PS 73 120 44, JP-PS 49 01 866, JP-PS 49 00 320, JP-PS 49 37 931, CH-PS 343 560, SA-PS 6 907 109, DE-OS 12 95 115, DE-OS 1 810 063, DE-OS 18 35 482, DE-OS 1 946 453, DE-OS 2 107 668, DE-OS 2 120 876, DE-OS 2 120 877, DE-OS 23 18 294, DE-OS 2 329 133, DE-OS 22 34 465, DE-OS 23 61 487, DE-OS 24 02 544, DE-OS 24 12 751.

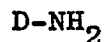
Soweit die Farbstoffe in den genannten Druckschriften nicht genannt sind, lassen sie sich jedoch in völliger Analogie zu den dort beschriebenen Herstellungsverfahren herstellen, indem man ein Amin der Formel



diazotiert und mit einer Kupplungskomponente oder einem Gemisch mehrerer Kupplungskomponenten der Formel XI



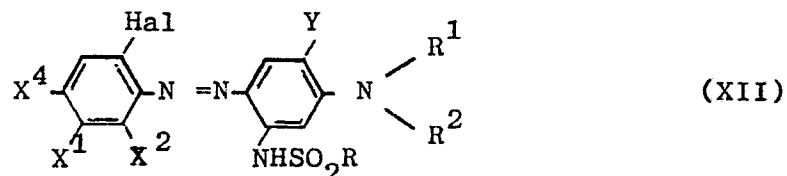
kuppelt, wobei D, Y, R, R^1 und R^2 die oben angegebenen Bedeutungen besitzen. Die Diazotierung des Amins der Formel



erfolgt z.B. durch Einwirkung von salpetriger Säure oder salpetrige Säure abspaltende Verbindungen. Beispielsweise können die Amine D-NH_2 in Schwefelsäure, Salzsäure oder in niederen aliphatischen Carbonsäuren, wie z.B. Essigsäure oder Propionsäure, gelöst werden und bei 0 bis 60°C durch Zusatz von Nitrosylschwefelsäure oder Natriumnitrit diazotiert werden. Die Kupplung des diazotierten Amins X auf das Amin XI wird im sauren wäßrigen Medium oder in einer niederen aliphatischen Carbonsäure, wie z.B. Essigsäure, die zweckmäßiger-

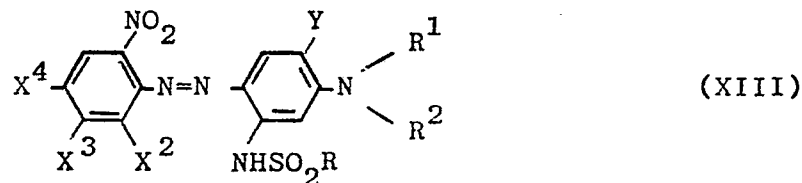
weise mit Wasser verdünnt ist, oder in einer Mischung aus Wasser und einem in Wasser wenig löslichen Alkohol, wie n- oder i-Butanol, bei Temperaturen von 0 bis 30°C ausgeführt. Bevorzugt wird hierbei der Temperaturbereich von 0 bis 20°C. Zur Vervollständigung der Kupplungsreaktion kann es zweckmäßig sein, den pH-Wert des Kupplungsansatzes gegen Ende der Reaktion durch Zusatz von Alkalien, wie z.B. von Natriumacetat, auf einen Wert von 3 bis 6 zu puffern. Der Farbstoff wird dann in üblicher Weise isoliert.

Farbstoffe der Formel I, wobei D einen Rest der Formel II bedeutet, die in den Diazokomponenten o-ständige Cyano, Nitro, Alkyl- oder Arylsulfonyl oder Dialkylphosphono-Gruppen tragen, werden zweckmäßigerweise hergestellt, indem man Hal in den Farbstoffen der Formel XII



wobei Hal für Fluor, Chlor, Brom oder Jod steht, gegen Cyan, Nitro, Alkyl- oder Arylsulfonyl oder Diethylphosphono austauscht. Verfahren dafür sind z.B. beschrieben in der DE-OS 12 80 915, DE-OS 18 07 642, DE-OS 18 09 921, oder J. Chem. Soc. Perkin I, 1979, S. 2634 oder DE-OS 2 846 438.

Methyl- oder Arylsulfonylgruppen lassen sich, wie in der DE-OS 18 09 921 beschrieben, auch dadurch einführen, daß in Farbstoffen der Formel XIII

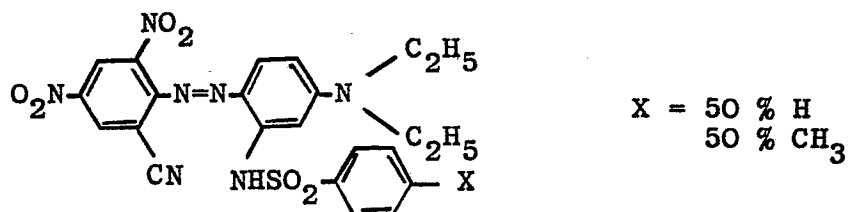


die o-ständigen Nitrogruppen ausgetauscht sind.

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

Beispiel 1

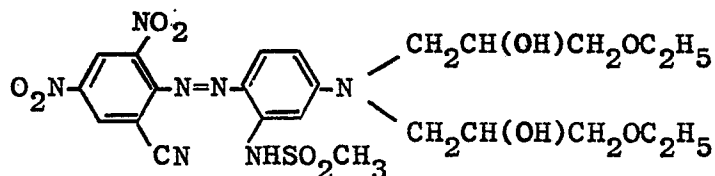
20 Teile des Farbstoff-Gemisch der Formel



werden in feiner Verteilung zu einer Klotzflotte gegeben, die 937 Teile Wasser, 3 Teile Mononatriumphosphat, 10 Teile Natriumchlorat und 20 Teile eines Polymerisationsproduktes auf Acrylsäurebasis als Antimigrationsmittel auf 1000 Teile enthält. Nach dem Trocknen wird mit einer Druckpaste, die 600 Teile einer wäßrigen 10 %igen Johanniskernmehlätherverdickung, 120 Teile Wasser, 80 Teile Natriumcarbonat, 100 Teile Polyäthylenglykol 400 und 100 Teile Glycerin auf 1000 Teile enthält, überdruckt. Nach dem Fixieren mit überhitztem Dampf während 7 Minuten bei 175°C, reduktiven Nachbehandeln, Seifen, anschließendem Spülen und Trocknen erhält man einen blauen Druck mit sehr guten Echtheiten, vor allem guter Licht-, Trockenhitze-, Reib- und Waschechtheit. An den Stellen, auf die die sodahaltige Druckpaste aufgedruckt wird, erhält man einen sehr guten Weißfond mit scharfen Konturen.

Beispiel 2

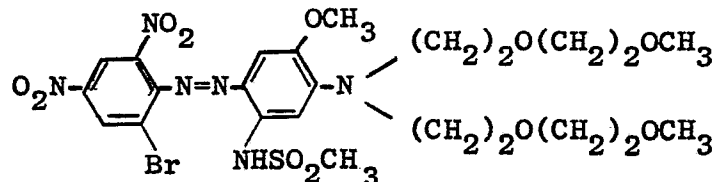
Anstelle von 20 Teilen des Farbstoffs von Beispiel 1 werden 20 Teile des Farbstoffs der Formel



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

Beispiel 3

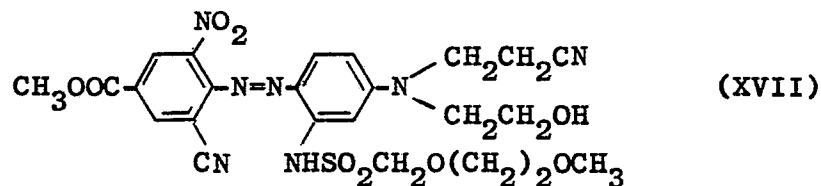
Anstelle von 20 Teilen des Farbstoffs von Beispiel 1 werden 20 Teile des Farbstoffs der Formel



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

Beispiel 4

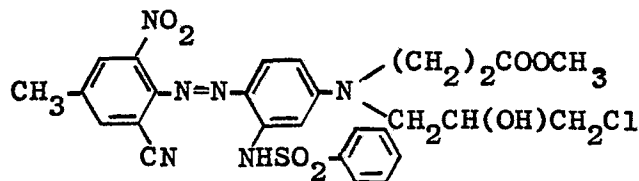
Anstelle von 20 Teilen des Farbstoffs von Beispiel 1 werden 20 Teile des Farbstoffs der Formel XVII



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

Beispiel 5

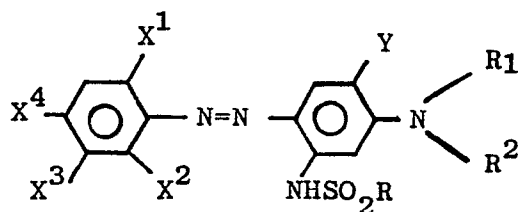
Anstelle von 20 Teilen des Farbstoffs von Beispiel 1 werden 20 Teile des Farbstoffs der Formel



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

Wenn in den Beispielen 1 bis 5 anstelle der dort angegebenen dispersen Farbstoffe äquivalente Mengen der in der nachstehenden Tabellen angegebenen dispersen Farbstoffe verwendet werden, so erhält man ebenfalls Ätzreservedrucke mit sehr guten coloristischen Eigenschaften.

T A B E L L E 1

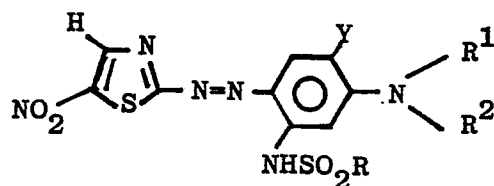


x^1	x^2	x^3	x^4	Y	R	R^1	R^2	Nuance
NO ₂	CN	H	NO ₂	H	CH ₃	$\angle(\text{CH}_2)_2\text{O}\overline{\text{C}}_2\text{H}_5$	$\angle(\text{CH}_2)_2\text{O}\overline{\text{C}}_2\text{H}_5$	1
NO ₂	CN	H	NO ₂	H	CH ₃	$\text{CH}_2\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_2\text{OCH}_3$	$\text{CH}_2\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_2\text{OCH}_3$	1
NO ₂	CN	H	NO ₂	H	CH ₃	$\text{CH}_2\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_2\text{OH}$	$\text{CH}_2\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_2\text{OH}$	1
NO ₂	CN	H	NO ₂	O(CH ₂) ₂ OCH ₃	CH ₃	$\text{CH}_2\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_2\text{OH}$	$(\text{CH}_2)_2\text{COOCH}_3$	1
NO ₂	CN	H	NO ₂	H	CH ₃	CH ₃	$(\text{CH}_2)_2\text{OH}$	1
NO ₂	CN	H	NO ₂	H	CH ₂ OH	$\text{CH}_2\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_2\text{Cl}$	$(\text{CH}_2)_2\text{OH}$	1
CN	CN	H	NO ₂	H	$\text{CH}_2\text{OC}_2\text{H}_5$	$(\text{CH}_2)_2\text{OH}$	$(\text{CH}_2)_2\text{OCOCH}_3$	1
NO ₂	CN	H	NO ₂	H	$\text{CH}_2\text{O}(\text{CH}_2)_2\text{OCH}_3$	C_2H_5	C_2H_5	1
NO ₂	CN	H	NO ₂	H	$\text{CH}_2\text{O}(\text{CH}_2)_2\text{OC}_2\text{H}_5$	$(\text{CH}_2)_2\text{CN}$	$(\text{CH}_2)_2\text{OH}$	1
NO ₂	CN	H	NO ₂	H	$(\text{CH}_2)_2\text{OH}$	$\text{CH}_2\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_2\text{OC}_2\text{H}_5$	$\text{CH}_2\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_2\text{OC}_2\text{H}_5$	1
CN	CN	H	NO ₂	Cl	CH_2OH	$\angle(\text{CH}_2)_2\text{O}\overline{\text{C}}_2\text{H}_5$	$\angle(\text{CH}_2)_2\text{O}\overline{\text{C}}_2\text{H}_5$	1
NO ₂	CN	H	NO ₂	CH ₃	CH ₃	$\text{CH}_2\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_2\text{Cl}$	$(\text{CH}_2)_2\text{COOC}_2\text{H}_5$	1
CN	CN	H	NO ₂	CH ₃	C_6H_5	$\text{CH}_2\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_2\text{OCH}_3$	$\text{CH}_2\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_2\text{O}(\text{CH}_2)_2\text{OCH}_3$	1
NO ₂	CN	H	NO ₂	O(CH ₂) ₂ OCH ₃	CH ₃	$\text{CH}_2\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_2\text{OH}$	H	1
NO ₂	CN	H	NO ₂	O(CH ₂) ₂ OCH ₃	$\text{CH}_2\text{O}(\text{CH}_2)_2\text{OCH}_3$	$(\text{CH}_2)_2\text{OH}$	H	1
NO ₂	CN	H	NO ₂	OCH ₃	$\text{C}_6\text{H}_4-4-\text{CH}_3$	$\angle(\text{CH}_2)_2\text{O}\overline{\text{C}}_2\text{H}_5$	H	1
NO ₂	NO ₂	H	CN	OC ₂ H ₅	CH ₃	$\angle(\text{CH}_2)_2\text{O}\overline{\text{C}}_2\text{H}_5$	$\angle(\text{CH}_2)_2\text{O}\overline{\text{C}}_2\text{H}_5$	1
NO ₂	CN	H	NO ₂	H	C_6H_5	$\text{CH}_2\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_2\text{Cl}$	$(\text{CH}_2)_2\text{OH}$	1
NO ₂	CN	H	CN	H	C_6H_5	$\text{CH}_2\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_2\text{OC}_6\text{H}_5$	$(\text{CH}_2)_2\text{OH}$	1
CN	CN	H	CN	H	C_6H_5	$\angle(\text{CH}_2)_2\text{O}\overline{\text{C}}_2\text{H}_5$	$(\text{CH}_2)_2\text{COOCH}_3$	1
NO ₂	CN	H	NO ₂	H	C_6H_5	$\angle(\text{CH}_2)_2\text{O}\overline{\text{C}}_2\text{H}_5$	$(\text{CH}_2)_2\text{CN}$	1
NO ₂	CN	H	NO ₂	H	$\text{C}_6\text{H}_4-4-\text{CH}_3$	C_2H_5	C_2H_5	1
NO ₂	NO ₂	H	CN	CH ₃	$\text{CH}_2\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_2\text{Cl}$	H	H	1

X^1	X^2	X^3	X^4	Y	R	R^1	R^2	Nuance
NO_2	NO_2	H	$COO/CH_2)2\overline{O}3C_2H_5$	OCH_3	$C_6H_4-4-CH_3$	$\angle(CH_2)2\overline{O}2H$	$(CH_2)_2CN$	2
NO_2	CN	H	$CONH(CH_2)_3OCH_3$	H	CH_3	$CH_2CH(OH)CH_2OC_2H_5$	H	4
NO_2	CN	H	$CONH1-C_3H_7$	H	$n-C_4H_9$	$\angle(CH_2)2\overline{O}3CH_3$	$\angle(CH_2)2\overline{O}3CH_3$	3
NO_2	CN	H	$CON/CH_2)2OC_2H_5/2$	H	CH_3	$1-C_3H_7$	$\angle(CH_2)2\overline{O}3H$	5
NO_2	CN	H	SO_2NH_2	H	$CH_2O(CH_2)_2OC_2H_5$	$\angle(CH_2)2\overline{O}3H$	$(CH_2)_2COOCH_3$	5
CN	CN	H	SO_2NH_2	H	CH_2OCH_3	$CH_2CH(OH)CH_2Cl$	H	5
NO_2	CN	H	$SO_2NH(CH_2)_3OCH_3$	H	CH_3	$CH_2CH(OH)CH_2OCH_3$	H	5
CN	CN	H	$SO_2NH/CH_2)2\overline{O}2C_2H_5$	H	C_6H_5	$\angle(CH_2)2\overline{O}2C_2H_5$	H	5
NO_2	CN	H	$SO_2NH/CH_2)2\overline{O}3H$	H	$C_6H_4-4-CH_3$	$\angle(CH_2)2\overline{O}2H$	$\angle(CH_2)2\overline{O}2H$	5
NO_2	NO_2	H	$SO_2NHn-C_4H_9$	H	CH_3	$CH_2CH(OH)CH_2Cl$	$(CH_2)_2OH$	5
NO_2	Br	H	$SO_2NH(CH_2)_4OCH_3$	H	C_6H_5	$CH_2CH(OH)CH_2OCH_3$	H	5
NO_2	CN	H	$SO_2NH1-C_3H_7$	H	C_6H_5	$CH_2CH(OH)CH_2Cl$	H	5
NO_2	CN	H	$SO_2NH/CH_2)2\overline{O}2CH_3$	H	C_6H_5	$1-C_4H_9$	$(CH_2)_2OH$	5
NO_2	NO_2	H	$SO_2N/CH_2)3OCH_3/2$	H	CH_3	$CH_2CH(OH)CH_2Cl$	$CH_2CH(OH)CH_2Cl$	5
CN	CN	H	$SO_2N/CH_2)2OCH_3/2$	H	C_2H_5	$\angle(CH_2)2\overline{O}2C_2H_5$	$(CH_2)_2COOCH_3$	5
NO_2	CN	H	$SO_2N/CH_2)2\overline{O}2C_2H_5/2$	H	C_6H_5	$(CH_2)_2OH$	H	5
CN	CN	H	Cl	H	CH_2OCH_3	$CH_2CH(OH)CH_2Cl$	$(CH_2)_2COOCH_3$	5
NO_2	CN	H	Cl	H	CH_3	$CH_2CH(OH)CH_2OCH_3$	$CH_2CH(OH)CH_2OCH_3$	5
NO_2	CN	H	Cl	H	C_6H_5	$\angle(CH_2)2\overline{O}3H$	$\angle(CH_2)2\overline{O}3H$	5
NO_2	NO_2	H	Br	H	$(CH_2)_2OH$	$CH_2CH(OH)CH_2OH$	$(CH_2)_2COOCH_3$	5
NO_2	CN	H	Br	H	CH_3	$CH_2CH(OH)CH_2Cl$	C_2H_5	5
NO_2	CN	H	CH_3	H	CH_2OH	$CH_2CH(OH)CH_2Cl$	$(CH_2)_2COOC_2H_5$	5
NO_2	NO_2	H	CH_3	H	CH_2OH	$CH_2CH(OH)CH_2OCH_3$	$(CH_2)_2OH$	5

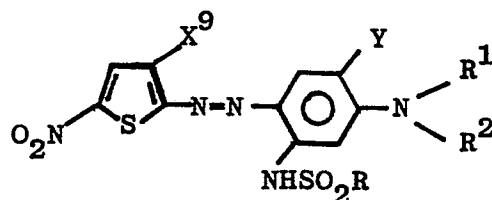
X^1	X^2	X^3	X^4	Y	R	R^1	R^2	Nuance
NO_2	NO_2	H	C_2H_5	H	C_6H_5	$\overline{\overline{Z(CH_2)_2O}}_2CH_3$	$\overline{\overline{Z(CH_2)_2O}}_2CH_3$	5
NO_2	CN	H	$COCH_3$	H	C_2H_5	$(CH_2)_2OH$	$(CH_2)_2COOCH_3$	4
NO_2	NO_2	H	$COCH_3$	CH_3	$CH_2OC_2H_5$	$(CH_2)_2OCOCH_3$	$(CH_2)_2OH$	3
CN	CN	H	COC_2H_5	H	CH_3	$(CH_2)_2OCH_2CH(OH)CH_2Cl$	$(CH_2)_2OH$	4
CN	CN	H	H	H	$CH_2O(CH_2)_2OCH_3$	$CH_2CH(OH)CH_2OH$	$(CH_2)_2OH$	5
CN	CN	H	H	H	$(CH_2)_2OH$	$\overline{\overline{Z(CH_2)_2O}}_2H$	$\overline{\overline{Z(CH_2)_2O}}_2H$	5
NO_2	CN	H	$COOC_6H_5$	$O(CH_2)_2OCH_3$	CH_3	$\overline{\overline{Z(CH_2)_2O}}_2H$	$\overline{\overline{Z(CH_2)_2O}}_2H$	1
NO_2	NO_2	H	COC_6H_5	CH_3	C_6H_5	$\overline{\overline{Z(CH_2)_2O}}_2C_2H_5$	$\overline{\overline{Z(CH_2)_2O}}_2C_2H_5$	3
CN	CN	H	$CO-4-NO_2C_6H_4$	Cl	$(CH_2)_2OH$	$CH_2CH(OH)CH_2(OH)$	H	3
CN	CN	Br	NO_2	OCH_3	CH_3	$(CH_2)_2OH$	$(CH_2)_2OCOCH_3$	1
CN	CN	Cl	NO_2	OC_2H_5	C_2H_5	$\overline{\overline{Z(CH_2)_2O}}_2H$	$\overline{\overline{Z(CH_2)_2O}}_2H$	1
CN	CN	NO_2	Cl	H	CH_3	$\overline{\overline{Z(CH_2)_2O}}_2H$	$(CH_2)_2COOCH_3$	4
NO_2	CN	NO_2	Cl	Cl	C_6H_5	$\overline{\overline{Z(CH_2)_2O}}_3H$	$\overline{\overline{Z(CH_2)_2O}}_3H$	4

T A B E L L E 2



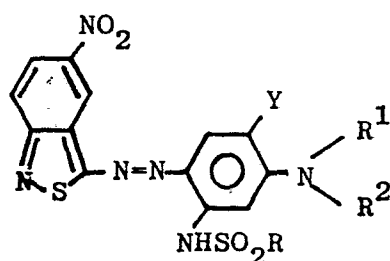
Y	R	R ¹	R ²	Nuance
H	CH ₃	(CH ₂) ₂ OH	(CH ₂) ₂ COOCH ₃	3
H	C ₆ H ₅	$\angle$ (CH ₂) ₂ $\overline{\text{O}}$ / ₂ H	(CH ₂) ₂ COOCH ₃	3
H	CH ₃	$\angle$ (CH ₂) ₂ $\overline{\text{O}}$ / ₂ C ₂ H ₅	$\angle$ (CH ₂) ₂ $\overline{\text{O}}$ / ₂ C ₂ H ₅	3
CH ₃	C ₆ H ₅	CH ₂ CH(OH)CH ₂ OH	H	1
CH ₃	CH ₃	$\angle$ (CH ₂) ₂ $\overline{\text{O}}$ / ₂ H	$\angle$ (CH ₂) ₂ $\overline{\text{O}}$ / ₂ H	1
OCH ₃	CH ₃	(CH ₂) ₂ OH	(CH ₂) ₂ COOCH ₃	1
OC ₂ H ₅	CH ₃	(CH ₂) ₂ OH	(CH ₂) ₂ OH	1
O(CH ₂) ₂ OCH ₃	CH ₃	CH ₂ CH(OH)CH ₂ OCH ₃	H	1

T A B E L L E 3



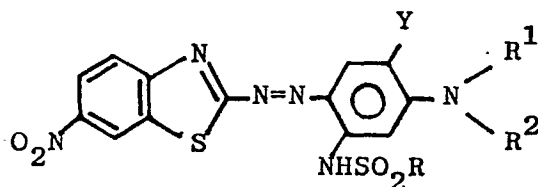
X ⁹	Y	R	R ¹	R ²	Nuance
NO ₂	H	CH ₃	(CH ₂) ₂ CN	(CH ₂) ₂ OH	1
NO ₂	H	(CH ₂) ₂ OH	(CH ₂) ₂ OH	(CH ₂) ₂ OH	1
NO ₂	H	CH ₃	CH ₂ CH(OH)CH ₂ OH	H	1
CN	H	CH ₃	(CH ₂) ₂ OH	(CH ₂) ₂ COOCH ₃	1
CN	H	C ₆ H ₅	$\angle$ (CH ₂) ₂ $\overline{\text{O}}$ / ₂ H	$\angle$ (CH ₂) ₂ $\overline{\text{O}}$ / ₂ H	1
COOCH ₃	H	CH ₃	(CH ₂) ₂ OH	(CH ₂) ₂ OH	1
COOCH ₃	H	CH ₂ O(CH ₂) ₂ OH	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	1
NO ₂	H	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	1
NO ₂	H	CH ₃	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	1
NO ₂	H	CH ₃	C ₂ H ₅	(CH ₂) ₂ COOCH ₃	1
NO ₂	H	CH ₃	n-C ₃ H ₇	n-C ₃ H ₇	1
NO ₂	H	CH ₃	(CH ₂) ₂ OCOCH ₃	(CH ₂) ₂ OCOCH ₃	1

T A B E L L E 4



Y	R	R ¹	R ²	Nuance
H	CH ₃	(CH ₂) ₂ OH	(CH ₂) ₂ OH	1
H	CH ₃	(CH ₂) ₂ OH	(CH ₂) ₂ OCOCH ₃	1
H	C ₆ H ₅	$\angle(\text{CH}_2)_2\overline{\text{O}}_2\text{CH}_3$	$\angle(\text{CH}_2)_2\overline{\text{O}}_2\text{CH}_3$	1
H	CH ₂ OH	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	1
CH ₃	CH ₃	CH ₂ CH(OH)CH ₂ OH	H	1
CH ₃	CH ₃	(CH ₂) ₂ OH	(CH ₂) ₂ COOCH ₃	1
OC ₂ H ₅	CH ₃	(CH ₂) ₂ OH	(CH ₂) ₂ OCOCH ₃	1

T A B E L L E 5



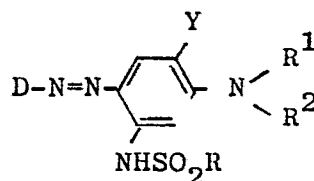
Y	R	R ¹	R ²	Nuance
H	CH ₃	$\angle(\text{CH}_2)_2\overline{\text{O}}_2\text{H}$	$\angle(\text{CH}_2)_2\overline{\text{O}}_2\text{H}$	3
CH ₃	CH ₃	CH ₂ CH(OH)CH ₂ OC ₂ H ₅	H	3
CH ₃	CH ₃	(CH ₂) ₂ OH	(CH ₂) ₂ OCOCH ₃	1
O(CH ₂) ₂ OCH ₃	C ₆ H ₅	C ₂ H ₅	(CH ₂) ₂ OH	1

In den letzten Spalten der vorstehenden Tabellen ist der Farbton auf Polyester angegeben. Dabei bedeutet:

- 1 = blau
- 2 = marine
- 3 = violett
- 4 = rubin
- 5 = rot

P a t e n t a n s p r ü c h e

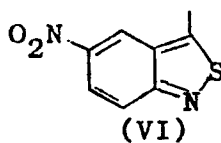
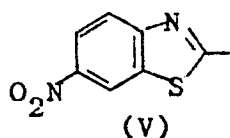
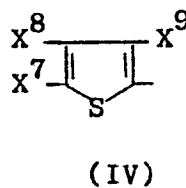
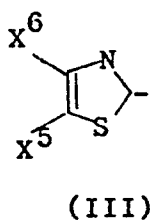
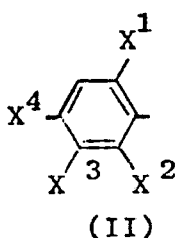
1. Verfahren zur Herstellung von Ätzreservedrucken auf Textilmaterialien, die aus hydrophoben Fasern, vorzugsweise Polyesterfasern, bestehen oder solche Fasern im Gemisch mit Zellulosefasern enthalten, wobei auf das Textilmaterial ein weißätzbarer Dispersionsfarbstoff und gegebenenfalls ein ätzmittelbeständiger 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 Farbstoff der Formel I



worin

- R Alkyl mit 1 bis 4 C Atomen, das auch durch Hydroxy, Chlor, Brom, Methoxy, Methoxy-Ethoxy, Ethoxyethoxy oder Alkanoyloxy mit insgesamt 2 bis 4 C Atomen substituiert sein kann, Phenyl, das auch durch Nitro, Chlor, Brom und/oder Methyl ein- oder mehrfach substituiert sein kann,
- R¹ Alkyl mit 1 bis 4 C Atomen, das auch durch Hydroxy, Chlor, Brom, Cyan, Phenyl, Phenoxy, Alkanoyloxy mit 2 bis 4 C Atomen, Phenoxyacetoxy, Alkylaminocarbonyloxy mit 1 bis 4 C Atomen im Alkylrest oder durch Phenylaminocarbonyloxy substituiert sein kann, Dihydroxyalkyl mit 3 oder 4 C Atomen, Chlor-hydroxy-alkyl mit 3 oder 4 C Atomen, Alkyl mit 3 bis 10 C Atomen, dessen Kohlenstoffkette durch 1 bis 3 Sauerstoffatome unterbrochen ist und durch Hydroxy ein- oder mehrfach substituiert sein kann,
- R² eine der Bedeutungen von R¹ und zusätzlich Wasserstoff, Alkoxycarbonylalkyl mit 1 bis 4 C Atomen in der Alkylgruppe

- und 1 oder 2 C Atomen in der Alkoxygruppe, die auch noch durch Hydroxy, Methoxy, Ethoxy, Chlor, Brom oder Cyan substituiert sein kann, Phenoxycarbonyloxy, Cyclopentyl, Cyclohexyl, Phenyl, Alkenyl mit 3 bis 5 C-Atomen,
- Y Wasserstoff, Chlor, Brom, Alkyl mit 1 bis 4 C Atomen, Alkoxy mit 1 bis 4 C Atomen, das auch durch Alkoxycarbonyl mit 1 bis 4 C Atomen in der Alkoxygruppe, Cyan, Alkanoyl mit insgesamt 2 bis 4 C Atomen oder Hydroxy substituiert sein kann, Dihydroxyalkoxy mit 3 oder 4 C Atomen, Chlorhydroxy-alkyl mit 3 oder 4 C Atomen, Alkoxy mit 3 bis 10 C atomen, dessen Kohlenstoffkette durch 1 bis 3 Sauerstoffatome unterbrochen ist und durch Hydroxy ein- oder mehrfach substituiert sein kann und
- D einen Rest der Formel



worin

- X¹ Nitro, Cyan, Alkylsulfonyl mit 1 bis 4 C Atomen, Phenylsulfonyl, Dialkylphosphono mit jeweils 1 bis 4 C Atomen in den Alkylresten, Trifluormethyl, Alkoxycarbonyl mit 1 bis 2 C Atomen im Alkoxyrest, der auch noch durch Hydroxy, Chlor, Brom, Methoxy, Ethoxy substituiert sein kann,
- X² Nitro, Cyan, Alkylsulfonyl mit 1 bis 4 C Atomen, Phenylsulfonyl, Dialkylphosphono mit jeweils 1 bis 4 C Atomen in den Alkylresten, Brom, Chlor, Fluor,
- X³ Wasserstoff, Chlor, Brom, Fluor, Nitro,
- X⁴ Nitro, Cyan, Alkylsulfonyl mit 1 bis 4 C Atomen, Phenylsulfonyl, Trifluormethyl, Alkoxycarbonyl mit 1 bis 3 C Atomen im Alkoxyrest, der auch noch durch Hydroxy, Chlor, Brom substituiert sein kann, oder mit 3 bis 10 C Atomen im

Alkoxyrest, dessen Kohlenstoffkette durch 1 bis 3 Sauerstoffatome unterbrochen ist und durch Hydroxy ein- oder mehrfach substituiert sein kann, Phenoxycarbonyl, das auch noch durch Chlor, Brom, Nitro, Methyl substituiert sein kann, Aminocarbonyl, Alkylaminocarbonyl mit 1 bis 4 C Atomen in der Alkylgruppe, die auch noch durch Hydroxy substituiert sein kann oder mit 3 bis 10 C Atomen im Alkylrest, der auch durch 1 bis 3 Sauerstoffatome unterbrochen sein kann, Dialkylaminocarbonyl mit jeweils 1 bis 4 C-Atomen in den Alkylresten, die jeweils auch noch durch Hydroxy substituiert sein können oder mit jeweils 3 bis 10 C-Atomen in den Alkylresten, die jeweils durch 1 bis 3 Sauerstoffatome unterbrochen sind, Aminosulfonyl, Alkylaminosulfonyl mit 1 bis 8 C Atomen, das auch noch durch Hydroxy substituiert sein kann oder Alkylaminosulfonyl mit 3 bis 10 C Atomen, dessen Kohlenstoffkette durch 1 bis 3 Sauerstoffatome unterbrochen sein kann, Dialkylaminosulfonyl mit jeweils 1 bis 8 C-Atomen in den Alkylresten oder mit jeweils 3 bis 10 C-Atomen in den Alkylresten, die jeweils durch 1 bis 3 Sauerstoffatome unterbrochen sind, Alkylcarbonyl mit 1 bis 4 C-Atomen in der Alkylgruppe, Phenylcarbonyl, das auch noch durch Nitro, Chlor, Brom, Methoxy, oder Methyl ein- oder mehrfach substituiert sein kann, Wasserstoff, Chlor, Brom, Fluor, Methyl oder Ethyl mit der Maßgabe, daß von den Resten X^1 bis X^4 höchstens 3 für Nitro- oder Cyanreste stehen,

X^5 Nitro, Cyan, Alkylsulfonyl mit 1 bis 4 C Atomen, Phenylsulfonyl, Alkoxycarbonyl mit 1 bis 4 C Atomen im Alkoxyrest, der auch noch durch Hydroxy, Methoxy, Ethoxy substituiert sein kann, Phenoxycarbonyl, das auch noch durch Chlor, Brom, Nitro, Methyl substituiert sein kann,

X^6 Wasserstoff, Alkyl mit 1 bis 4 C Atomen, Phenyl,

X^7 Wasserstoff, Nitro, Cyan, Chlor, Brom, Alkylsulfonyl mit 1 bis 4 C Atomen, Alkoxycarbonyl mit 1 bis 4 C Atomen im Alkylrest,

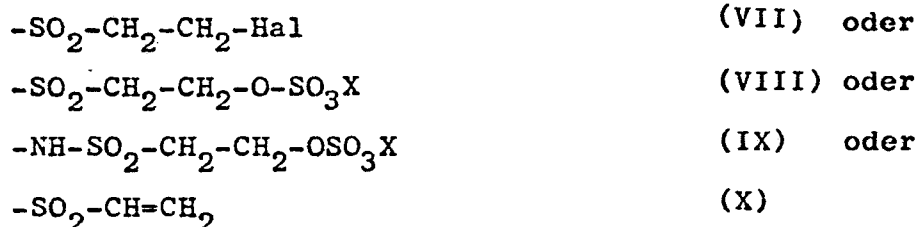
X^8 Wasserstoff, Alkyl mit 1 bis 4 C Atomen, Phenyl,

X⁹ Wasserstoff, Brom, Chlor, Nitro, Cyan, Alkoxycarbonyl mit 1 bis 4 C Atomen in der Alkoxygruppe, Alkylcarbonyl mit 1 bis 4 C Atomen in der Alkylgruppe, Alkylsulfonyl mit 1 bis 4 C Atomen

bedeuten, mit der Maßgabe, daß höchstens einer der Reste D, Y und R² eine gegebenenfalls substituierte Ethoxycarbonylgruppe 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.

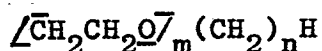
3. Verfahren nach den Ansprüchen 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß bei Polyester/Zellulose Mischgeweben die Klotzflotte oder Druckpaste zusätzlich mindestens noch einen ätzbaren Reaktivfarbstoff mit einem reaktiven Rest der Formel



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 die Ätzreservedruckpaste neben Alkalicarbonat oder Alkalihydrogencarbonat ein Alkalisulfit oder Alkalihydrogensulfit und gegebenenfalls einen Aldehyd enthält und daß die Wärmebehandlung vorzugsweise bei Temperaturen von 100 bis 110°C durchgeführt wird.

4. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß ein Gemisch von 2 oder mehreren Farbstoffen der Formel I verwendet wird.

5. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß ein Farbstoff der Formel I verwendet wird, bei dem der Rest R^1 und/oder R^2 eine oder mehrere Hydroxylgruppen trägt, ein Rest der Formel



ist, wobei m die Zahl 1, 2, 3 oder 4 und n die Zahl 0, 1, 2, 3 oder 4 bedeutet, oder Methoxycarbonylethyl oder Ethoxycarbonylethyl, dessen Ethoxygruppe durch Hydroxy, Methoxy, Ethoxy, Chlor, Brom oder Cyan substituiert sein kann, bedeutet.

6. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß ein Farbstoff der Formel I verwendet wird, bei dem D einen Rest der Formel II und X^4 Nitro, Cyan, Methyl- oder Ethylsulfonyl, Methoxy, Ethoxy- oder n-Propoxycarbonyl, Alkoxycarbonyl mit 3 bis 10 C-Atomen im Alkoxyrest, dessen Kohlenstoffkette durch 1 bis 3 Sauerstoffatome unterbrochen ist und durch Hydroxy ein- oder mehrfach substituiert sein kann, Aminosulfonyl, Alkylaminosulfonyl mit 1 bis 4 C-Atomen, das auch noch durch Hydroxy substituiert sein kann oder Alkylaminosulfonyl mit 3 bis 10 C-Atomen, dessen Kohlenstoffkette durch 1 bis 3 Sauerstoffatome unterbrochen sein kann, Acetyl, Propionyl, Trifluormethyl, und/oder X^1 und/oder X^2 Nitro, Cyan und/oder X^1 Methoxy- oder Ethoxycarbonyl und/oder X^3 Wasserstoff, Chlor oder Nitro bedeuten.

7. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß X^1 , X^2 und X^4 unabhängig voneinander Nitro oder Cyan, X^1 oder X^4 zusätzlich Methoxycarbonyl, n-Propoxycarbonyl, Ethoxycarbonyl, das gegebenenfalls durch Methoxy, Ethoxy, Chlor, Brom oder Cyan substituiert ist, X^4 zusätzlich Alkylaminosulfonyl mit 1 bis 4 C-Atomen oder Alkylaminosulfonyl mit 3 bis 6 C-Atomen, dessen Kohlenstoffkette durch 1 oder 2 Sauerstoffatome unterbrochen ist und X^3 Wasserstoff bedeuten.

8. Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, daß ein Farbstoff der Formel I verwendet wird, bei dem D einen Rest der Formel III und X^5 Cyan, Alkylsulfonyl mit 1 oder 2 C-Atomen oder vorzugsweise Nitro und X^6 Methyl oder vorzugsweise Wasserstoff bedeuten.

9. Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, daß ein Farbstoff der Formel I verwendet wird, bei dem D einen Rest der Formel IV und X^7 Nitro, Cyan und Alkylsulfonyl mit 1 oder 2 C-Atomen oder Alkoxycarbonyl mit 1 oder 2 C-Atomen in der Alkoxygruppe, X^8 Wasserstoff und X^9 Nitro, Cyan oder Alkylsulfonyl mit 1 oder 2 C-Atomen bedeuten.

10. Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, daß ein Farbstoff der Formel I verwendet wird, bei dem D einen Rest der Formel V oder VI bedeutet.

0051818



Europäisches
Patentamt

EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

Nummer der Anmeldung

EP 81 10 9196

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int. Cl.)
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	betrifft Anspruch	
X	RESEARCH DISCLOSURE, Band 198, Oktober 1980, Seiten 425-427, Nr. 19826 Havant Hampshire, G.B. "Discharge/resist printing of synthetic textile materials using thiophene-azo disperse dyestuffs in the presence of alkali" * Insgesamt *	1,2,4,9	D 06 P 5/12 5/17// C 09 B 29/08
X	EP - A - 0 013 378 (CASSELLA) * Ansprüche 1-6; Seite 1, Absatz 1 - Seite 8, Zeile 22; Seiten 30-38 *	1-5,8	RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (Int. Cl.)
X	GB - A - 1 543 724 (I.C.I.) * Ansprüche 1-11, 15, 16; Seite 1, Zeile 40 - Seite 3, Zeile 23; Seite 3, Zeilen 49-94; Seite 4, Zeilen 10-47 *	1,2,4-10	D 06 P 5/17 5/12 5/15 5/13 3/54 3/872
A	GB - A - 2 028 383 (CASSELLA) * Insgesamt *	1	
P	DE - A - 3 022 429 (SANDOZ) * Insgesamt *	1,3	KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTE
P	DE - A - 2 952 312 (CASSELLA) * Insgesamt *	1-5,8	X: von besonderer Bedeutung allein betrachtet Y: von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer anderen Veröffentlichung derselben Kategorie A: technologischer Hintergrund O: mündliche 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
Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt.			
Recherchenort		Abschlußdatum der Recherche	Prüfer
Den Haag		27-01-1982	DEKEIREL