



Europäisches Patentamt  
European Patent Office  
Office européen des brevets

19

11 Veröffentlichungsnummer: **0 051 818**  
**B1**

12

## EUROPÄISCHE PATENTSCHRIFT

45 Veröffentlichungstag der Patentschrift:  
04.09.85

51 Int. Cl.4: **D 06 P 5/12, D 06 P 5/17 //**  
**C09B29/08**

21 Anmeldenummer: 81109196.6

22 Anmeldetag: 29.10.81

54 Verfahren zur Herstellung von Ätzreservedrucken auf Textilmaterialien.

30 Priorität: 08.11.80 DE 3042144

73 Patentinhaber: **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)**

45 Bekanntmachung des Hinweises auf die Patenterteilung:  
04.09.85 Patentblatt 85/36

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)**

56 Entgegenhaltungen:  
**EP - A - 0 013 378**  
**DE - A - 2 952 312**  
**DE - A - 3 022 429**  
**GB - A - 1 543 724**  
**GB - A - 2 028 383**

**RESEARCH DISCLOSURE, Band 198, Oktober 1980, Seiten 425-427, Nr. 19826, Havant Hampshire, G.B., "Discharge/resist printing of synthetic textile materials using thiope-ne-azo disperse dyestuffs in the presence of alkali"**

**Die Akte enthält technische Angaben, die nach dem Eingang der Anmeldung eingereicht wurden und die nicht in dieser Patentschrift enthalten sind.**

**EP 0 051 818 B1**

Anmerkung: Innerhalb von neun Monaten nach der Bekanntmachung des Hinweises auf die Erteilung des europäischen Patents im Europäischen Patentblatt kann jedermann beim Europäischen Patentamt gegen das erteilte europäische Patent Einspruch einlegen. Der Einspruch ist schriftlich einzureichen und zu begründen. Er gilt erst als eingelegt, wenn die Einspruchsgebühr entrichtet worden ist (Art. 99(1) Europäisches Patentübereinkommen).

## Beschreibung

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 weissäzbarer Dispersionsfarbstoff und gegebenenfalls ein ätzmittelbeständiger Dispersionsfarbstoff in Form einer Farbflotte oder Druckpaste aufgebracht und danach getrocknet oder angetrocknet wird, und anschliessendes Aufdrucken einer Ätzreserve-  
 5  
 10  
 15  
 20  
 25  
 30  
 35  
 40  
 45  
 50  
 55  
 60  
 65

paste, 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 weissäzbaren 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 Ge-

webe 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. rötlich 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 2 612 740, 2 612 741, 2 612 742, 2 612 790, 2 612 791, 2 612 792 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 Kupplungs-

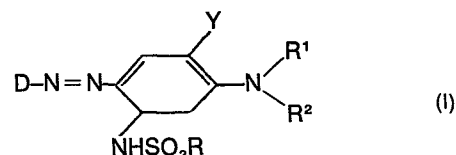
komponente Pyridonderivate enthalten, nicht fi-  
 xierte Farbstoffreste leicht durch eine Alkali-  
 behandlung von der Faser entfernen lassen. Diese  
 in wässrigen Alkalien löslichen Farbstoffe haben  
 jedoch, soweit es Pyridonfarbstoffe betrifft, den  
 Nachteil, dass sie im wesentlichen ausschliess-  
 lich für gelbe oder rotstichig gelbe Nuancen ein-  
 gesetzt werden können, soweit es Farbstoffe mit  
 veresterten Carboxylgruppen betrifft, dass sie  
 nach der Verseifung der Estergruppen eine gewis-  
 se Affinität zu hydrophilen Fasern, wie beispie-  
 lweise Wolle, Baumwolle oder Polyamidfasern,  
 aufweisen und diese anfärben oder anschmutzen.  
 Ausserdem stellen die Diazo- bzw. Kupplungs-  
 komponenten, die für die Herstellung Carbonsäu-  
 reestergruppen enthaltender Farbstoffe benötigt  
 werden, keine gängigen Substanzen der chemi-  
 schen Grossindustrie dar, sondern müssen ge-  
 sondert 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.

Aus Research Disclosure 198, 425-7 (1980), Nr.  
 19 826, sind alkalisch ätzbare Dispersionsfarbstof-  
 fe bekannt, die durch Diazotierung eines in be-  
 stimmter Weise substituierten 2-Aminothiophens  
 und anschliessende Kupplung auf ein Anilinderi-  
 vat hergestellt werden. Bei dem Verfahren der  
 EP-A-0 013 378 zur Herstellung von Reserveeffek-  
 ten werden als alkalisch ätzbare Farbstoffe solche  
 verwendet, deren Diazokomponente sich von ein-  
 em Amino-nitro-thiazol und deren Kupplungs-  
 komponente sich von einem Anilin ableiten.

Bei dem Verfahren zur Herstellung von Ätzdruk-  
 ken gemäss GB-A-1 543 724 unter Verwendung  
 eines alkalischen Ätzmittels werden als alkalisch  
 ätzbare Farbstoffe Dispersionsfarbstoffe einge-  
 setzt, die mindestens eine Carbonestergruppe  
 enthalten, aber frei sind von Carbon- und Sulphon-  
 säuregruppen.

Die aus den vorgenannten 3 Literaturstellen be-  
 kannten alkalisch ätzbaren Farbstoffe sind entwe-  
 der nicht rein weiss ätzbar oder besitzen keine  
 hohe Lichtechtheit.

Es wurde nun überraschend gefunden, dass die  
 Schwierigkeiten bei der Durchführung des Ätzre-  
 servedrucks auf Textilmaterialien, die ganz oder  
 überwiegend aus hydrophoben synthetischen Fas-  
 ern bestehen, überwunden werden können,  
 wenn man auf diese Materialien in an sich be-  
 kannter Weise weissätzbare Dispersionsfarbstof-  
 fe und gegebenenfalls ätzmittelbeständige Di-  
 persionsfarbstoffe in Form einer Farbflotte oder  
 Druckpaste appliziert, danach das Gewebe trock-  
 net 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

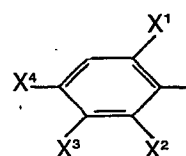
R Alkyl mit 1 bis 4 C-Atomen, das durch Hydro-  
 xy, Chlor, Brom, Methoxy, Ethoxy, Methoxy-  
 ethoxy, Ethoxy-ethoxy oder Alkanoyloxy mit ins-  
 gesamt 2 bis 4 C-Atomen substituiert sein kann,  
 Phenyl, das durch Nitro, Chlor, Brom und/oder  
 Methyl ein- oder mehrfach substituiert sein kann,

R<sup>1</sup> Alkyl mit 1 bis 4 C-Atomen, das durch Hydro-  
 xy, Chlor, Brom, Cyan, Phenyl, Phenoxy, Alka-  
 noyloxy 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 Koh-  
 lenstoffkette durch 1 bis 3 Sauerstoffatome unter-  
 brochen ist und durch Hydroxy ein- oder mehrfach  
 substituiert sein kann,

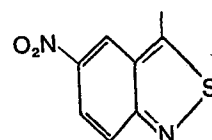
R<sup>2</sup> eine der Bedeutungen von R<sup>1</sup> und zusätzlich  
 Wasserstoff, Cyclopentyl, Cyclohexyl, Phenyl,  
 Alkenyl mit 3 bis 5 C-Atomen,

Y Wasserstoff, Chlor, Brom, Alkyl mit 1 bis 4  
 C-Atomen, Alkoxy mit 1 bis 4 C-Atomen, das durch  
 Cyan oder Hydroxy substituiert sein kann, Dihy-  
 droxyalkoxy mit 3 oder 4 C-Atomen, Chlor-hydro-  
 xy-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 Hy-  
 droxy ein- oder mehrfach substituiert sein kann  
 und

D einen Rest der Formeln



(II)



(III)

worin

X<sup>1</sup> Nitro, Cyan,

X<sup>2</sup> Nitro, Cyan, Brom, Chlor,

X<sup>3</sup> Wasserstoff, Chlor, Brom, Fluor, Nitro,

X<sup>4</sup> Nitro, Cyan, Alkylsulfonyl mit 1 bis 4 C-  
 Atomen, Phenylsulfonyl, Aminocarbonyl, Alkyl-  
 aminocarbonyl mit 1 bis 4 C-Atomen in der Al-  
 kylgruppe, die noch durch Hydroxy substituiert  
 sein kann oder mit 3 bis 10 C-Atomen im Alkylrest,  
 der 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 unter-  
 brochen sind, Aminosulfonyl, Alkylaminosulfonyl  
 mit 1 bis 8 C-Atomen, das durch Hydroxy substi-  
 tuert 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, Benzoyl, das 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<sup>1</sup> bis X<sup>4</sup> höchstens 3 für Nitroreste stehen, 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<sup>1</sup> und/oder R<sup>2</sup> 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-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,  $\beta$ -Hydroxyethoxy,  $\beta$ -Hydroxypropoxy,  $\gamma$ -Hydroxypropoxy,  $\gamma$ -Hydroxybutoxy,  $\delta$ -Hydroxybutoxy,  $\beta,\gamma$ -Dihydroxypropoxy; Methoxyethoxy, Ethoxyethoxy, Butoxyethoxy, 3-Methoxypropoxy, 3-Ethoxypropoxy, 4-Methoxybutoxy, 4-Propoxybutoxy, Hydroxyethoxyethoxy, Methoxyethoxyethoxy, Ethoxyethoxyethoxy, Hydroxyethoxyethoxyethoxy, Ethoxyethoxyethoxy, 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-methoxypropoxy, 2-Hydroxy-3-propoxypropoxy, Cyanethoxy.

Beispiele für Substituenten, für die R stehen können sind: Methyl, Ethyl, n-Propyl, i-Propyl, n-Butyl, i-Butyl, Chlormethyl, 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-Trimethylphenyl, 2,5-Dimethyl-4-chlorphenyl, 2,4-Dimethyl-3,5,6-Trichlorphenyl.

Alkylreste, für die R<sup>1</sup> und/oder R<sup>2</sup> stehen können sind beispielsweise:

5 Methyl, Ethyl, n-Propyl, i-Propyl, n-Butyl, i-Butyl, sek-Butyl, 2-Chlor-, 2-Brom- oder 2-Cyanethyl, 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-Phenoxyacetoxyethyl, 3-Phenoxyacetoxypropyl, 4-Phenoxyacetoxybutyl, 15 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, Ethoxyethoxyethoxybut-4-yl oder -but-2-yl; 2,3-Dihydroxypropoxyethyl, -prop-3-yl, -butyl-4-yl, -but-3-yl, -but-2-yl; 2-Hydroxy-3-chlor-propoxy-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-(4-ethoxybutoxy)-propyl, 2-Hydroxy-3-Phenethyl, 35 Phenoxy-ethyl, -prop-3-yl, -but-4-yl, -but-3-yl, -but-2-yl.

Für R<sup>2</sup> können darüberhinaus beispielsweise stehen: Phenyl, 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, Alkalicarbonat 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 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

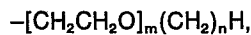
250 g/kg, vorzugsweise 50 bis 130 g/kg. Die Ätzreservedruckpasten enthalten neben den genannten Basen die üblichen in Textildruckpasten enthaltenen Zusätze, insbesondere Verdickungsmittel wie z. B. Alginat, Stärkeprodukte, synthetische polymere Verdickungsmittel, Mineralöle, hydrotrope Substanzen wie beispielsweise Harnstoff, sowie Zusätze, welche die Benetzung, Durchdringung und Farbstoffaufnahme fördern. Besonders günstig für den Ätzvorgang 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<sup>1</sup> und/oder R<sup>2</sup> 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<sup>1</sup> und/oder R<sup>2</sup> durch Sauerstoff unterbrochene Alkyl-Reste der Formel



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

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.

Bevorzugt werden auch Farbstoffe der Formel I verwandt, wobei

D einen Rest der Formel II bedeutet und X<sup>4</sup> Nitro, Cyan, Methyl- oder Ethylsulfonyl, 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<sup>1</sup> und/oder X<sup>2</sup> Nitro, Methylsulfonyl, Ethylsulfonyl, Cyan und/oder

X<sup>3</sup> Wasserstoff, Chlor oder Nitro bedeuten.

Besonders bevorzugt sind solche Farbstoffe der Formel II, die die Substituenten X<sup>1</sup>, X<sup>2</sup>, X<sup>3</sup> und X<sup>4</sup> in folgenden Kombinationen enthalten: NO<sub>2</sub>/CN/H/

NO<sub>2</sub>; CN/CN/H/NO<sub>2</sub>; CN/CN/H/CN; CN/NO<sub>2</sub>/H/CN; CN/CN/H/SO<sub>2</sub>NHR<sup>4</sup>; NO<sub>2</sub>/CN/H/SO<sub>2</sub>NHR<sup>4</sup>, wobei R<sup>4</sup> 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<sup>1</sup>, X<sup>2</sup>, X<sup>3</sup>, X<sup>4</sup>, Y, R, R<sup>1</sup> und R<sup>2</sup> eine Kombination der für X<sup>1</sup>, X<sup>2</sup>, X<sup>3</sup>, X<sup>4</sup>, Y, R<sup>1</sup> und R<sup>2</sup> besonders bevorzugten Reste ist.

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

Ganz besonders bevorzugte Farbstoffe der Formel I sind solche, die einen besonders bevorzugten Rest D der Formel III in Verbindung mit bevorzugten Resten für R, Y, R<sup>1</sup> und R<sup>2</sup> besitzen. Technisch besonders vorteilhaft in bezug auf Farbstoffausbeute, Ziehvermögen und Echtheit der Färbungen oder Druck 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 Einzel Farbstoffe 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 überwiegender 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 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 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

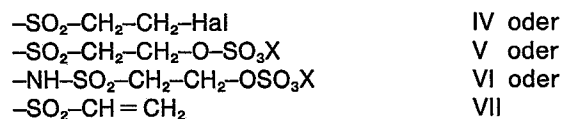
110°C erfolgt die Wärmezufuhr vorzugsweise durch überhitzten Wasserdampf. Für Wärmebehandlungen, die zwischen 160 und 230°C durchgeführt werden, wird als Wärmeträger vorzugsweise Heissluft verwendet. Nach der Hitzebehandlung, die eine Fixierung der Dispersionsfarbstoffe der Formel I an den nicht mit 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 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 Ätzreservedrucke auf derartige Mischgewebe nach dem erfindungsgemässen Verfahren ist dann möglich, wenn die Farbflotte oder Druckpaste, welche mindestens einen weissäzbaren 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 IV bis VII.

Den Resten der Formeln IV bis VI 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 VII 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 V oder VI 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 Faser Masse. 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 IV bis VII 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 enthaltenden 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 Ätzreservedruckern 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 Ätzreservedruckern 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.

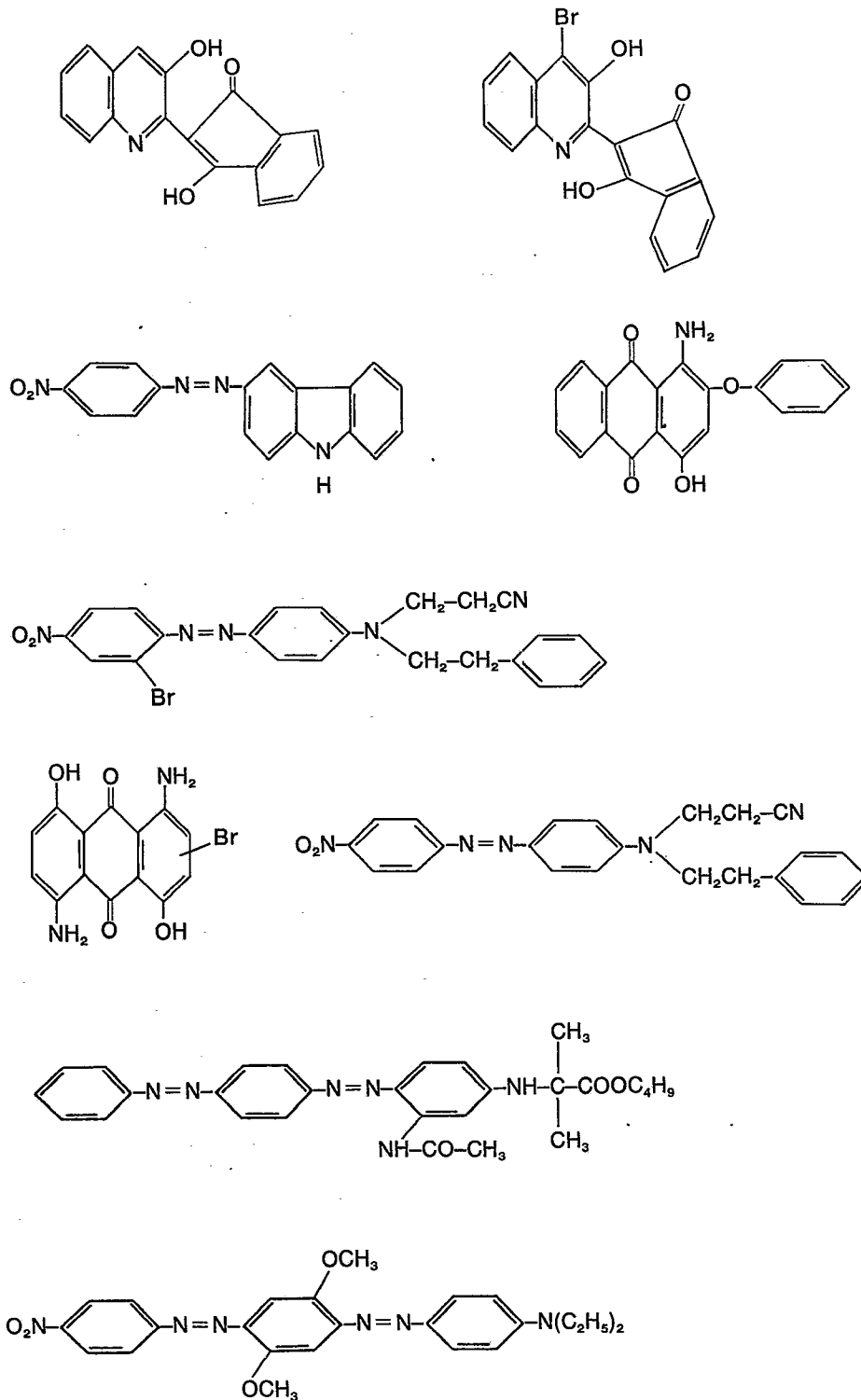
Eine besondere Ausführungsform des erfindungsgemässen Verfahrens auf Mischgeweben besteht darin, dass die Klotzflotte oder Druckpaste ausser ätzbaren Dispersions- und Reaktivfarbstoffen zusätzlich ätzbeständige Dispersions- und Reaktivfarbstoffe enthält, die somit durch die erfindungsgemäss einzusetzenden 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 redispersierbaren Einstellungen der Dispersionsfarbstoffe sowie Lösungen bzw. Einstellungen der Reaktivfarbstoffe.

Alkali resistente 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 Bei-

spiele 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,

60

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,

65

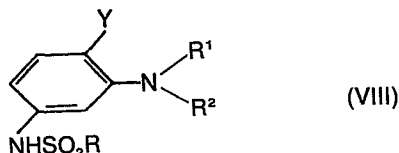
2,6-Dichlor-4-methylamino-triazin,  
 2,6-Dichlor-4-oxäthylaminotriazin,  
 2,6-Dichlor-4-phenylaminotriazin,  
 2,6-Dichlor-4-(o-, m- oder  
 p-sulfophenyl)-aminotriazin,  
 Dihalogenalkoxy- und -aryloxy-sym.-triazine,  
 Tetrahalogenpyrimidine,  
 2,4,6-Trihalogenpyrimidine,  
 Derivate heterocyclischer Carbon- oder Sulfon-  
 säuren, wie  
 3,6-Dichlorpyridazin-4-carbonsäurechlorid,  
 2,4-Dichlorpyrimidin-5-carbonsäurechlorid,  
 2,4,6-Trichlorpyrimidin-5-carbonsäurechlorid,  
 4,5-Dichlor-6-pyridazolylpropionylchlorid,  
 1,4-Dichlorphthalazin-6-carbonsäurechlorid,  
 5,6-Dichlor-4-methyl-2-methylsulfonylpyrimidin,  
 2- oder 3-Monochlorchinoxalin-6-carbonsäure-  
 chlorid 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-carbonsäure-  
 chlorid oder -sulfonsäurechlorid,  
 2-Chlorbenzthiazol-5- oder -6-carbonsäure-  
 chlorid oder -5- oder -6-sulfonsäurechlorid,  
 2-Methylsulfonyl- oder 2-Äthylsulfonyl-  
 oder 2-Phenylsulfonylbenzthiazol-5- oder  
 -6-sulfonsäurechlorid,  
 Acrylsäurechlorid und  
 3-Chlorpropionsäurechlorid.

Die erfindungsgemäss einzusetzenden Disper-  
 sionsfarbstoffe der Formel I sind zum grösseren  
 Teil bekannt und z.B. beschrieben in FR-PS  
 1 167 704, FR-PS 1 350 486, FR-PS 810 412, FR-PS  
 829 010, FR-PS 1 428 383, FR-PS 2 018 473, FR-PS  
 2 008 404, BE-PS 668 126, BE-PS 668 829, BE-PS  
 687 324, BE-PS 6 954 420, BE-PS 7 165 534, 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  
 7 221 628, JP-PS 7 312 044, JP-PS 4 901 866, JP-PS  
 4 900 320, JP-PS 4 937 931, CH-PS 343 560, SA-PS  
 6 907 109, DE-OS 1 295 115, DE-OS 1 810 063, DE-  
 OS 1 835 482, DE-OS 1 946 453, DE-OS 2 107 668,  
 DE-OS 2 120 876, DE-OS 2 120 877, DE-OS  
 2 318 294, DE-OS 2 329 133, DE-OS 2 234 465, DE-  
 OS 2 361 487, DE-OS 2 402 544, DE-OS 2 412 751.

Soweit die Farbstoffe in den genannten Druck-  
 schriften nicht genannt sind, lassen sie sich je-  
 doch in völliger Analogie zu den dort beschriebe-  
 nen Herstellungsverfahren herstellen, indem man  
 ein Amin der Formel



diazotiert und mit einer Kupplungskomponente  
 oder einem Gemisch mehrerer Kupplungskompo-  
 nenten der Formel VIII



kuppelt, wobei D, Y, R, R<sup>1</sup> und R<sup>2</sup> die oben angege-  
 benen Bedeutungen besitzen. Die Diazotierung  
 des Amins der Formel

5



10

erfolgt z.B. durch Einwirkung von salpetriger Säure  
 oder salpetrige Säure absplattende Verbindun-  
 gen. Beispielsweise können die Amine D-NH<sub>2</sub> in  
 Schwefelsäure, Salzsäure oder in niederen ali-  
 phatischen Carbonsäuren, wie z.B. Essigsäure  
 oder Propionsäure, gelöst werden und bei 0 bis  
 60°C durch Zusatz von Nitrosylschwefelsäure  
 oder Natriumnitrit diazotiert werden. Die Kupp-  
 lung des diazotierten Amins X auf das Amin XI  
 wird im sauren wässrigen Medium oder in einer  
 niederen aliphatischen Carbonsäure, wie z.B. Es-  
 sigsäure, die zweckmässigerweise 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 Tem-  
 peraturbereich von 0 bis 20°C. Zur Vervollständi-  
 gung der Kupplungsreaktion kann es zweckmäs-  
 sig sein, den pH-Wert des Kupplungsansatzes ge-  
 gen 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 übli-  
 cher Weise isoliert.

15

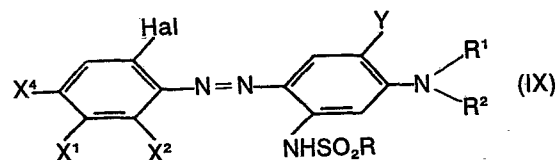
20

25

30

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

35



40

45

wobei Hal für Fluor, Chlor, Brom oder Jod steht,  
 gegen Cyan oder Nitro austauscht. Verfahren da-  
 für sind z.B. beschrieben in der DE-OS 1 280 915,  
 DE-OS 1 807 642.

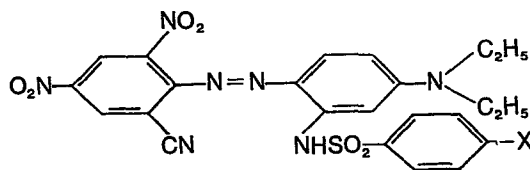
Sofern nichts anderes angegeben, sind in den  
 nachfolgenden Beispielen Teile Gewichtsteile und  
 Prozente Gewichtsprozente.

50

#### Beispiel 1

20 Teile des Farbstoff-Gemischs der Formel

55



60

X = 50 % H

65

50 % CH<sub>3</sub>

9

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. Mit der Klotzflotte wird ein Polyestergerewebe geklotzt, abgequetscht und bei 80°C getrocknet. Nach dem Trocknen wird mit einer Druckpaste, die 600 Teile einer wässrigen 10%igen Johanniskernmehlättherverdickung, 120 Teile Wasser, 80 Teile Natriumcarbonat, 100 Teile Polyäthylenglykol 400 und 100 Teile Glycerin auf 1000 Teile enthält, überdruckt. Nach dem Fixieren

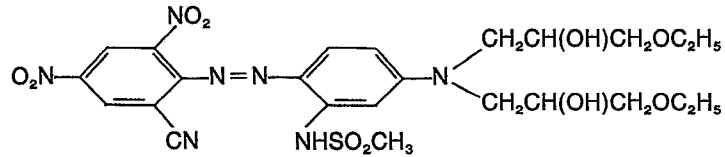
mit überhitztem Dampf während 7 Minuten bei 175°C, reduktivem Nachbehandeln, Seifen, anschließendem Spülen und Trocknen erhält man einen blauen Druck mit sehr guten Echtheiten, vor allem guter Licht-, Trockenhitze-, Reib- und Waschechtheit. An den Stellen, auf die die soda-haltige Druckpaste aufgedruckt wird, erhält man einen sehr guten Weissfond mit scharfen Konturen.

5

10

### Beispiel 2

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



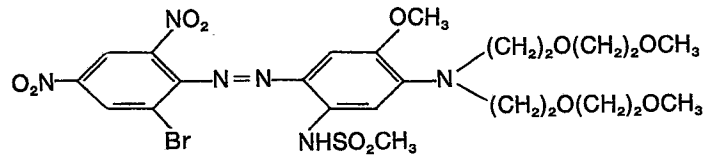
verwendet und im übrigen so verfahren, wie im Beispiel 1 angegeben. Man erhält einen blauen Druck mit sehr guten coloristischen Eigenschaften, insbesondere mit einer guten Licht-, Trocken-

hitze-, Reib- und Waschechtheit und an den geätzten Stellen einen sehr guten Weissfond mit scharfen Konturen.

25

### 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.

Wenn in den Beispielen 1 bis 3 anstelle der dort angegebenen dispersen Farbstoffe äquivalente Mengen der in den nachstehenden Tabellen angegebenen dispersen Farbstoffe verwendet werden, so erhält man ebenfalls Ätzreservedrucke mit sehr guten coloristischen Eigenschaften.

40

45

50

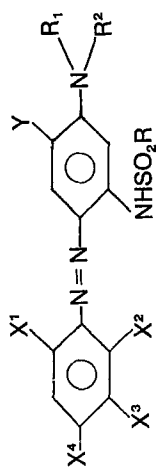
55

60

65

10

Tabelle 1

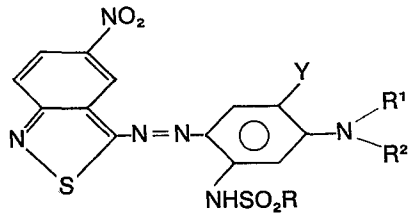


X <sup>1</sup>	X <sup>2</sup>	X <sup>3</sup>	X <sup>4</sup>	Y	R	R <sup>1</sup>	R <sup>2</sup>	Nuance
NO <sub>2</sub>	CN	H	NO <sub>2</sub>	H	CH <sub>3</sub>	[(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> O] <sub>2</sub> C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	[(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> O] <sub>2</sub> C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	1
NO <sub>2</sub>	CN	H	NO <sub>2</sub>	H	CH <sub>3</sub>	CH <sub>2</sub> CH(OH)CH <sub>2</sub> OCH <sub>3</sub>	CH <sub>2</sub> CH(OH)CH <sub>2</sub> OCH <sub>3</sub>	1
NO <sub>2</sub>	CN	H	NO <sub>2</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	1
NO <sub>2</sub>	CN	H	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	1
NO <sub>2</sub>	CN	H	CN	H	CH <sub>2</sub> OH	CH <sub>2</sub> CH(OH)CH <sub>2</sub> Cl	(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> OH	1
NO <sub>2</sub>	CN	H	NO <sub>2</sub>	H	CH <sub>2</sub> O(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> OCH <sub>3</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	1
NO <sub>2</sub>	CN	H	NO <sub>2</sub>	H	CH <sub>2</sub> O(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> OCH <sub>3</sub>	(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> OH	(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> OH	1
NO <sub>2</sub>	CN	H	NO <sub>2</sub>	H	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> OC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	CH <sub>2</sub> CH(OH)CH <sub>2</sub> OC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	1
NO <sub>2</sub>	CN	H	NO <sub>2</sub>	H	(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> OH	[(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
NO <sub>2</sub>	CN	H	NO <sub>2</sub>	H	CH <sub>2</sub> OH	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>	1
CN	CN	H	NO <sub>2</sub>	Cl	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	CH <sub>2</sub> CH(OH)CH <sub>2</sub> OH	H	1
CN	CN	H	NO <sub>2</sub>	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	CH <sub>2</sub> CH(OH)CH <sub>2</sub> OH	H	1
NO <sub>2</sub>	CN	H	NO <sub>2</sub>	O(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> OCH <sub>3</sub>	C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> -4-CH <sub>3</sub>	[(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> O] <sub>2</sub> C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	H	1
NO <sub>2</sub>	CN	H	NO <sub>2</sub>	O(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> OCH <sub>3</sub>	C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> -4-CH <sub>3</sub>	[(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> O] <sub>3</sub> H	[(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> O] <sub>3</sub> H	1
NO <sub>2</sub>	CN	H	NO <sub>2</sub>	OCH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	CH <sub>2</sub> CH(OH)CH <sub>2</sub> Cl	(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> OH	1
NO <sub>2</sub>	CN	H	CN	OC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	CH <sub>2</sub> CH(OH)CH <sub>2</sub> Cl	(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> OH	1
NO <sub>2</sub>	CN	H	NO <sub>2</sub>	H	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	CH <sub>2</sub> CH(OH)CH <sub>2</sub> Cl	(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> OH	1
NO <sub>2</sub>	CN	H	CN	H	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	CH <sub>2</sub> CH(OH)CH <sub>2</sub> OC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> OH	1
NO <sub>2</sub>	CN	H	NO <sub>2</sub>	H	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	[(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> O] <sub>3</sub> H	(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> OH	1
NO <sub>2</sub>	CN	H	NO <sub>2</sub>	H	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	1
NO <sub>2</sub>	CN	H	NO <sub>2</sub>	H	C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> -4-CH <sub>3</sub>	CH <sub>2</sub> CH(OH)CH <sub>2</sub> Cl	H	1
NO <sub>2</sub>	CN	H	CN	CH <sub>3</sub>	C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> -4-CH <sub>3</sub>	CH <sub>2</sub> CH(OH)CH <sub>2</sub> Cl	CH <sub>2</sub> CH(OH)CH <sub>2</sub> Cl	1
NO <sub>2</sub>	CN	H	NO <sub>2</sub>	H	C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> -4-Cl	CH <sub>2</sub> CH(OH)CH <sub>2</sub> OH	CH <sub>2</sub> CH(OH)CH <sub>2</sub> OH	1
CN	CN	H	NO <sub>2</sub>	O(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> OH	C <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	1
CN	CN	H	NO <sub>2</sub>	CH <sub>3</sub>	CH <sub>2</sub> OH	(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> OCH <sub>2</sub> CH(OH)CH <sub>2</sub> OH	(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> OCH <sub>2</sub> CH(OH)CH <sub>2</sub> OH	1
CN	CN	H	SO <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	O(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> OCH <sub>3</sub>	CH <sub>2</sub> OCH <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
NO <sub>2</sub>	CN	H	SO <sub>2</sub> C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	CH <sub>3</sub>	CH <sub>2</sub> OCH <sub>3</sub>	CH <sub>2</sub> CH(OH)CH <sub>2</sub> OC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	CH <sub>2</sub> CH(OH)CH <sub>2</sub> OC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	1
NO <sub>2</sub>	CN	H	NO <sub>2</sub>	O(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> OCH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	[(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>	2
NO <sub>2</sub>	CN	H	NO <sub>2</sub>	O(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> OC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	CH <sub>3</sub>	CH <sub>2</sub> CH(OH)CH <sub>2</sub> OH	H	2
NO <sub>2</sub>	CN	H	NO <sub>2</sub>	H	CH <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>	3
NO <sub>2</sub>	CN	H	SO <sub>2</sub> C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	O(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> OCH <sub>3</sub>	(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> OH	i-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	H	3
NO <sub>2</sub>	CN	H	SO <sub>2</sub> C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	H	CH <sub>3</sub>	CH <sub>2</sub> CH(OH)CH <sub>2</sub> OC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	H	4
NO <sub>2</sub>	CN	H	CONH(CH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> OCH <sub>3</sub>	H	CH <sub>3</sub>	CH <sub>2</sub> CH(OH)CH <sub>2</sub> OC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	H	4
NO <sub>2</sub>	CN	H	CONH-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	H	n-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	[(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> O] <sub>3</sub> CH <sub>3</sub>	[(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> O] <sub>3</sub> CH <sub>3</sub>	3
NO <sub>2</sub>	CN	H	CON[(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> OC <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ] <sub>2</sub>	H	CH <sub>3</sub>	i-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	[(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> O] <sub>3</sub> H	5
CN	CN	H	SO <sub>2</sub> NH <sub>2</sub>	H	CH <sub>2</sub> OCH <sub>3</sub>	CH <sub>2</sub> CH(OH)CH <sub>2</sub> Cl	H	5
NO <sub>2</sub>	CN	H	SO <sub>2</sub> NH(CH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> OCH <sub>3</sub>	H	CH <sub>3</sub>	CH <sub>2</sub> CH(OH)CH <sub>2</sub> OCH <sub>3</sub>	H	5
CN	CN	H	SO <sub>2</sub> NH[(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> O] <sub>2</sub> C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	H	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	[(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> O] <sub>2</sub> C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	H	5

Tabelle 1 (Fortsetzung)

X <sup>1</sup>	X <sup>2</sup>	X <sup>3</sup>	X <sup>4</sup>	Y	R	R <sup>1</sup>	R <sup>2</sup>	Nuance
NO <sub>2</sub>	CN	H	SO <sub>2</sub> NH[(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> O] <sub>3</sub> H	H	C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> -4-CH <sub>3</sub>	[(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> O] <sub>12</sub> H	[(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> O] <sub>12</sub> H	5
NO <sub>2</sub>	NO <sub>2</sub>	H	SO <sub>2</sub> NHn-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	H	CH <sub>3</sub>	CH <sub>2</sub> CH(OH)CH <sub>2</sub> Cl	(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> OH	5
NO <sub>2</sub>	Br	H	SO <sub>2</sub> NH(CH <sub>2</sub> ) <sub>4</sub> OCH <sub>3</sub>	H	C <sub>6</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> ) <sub>2</sub> OH	5
NO <sub>2</sub>	CN	H	SO <sub>2</sub> NHl-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	H	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	CH <sub>2</sub> CH(OH)CH <sub>2</sub> Cl	H	5
NO <sub>2</sub>	Cl	H	SO <sub>2</sub> NH[(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> O] <sub>12</sub> CH <sub>3</sub>	H	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	i-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> OH	5
NO <sub>2</sub>	NO <sub>2</sub>	H	SO <sub>2</sub> N[(CH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> OCH <sub>3</sub> ] <sub>2</sub>	H	CH <sub>3</sub>	CH <sub>2</sub> CH(OH)CH <sub>2</sub> Cl	CH <sub>2</sub> CH(OH)CH <sub>2</sub> Cl	5
NO <sub>2</sub>	CN	H	SO <sub>2</sub> N[(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> O] <sub>12</sub> C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> <sup>1/2</sup>	H	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	CH <sub>2</sub> CH(OH)CH <sub>2</sub> OCH <sub>3</sub>	H	5
NO <sub>2</sub>	CN	H	Cl	H	CH <sub>3</sub>	[(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> O] <sub>13</sub> H	[(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> O] <sub>13</sub> H	5
NO <sub>2</sub>	CN	H	Cl	H	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	CH <sub>2</sub> CH(OH)CH <sub>2</sub> Cl	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	5
NO <sub>2</sub>	CN	H	Br	H	CH <sub>3</sub> OH	CH <sub>2</sub> CH(OH)CH <sub>2</sub> Cl	(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> OH	5
NO <sub>2</sub>	NO <sub>2</sub>	H	CH <sub>3</sub>	H	CH <sub>2</sub> OH	CH <sub>2</sub> CH(OH)CH <sub>2</sub> OCH <sub>3</sub>	(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> OH	5
NO <sub>2</sub>	NO <sub>2</sub>	H	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	H	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	[(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> O] <sub>13</sub> H	[(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> O] <sub>12</sub> CH <sub>3</sub>	5
CN	CN	H	H	H	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> OH	(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> OH	5
CN	CN	H	H	H	(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> OH	[(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> O] <sub>12</sub> H	[(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> O] <sub>12</sub> H	5
NO <sub>2</sub>	NO <sub>2</sub>	H	COC <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	CH <sub>3</sub>	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	[(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> O] <sub>12</sub> C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	[(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> O] <sub>12</sub> C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	3
CN	CN	H	CO-4-NO <sub>2</sub> C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	Cl	(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> OH	CH <sub>2</sub> CH(OH)CH <sub>2</sub> (OH)	H	3
CN	CN	Cl	NO <sub>2</sub>	OC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	[(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> O] <sub>12</sub> H	[(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> O] <sub>12</sub> H	1
NO <sub>2</sub>	CN	Cl	NO <sub>2</sub>	Cl	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	[(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> O] <sub>13</sub> H	[(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> O] <sub>13</sub> H	4
CN	CN	NO <sub>2</sub>	Cl	Cl	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> OH	(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> OCOCCH <sub>3</sub>	1
NO <sub>2</sub>	CN	H	NO <sub>2</sub>	H	CH <sub>2</sub> OC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> OH	(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> OCOCCH <sub>3</sub>	1
NO <sub>2</sub>	NO <sub>2</sub>	H	SO <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	OC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	CH <sub>2</sub> OH	(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> OCOCCH <sub>3</sub>	(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> OH	1
NO <sub>2</sub>	NO <sub>2</sub>	H	COGH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> OC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> OCOCCH <sub>3</sub>	(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> OH	3
CN	CN	Br	NO <sub>2</sub>	OCH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> OH	(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> OCOCCH <sub>3</sub>	1

Tabelle 2



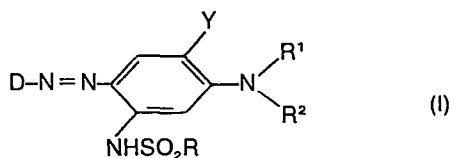
Y	R	R <sup>1</sup>	R <sup>2</sup>	Nuance
H	CH <sub>3</sub>	(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> OH	(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> OH	1
H	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	[(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> O] <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	[(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> O] <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	1
H	CH <sub>2</sub> OH	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	1
CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	CH <sub>2</sub> CH(OH)CH <sub>2</sub> OH	H	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

### Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung von Ätzreserve-  
drucken auf Textilmaterialien, die aus hydropho-  
ben Fasern, vorzugsweise Polyesterfasern, best-  
ehen oder solche Fasern im Gemisch mit Zellulose-  
fasern enthalten, wobei auf das Textilmaterial ein  
weissätzbarer Dispersionsfarbstoff und gegeben-  
enfalls ein ätzmittelbeständiger Dispersionsfar-  
bstoff in Form einer Farbflotte oder Druckpaste auf-  
gebracht und danach getrocknet oder angetrock-  
net wird und anschliessendes Aufdrucken einer  
Ätzreservedruckpaste, die gegebenenfalls neben  
dem Ätzmittel noch einen oder mehrere ätzmittel-  
beständige Farbstoffe enthält, in dem gewünsch-  
ten Muster und anschliessende Wärmebehand-  
lung bei Temperaturen von 100 bis 230 °C, da-  
durch gekennzeichnet, dass man als weissätzba-  
ren Dispersionsfarbstoff einen Farbstoff der For-  
mel I



worin

R Alkyl mit 1 bis 4 C-Atomen, das durch Hy-  
droxy, Chlor, Brom, Methoxy, Ethoxy, Methoxy-  
ethoxy, Ethoxy-ethoxy oder Alkanoyloxy mit ins-  
gesamt 2 bis 4 C-Atomen substituiert sein kann,  
Phenyl, das durch Nitro, Chlor, Brom und/oder  
Methyl ein- oder mehrfach substituiert sein kann,

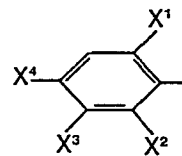
R<sup>1</sup> Alkyl mit 1 bis 4 C-Atomen, das durch Hy-  
droxy, Chlor, Brom, Cyan, Phenyl, Phenoxy, Alka-  
noyloxy mit 2 bis 4 C-Atomen, Phenoxyacetoxy,  
Alkylaminocarbonyloxy mit 1 bis 4 C-Atomen im  
Alkylrest oder durch Phenylaminocarbonyloxy

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 Koh-  
lenstoffkette durch 1 bis 3 Sauerstoffatome unter-  
brochen ist und durch Hydroxy ein- oder mehrfach  
substituiert sein kann,

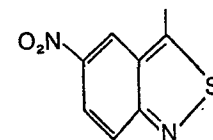
R<sup>2</sup> eine der Bedeutungen von R<sup>1</sup> und zusätzlich  
Wasserstoff, Cyclopentyl, Cyclohexyl, Phenyl, Al-  
kenyl mit 3 bis 5 C-Atomen,

Y Wasserstoff, Chlor, Brom, Alkyl mit 1 bis 4  
C-Atomen, Alkoxy mit 1 bis 4 C-Atomen, das durch  
Cyan oder Hydroxy substituiert sein kann, Dihy-  
droxyalkoxy mit 3 oder 4 C-Atomen, Chlor-hydro-  
xy-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 Hy-  
droxy ein- oder mehrfach substituiert sein kann und

D einen Rest der Formeln



(II)



(III)

worin

X<sup>1</sup> Nitro, Cyan,

X<sup>2</sup> Nitro, Cyan, Brom, Chlor,

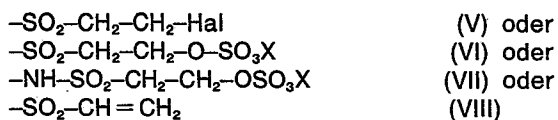
X<sup>3</sup> Wasserstoff, Chlor, Brom, Fluor, Nitro,

X<sup>4</sup> Nitro, Cyan, Alkylsulfonyl mit 1 bis 4 C-  
Atomen, Phenylsulfonyl, Aminocarbonyl, Alkyl-  
aminocarbonyl mit 1 bis 4 C-Atomen in der Al-  
kylgruppe, die noch durch Hydroxy substituiert  
sein kann oder mit 3 bis 10 C-Atomen im Alkylrest,  
der durch 1 bis 3 Sauerstoffatome unterbrochen

sein kann, Dialkylaminocarbonyl mit jeweils 1 bis 4 C-Atomen in den Alkylresten, die jeweils 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 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, Benzoyl, das 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<sup>1</sup> bis X<sup>4</sup> höchstens 3 für Nitroreste stehen, 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.

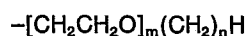
3. Verfahren nach den Ansprüchen 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass bei Polyester/ Zellulose Mischgeweben die Klotzflotte oder Druckpaste zusätzlich mindestens noch einen ätzbaren Reaktivfarbstoff mit einem reaktiven Rest der Formel



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.

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<sup>1</sup> und/oder R<sup>2</sup> ein durch Sauerstoff unterbrochener Alkylrest der Formel



ist, wobei m die Zahl 1, 2, 3 oder 4 und n die Zahl 0, 1, 2, 3 oder 4 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<sup>4</sup> Nitro, Cyan, Methyl- oder Ethylsulfonyl, 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, und/oder X<sup>1</sup> und/oder X<sup>2</sup> Nitro, Cyan und/oder X<sup>3</sup> Wasserstoff, Chlor oder Nitro bedeuten.

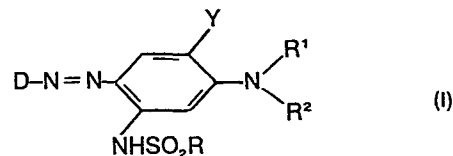
7. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, dass X<sup>1</sup>, X<sup>2</sup> und X<sup>4</sup> unabhängig voneinander Nitro oder Cyan, X<sup>4</sup> zusätzlich Alkylaminosulfonyl mit 1 bis 4 C-Atomen oder Alkylaminosulfonyl mit 3 bis 6 C-Atomen, dessen Kohlenstoffkette durch 1 oder 2 Sauerstoffatome unterbrochen ist und X<sup>3</sup> Wasserstoff bedeuten.

8. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, dass ein Farbstoff der Formel I verwendet wird, bei dem D einen Rest der Formel III bedeutet.

9. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, dass die Wärmebehandlung bei Temperaturen von 100 bis 190 °C durchgeführt wird.

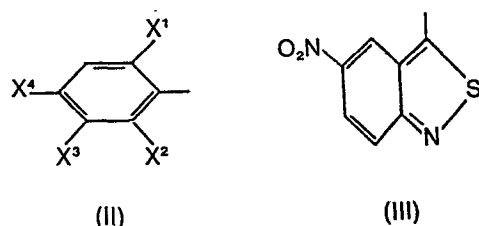
## Claims

1. Process for the production of discharge reserve prints on textile materials which consist of waterrepellent fibres, preferably polyester fibres, or contain such fibres mixed with cellulose fibres, wherein a disperse dyestuff which is dischargeable to white and, if appropriate, a disperse dyestuff which is resistant to discharging agents are applied in the form of a dye liquor or printing paste to the textile material and the latter is then dried or incipiently dried, and a discharge reserve printing paste which, if appropriate, in addition to the discharging agent, also contains dyestuffs with resistance to discharging agents, is printed on in the desired pattern, and the goods are subsequently subjected to a heat treatment at temperatures of 100 to 230 °C, characterised in that the disperse dyestuff which is dischargeable to white which is used in a dyestuff of the formula I



wherein R denotes alkyl which has 1 to 4 C atoms and which can be substituted by hydroxyl, chlorine, bromine, methoxy, ethoxy, methoxyethoxy, ethoxyethoxy or alkanoyloxy having a total of 2 to 4 C atoms, or denotes phenyl which can be monosubstituted or polysubstituted by nitro, chlorine, bromine and/or methyl, R<sup>1</sup> denotes alkyl which has 1 to 4 C atoms and which can be substituted by hydroxyl, chlorine, bromine, cyano, phenyl, phenoxy, alkanoyloxy having 2 to 4 C atoms, phenoxyacetoxy, alkylaminocarbonyloxy having 1 to 4 C atoms in the alkyl radical, or

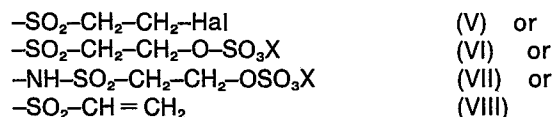
phenylaminocarbonyloxy, or denotes dihydroxyalkyl having 3 or 4 C atoms, chlorohydroxyalkyl having 3 or 4 C atoms, or alkyl which has 3 to 10 C atoms and in which the carbon chain is interrupted by 1 to 3 oxygen atoms and which can be monosubstituted or polysubstituted by hydroxyl, R<sup>2</sup> denotes one of the meanings of R<sup>1</sup> and additionally hydrogen, cyclopentyl, cyclohexyl, phenyl or alkenyl having 3 to 5 C atoms, Y denotes hydrogen, chlorine, bromine, alkyl having 1 to 4 C atoms, alkoxy which has 1 to 4 C atoms and which can be substituted by cyano or hydroxyl, or denotes dihydroxyalkoxy having 3 or 4 C atoms, chlorohydroxyalkyl having 3 or 4 C atoms, or alkoxy which has 3 to 10 C atoms and in which the carbon chain is interrupted by 1 to 3 oxygen atoms and which can be monosubstituted or polysubstituted by hydroxyl, D denotes a radical of the formula



wherein X<sup>1</sup> denotes nitro or cyano, X<sup>2</sup> denotes nitro, cyano, bromine or chlorine, X<sup>3</sup> denotes hydrogen, chlorine, bromine, fluorine or nitro, X<sup>4</sup> denotes nitro, cyano, alkylsulphonyl having 1 to 4 C atoms, phenylsulphonyl, aminocarbonyl, alkylaminocarbonyl which has 1 to 4 C atoms in the alkoxy radical and which can be substituted additionally by hydroxyl or which has 3 to 10 C atoms in the alkyl radical which can be interrupted by 1 to 3 oxygen atoms, dialkylaminocarbonyl having 1 to 4 C atoms in each of the alkyl radicals, each of which can be substituted additionally by hydroxyl, or having 3 to 10 C atoms in each of the alkyl radicals, each of which can be interrupted by 1 to 3 oxygen atoms, aminosulphonyl, alkylaminosulphonyl which has 1 to 8 C atoms and which can be substituted additionally by hydroxyl, or alkylaminosulphonyl which has 3 to 10 C atoms and in which the carbon chain can be interrupted by 1 to 3 oxygen atoms, dialkylaminosulphonyl having 1 to 8 C atoms in each of the alkyl radicals or having 3 to 10 C atoms in each of the alkyl radicals, each of which is interrupted by 1 to 3 oxygen atoms, alkylcarbonyl having 1 to 4 C atoms in the alkyl group, benzoyl which can be monosubstituted or polysubstituted by nitro, chlorine, bromine, methoxy or methyl, hydrogen, chlorine, bromine, fluorine, methyl or ethyl, with the proviso that not more than 3 of the radicals X<sup>1</sup> to X<sup>4</sup> represent nitro radicals, and that the discharge reserve printing paste which is used contains, as the discharging agent, a base which produces a pH value of at least 8 in a 5% strength aqueous solution.

2. Process according to Claim 1, characterised in that the base employed is an alkali metal carbonate or bicarbonate, in particular sodium carbonate.

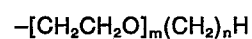
3. Process according to Claim 1 or 2, characterised in that, in the case of polyester/cellulose mixed fabrics, the padding liquor or printing paste additionally contains at least one further dischargeable reactive dyestuff having a reactive radical of the formula



wherein X denotes hydrogen or a metal cation, in particular the sodium cation, and Hal denotes halogen, in particular chlorine or bromine, and, if appropriate, contains one or more reactive dyestuffs which are resistant to discharging, and the discharge reserve printing paste, in addition to an alkali metal carbonate or bicarbonate, contains an alkali metal sulphite or bisulphite and, if appropriate, an aldehyde.

4. Process according to one or several of Claims 1 to 3, characterised in that a mixture of 2 or more dyestuffs of the formula I is used.

5. Process according to one or several of Claims 1 to 4, characterised in that a dyestuff of the formula I in which the radical R<sup>1</sup> and/or R<sup>2</sup> is a radical of the formula



wherein m denotes the number 1, 2, 3 or 4 and n denotes the number 0, 1, 2, 3 or 4, is used.

6. Process according to one or several of Claims 1 to 5, characterised in that a dyestuff of the formula I in which D denotes a radical of the formula II and X<sup>4</sup> denotes nitro, cyano, methylsulphonyl, ethylsulphonyl, aminosulphonyl, alkylaminosulphonyl which has 1 to 4 C atoms and which can also be substituted by hydroxyl, or alkylaminosulphonyl which has 3 to 10 C atoms and in which the carbon chain can be interrupted by 1 to 3 oxygen atoms, acetyl, propionyl and/or X<sup>1</sup> and/or X<sup>2</sup> denote nitro or cyano and/or X<sup>3</sup> denotes hydrogen, chlorine or nitro, is used.

7. Process according to one or several of Claims 1 to 6, characterised in that X<sup>1</sup>, X<sup>2</sup> and X<sup>4</sup>, independently of one another, denote nitro or cyano, X<sup>4</sup> additionally denotes alkylaminosulphonyl having 1 to 4 C atoms or alkylaminosulphonyl having 3 to 6 C atoms and in which the carbon chain is interrupted by 1 or 2 oxygen atoms, and X<sup>3</sup> denotes hydrogen.

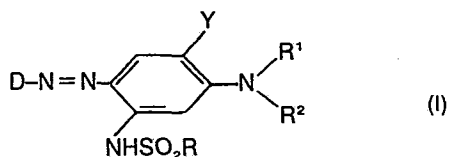
8. Process according to one or several of Claims 1 to 7, characterised in that a dyestuff of the formula I in which D denotes a radical of the formula III, is used.

9. Process according to one or several of Claims 1 to 8, characterised in that the heat treatment is carried out at temperatures of from 100 to 190 °C.

## Revendications

1. Procédé pour réaliser des impressions au rongeant-réserve sur des matières textiles, qui consistent en des fibres hydrophobes, avantageu-

sement des fibres de polyester, ou contiennent de telles fibres en mélange avec des fibres de cellulose, procédé selon lequel on applique, sur la matière textile, sous forme d'un bain de teinture ou d'une pâte d'impression, un colorant en dispersion, rongeable en donnant du blanc et éventuellement un colorant en dispersion, résistant au rongeur, on sèche ensuite ou l'on commence à sécher et l'on applique ensuite une pâte pour impression au rongeur-réserve qui contient, éventuellement en plus du rongeur, encore un ou plusieurs colorants pouvant résister au rongeur, selon le modèle de dessin voulu et l'on traite ensuite par chauffage à des températures de 100 jusqu'à 230°C, procédé caractérisé en ce qu'on utilise à titre de colorant en dispersion, pouvant être rongé en donnant du blanc, un colorant de formule I:



dans laquelle

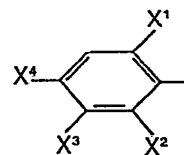
R représente un groupe alkyle ayant 1 à 4 atomes de carbone (qui peut être substitué par un groupe hydroxyle, un atome de chlor, de brome, un groupe méthoxy, éthoxy, méthoxyéthoxy, éthoxyéthoxy ou alcanoyloxy ayant au total 2 à 4 atomes de carbone, phényle (qui peut être substitué une ou plusieurs fois par un groupe nitro, chloro, bromo, et/ou méthyle),

R<sup>1</sup> représente un groupe alkyle ayant 1 à 4 atomes de carbone (qui peut être substitué par un groupe hydroxyle, par un atome de chlore ou de brome, par un groupe cyano, phényle, phénoxy, alcanoyloxy ayant 2 à 4 atomes de carbone, phénoxyacétoxy, alkylaminocarbonyloxy ayant 1 à 4 atomes de carbone dans le reste alkyle ou par un groupe phénylaminocarbonyloxy), dihydroxy alkyle ayant 3 ou 4 atomes de carbone, chloro-hydroxyalkyle ayant 3 ou 4 atomes de carbone, alkyle ayant 3 à 10 atomes de carbone (dont la chaîne carbonée est interrompue par 1 à 3 atomes d'oxygène et peut être substituée une ou plusieurs fois par un groupe hydroxyle),

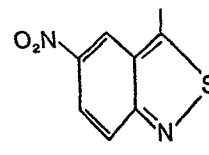
R<sup>2</sup> a l'un des sens de R<sup>1</sup> et peut représenter en outre un atome d'hydrogène, un groupe cyclopentyle, cyclohexyle, phényle, alcényle ayant 3 à 5 atomes de carbone,

Y représente un atome d'hydrogène, de chlore ou de brome, un groupe alkyle ayant 1 à 4 atomes de carbone, alcoxy ayant 1 à 4 atomes de carbone (qui peut être substitué par un groupe cyano ou hydroxyle), dihydroxyalcoxy ayant 3 ou 4 atomes de carbone, chloro-hydroxy-alkyle ayant 3 ou 4 atomes de carbone, alcoxy ayant 3 à 10 atomes de carbone (dont la chaîne carbonée est interrompue par 1 à 3 atomes d'oxygène et peut être substituée une ou plusieurs fois par un groupe hydroxyle) et

D représente un reste répondant aux formules:



(II)



(III)

dans lesquelles

X<sup>1</sup> représente un groupe nitro, cyano

X<sup>2</sup> représente un groupe nitro, cyano, un atome de brome ou de chlore,

X<sup>3</sup> représente un atome d'hydrogène, de chlore, de brome, de fluor ou un groupe nitro,

X<sup>4</sup> représente un groupe nitro, cyano, alkylsulfonyle ayant 1 à 4 atomes de carbone, phénylsulfonyle, aminocarbonyle, alkylaminocarbonyle ayant 1 à 4 atomes de carbone dans le groupe alkyle (qui peut encore être substitué par un groupe hydroxyle ou comporter 3 à 10 atomes de carbone dans le reste alkyle, qui peut être interrompu par 1 à 3 atomes d'oxygène), dialkylaminocarbonyle ayant 1 à 4 atomes de carbone dans chacun des restes alkyles (qui peuvent être substitués chacun par un groupe hydroxyle ou comporter chacun 3 à 10 atomes de carbone dans les restes alkyles,

lesquels sont interrompus chacun par 1 à 3 atomes d'oxygène), aminosulfonyle, alkylaminosulfonyle ayant 1 à 8 atomes de carbone (qui peut être substitué par un groupe hydroxyle) ou alkylaminosulfonyle ayant 3 à 10 atomes de carbone (dont la chaîne carbonée peut être interrompue par 1 à 3 atomes d'oxygène), dialkylaminosulfonyle comportant 1 à 8 atomes de carbone dans chacun des restes alkyle ou comportant 3 à 10 atomes de carbone dans chacun des restes alkyle, dont chacun est interrompu par 1 à 3 atomes d'oxygène), alkylcarbonyle ayant 1 à 3 atomes de carbone dans le groupe carbonyle, benzoyle (qui peut être substitué une ou plusieurs fois par un groupe nitro, par un atome de chlore, de brome, par un groupe méthoxy ou méthyle), un atome d'hydrogène, de chlore, de brome, de fluor, un groupe méthyle ou éthyle, étant bien entendu que parmi

les restes X<sup>1</sup> à X<sup>4</sup>, trois au maximum représentent des radicaux nitro,

et l'on utilise une pâte pour impression au rongeur-réserve, qui contient comme rongeur une base produisant, en solution aqueuse à 5%, une valeur de pH d'au moins 8.

2. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce qu'on utilise à titre de base du carbonate ou bicarbonate de métal alcalin, en particulier du carbonate de sodium.

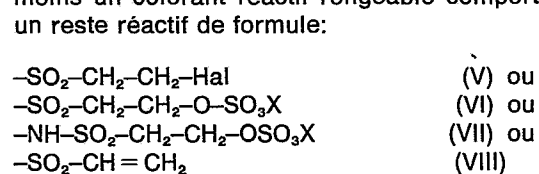
3. Procédé selon la revendication 1 ou 2, caractérisé en ce que, pour les étoffes qui sont des mélanges polyester/cellulose, le bain de foulardage ou la pâte d'impression contient en outre au moins un colorant réactif rongeur comportant un reste réactif de formule:

et l'on utilise une pâte pour impression au rongeur-réserve, qui contient comme rongeur une base produisant, en solution aqueuse à 5%, une valeur de pH d'au moins 8.

2. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce qu'on utilise à titre de base du carbonate ou bicarbonate de métal alcalin, en particulier du carbonate de sodium.

3. Procédé selon la revendication 1 ou 2, caractérisé en ce que, pour les étoffes qui sont des mélanges polyester/cellulose, le bain de foulardage ou la pâte d'impression contient en outre au moins un colorant réactif rongeur comportant un reste réactif de formule:

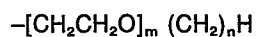
un reste réactif de formule:



(dans lesquelles X représente un atome d'hydrogène ou un cation de métal, en particulier le cation sodium, et Hal un halogène, en particulier le chlore ou le brome), et éventuellement un ou plusieurs colorants réactifs pouvant résister aux rongeurs, et la pâte pour impression au rongeant-réserve contient, en plus du carbonate de métal alcalin ou de l'hydrogencarbonate de métal alcalin, un sulfite de métal alcalin ou un hydrogénosulfite de métal alcalin et éventuellement un aldéhyde.

4. Procédé selon une ou plusieurs des revendications 1 à 3, caractérisé en ce qu'on utilise un mélange de 2 ou de plus de 2 colorants répondant à la formule I.

5. Procédé selon une ou plusieurs des revendications 1 à 4, caractérisé en ce qu'on utilise un colorant de formule I dans laquelle le reste R<sup>1</sup> et/ou R<sup>2</sup> est un reste alkyle, interrompu par de l'oxygène, répondant à la formule:



dans laquelle m représente le nombre 1, 2, 3 ou 4 et n le nombre 0, 1, 2, 3 ou 4.

6. Procédé selon une ou plusieurs des revendications 1 à 5, caractérisé en ce qu'on utilise un colorant de formule I dans laquelle D représente

un reste de formule II et X<sup>4</sup> représente un groupe nitro, cyano, méthyl- ou éthylsulfonyl, aminosulfonyl, alkylaminosulfonyl ayant 1 à 4 atomes de carbone (qui peut être encore substitué par un groupe hydroxyle) ou alkylaminosulfonyl portant 3 à 10 atomes de carbone (dont la chaîne carbonée peut être interrompue par 1 à 3 atomes d'oxygène), acétyl, propionyl, et/ou X<sup>1</sup> et/ou X<sup>2</sup> représentent un groupe nitro, cyano et/ou X<sup>3</sup> représente un atome d'hydrogène ou de chlore ou un groupe nitro.

7. Procédé selon une ou plusieurs des revendications 1 à 6, caractérisé en ce que, indépendamment l'un de l'autre, X<sup>1</sup>, X<sup>2</sup> et X<sup>4</sup> représentent un groupe nitro ou cyano, X<sup>4</sup> représentant en outre un groupe alkylaminosulfonyl ayant 1 à 4 atomes de carbone ou alkylaminosulfonyl ayant 3 à 6 atomes de carbone et dont la chaîne carbonée est interrompue par 1 ou 2 atomes d'oxygène, et X<sup>3</sup> représente un atome d'hydrogène.

8. Procédé selon une ou plusieurs des revendications 1 à 7, caractérisé en ce qu'on utilise un colorant de formule I dans laquelle D représente un reste de formule III.

9. Procédé selon une ou plusieurs des revendications 1 à 8, caractérisé en ce qu'on effectue le traitement de chauffage à des températures allant de 100 à 190 °C.

30

35

40

45

50

55

60

65

17