

⑫

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

⑳ Anmeldenummer: **82102077.3**

⑤① Int. Cl.³: **D 06 P 5/12**

㉔ Anmeldetag: **15.03.82**

③① Priorität: **26.03.81 DE 3111966**

⑦① Anmelder: **BAYER AG, Zentralbereich Patente, Marken und Lizenzen, D-5090 Leverkusen 1, Bayerwerk (DE)**

④③ Veröffentlichungstag der Anmeldung: **13.10.82**
Patentblatt 82/41

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

⑦② Erfinder: **Gutjahr, Heinz, Dr., Nicolai-Hartmann-Strasse 25, D-5090 Leverkusen 1 (DE)**
Erfinder: **Van Viissingen, Diderik Fentener, Dahlienweg 7, D-5206 Neunkirchen-Seelscheid (DE)**

⑤④ **Reservedruckverfahren.**

⑤⑦ Die Erfindung betrifft ein neues Verfahren zur Erzeugung von Reservedrucken auf aus Cellulose bestehenden oder Cellulose enthaltenden Fasermaterialien.

Das Verfahren besteht darin, daß man mit einer phenolischen oder enolischen Kupplungskomponente oder mit ihrer Alkalisalzpaste bedruckte Fasermaterialien mit einer wäßrigen Paste, welche einen oder mehrere Reaktivfarbstoffe und ein die die Bildung eines unlöslichen Azofarbstoffs verhinderndes Reservierungsmittel auf Aminbasis enthält, mustermäßig bedruckt und anschließend mit einer oder mehreren wäßrigen, ein oder mehrere stabilisierte Diazoniumsalze enthaltende Druckpasten mustermäßig überdruckt oder mit wäßrigen Diazoniumsalzlösungen überfärbt, die löslichen Bestandteile auswäscht und nach an sich bekannten Methoden trocknet und fixiert.

EP 0 062 183 A2

0062183

BAYER AKTIENGESELLSCHAFT

5090 Leverkusen, Bayerwerk

Zentralbereich

Patente, Marken und Lizenzen Er/by/bo/c

Reservedruckverfahren

Die Erfindung betrifft ein neues Verfahren zur Erzeugung von Reservedrucken auf aus Cellulose bestehenden oder Cellulose enthaltenden Fasermaterialien.

5 Das neue Druckverfahren eignet sich insbesondere für Rouleauxdruck, Rotationsfilmdruck und Flachfilmdruck.

Das neue Verfahren ist dadurch gekennzeichnet, daß man mit einer phenolischen oder enolischen Kupplungskomponente oder mit ihrer Alkalisalzpaste bedruckte Fasermaterialien mit einer wäßrigen Paste, welche einen
10 oder mehrere Reaktivfarbstoffe und ein die Bildung eines unlöslichen Azofarbstoffs verhinderndes Reservierungsmittel auf Aminbasis enthält, mustermäßig bedruckt und anschließend mit einer oder mehreren wäßrigen, ein oder mehrere stabilisierte Diazoniumsalze
15 enthaltende Druckpasten mustermäßig überdruckt oder mit wäßrigen Diazoniumsalzlösungen überfärbt, die löslichen Bestandteile auswäscht und nach an sich bekannten Methoden trocknet und fixiert.

Mit Hilfe des neuen Verfahrens gelingt es ausgezeichnete Bunteffekte unter übergedruckten oder übergefärbten stabilisierten Diazoniumsalzen auf einen mit einer phenolischen oder enolischen Kupplungskomponente präparierten
5 Baumwollgewebe oder -gewirk zu erzielen.

Über die Möglichkeiten der Verwendung von Reservemitteln, welche die Bildung unlöslicher Azofärbungen verhindern, berichtet Louis Diserens in: "Die neuesten Fortschritte in der Anwendung der Farbstoffe", erster Band, Verlag
10 Birkhäuser, Basel, 3. Auflage 1951, S. 604 ff. Als Reservemittel werden Reduktionsmittel, wie Zinn^{II}-chlorid, Salze der schwefligen Säure oder Xanthogenate aufgeführt; auch das Ammonsalz der Phenylhydrazinsulfonsäure wird als Reservemittel erwähnt. Diese Reservemittel ge-
15 statten es nicht oder nur mit starken Einschränkungen, einen Buntreservedruck mit Reaktivfarbstoffen unter Echtfärbesalzen im Aufdruck auf Naphtholgrundierungen zu erzielen (Lit.: Melliand, 1970, S. 215: "Die Coloristik der (R) Remazol-Farbstoffe").

20 Eine Variante des erfindungsgemäßen Verfahrens ist dadurch gekennzeichnet, daß die zu bedruckende Baumwollware zunächst mit einem Naphthol oder Enol nach bekanntem Verfahren ganzflächig präpariert wird oder durch Aufdruck von Naphtholat- oder Enolat-Druckpaste muster-
25 mäßig bedruckt wird. Auf diese getrocknete Naphtholimprägnierung wird nach im Textildruck üblichen Druckverfahren eine wäßrige Druckpaste aufgebracht, die das Reservemittel und einen Reaktivfarbstoff oder das

- Reservemittel und eine Mischung aus mehreren Reaktivfarbstoffen enthält. Über diese Reservedruckpaste wird mit oder ohne Zwischentrocknung, vorzugsweise jedoch naß-in-naß, eine ein Echtfärbesalz enthaltende Druckpaste übergedruckt und nach dem Trocknen der Reaktivfarbstoff nach bekannten Methoden fixiert. Daran schließt sich eine wie im Basenaufdruck übliche wäßrige alkalische Nachbehandlung an. Man erhält so Bunteffekte unter übergedruckten flächig gefärbten Mustern.
- 5
- 10 Eine andere Variante des erfindungsgemäßen Verfahrens ist so gestaltet, daß die aufgedruckten Reservepasten mit dem Reaktivfarbstoff zunächst getrocknet werden, die Reaktivfarbstoffe durch einen Dämpfprozeß fixiert werden und anschließend die Ware auf einem Foulard oder
- 15 durch eine andere geeignete Einrichtung mit einer wäßrigen Lösung eines Echtfärbesalzes ausgefärbt wird. In diesem Falle erhält man bunte Reserveeffekte unter einem uni gefärbten Fond.

- Als Cellulose-haltige Fasermaterialien kommen insbesondere solche in Betracht die wenig Polyacrylnitril und/oder wenig Polyester im Gemisch mit Baumwolle enthalten.
- 20

Ganz besonders bevorzugt sind Gewebe aus reiner Baumwolle für das erfindungsgemäße Verfahren geeignet.

- 25 Unter phenolischen Kupplungskomponenten sind vor allem Naphthole und Hydroxycarbazole zu verstehen.

- Als Reaktivfarbstoffe kommen solche in Betracht, welche Reaktivgruppen, die eine oder mehrere reaktive Gruppen oder abspaltbar Substituenten aufweisen, welche beim Aufbringen der Farbstoffe auf Cellulosematerialien in
- 5 Gegenwart säurebindender Mittel und gegebenenfalls unter Einwirkung von Wärme mit den Hydroxylgruppen der Cellulose unter Ausbildung kovalenter Bindungen zu reagieren vermögen. Derartige Faserreaktive Gruppierungen sind aus der Literatur in großer Zahl bekannt.
- 10 Geeignete Reaktivgruppen, welche mindestens einen abspaltbaren Substituenten an einen heterocyclischen oder an einen aliphatischen Rest gebunden enthalten, sind unter anderem solche, die mindestens einen reaktiven Substituenten an einen 5- oder 6-gliedrigen hetero-
- 15 cyclischen Ring gebunden enthalten, wie an einen Monazin-, Diazin-, Triazin-, z.B. Pyridin-, Pyrimidin-, Pyridazin-, Pyrazin-, Thiazin-, Oxazin- oder asymmetrischen oder symmetrischen Triazinring, oder an ein derartiges Ringsystem, welches einen oder mehrere ankondensierte
- 20 aromatische Ringe aufweist, wie ein Chinolin-, Phthalazin-, Chinnolin-, Chinazolin-, Chinoxalin-, Acridin-, Phenazin- und Phenanthridin-Ringsystem; die 5- oder 6-gliedrigen heterocyclischen Ringe, welche mindestens einen reaktiven Substituenten aufweisen, sind demnach bevorzugt solche,
- 25 die ein oder mehrere Stickstoffatome enthalten und 5- oder bevorzugt 6-gliedrige carbocyclische Ringe ankondensiert enthalten können.

Unter den reaktiven Substituenten am Heterocyclus sind beispielsweise zu erwähnen:

Halogen (Cl, Br oder F), Ammonium, einschließlich Hydrazinium, Sulfonium, Sulfonyl, Azido-(N₃), Rhodanido, Thio, Thiolether, Oxyether, Sulfinssäure und Sulfonsäure. Im
5 einzelnen sind beispielsweise zu nennen:

Mono- oder Dihalogen-symmetrische-triazinylreste, z.B.
2,4-Dichlortriazinyl-6-, 2-Amino-4-chlortriazinyl-6-,
2-Alkylamino-4-chlortriazinyl-6-, wie 2-Methylamino-4-
10 chlortriazinyl-6-, 2-Ethylamino- oder 2-Propylamino-4-
chlortriazinyl-6-, 2-β-Oxethylamino-4-chlortriazinyl-6-,
2-Di-β-oxethylamino-4-chlortriazinyl-6- und die ent-
sprechenden Schwefelsäurehalbester, 2-Diethylamino-4-
chlortriazinyl-6-, 2-Morpholino- oder 2-Piperidino-4-
15 chlortriazinyl-6-, 2-Cyclohexylamino-4-chlortriazinyl-
6-, 2-Arylamino- und substituiertes Arylamino-4-chlor-
triazinyl-6-, wie 2-Phenylamino-4-chlortriazinyl-6-,
2-(o-, m- oder p-Carboxy- oder Sulfophenyl)-amino-4-
chlortriazinyl-6-, 2-Alkoxy-4-chlortriazinyl-6-, wie
20 2-Methoxy- oder Ethoxy-4-chlortriazinyl-6-, 2-(Phenyl-
sulfonylmethoxy)-4-chlortriazinyl-6-, 2-(Phenylsulfonyl-
methoxy)-4-chlortriazinyl-6-, 2-Aryloxy und substi-
tuiertes Aryloxy-4-chlortriazinyl-6-, wie 2-Phenoxy-4-
chlortriazinyl-6-, 2-(p-Sulfophenyl)-oxy-4-chlor-
25 triazinyl-6-, 2-(o-, m- oder p-Methyl- oder Methoxy-
phenyl)-oxy-4-chlor-triazinyl-6-, 2-Alkylmercapto- oder
2-Arylmercapto- oder 2-(substituiertes Aryl)-mercapto-

4-chlortriazinyl-6-, wie 2- β -Hydroxyethylmercapto-4-chlortriazinyl-6-, 2-Phenylmercapto-4-chlortriazinyl-6-, 3-(4'-Methylphenyl)-mercapto-4-chlortriazinyl-6-, 2-(2',4'-Dinitro)-phenylmercapto-4-chlortriazinyl-6-,
5 2-Methyl-4-chlor-triazinyl-6-, 2-Phenyl-4-chlor-triazinyl-6, 2,4-Difluortriazinyl-6. Monofluortriazinyl-reste, die durch Amino-, Alkylamino-, Aralkylamino, Acylaminogruppen substituiert sind, wobei Alkyl, insbesondere gegebenenfalls substituiertes C₁-C₄-Alkyl, Aralkyl, insbesondere gegebenenfalls substituiertes Phenyl-, C₁-C₄-Alkyl und Aryl, insbesondere gegebenenfalls durch Sulfo-, Alkyl-, insbesondere C₁-C₄-Alkyl, Alkoxy-, insbesondere C₁-C₄-Alkoxy-, Carbonsäure-,
10 Acylaminogruppen und Halogenatome wie Fluor, Chlor oder Brom substituiertes Phenyl oder Naphthyl bedeutet, beispielsweise 2-Amino-4-fluor-triazinyl-6, 2-Methylamino-4-fluor-triazinyl-6, 2-Ethylamino-4-fluor-triazinyl-6, 2-iso-Propylamino-4-fluor-triazinyl-6, 2-Dimethylamino-4-fluor-triazinyl-6, 2-Diethylamino-4-fluor-triazinyl-6,
20 2- β -Methoxy-ethylamino-4-fluor-triazinyl-6, 2- β -Hydroxy-ethylamino-4-fluor-triazinyl-6, 2-Di-(β -hydroxyethyl-amino)-4-fluor-triazinyl-6, 2- β -Sulfoethylamino-4-fluor-triazinyl-6, 2- β -Sulfoethyl-methylamino-4-fluor-triazinyl-6, 2-Carboxymethylamino-4-fluor-triazinyl-6, 2- β -Cyanethyl-amino-4-fluor-triazinyl-6, 2-Benzylamino-4-fluor-triazinyl-6, 2- β -Phenylethylamino-4-fluor-triazinyl-6, 2-Benzyl-methylamino-4-fluor-triazinyl-6, 2-(x-Sulfo-benzyl)-amino-4-fluor-triazinyl-6, 2-Cyclohexylamino-4-fluor-triazinyl-6, 2-(o-, m-, p-Methylphenyl)-amino-4-fluor-triazinyl-6, 2-(o-, m-, p-Sulfophenyl)-amino-4-

25
30

- fluor-triazinyl-6, 2-(2',5'-Disulfophenyl)-amino-4-fluor-
 triazinyl-6, 2-(o-, m-, p-Chlorphenyl)-amino-4-fluor-
 triazinyl-6, 2-(o-, m-, p-Methoxyphenyl)-4-fluor-
 triazinyl-6, 2-(2'-Methyl-4'-sulfophenyl)-amino-4-fluor-
 5 triazinyl-6, 2-(2'-Methyl-5'-sulfophenyl)-amino-4-fluor-
 triazinyl-6, 2-(2'-Chlor-4'-sulfophenyl)-amino-4-fluor-
 triazinyl-6, 2-(2'-Chlor-5'-sulfophenyl)-amino-4-fluor-
 triazinyl-6, 2-(2'-Methoxy-4'-sulfophenyl)-amino-4-fluor-
 triazinyl-6, 2-(o-, m-, p-Carboxyphenyl)-amino-4-fluor-
 10 triazinyl-6, 2-(2',4'-Disulfophenyl)-amino-4-fluor-
 triazinyl-6, 2-(3',5'-Disulfophenyl)-amino-4-fluor-
 triazinyl-6, 2-(2'-Carboxy-4-sulfophenyl)-amino-4-fluor-
 triazinyl-6, 2-(6'-Sulfonaphthyl-(2'))-amino-4-fluor-
 triazinyl-6, 2-(4',8'-Disulfonaphthyl-(2'))-amino-4-fluor-
 15 triazinyl-6, 2-(6',8'-Disulfonaphthyl-(2'))-amino-4-fluor-
 triazinyl-6, 2-(N-Methylphenyl)-amino-4-fluor-triazinyl-6,
 2-(N-Ethylphenyl)-amino-4-fluor-triazinyl-6, 2-(N-8-Hy-
 droxyethylphenyl)-amino-4-fluor-triazinyl-6, 2-(N-iso-
 Propylphenyl)-amino-4-fluor-triazinyl-6, 2-Morpholino-4-
 20 fluor-triazinyl-6, 2-(3',6',8'-Trisulfonaphthyl-(2'))-4-
 fluor-triazinyl-6, 2-(3',6'-Disulfonaphthyl-(1'))-4-
 fluor-triazinyl-6, Mono-, Di- oder Trihalogenpyrimidinyl-
 reste, wie 2,4-Dichlorpyrimidinyl-6-, 2,4,5-Trichlor-
 pyrimidinyl-6-, 2,4-Dichlor-5-nitro- oder -5-methyl-
 25 oder -5-carboxymethyl- oder -5-carboxy- oder 5-cyano-
 oder -5-vinyl- oder -5-sulfo- oder -5-mono- -di- oder
 -trichlormethyl- oder -5-carboalkoxy-pyrimidinyl-6-, 2,6-
 Dichlorpyrimidin-4-carbonyl-, 2,4-Dichlorpyrimidin-5-
 carbonyl-, 2-Chlor-4-methylpyrimidin-5-carbonyl-, 2-

Methyl-4-chlorpyrimidin-5-carbonyl-, 2-Methylthio-4-fluorpyrimidin-5-carbonyl-, 6-Methyl-2,4-dichlorpyrimidin-5-carbonyl-, 2,4,6-Trichlorpyrimidin-5-carbonyl-, 2,4-Dichlorpyrimidin-5-sulfonyl-, 2-Chlor-
5 chinoxalin-3-carbonyl-, 2- oder 3-Monochlorchinoxalin-6-carbonyl-, 2- oder 3-Monochlorchinoxalin-6-sulfonyl-, 2,3-Dichlorchinoxalin-6-carbonyl-, 2,3-Dichlorchinoxalin-6-sulfonyl-, 1,4-Dichlorphthalazin-6-sulfonyl- oder -6-carbonyl-, 2,4-Dichlorchinazolin-7- oder -6-sulfonyl-
10 oder -carbonyl-, 2- oder 3- oder 4-(4',5'-Dichlorpyridazon-6'-yl-1')-phenylsulfonyl- oder carbonyl-, 8-(4',5'-Dichlorpyridazon-6'-yl-1')-ethylcarbonyl-, N-Methyl-N-(2,4-Dichlortriazinyl-6)-carbamyl-, N-Methyl-N-(2-methylamino-4-chlortriazinyl-6)-carbamyl-, N-Methyl-N-
15 (2-dimethylamino-4-chlortriazinyl-6)-carbamyl-, N-Methyl- oder N-Ethyl-N-(2,4-dichlortriazinyl-6)-aminoacetyl-, N-Methyl-N-(2,3-dichlorchinoxalin-6-sulfonyl)-aminoacetyl-, 2-Methyl-N-(2,3-dichlorchinoxalin-6-carbonyl)-aminoacetyl-, sowie die entsprechenden Brom- und Fluor-
20 Derivate der oben erwähnten chloresubstituierten heterocyclischen Reste, unter diesen beispielsweise 2-Fluor-4-pyrimidinyl-, 2,6-Difluor-4-pyrimidinyl-, 2,6-Difluor-5-chlor-4-pyrimidinyl-, 2-Fluor-5,6-dichlor-4-pyrimidinyl-, 2,6-Difluor-5-methyl-4-pyrimidinyl-, 2,5-Difluor-6-methyl-4-pyrimidinyl-, 2-Fluor-5-methyl-6-chlor-4-pyrimidinyl-, 2-Fluor-5-nitro-6-chlor-4-pyrimidinyl-, 5-Brom-2-fluor-4-pyrimidinyl-, 2-Fluor-5-cyan-4-pyrimidinyl-, 2-Fluor-5-methyl-4-pyrimidinyl-2,5,6-Trifluor-4-pyrimidinyl-, 5-Chlor-6-chlormethyl-2-

fluor-4-pyrimidinyl-, 2,6-Difluor-5-brom-4-pyrimidinyl-,
2-Fluor-5-brom-6-methyl-4-pyrimidinyl-, 2-Fluor-5-brom-
6-chlormethyl-4-pyrimidinyl-, 2,6-Difluor-5-chlormethyl-
4-pyrimidinyl-, 2,6-Difluor-5-nitro-4-pyrimidinyl-, 2-
5 Fluor-6-methyl-4-pyrimidinyl-, 2-Fluor-5-chlor-6-methyl-
4-pyrimidinyl-, 2-Fluor-5-chlor-4-pyrimidinyl-, 2-Fluor-6-
chlor-4-pyrimidinyl-, 6-Trifluormethyl-5-chlor-2-fluor-
4-pyrimidinyl-, 6-Trifluormethyl-2-fluor-4-pyrimidinyl-,
2-Fluor-5-nitro-4-pyrimidinyl-, 2-Fluor-5-trifluor-
10 methyl-4-pyrimidinyl-, 2-Fluor-5-phenyl- oder -5-methyl-
sulfonyl-4-pyrimidinyl-, 2-Fluor-5-carbonamido-4-pyrimi-
dinyl-, 2-Fluor-5-carbomethoxy-4-pyrimidinyl-, 2-Fluor-
5-brom-6-trifluormethyl-4-pyrimidinyl-, 2-Fluor-6-carbon-
amido-4-pyrimidinyl-, 2-Fluor-6-carbomethoxy-4-pyrimi-
15 dinyl-, 2-Fluor-6-phenyl-4-pyrimidinyl-, 2-Fluor-6-
cyan-4-pyrimidinyl-, 2,6-Difluor-5-methylsulfonyl-4-
pyrimidinyl-, 2-Fluor-5-sulfoamido-4-pyrimidinyl-,
2-Fluor-5-chlor-6-carbomethoxy-4-pyrimidinyl-, 2,6-
Difluor-5-trifluormethyl-4-pyrimidinyl, sulfonylgruppen-
20 haltige Triazinreste, wie 2,4-Bis-(phenylsulfonyl)-
triazinyl-6-, 2-(3'-Carboxymethyl)-sulfonyl-4-chlor-
triazinyl-6-, 2-(3'-Sulfophenyl)-sulfonyl-4-chlor-
triazinyl-6-, 2,4-Bis-(3'-carboxyphenylsulfonyl)-
triazinyl-6; sulfonylgruppenhaltige Pyrimidinringe, wie
25 2-Carboxymethylsulfonyl-pyrimidinyl-4-, 2-Methylsulfonyl-
6-methyl-pyrimidinyl-4-, 2-Methylsulfonyl-6-ethyl-
pyrimidinyl-4-, 2-Phenylsulfonyl-5-chlor-6-methyl-pyrimi-
dinyl-, 2,6-Bis-methylsulfonyl-pyrimidinyl-4-, 2,6Bis-
methylsulfonyl-5-chlor-pyrimidinyl-4-, 2,4-Bis-methyl-

sulfonyl-pyrimidin-5-sulfonyl-, 2-Methylsulfonyl-pyrimidinyl-4-, 2-Phenylsulfonyl-pyrimidinyl-4-, 2-Trichlor-methylsulfonyl-6-methyl-pyrimidinyl-4-, 2-Methylsulfonyl-5-chlor-6-methyl-pyrimidinyl-4-, 2-Methylsulfonyl-5-brom-
5 6-methyl-pyrimidinyl-4-, 2-Methylsulfonyl-5-chlor-6-ethyl-pyrimidinyl-4-, 2-Methylsulfonyl-5-chlor-6-chlor-methyl-pyrimidinyl-4-, 2-Methylsulfonyl-4-chlor-6-methyl-pyrimidin-5-sulfonyl-, 2-Methylsulfonyl-5-nitro-6-methyl-pyrimidinyl-4-, 2,5,6-Tris-methylsulfonyl-pyrimi-
10 dinyl-4-, 2-Methylsulfonyl-5,6-dimethyl-pyrimidinyl-4-, 2-Ethylsulfonyl-5-chlor-6-methyl-pyrimidinyl-4-, 2-Methylsulfonyl-6-chlor-pyrimidinyl-4-, 2,6-Bis-methylsulfonyl-5-chlor-pyrimidinyl-4-, 2-Methylsulfonyl-6-carboxy-pyrimidinyl-4-, 2-Methylsulfonyl-5-sulfo-pyrimidinyl-4-,
15 2-Methylsulfonyl-6-carbomethoxy-pyrimidinyl-4-, 2-Methylsulfonyl-5-carboxy-pyrimidinyl-4-, 2-Methylsulfonyl-5-cyan-6-methoxy-pyrimidinyl-4-, 2-Methylsulfonyl-5-chlor-pyrimidinyl-4-, 2-Sulfoethylsulfonyl-6-methyl-pyrimidinyl-4-, 2-Methylsulfonyl-5-brom-pyrimidinyl-4-, 2-Phenyl-
20 sulfonyl-5-chlor-pyrimidinyl-4-, 2-Carboxymethylsulfonyl-5-chlor-6-methyl-pyrimidinyl-4-, 2-Methylsulfonyl-6-chlorpyrimidin-4- und -5-carbonyl-, 2,6-Bis-(methylsulfonyl)-pyrimidin-4- oder -5-carbonyl-, 2-Ethylsulfonyl-6-chlorpyrimidin-5-carbonyl-, 2,4-Bis-(methylsulfonyl)-
25 pyrimidin-5-sulfonyl-, 2-Methylsulfonyl-4-chlor-6-methyl-pyrimidin-5-sulfonyl- oder -carbonyl-; ammonium-gruppenhaltige Triazinringe, wie Trimethylammonium-4-phenylamino- oder -4-(o-, m- oder p-sulfophenyl)-amino-triazinyl-6-, 2-(1,1-Dimethylhydrazinium)-4-phenylamino-
30 oder -4-(o-, m- oder p-Sulfophenyl)-aminotriazinyl-6-,

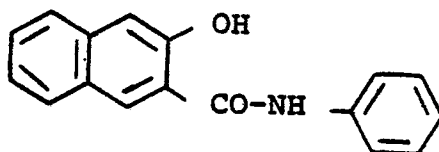
2-(2-Isopropyliden-1,1-dimethyl-hydrazinium-4-phenyl-
amino- oder -4-(o-, m- oder p-sulfophenyl)-aminotriazinyl-
6-, 2-N-Aminopyrrolidinium- oder 2-N-Aminopiperidinium-
4-phenylamino- oder -4-(o-, m- oder p-sulfophenyl)-
5 aminotriazinyl-6-, ferner 4-Phenylamino- oder -4-(sulfo-
phenylamino)-triazinyl-6-Reste, die in 2-Stellung über
eine Stickstoffbindung des 1,4-Bis-azabicyclo- $\underline{2,2,2}$ -
octan oder das 1,2-Bis-aza-bicyclo- $\underline{0,3,3}$ -octan
quartär gebunden enthalten, 2-Pyridinium-4-phenyl-
10 amino- oder -4-(o-, m- oder p-sulfophenyl)-amino-
triazinyl-6- sowie entsprechende 2-Oniumtriazinyl-6-
Reste, die in 4-Stellung durch Alkylamino-, wie Methyl-
amino-, Ethylamino- oder β -Hydroxyethylamino-, oder
Alkoxy-, wie Methoxy- oder Ethoxy-, oder Aroxy-, wie
15 Phenoxy- oder Sulfophenoxy-Gruppen substituiert sind;
2-Chlorbenzthiazol-5- oder -6-carbonyl- oder -5- oder
-6-sulfonyl-, 2-Arylsulfonyl- oder -Alkylsulfonyl-
benzthiazol-5- oder -6-carbonyl- oder -5- oder -6-
sulfonyl-, wie 2-Methylsulfonyl- oder 2-Ethylsulfonyl-
20 benzthiazol-5- oder -6-sulfonyl- oder -carbonyl-,
2-Phenylsulfonyl-benzthiazol-5- oder -6-sulfonyl-
oder carbonyl- und die entsprechenden im ankondensierten
Benzolring Sulfogruppen enthaltenden 2-Sulfonylbenz-
thiazol-5- oder -6-carbonyl- oder -sulfonyl-Derivate,
25 2-Chlorbenzoxazol-5- oder -6-carbonyl- oder -sulfonyl-,
2-Chlorbenzimidazol-5- oder -6-carbonyl- oder -sulfonyl-,
2-Chlor-1-methylbenzimidazol-5- oder -6-carbonyl- oder
sulfonyl-, 2-Chlor-4-methylthiazol-(1,3)-5-carbonyl-
oder -4- oder -5-sulfonyl-, N-Oxyd des 4-Chlor- oder
30 4-Nitrochinolin-5-carbonyl.

Desweiteren sind Reaktivgruppen der aliphatischen Reihe zu nennen, wie Acryloyl-, Mono-, Di- oder Trichloracryloyl-, wie $-\text{CO}-\text{CH}=\text{CH}-\text{Cl}$, $-\text{CO}-\text{CCl}=\text{CH}_2$, $-\text{CO}-\text{CCl}=\text{CH}-\text{CH}_3$, ferner $-\text{CO}-\text{CCl}=\text{CH}-\text{COOH}$, $-\text{CO}-\text{CH}=\text{CCl}-\text{COOH}$, β -Chlorpropionyl-,
 5 3-Phenylsulfonylpropionyl-, 3-Methylsulfonylpropionyl-, β -Sulfato-ethylaminosulfonyl-, Vinylsulfonyl-, β -Chlor-ethylsulfonyl-, β -Sulfatoethylsulfonyl-, β -Methylsulfonyl-ethylsulfonyl-, β -Phenylsulfonylethylsulfonyl-, 2-Fluor-2-chlor-3,3-difluorcyclobutan-1-carbonyl-, 2,2,3,3-Tetra-
 10 fluorcyclobutan-carbonyl-1- oder sulfonyl-1-, β -(2,2,3,3-Tetrafluorcyclobutyl-1)-acryloyl-, α - oder β -Bromacryloyl-, α - oder β -Alkyl- oder Arylsulfonylacryloyl-Gruppe, wie α - oder β -Methylsulfonylacryloyl.

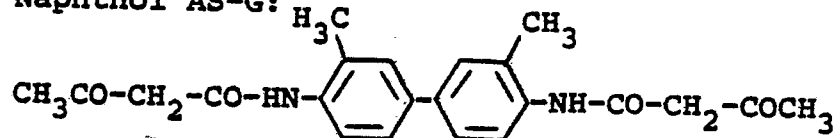
Als phenolische oder enolische Kupplungskomponenten
 15 kommen für das erfindungsgemäße Verfahren vorzugsweise solche der Naphthol-AS-Reihe in Frage.

Beispielhaft seien die folgenden aufgeführt:

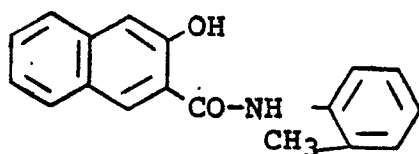
Naphthol AS:



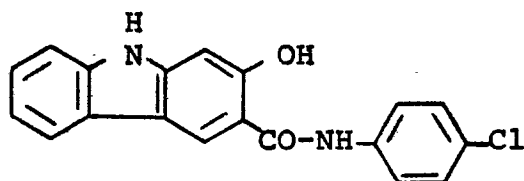
20 Naphthol AS-G:



Naphthol AS-D:

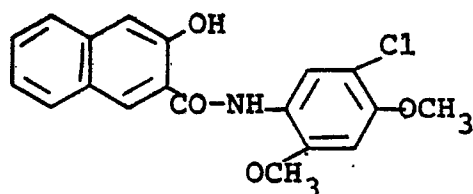


p-Chloranilid der 2-Hydroxycarbazol-3-carbonsäure

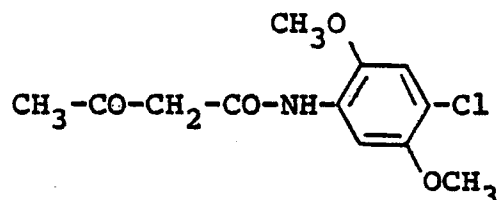


5

Naphthol AS-ITR:

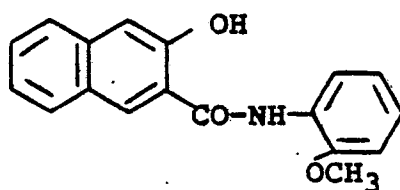


Naphthol AS-IRG:



Naphthol AS-OL:

10



Als die Bildung von unlöslichen Azofarbstoffen verhindernde Reservierungsmittel auf Aminbasis kommen vorzugsweise in Frage:

offenkettige primäre und sekundäre Amine, wie z.B.

Methylaminoessigsäure,
6-Methylamino-benzoesäure-3-sulfonsäure,
2-Methylaminoethanol,
7-(Methylamino)-2-naphthalinsulfonsäure,
5 3-Amino-1-naphthol-3,6-disulfonsäure,
4-Amino-2-hydroxybenzolsulfonsäure

Cyclische Amine, insbesondere Pyrazolone, wie z.B.
das Natriumsalz des 1-(3-Sulfophenyl)-3-methyl-pyrazolons-
(5) oder das Dinatriumsalz der 1-(4-Sulfophenyl)-5-
10 pyrazolon-3-carbonsäure.

Als stabilisierte Diazoniumsalze kommen insbesondere
Echtfärbesalze in Frage, welche als Stabilisatoren
Zinkchlorid, aromatische Sulfonsäuren oder Tetrafluoro-
borsäure enthalten. Die stabilisierten Diazoniumsalze
15 wurden entweder als wäßrige Pasten eingesetzt oder vor
der Kupplungsreaktion in wäßrigen Diazoniumsalz-Lösungen
übergeführt.

Folgende stabilisierte Diazoniumsalze seien beispiel-
haft aufgeführt:

20 Echtbraunsalz V: Azoic Diazo Component 21 (CI-Nr. 37200)
Echtbordosalz GP: Azoic Diazo Component 1 (CI-Nr. 37135)
Echtrotsalz TR: Azoic Diazo Component 11 (CI-Nr. 37085)
Echtrotsalz RC: Azoic Diazo Component 10 (CI-Nr. 37120)
Echtblausalz BB: Azoic Diazo Component 20 (CI-Nr. 37175)
25 Echtschwarzsatz BTL: Azoic Diazo Component 38 (CI-Nr.
37190)

Die das Reservierungsmittel und den Reaktivfarbstoff enthaltende Paste enthält neben dem Lösungsmittel Wasser auch Alkali (insbesondere Soda oder Natronlauge) und gegebenenfalls Verdickungsmittel (z.B. Stärkeether-
5 verdickung).

Die das stabilisierte Diazoniumsalz enthaltende Paste enthält neben dem Lösungsmittel Wasser auch Säure (vor-
weise Essigsäure), Verdickungsmittel und gegebenenfalls
weitere Hilfsstoffe, wie Entschäumer (z.B. Isooctylalko-
10 hol oder Silikonöle).

Das Trocknen des Drucks geschieht im allgemeinen bei ca. 90-120°C, insbesondere bei ca. 100°C. Die überschüssige phenolische oder enolische Kupplungskomponente wird mit Alkali, insbesondere mit wäßrigem Alkalihydroxid
15 entfernt.

Die Fixierung des Reaktivfarbstoffs geschieht nach an sich bekannten Methoden mit Alkalien.

Folgende Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens ist besonders bevorzugt:

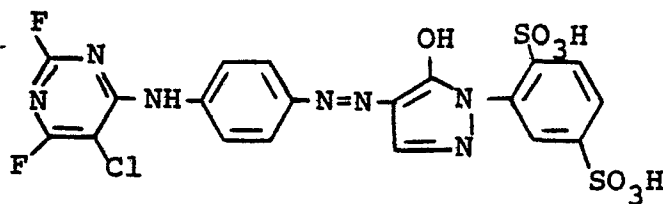
20 Das Reservemittel wird mit einem Reaktivfarbstoff in eine Druckpaste eingearbeitet, mustergemäß auf ein mit (R) Naphthol AS, AS-G, AS-D oder mit anderen geeigneten Naptholen präpariertes Baumwollgewebe oder -gewirke aufgedruckt, dann naß-in-naß ein stabilisiertes
25 Diazoniumsalz im Überfall übergedruckt und getrocknet.

- Der Reaktivfarbstoff wird anschließend durch einen für diese Farbstoffklasse üblichen einstufigen Dämpfprozeß oder eine 2-phasige Entwicklung, z.B. Alkaliklotzdämpfverfahren oder Alkalischockverfahren oder Kaltverweil-
- 5 verfahren, auf dem Zellulosematerial fixiert und anschließend das so bedruckte und behandelte Textil einem Waschprozeß zur Entfernung des überschüssigen Naphthols unterworfen. Man erhält so ansprechende gemusterte echte Drucke.
- 10 Im folgenden seien einige Ausführungsformen des erfindungsgemäßen Verfahrens beispielhaft beschrieben.

Beispiel 1

Ein mit einer Lösung von 10-20 g Napthol AS grundiertes Baumwollgewebe wird mit einer Druckpaste folgender Zusammensetzung auf der Rotationsfilmdruckmaschine in
5 kleinflächigen Mustern, z.B. Punkte oder Blattkonturen bedruckt:

- 60 g Reservemittel (1-(4-sulfophenyl)-5-pyrazolon-3-carbonsäure) wird mit
210 g Wasser und
10 30 g Soda (kalz.) in
650 g Stärkeetherverdickung (10 %ig) gelöst und
50 g des Reaktivfarbstoffs der Formel



1000 g Druckpaste

- 15 Bei der Herstellung der Druckpaste können an Stelle von 30 g Soda (kalz.) auch 30 g Natronlauge (38° Bé) eingesetzt werden.

Über die vorgedruckte Reservefarbe wird mit einer zweiten Schablone eine größere Fläche naß-in-naß übergedruckt.

- 20 Diese Druckpaste hat folgende Zusammensetzung:

- 30 g des stabilisierten Diazoniumsalzes
Azoic Diazo Component 21 (CI-Nr. 37200)
505 g Wasser
10 g Essigsäure (50 %ig)
5 450 g Verdickungsmittel (Kernmehlether 9 %ig angesetzt)
und gegebenenfalls
5 g eines Entschäumers (Isooctylalkohol)

1000 g

- Der getrocknete Druck wird 6 Min. bei 100-102°C im
10 Kontinuedämpfer gedämpft, anschließend in kaltem Wasser
gespült und in einem weiteren Bade, das 1-5 g Soda oder
1-5 g Natronlauge 38° Bé/l enthält, zur Entfernung des
überschüssigen Naphthols bei 90-100°C nachbehandelt.
Eine zweite derartige alkalische Nachbehandlung kann
15 sich vorteilhaft auf die Sauberkeit des Fonds aus-
wirken. Danach wird kalt gespült und getrocknet. Man
erhält goldgelbe Reservedrucke unter brauner Fläche.

Beispiel 2

- Aufdruck einer Druckpaste mit Reservemittel, wie in
20 Beispiel 1 beschrieben. Es wird im Überfall naß-in-naß
eine Druckpaste folgender Zusammensetzung überge-
druckt:

45 g des stabilisierten Diazoniumsalzes
Azoic Diazo Component 1 (CI Nr. 37135)
490 g Wasser
10 g Essigsäure 50 %ig
5 450 g Kernmehletherverdickung 9 %ig
5 g Entschäumer (Isooctylalkohol)

1000 g

Nach dem Trocknen wird die Ware in breitem Zustand
durch ein alkalisches Bad folgender Zusammensetzung
10 geführt:

100 g Kochsalz
150 g Soda kalz.
50 g Pottasche
70 ml Natronlauge 30°Bé
15

mit Wasser auf
1000 ml auffüllen.

Flottentemperatur: 85-95°C, Tauchzeit 8-12 Sek.

Anschließend wird die bedruckte Ware in analoger
Weise, wie in Beispiel 1 angeführt, ausgewaschen und
20 getrocknet. Man erhält goldgelbe Reserveeffekte unter
bordofarbenem Überdruck.

Beispiel 3

Ein 3-farbiges Muster wird auf der Rotationsfilmdruckmaschine auf Naphthol AS grundiertes Baumwollgewebe gedruckt.

5 1. Schablone: Druckpaste aus

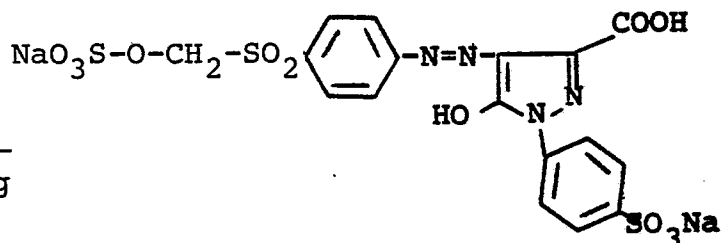
60 g Reservemittel (1-(4-sulfophenyl)-5-pyrazolon-3-carbonsäure)
 260 g Wasser
 30 g Soda kalz. (oder 30 g Natronlauge (38° Bé))
 10 650 g Stärkeetherverdickung 10 %ig
 1000 g

2. Schablone: Druckpaste aus

60 g Reservemittel (1-(4-sulfophenyl)-5-pyrazolon-3-carbonsäure)
 15 210 g Wasser
 30 g Soda kalz. (oder 30 g Natronlauge (38° Bé))
 650 g Stärkeetherverdickung 10 %ig
 50 g Farbstoff der Formel

20

1000 g



Auf diese beiden vorgedruckten Farben wird naß-in-naß mit einer dritten Schablone im Überfall gedruckt mit folgender Zusammensetzung:

3. Schablone: Druckpaste aus

5	30 g Azoic Diazo Component 11 (CI-Nr. 37085)
	505 g Wasser
	10 g Essigsäure 50 %ig
	450 g Kernmehletherverdickung 9 %ig
	5 g Entschäumer (Isooctylalkohol)
10	1000 g

Nach dem Trocknen wird die Ware auf einem Foulard mit einer alkalischen Flotte folgender Zusammensetzung geklotzt:

	180 g Glaubersalz kalz.
15	150 g Soda kalz.
	50 g Pottasche
	100 ml Natronlauge 38°Bé mit Wasser auf
	1000 ml auffüllen.

Flottentemperatur: Raumtemperatur und in einem geeigneten Schnelldämpfer bei Dampftemperatur von 110-160°C während 6 - 35 Sek. gedämpft.

Danach wird, wie in Beispiel 1 beschrieben, ausgewaschen und getrocknet.

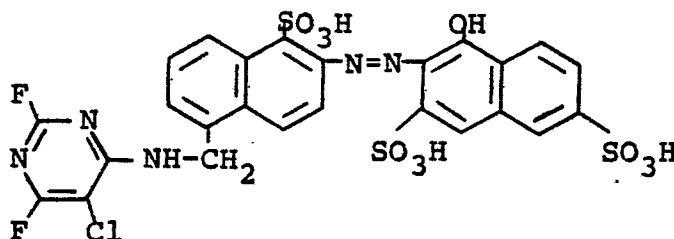
Man erhält weiße und gelbe Reserveeffekte unter einer roten Fläche.

5 Beispiel 4

Auf einer Rotationsfilmdruckmaschine wird ein mit Naphthol AS-G grundiertes Baumwollgewebe mit einer Druckpaste folgender Zusammensetzung bedruckt:

- 60 g Reservemittel (1-(4-sulfophenyl)-5-pyrazolon-
10 3-carbonsäure)
210 g Wasser
30 g Soda kalz. (oder 30 g Natronlauge (38° Bé))
650 g Stärkeetherverdickung 10 %ig
50 g Reaktivfarbstoff der Formel

15



1000 g

Darüber wird naß-in-naß mit einer weiteren Schablone eine Druckpaste folgender Zusammensetzung übergedruckt:

- 30 g CI Azoic Diazo Component 10 (CI-Nr.37120)
505 g Wasser
10 g Essigsäure 50 %ig
450 g Kernmehlether 9 %ig
5 5 g Entschäumer

1000 g

Nach dem Trocknen wird die bedruckte Ware auf dem Foulard mit einer Flotte folgender Zusammensetzung:

- 180 g Glaubersalz kalz.
10 150 g Soda kalz.
 50 g Pottasche
 100 ml Natronlauge 38°Bé mit Wasser auf

1000 ml auffüllen,

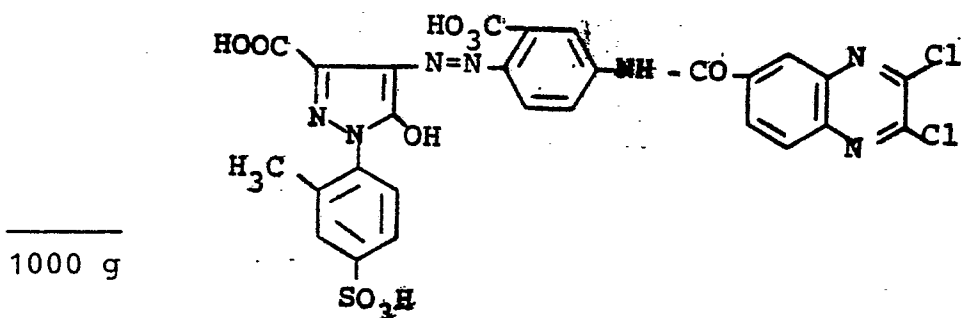
- 15 bei Raumtemperatur imprägniert, aufgedockt und bei
 Raumtemperatur ca. 4 Stunden verweilt. Danach wird
 wie in Beispiel 1 beschrieben, nachgewaschen und ge-
 trocknet.

Man erhält rote Reserveeffekte unter einer gelben Fläche.

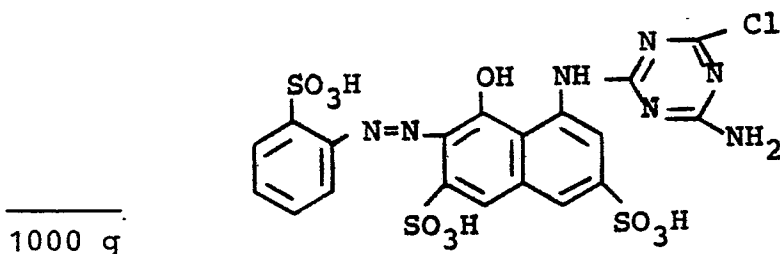
20 Beispiel 5

Auf einer Rouleauxdruckmaschine werden auf Naphthol AS-grundierter Ware nacheinander die Druckpasten

1. 60 g Reservemittel (wie in Beispiel 1)
 210 g Wasser
 30 g Soda kalz. (oder 30 g Natronlauge (38° Bé))
 650 g Stärkeetherverdickung 10 %ig
 5 50 g Reaktivfarbstoff der Formel

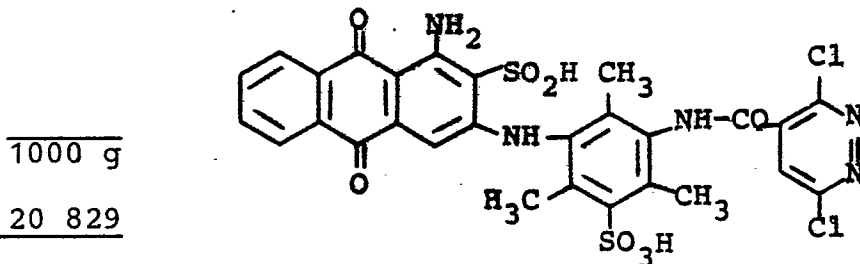


2. 60 g Reservemittel (wie in Beispiel 1)
 210 g Wasser
 10 30 g Soda kalz. (oder 30 g Natronlauge (38° Bé))
 650 g Stärkeetherverdickung 10 %ig
 50 g Reaktivfarbstoff der Formel



- 15 3. 60 g Reservemittel (wie in Beispiel 1)
 220 g Wasser
 30 g Soda kalz. (oder 30 g Natronlauge (38° Bé))
 650 g Stärkeetherverdickung 10 %ig
 40 g Reaktivfarbstoff der Formel

20



aufgedruckt und als 4. Druckfarbe die folgende Druckpaste ganzflächig übergedruckt:

- 45 g Azoic Diazo Component 1 (CI-Nr. 37135)
 490 g Wasser
 5 10 g Essigsäure 50 %ig
 450 g Kernmehletherverdickung 9 %ig
 5 g Entschäumer

 1000 g

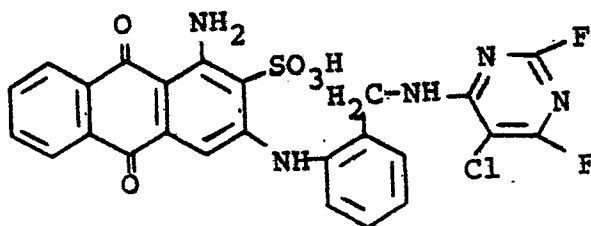
- Nach dem Trocknen wird die bedruckte Ware 6 Minuten
 10 bei 102°C in einem Hängeschleifendämpfer gedämpft und
 danach der unter Beispiel 1 beschriebenen Nachbe-
 handlung unterworfen.

Man erhält gelbe, rote und blaue Reserveeffekte unter
 einer bordofarbenen Fläche.

15 Beispiel 6

Eine Druckpaste, bestehend aus

- 60 g Reservemittel (wie in Beispiel 1)
 245 g Wasser
 30 g Soda (oder 30 g Natronlauge (38° Bé))
 20 650 g Stärkeether
 15 g Reaktivfarbstoff der Formel



 1000 g

Le A 20 829

wird mit Hilfe einer Rotationsschablone in Form von Punkten auf mit Naphthol AS präparierte Ware aufgedruckt. Darauf wird naß-in-naß im Überfall ein 2-farbiges Flächenmuster übergedruckt.

5 Druckpaste 1. Fläche:

	20 g CI Azoic Diazo Component 1 (CI-Nr. 37175)
	515 g Wasser
	10 g Essigsäure 50 %ig
	450 g Kernmehletherverdickung 9 %ig
10	5 g Entschäumer (Isooctylalkohol)
	1000 g

Druckpaste 2. Fläche:

	40 g CI Azoic Diazo Component 38 (CI-Nr. 37190)
	495 g Wasser
15	10 g Essigsäure 50 %ig
	450 g Kernmehletherverdickung 9 %ig
	5 g Entschäumer (Isooctylalkohol)
	1000 g

20 Nach dem Trocknen wird die Ware 3-6 Minuten bei 102°C gedämpft und, wie in Beispiel 1 aufgeführt, einer Nachwäsche unterzogen.

Man erhält hellblaue Reserveeffekte unter einer schwarzen, bzw. dunkelblauen Fläche.

Patentansprüche

1. Verfahren zur Erzeugung von Reservedrucken auf aus
Cellulose bestehenden oder Cellulose-enthaltenden
Fasermaterialien, dadurch gekennzeichnet, daß man
5 mit einer phenolischen oder enolischen Kupplungs-
komponente oder mit ihrer Alkalisalzpaste bedruckte
Fasermaterialien mit einer wäßrigen Paste, welche
einen oder mehrere Reaktivfarbstoffe und ein die
10 Bildung eines unlöslichen Azofarbstoffs ver-
hinderndes Reservierungsmittel auf Aminbasis ent-
hält, mustermäßig bedruckt und anschließend mit
einer oder mehreren wäßrigen, ein oder mehrere
stabilisierte Diazoniumsalze enthaltende Druck-
15 pasten mustermäßig überdruckt oder mit wäßrigen
Diazoniumsalzlösungen überfärbt, die löslichen
Bestandteile auswäscht und nach an sich bekannten
Methoden trocknet und fixiert.
2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet,
daß es sich bei der phenolischen Kupplungskomponente
20 um ein Naphthol- oder ein Hydroxycarbazol-Derivat
handelt.
3. Verfahren nach Anspruch 1-2, dadurch gekennzeichnet,
daß es sich bei dem Reservierungsmittel auf Amin-
basis um ein cyclisches Amin handelt.

4. Verfahren nach Anspruch 1-3, dadurch gekennzeichnet, daß es sich bei dem Reservierungsmittel auf Aminbasis um ein Pyrazolon-Derivat handelt.
- 5 5. Verfahren nach Anspruch 1-4, dadurch gekennzeichnet, daß es sich bei dem Reservierungsmittel um das Natriumsalz des 1-(3-Sulfophenyl)-3-methyl-pyrazolons(5) oder das Dinatriumsalz der 1-(4-Sulfophenyl)-5-pyrazolon-3-carbonsäure handelt.
- 10 6. Verfahren nach Anspruch 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß naß-in-naß ein stabilisiertes Diazoniumsalz im Überfall übergedruckt und getrocknet wird, der Reaktivfarbstoff anschließend durch einen einstufigen Dämpfprozeß oder eine zweiphasige Entwicklung, z.B. durch Alkaliklotzdämpfverfahren
- 15 oder Alkalischockverfahren oder Kaltverweilverfahren auf dem Cellulosematerial fixiert und anschließend das so bedruckte und behandelte Textil gewaschen wird.