



Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets

(19)

(11) Veröffentlichungsnummer:

0 088 996
A1

(12)

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

(21) Anmeldenummer: 83102290.0

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

(22) Anmeldetag: 09.03.83

(30) Priorität: 15.03.82 DE 3209327

(43) Veröffentlichungstag der Anmeldung:
21.09.83 Patentblatt 83/38

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

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

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

(72) Erfinder: Bühler, Ulrich, Dr.
Kastanienweg 8
D-8755 Alzenau(DE)

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

(54) Verfahren zur Herstellung von Ätzreservedrucken auf hydrophoben Textilmaterialien.

(57) Bei dem Verfahren zur Herstellung von Ätzreservedrucken auf Textilmaterialien, die aus hydrophoben Fasern bestehen oder in überwiegendem Maße hydrophobe Fasern enthalten, wird auf das Textilmaterial ein oder mehrere weißätzbare Dispersionsfarbstoffe und gegebenenfalls ein oder mehrere ätzbeständige Dispersionsfarbstoffe in Form einer Farbflotte oder Druckpaste aufgebracht und anschließend angetrocknet oder getrocknet und danach eine Ätzreservedruckpaste in dem gewünschten Muster aufgedruckt, die gegebenenfalls zusätzlich einen oder mehrere ätzbeständige Dispersionsfarbstoffe enthält, und anschließend bei 100 bis 230°C wärmebehandelt. Dabei wird eine Ätzreservedruckpaste verwendet, die bei der Wärmebehandlung einen pH-Wert von gleich oder kleiner als 3 besitzt.

EP 0 088 996 A1

1

Verfahren zur Herstellung von Ätzreservedrucken auf
hydrophoben Textilmaterialien

5 Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von Ätzreservedrucken auf Textilmaterialien, die aus hydrophoben Fasern bestehen oder in überwiegendem Maße hydrophobe Fasern enthalten, wobei auf das Textilmaterial ein oder mehrere weißätzbare Dispersionsfarbstoffe und gegebenenfalls ein oder mehrere ätzbeständige Dispersionsfarbstoffe in Form einer Farbflotte oder Druckpaste aufgebracht und anschließend vorsichtig angetrocknet oder getrocknet werden und danach eine Ätzreservedruckpaste in dem gewünschten Muster aufgedruckt wird, die
15 gegebenenfalls zusätzlich einen oder mehrere ätzbeständige Dispersionsfarbstoffe enthalten kann, wobei die Reihenfolge des Aufdruckens der Ätzreservedruckpaste und die Druckpaste auch vertauscht sein und bei Verwendung einer Druckpaste das Antrocknen oder Zwischentrocknen auch
20 entfallen kann, und anschließende Wärmebehandlung bei 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
25 filigranartiger Muster auf dunklem Untergrund versagt der direkte Druck des Textilmaterials völlig. Zur Herstellung solcher Muster ist es bekannt, auf einer mit einem weißätzbaren Farbstoff hergestellten tiefen Hintergrundfärbung eine Ätzdruckpaste in dem gewünschten Muster aufzudrucken und anschließend durch eine trockene oder nasse Wärmebehandlung den Farbstoff an den mit der Ätzdruckpaste 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
35 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 unzer-

- 1 störbaren 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 anders-
5 farbigen, nichtätzbaren Farbstoffs hergestellt wird.

- Bei der Übertragung dieser bekannten Verfahren auf Textil-
materialien, die aus hydrophoben synthetischen Fasern be-
stehen, ergibt sich insofern ein Problem, als die Ätzung
10 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 ent-
zogen und somit auch dem Angriff von wäßrigen Ätzdruck-
15 pasten. Bei der Herstellung von Ätzdrucken auf hydrophobe
Fasern enthaltenden oder aus hydrophoben Fasern bestehen-
den Textilmaterialien wird daher das bekannte Ätzdruck -
verfahren in der Weise abgewandelt, daß das Textilmaterial
zunächst mit einer Dispersionsfarbstoff enthaltenden
20 Farbflotte geklotzt und anschließend so vorsichtig ge-
trocknet oder angetrocknet wird, daß noch keine Fixierung
des Farbstoffs, d.h. Lösung des Farbstoffs in der hydro-
phoben Faser, erfolgt. Auf das getrocknete oder angetrock-
nete geklotzte Gewebe wird sodann das gewünschte Muster
25 mit der Ätzdruckpaste aufgedruckt und das so behandelte
Gewebe anschließend einer Wärmebehandlung unterworfen,
wobei gleichzeitig der Fondfarbstoff an den nicht bedruck-
ten Stellen in den Polyester einwandert, d.h. fixiert
wird, und an den mit Ätzdruckpaste bedruckten Stellen der
30 Farbstoff zerstört wird, d.h. keine Färbung erfolgt.
Dieses Verfahren wird auch als Ätzreservedruck bezeichnet.

- Das an sich einfache Verfahren des Ätzreservedrucks be-
inhaltet eine Reihe technischer Schwierigkeiten, die
35 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

1 auf den geätzten Stellen ein farbiger Rückstand, dessen
Nuance zwischen gelbbraunen und stumpfviolett bzw. rot-
stichig grauen Tönen schwanken kann und der den Weißfond
an den geätzten Stellen anschmutzt. Dies führt zu unsau-
5 ber 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 Ätzdruck-
10 pasten verwendet, die relativ starke Reduktions- oder
Oxydationsmittel enthalten, wie z.B. Alkaliformaldehyd-
sulfoxylate, oder gar Schwermetallsalze, wie beispielsweise
Zinn-2-chlorid. Mit derartigen starken Ätzmitteln gelingt
es zwar in der Regel, einen einwandfreien Weißätzdruck
15 zu erzielen, jedoch tritt häufig eine Schädigung des
Fasermaterials ein. Ferner sind diese Ätzmittel in der
Regel nicht billig.

Zur Überwindung dieser Schwierigkeiten benötigt man Dis-
20 persionsfarbstoffe für die Hintergrundfärbung, die sich
mit möglichst milde wirkenden Agenzien rein weiß ätzen
lassen. Aus den deutschen Offenlegungsschriften 26 12 740,
26 12 741, 26 12 742, 26 12 790, 26 12 791, 26 12 792,
28 36 391, 30 21 269 und 30 35 912 sind Farbstoffe bekannt,
25 die durch wäßrige Alkalien geätzt werden können, wobei
entweder ihr Chromophor zerstört oder ihre Carbonester-
oder Sulfonamidgruppen in eine salzartige Struktur über-
führt werden, wodurch die Farbstoffe ihre Affinität zur
Faser verlieren. Die Anwendung solcher Farbstoffe nach
30 den beschriebenen Verfahren führt auf Polyestern durch
Verseifung zu Faserschädigung, die besonders im Falle sehr
leichter, dünner Qualitäten untragbar ist. Derartige Farb-
stoffe sind zudem in der Regel nur nach speziellen, auf-
wendigen Verfahren und aus speziell für diesen Farbstoff-
35 typ produzierten Vorprodukten herstellbar. Sie zeigen
darüberhinaus aber auch Mängel in der Applikation. So
zeigen sie nach dem Ätzen eine gewisse Affinität zu

- 1 hydrophilen Begleitgeweben und schmutzen diese an, oder
sie neigen zur Thermomigration, oder sie besitzen ein
schlechtes Ziehvermögen und haben somit nur eine geringe
Farbausbeute auf der Faser. Ihr spezieller Aufbau wirkt
5 sich außerdem auch meist negativ auf die Gebrauchsecht-
heiten, wie z.B. Lichtechtheit und Thermofixierbarkeit,
aus.

- Es wurde nun überraschenderweise gefunden, daß sich auch
10 konventionelle Dispersionsfarbstoffe, beispielsweise aus
der Azo- oder Naphthalimid- oder Anthrachinon-Reihe als
weiß ätzbare Farbstoffe für den Ätzreservedruck auf
hydrophoben Textilmaterialien eignen, wenn bei dem ein-
gangs geschilderten Verfahren eine Ätzreservedruckpaste
15 verwendet wird, die bei der bei 100 bis 230°C erfolgenden
Wärmebehandlung einen pH-Wert von gleich oder kleiner als
3, vorzugsweise gleich oder kleiner als 2, ganz besonders
bevorzugt gleich oder kleiner als 0,8, besitzt. Hierfür
sind Ätzreservedruckpasten geeignet, die entweder
20 bereits bei Raumtemperatur die vorstehend angegebenen
pH-Werte besitzen, oder in denen sich bei den Applika-
tionsbedingungen durch Abspaltung von Säuren oder sauer
reagierenden Stoffen die angegebenen pH-Werte ausbilden.
Demgemäß sind zur Einstellung des erforderlichen sauren
25 pH-Wertes der erfindungsgemäß verwendeten sauren Ätzre-
servedruckpasten Säuren oder sauer reagierende Stoffe
mit einem entsprechend niederen pKa-Wert oder auch Ver-
bindungen geeignet, die erst bei den Applikationsbedin-
gungen in den Ätzreservedruckpasten Säuren oder sauer
30 reagierende Stoffe abspalten. Geeignet sind für die pH-
Einstellung z.B. aliphatische oder aromatische Sulfon-
oder Sulfinsäuren, aliphatische oder aromatische Carbon-
säuren, aliphatische oder aromatische Phosphor- oder
Phosphinsäuren oder Phosphonsäuremonoester, Mineralsäuren,
35 aliphatische, aromatische oder aliphatisch/aromatische
Disulfimide, N-Acylsulfonamide oder N-Acylamidossulfon-
säureester, Ammoniumsalze von Sulfonsäuren, Alkalimetall-

- 1 salze von Sulfonsäuren in Verbindung mit Mineralsäuren
oder organische oder anorganische Verbindungen, die unter
thermischer oder hydrolytischer Einwirkung während des
erfindungsgemäßen Verfahrens eine der oben genannten
5 Säuren freisetzen.

Geeignete Sulfon- und Sulfinsäuren können z.B. ausgewählt
werden aus der Reihe der Arenmono- oder di-sulfon- oder
-sulfinsäuren, Alkan-sulfon- oder -sulfinsäuren mit 1 bis
10 8 C-Atomen, Alken-sulfon- oder -sulfinsäuren mit 2 bis 5
C-Atomen, Cycloalkan-sulfon- oder -sulfinsäuren mit 5 bis
7 C-Atomen, der N-, O- oder S-haltigen fünf- oder sechs-
ring-heterocyclischen Sulfonsäuren. Diese Sulfon- und
Sulfinsäuren können gegebenenfalls ein- oder mehrfach
15 substituiert sein, wobei bei mehrfacher Substitution die
Substituenten gleich oder verschieden sein können. Als ge-
eignete Substituenten sind z.B. zu nennen:

Alkyl oder Alkoxy mit jeweils 1 bis 8 C-Atomen, Alkenyl
mit 3 bis 5 C-Atomen, Alkylcarbonyl mit insgesamt bis zu
20 8 C-Atomen, gegebenenfalls substituiertes Phenylcarbonyl,
gegebenenfalls substituiertes Aminocarbonyl, Alkoxy-car-
bonyl mit insgesamt bis zu 9 C-Atomen, Phenoxycarbonyl,
Cyan, Nitro, Fluor, Chlor, Brom, Hydroxycarbonyl, Amino-
sulfonyl, Alkylsulfonyl mit bis zu 8 C-Atomen, gegebenen-
25 falls substituiertes Phenylsulfonyl, Alkylsulfinyl mit
bis zu 8 C-Atomen, gegebenenfalls substituiertes Phenyl-
sulfinyl, Phenyl, Hydroxy oder Acetamino, Thiocyano.

Beispiele für geeignete Sulfonsäuren sind:

30 Benzolsulfonsäure, 2-Methyl-, 3-Methyl-, 4-Methylbenzol-
sulfonsäure, 2.5-Dimethyl-, 3.4-Dimethyl-, 2.4-Dimethyl-
benzolsulfonsäure, 2.4.5-Trimethylbenzolsulfonsäure, 4-
Ethyl-, 4-n-Propyl-, 4-i-Propyl-, 4-n-Butyl-, 4-i-Butyl-,
4-sek. Butyl-, 4-tert. Butylbenzol-sulfonsäure, 4-Fluor-
benzolsulfonsäure, 4-Chlorbenzolsulfonsäure, 2.5-Dichlor-,
35 3.4-Dichlorbenzolsulfonsäure, 2.4.5-Trichlorbenzolsulfon-
säure, 4-Brombenzolsulfonsäure, 2-Cyan-, 3-Cyan-, 4-Cyan-
benzolsulfonsäure, 2-Nitro-, 3-Nitro-, 4-Nitrobenzol-
sulfonsäure, 3.5-Dinitrobenzolsulfonsäure, 4-Methoxy-,

- 1 4-Ethoxy-, 4-1-Propoxybenzolsulfonsäure, 3-Chlor-4-methyl-
benzolsulfonsäure, 5-Chlor-2-methylbenzolsulfonsäure,
4-Chlor-2.5-dimethylbenzolsulfonsäure, 5-Chlor-2.4-di-
methylbenzolsulfonsäure, 4-Methyl-3-nitrobenzolsulfon-
5 säure, 2-Methyl-5-nitrobenzolsulfonsäure, 4-Chlor-3,5-
dinitrobenzolsulfonsäure, 4-Methyl-3.5-dinitrobenzol-
sulfonsäure, 2-Methyl-3.5-dinitrobenzolsulfonsäure,
2.4-Dimethyl-3.5-dinitrobenzolsulfonsäure, 2.4-Dimethyl-
3.5.6-trichlorbenzolsulfonsäure, Naphthalinsulfonsäure-
10 1 und -2,
1-Methylnaphthalinsulfonsäure-3, -5 oder -6, 1-n-Butyl-
naphthalinsulfonsäure-2, 1-Benzyl-naphthalinsulfonsäure-4,
1-Phenylnaphthalinsulfonsäure-8, 1.4-Dimethylnaphthalin-
sulfonsäure-6, 1.5-Dimethylnaphthalinsulfonsäure-3 oder
15 -4, 1.6-Dimethylnaphthalinsulfonsäure-3 oder -5, 2.3-Di-
methylnaphthalinsulfonsäure-5 oder -6, 1.4-Diethylnaphtha-
linsulfonsäure-6, 1.4-Diisopropylnaphthalinsulfonsäure-6,
1.6-Diisopropylnaphthalinsulfonsäure-3 oder -7, 1.6-Di-
isobutylnaphthalinsulfonsäure-3 oder -7, 1.4-Di-n-butyl-
20 naphthalinsulfonsäure-6, 2.3-Di-tert.butylnaphthalin-
sulfonsäure-5 oder -6, 1-Methyl-4-n-hexylnaphthalin-
sulfonsäure-6, 1-Chlornaphthalinsulfonsäure-4, -5 oder
-8, 1-Nitronaphthalinsulfonsäure-5 oder -8, 1.4-Dicyan-
naphthalinsulfonsäure-5, Naphthalindisulfonsäure-(1.5),
25 -(1.6), -(2.6), -(2.7), Benzoldisulfonsäure-1,3, Tetra-
hydronaphthalinsulfonsäure-1 und -2, Diphenylsulfonsäure,
Methansulfonsäure, Ethansulfonsäure, n-Propansulfonsäure,
n-Propensulfonsäure, n-Butansulfonsäure, 1-Butansulfon-
säure, n-Hexansulfonsäure, n-Octansulfonsäure, 1-Octan-
30 sulfonsäure, n-Dodecansulfonsäure, Chlormethansulfonsäure,
Trichlormethansulfonsäure, 2-Chlorethansulfonsäure, 2-
Hydroxyethansulfonsäure, 4-Hydroxybutansulfonsäure, 3-
Chlor-2-hydroxypropansulfonsäure, 2-Ethoxyethansulfonsäure,
Perfluorooctansulfonsäure, Hydroxycarbonylmethansulfonsäure,
35 Methallylsulfonsäure, Sulfopalmitinsäure, Cyclohexan-
sulfonsäure. Weiter sind geeignet: Polysulfonsäuren, wie
sie z.B. durch Polymerisation oder Oligomerisierung von
N-Sulfonazoalkylacrylamid, Styrolsulfonsäure, Vinylsulfon-
40 säure, Allylsulfonsäure, Vinyloxybenzolsulfonsäure oder 2-

- 1 Allyloxyethansulfonsäure, evtl. unter Copolymerisation
von (Meth-)acrylsäure bzw. -Derivaten mit einer Anzahl
an Monomer-Einheiten zwischen 5 und 5000 erhalten werden
können.

5

- Die vorstehend genannten Sulfonsäuren können zur Einstel-
lung des pH-Werts der Ätzreservedruckpaste zweckmäßiger-
weise auch in Mischung mit Schwefelsäure verwendet werden.
Auch die Alkalisalze, insbesondere die Natrium-, Kalium-
10 oder Ammonium-Salze der Sulfonsäuren können in Mischung
mit starken Säuren, insbesondere starken Mineralsäuren,
vorzugsweise Schwefelsäure, verwendet werden.

- Zur Einstellung des pH-Wertes in den Ätzreservedruckpasten
15 geeignete Carbonsäuren sind z.B.: Aren-, Alkan-, Alken-,
Alkin-, Cycloalkan-, Cycloalken-mono-, di-, tri- und
poly-carbonsäuren, sowie N-, O- oder S-haltige fünf- oder
sechsringheterocyclische Carbonsäuren. Die Alkan-mono-
carbonsäuren können beispielsweise 1 bis 8 C-Atome, die
20 Alkan-di-carbonsäuren beispielsweise 2 bis 8 C-Atome,
die Alken-mono- oder di-carbonsäuren 3 bis 5 C-Atome
und die Alkin-carbonsäuren 3 bis 5 C-Atome besitzen.
Die Carbonsäuren können auch beispielsweise durch Alkyl
oder Alkoxy mit 1 bis 8 C-Atomen, Alkenyl mit 3 bis 5 C-
25 Atomen, Alkylcarbonyl mit insgesamt bis zu 8 C-Atomen,
gegebenenfalls substituiertes Phenylcarbonyl, gegeben-
enfalls substituiertes Aminocarbonyl, Alkoxycarbonyl mit
insgesamt bis zu 9 C-Atomen, Phenoxycarbonyl, Cyan, Nitro,
Fluor, Chlor, Brom, Sulfo, Aminosulfonyl, Alkylsulfonyl
30 mit bis zu 8 C-Atomen, gegebenfalls substituiertes
Phenylsulfonyl, Alkylsulfinyl mit bis zu 8 C-Atomen, ge-
gebenenfalls substituiertes Phenylsulfinyl, Phenyl,
Hydroxy oder Acetamino, Thiocyano ein- oder, unabhängig
voneinander, mehrfach, beispielsweise bis zu dreifach,
35 substituiert sein.

Beispiele für geeignete Carbonsäuren sind:

Oxalsäure, Malonsäure, Methylmalonsäure, i-Propylmalon-

- 1 säure, Dimethyl-malonsäure, Ethyl-n-propyl-malonsäure,
Triethyl-bernsteinsäure, Tetramethyl-bernsteinsäure, 2.2-
Dimethyl-glutarsäure, Tetrolsäure, Maleinsäure, Fumar-
säure, Glutaconsäure, Cyclopentan-1.1-dicarbonsäure,
5 Monochlor-, Dichlor- und Trichloressigsäure, Monofluor-,
Difluor- und Trifluoressigsäure, Bromessigsäure, Cyan-
essigsäure, α -Cyanpropionsäure, Heptafluor-n-buttersäure,
 α -Fluor-acrylsäure, α -Chlorvinyl-essigsäure, Zitronen-
säure, 3-Chlorpropionsäure, 2-Brompropionsäure, 3-Brom-
10 acrylsäure, Dibromessigsäure, Dichlormalonsäure, Anilin-
di-essigsäure, Nitriloessigsäure, Brenztraubensäure, Oxal-
essigsäure, 2.4-Dichlorphenoxy-essigsäure, o-, m- und p-
Cyanphenoxy-essigsäure, o-, m- und p-Nitrophenoxy-
essigsäure, 3-Nitro-4-chlor-phenoxy-essig-
15 säure, Phthalsäure, Trimesinsäure, Pyromellitsäure, o-
Chlor-benzoesäure, Salizylsäure, o-Nitro-benzoesäure,
4-Nitro-2-methyl-benzoesäure, 2-Brom-6-nitro-benzoesäure.

- Zur Einstellung des pH-Wertes in den Ätzreservedruckpasten
20 geeignete Phosphon- und Phosphinsäuren sind z.B. Aren-
und Alkan-phosphonsäuren, Aren- und Alkan-phosphinsäuren
sowie Aren- und Alkan-phosphonsäure-mono-alkyl oder -aryl-
ester, wobei die Säuren gegebenenfalls im Aryl- oder
Alkylrest und die Ester gegebenenfalls im Säure- und/oder
25 Esterrest ein- oder, unabhängig voneinander, mehrfach,
beispielsweise bis zu dreifach, substituiert sein können,
z.B.durch Alkyl oder Alkoxy mit jeweils 1 bis 8 C-Atomen,
Alkenyl mit 3 bis 5 C-Atomen, Alkylcarbonyl mit insgesamt
bis zu 8 C-Atomen, gegebenenfalls substituiertes Phenyl-
30 carbonyl, gegebenenfalls substituiertes Aminocarbonyl,
Alkoxycarbonyl mit insgesamt bis zu 9 C-Atomen, Phenoxy-
carbonyl, Cyan, Nitro, Fluor, Chlor, Brom, Hydroxycarbo-
nyl mit bis zu 8 C-Atomen, Aminosulfonyl, Alkylsulfonyl
mit bis zu 8 C-Atomen, gegebenenfalls substituiertes
35 Phenylsulfonyl, Alkylsulfinyl mit bis zu 8 C-Atomen, ge-
gebenenfalls substituiertes Phenylsulfinyl, Phenyl,
Hydroxy oder Acetamino, Thiocyano.

- 1 Beispiele für geeignete Phosphonsäuren sind: Methan-,
Ethan-, n-Propan-, i-Propan-, n-Butan-, i-Butan-, tert.-
Butan-, Neopentan-, n-Hexan-phosphonsäure, Monochlor-
methan, Dichlormethan-, Trichlormethan-phosphonsäure,
5 Monobrommethan-phosphonsäure, Oxymethan, Aminomethan-,
2-Aminomethan-, Benzol-, o-, m- und p-Toluol-phosphon-
säure, o-, m- und p-Chlorbenzol-phosphonsäure, o-, m-
und p-Brombenzol-phosphonsäure, Phenol-3-phosphonsäure,
p-Nitrobenzol-phosphonsäure, m- oder p-Methylaminobenzol-
10 phosphonsäure, 2-Brom-p-toluol-phosphonsäure, 2-, 3- oder
4-Carboxy-benzol-phosphonsäure, p-Sulfamoyl-phosphonsäure,
2-Chlor-4-nitrobenzol-phosphonsäure, 2-Chlorethan-phos-
phonsäure.
- 15 Beispiele für geeignete Phosphinsäuren sind: Methan-,
Ethan-, n-Propan-, Benzol-, p-Brombenzol-, p-Methoxybenzol-
und p-Nitrobenzol-phosphinsäure.

- Geeignete Mineralsäuren sind z.B. hypophosphorige Säure,
20 phosphorige Säure, Phosphorsäure, Pyrophosphorsäure, sal-
petrige Säure, Salpetersäure, schweflige Säure, Schwefel-
säure, Amidosulfonsäure, Chlorwasserstoffsäure, Bromwas-
serstoffsäure, Perchlorsäure.
- 25 Geeignete Disulfimide, N-Acylsulfimide oder N-Acylamido-
sulfonsäureester sind beispielsweise Bis-(4-methylphenyl-
sulfonyl)-imid, Bis-methansulfonylimid, N-Methylsulfonyl-
4-methylphenylsulfonamid, N-Acetyl-naphthalinsulfonamid-2,
N-(2-Chloracetyl-)benzolsulfonamid, 3.4-Dihydro-6-methyl-
30 1.2.3-oxathiazinon-4.

- Organische Verbindungen, die unter den Bedingungen des
erfindungsgemäßen Verfahrens Säuren abspalten, die zur
Einstellung des pH-Wertes dienen können, sind z.B. ali-
35 phatische Verbindungen, die durch 1.2-Abspaltung Chlor-
wasserstoff, Bromwasserstoff oder Schwefelsäure liefern
können, ferner aliphatische oder aromatische Carbon-
säurehalogenide, insbesondere

- 1 Chloride oder Bromide, ferner Alkane und Alkene, die in
1.1- oder 1.1.1-Stellung zwei- oder dreifach durch Chlor-
und/oder Brom substituiert sind, wobei die genannten Ver-
bindungen zweckmäßigerweise durch Formyl, Acyl, Aroyl,
5 Hydroxycarbonyl, Alkoxycarbonyl, Aryloxycarbonyl, Cyan,
Nitro, Halogen, Alkylsulfonyl, gegebenenfalls substituier-
tes Phenylsulfonyl, Alkylsulfinyl, gegebenenfalls substi-
tuiertes Phenylsulfinyl, Sulfo, Phenyl, Phosphono, Alkyl-
oder Arylphosphono, Mono-, Di- oder Trialkyl- oder -phenyl-
10 silyl substituiert sind. Ferner sind geeignet 1 bis 3
Stickstoffatome enthaltende Fünfring- oder Sechsring-
Heterocyclen, die in 2-Stellung zum Stickstoff 1 bis 3
Chloratome enthalten, sowie Monoalkylphosphate, Dialkyl-
phosphate, Schwefelsäurealkylhalbester, Schwefelsäure-
15 arylhalbester. Beispiele für die vorgenannten Verbindun-
gen sind: 3-Chloracetonitril, 2-Chlorethyltriethylsilan,
3-Chloracrylaldehyd, Schwefelsäure-(2-phenylsulfonyl)-
ethylester, Schwefelsäure(2-chlorethyl)-ester, Phenyl-
acetylchlorid, Benzoylchlorid, Benzoylbromid, Cyanur-
20 bromid- oder Cyanurchlorid, 3.6-Dichlor-pyridazin, Benzal-
bromid, Trichlormethylbenzol.

Anorganische Verbindungen, die unter thermischer Einwir-
kung oder unter Hydrolysebedingungen Salzsäure, Bromwas-
25 serstoffsäure oder Schwefelsäure abspalten, sind z.B.
Aluminiumchlorid oder -bromid, Aluminium-sulfat, Natrium-
hydrogensulfat, Zinkchlorid.

30 Zur Einstellung des pH-Wertes in den Ätzreservedruckpasten
sind nichtflüchtige Säuren bevorzugt, insbesondere ali-
phatische oder aromatische Sulfonsäuren. Besonders bevor-
zugt sind gegebenenfalls durch 1 bis 3 Alkylgruppen mit
1 bis 3 C-Atomen, Cyclohexyl, 1 bis 2 Chlor- und/oder
Bromatome oder eine Nitrogruppe 1- bis 3-fach substituier-
35 te Benzol- oder Naphthalin-sulfonsäuren, ferner gegebenen-
falls durch Hydroxy, Chlor, Brom oder Alkoxy mit 1 bis 4
C-Atomen substituierte Alkansulfonsäuren mit 1 bis 4 C-
Atomen oder Alkansulfonsäuren mit 3 bis 5 C-Atomen. Be-

- 1 vorzugte Carbonsäuren sind Di- und Tricarbonsäuren, wie
z.B. Oxalsäure und Zitronensäure. Von den Mineralsäuren
ist Schwefelsäure bevorzugt. Von den anorganischen Ver-
bindungen sind bevorzugt: Aluminiumsulfat, Zinkchlorid,
5 Aluminiumchlorid, insbesondere Natriumhydrogensulfat.

Die zur Einstellung der Ätzreservedruckpasten auf einen
pH-Wert von gleich oder kleiner als 3, vorzugsweise
gleich oder kleiner als 2 und ganz besonders bevorzugt
10 gleich oder kleiner als 0,8, benutzten Säuren oder Säuren
abspaltende Verbindungen wirken bei dem erfindungsgemäßen
Verfahren als Ätzmittel. Selbstverständlich können auch
mehrere Säuren und/oder Säuren abspaltende Verbindungen
zur Anwendung kommen. Als Ätzreservedruckpasten sind
15 alle Zubereitungen geeignet, welche die vorgenannten Ätz-
mittel auf das Gewebe aufzubringen gestatten und die un-
ter den Applikationsbedingungen eine möglichst egale Ab-
gabe der Druckpaste an das Gewebe gewährleisten und einen
möglichst scharf stehenden Druck liefern. Zur Herstellung
20 der erfindungsgemäß zu verwendenden Ätzreservedruckpasten
werden den üblicherweise benutzten Druckpasten, sofern
ihre Bestandteile ausreichend säurebeständig sind, die
vorgenannten Säuren und/oder Säure abspaltenden Verbin-
dungen in solchen Mengen zugefügt, daß die Ätzreserve-
25 druckpasten einen pH-Wert von ≤ 3 , vorzugsweise ≤ 2 und
ganz besonders bevorzugt von $\leq 0,8$ aufweisen. Zweckmäßi-
gerweise werden die Ätzmittel bereits bei der Herstellung
der Druckpasten aus den Ausgangsbestandteilen zugesetzt.
Um die angegebenen pH-Werte zu erreichen, müssen Säuren
30 mit entsprechend niederen pKa-Werten und in entsprechend
großen Mengen zugefügt werden. In der Regel sind Konzen-
trationen des Ätzmittels in den Ätzreservedruckpasten von
5 bis 250 g/kg, vorzugsweise 20 bis 130 g/kg, erforderlich,
um den angegebenen pH-Wert einzustellen und um bei den
35 üblicherweise zur Anwendung kommenden Auftragsmengen der
Ätzreservedruckpaste sicherzustellen, daß auf den zu be-
druckenden Substraten die für die Ätzung erforderliche

- 1 Ätzmittelmenge vorhanden ist. Diese Menge richtet sich nach der Farbtiefe der Färbung, der Ätzbarkeit der verwendeten Farbstoffe und der Aktivität des Ätzmittels. In der Regel kommt das Ätzmittel bei den üblichen Auftrags-
5 mengen der Ätzdruckpaste und bei den angegebenen Konzentrationen in einem molaren Verhältnis Ätzmittel : ätzenden Farbstoffe von 1 : (1 bis 10000) zur Anwendung.

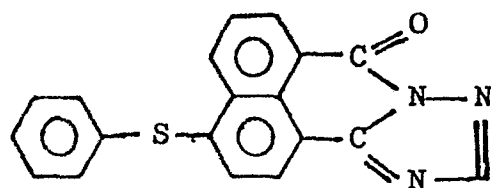
- Wie üblich enthalten die Ätzreservedruckpasten neben den
10 Ätzmitteln noch Wasser, Verdickungsmittel sowie Hilfsmittel (z.B. Quellmittel, Dispergiermittel, Fixierbeschleuniger) und gegebenenfalls ätzbeständige Farbstoffe. Geeignete Verdickungsmittel für erfindungsgemäß zu verwendende Ätzreservedruckpasten sind beispielsweise:
15 Stärkeabbauprodukte, wie Dextrin; nichtionische Stärkederivate, wie British Gum; Gummiarten, wie Gummiarabikum; Johannisbrotkernmehl, insbesondere Kernmehlether, Tragant; Guar-Derivate, insbesondere Guar-Ether, Cellulose-
20 ethercarbonsäuren. Ferner können die Ätzreservedruckpasten auch noch andere übliche Hilfsmittel und Zusätze enthalten, wie z.B. hydrotrope Substanzen, sowie Zusätze, welche die Benetzung, Durchdringung und Farbstoffaufnahme fördern. Besonders günstig für den Ätzvorgang ist die Anwesenheit nichtionogener Detergenzien oder Lösungsvermitt-
25 ler, die zweckmäßigerweise in den Ätzreservedruckpasten enthalten sind, wie z.B. Glyzerin und/oder Polyglykole, wie Polyethylenglykol, mit einem mittleren Molekulargewicht von 300 bis 500, und/oder Polypropylenglykole, wie sie z.B. in der DE-OS 29 51 312 beschrieben sind, oder
30 Produkte auf der Basis von N,N-dialkylsubstituierten niederen Carbonamiden, wie z.B. N,N-Di-cyanethyl-formamid. Zur Erzielung farbiger Dessins können in den Ätzreverse-
druckpasten auch ätzmittelbeständige Dispersionsfarbstoffe eingearbeitet werden. Die erfindungsgemäß verwendeten
35 Ätzreservedruckpasten enthalten keine Reduktions- oder Oxydationsmittel.

Nach dem erfindungsgemäßen Verfahren können alle Disper-

1 sionsfarbstoffe geätzt werden, deren Chromophor durch die
sauer reagierenden Ätzreservedruckpasten mit einem pH-Wert
2 ≈ 3 , vorzugsweise ≈ 2 und ganz besonders bevorzugt $\approx 0,8$,
zerstört wird und/oder die durch diese Ätzreservedruck-
5 pasten in eine Form überführt werden, die auf die hydro-
phoben Fasern nicht mehr aufzieht. Beispiele für Farbstof-
fe, die nach dem erfindungsgemäßen Verfahren geätzt werden
können, sind Azofarbstoffe, die ganz oder überwiegend in
der Azoform vorliegen, Naphthalimid-Farbstoffe und be-
10 stimmte Anthrachinonfarbstoffe.

Monoazofarbstoffe, die nach dem erfindungsgemäßen Ver-
fahren geätzt werden können, sind z.B. solche mit carbo-
cyclischen oder heterocyclischen Diazo- und/oder Kupp-
15 lungskomponenten aus der Reihe der Aniline, Naphthylamine,
Phenole, Naphthole, 5- oder 6-Ringheterocyclen, die ge-
gebenenfalls benzkondensiert sein können. Geeignete
Disazofarbstoffe sind z.B. solche, deren Mittelkomponente
sich von Anilinen, Naphthylaminen oder 5- oder 6-ring-
20 heterocyclischen Aminen ableitet. Beispiele für ätzbare
Azofarbstoffe sind: C.I. Disperse Yellow 7, 23 und 68;
C.I. Disperse Orange 1, 3, 5, 13, 18, 19, 20, 21, 25, 29,
30, 33, 38, 44, 55, 61, 66, 71, 81, 96, 127, 128 und
130; C.I. Disperse Red 1, 2, 5, 7, 13, 17, 43, 50, 54, 56,
25 65, 73, 76, 82, 90, 134, 151, 160, 167, 168, 177, 180,
183, 184, 202, 203, 279, 281, 311, 312 und 324; C.I.
Disperse Violett 12, 13, 24, 48, 58, 63 und 33; C.I. Dis-
perse Blue 79, 85, 94, 122, 125, 130, 139, 148, 149, 165,
165/1, 165/2, 171, 183, 284, 287, 290, 295 und 330; C.I.
30 Disperse Brown 1, 4/1 und 19; C.I. Disperse Green 9.

Als Beispiel für Naphthalimid-Farbstoffe, die nach dem
erfindungsgemäßen Verfahren geätzt werden können, wird
der Farbstoff der Formel



genannt.

Anthrachinonfarbstoffe, die nach dem erfindungsgemäßen Verfahren geätzt werden können, sind z.B. solche, die eine oder mehrere Carbonestergruppen besitzen, wie z.B. der Farbstoff C.I. Disperse Blue 288.

Bei dem erfindungsgemäßen Verfahren werden als ätzbare Farbstoffe vorzugsweise Azofarbstoffe, die ganz oder überwiegend in der Azoform vorliegen, eingesetzt.

Das erfindungsgemäße Verfahren ist für Textilmaterialien geeignet, die aus hydrophoben Fasern, beispielsweise Polypropylen, Polyacrylnitril, Polyamid, Cellulose-triacetat, insbesondere aber aus Polyesterfasern, bestehen. Als Polyesterfasern kommen beispielsweise solche auf der Basis von Polybutylenterephthalat, Poly-1.4-cyclohexylen-dimethylenterephthalat, insbesondere aber Polyethylenterephthalat, in Betracht, wobei diese Polyester, z.B. im Hinblick auf eine leichtere Anfärbbarkeit, auch modifiziert sein können, beispielsweise durch Kondensation anderer Komponenten, z.B. anderer Dicarbonsäuren und/oder anderer Diole. Das erfindungsgemäße Verfahren ist aber auch für solche Textilmaterialien geeignet, die hydrophobe Fasern in überwiegendem Maße neben anderen Fasern, wie z.B. Zell- oder Baumwolle, enthalten. Insbesondere kommen dabei solche Textilmaterialien in Betracht, die beim Anfärben bzw. Bedrucken mit Dispersionsfarbstoffen noch ein einheitliches Warenbild liefern. Das Textilmaterial kann z.B. in Form von Wirtvliesen, Filzen, Teppichen, gewebten, gestrickten oder gewirkten Bahnen oder Stücken vorliegen.

1 Die Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens erfolgt
dadurch, daß die weißätzbaren Dispersionsfarbstoffe auf
das Textilmaterial in Form von Farbflotten oder Druck-
pasten aufgebracht werden. Bei Verwendung einer Farbflotte
5 wird das Textilmaterial dabei z.B. in an sich bekannter
Weise imprägniert, z.B. geklotzt oder gepflatscht. Die
Farbflotten oder Druckpasten können dabei einen oder
mehrere der genannten weißätzbaren Dispersionsfarbstoffe
neben bekannten üblichen Färberei- bzw. Druckhilfsmitteln,
10 wie beispielsweise Dispergiermitteln, Netzmitteln,
Schaumdämpfungsmitteln und Klotzhilfsmitteln, enthalten.
Das imprägnierte Textilmaterial wird auf eine Flotten-
aufnahme von 50 bis 120 % abgequetscht. Anschließend
werden die so behandelten Textilmaterialien so vorsichtig
15 getrocknet, daß noch keine Farbstoff-Fixierung in der
Faser stattfindet. Dies kann z.B. durch Warmluft mit
eventueller vorausgehender Infrarotstrahlung erfolgen,
wobei die Temperatur ca. 60 bis 80°C, maximal etwa 100°C
bei entsprechender Verkürzung der Zeit, beträgt. Die so
20 vorbereiteten Textilmaterialien werden dann mit einer der
vorgenannten Ätzreservedruckpasten in dem gewünschten
Muster bedruckt. Anschließend werden die imprägnierten
und bedruckten Textilmaterialien einer Wärmebehandlung
zwischen 100 bis 230°C unterworfen. Im unteren Tempera-
25 turbereich bis ca. 130°C erfolgt die Wärmezufuhr vorzugs-
weise durch Druckdampf. Für Wärmebehandlungen, die zwi-
schen 160 und 230°C durchgeführt werden, wird als Wärme-
träger vorzugsweise überhitzter Dampf oder Heißluft ver-
wendet. Bei der Verwendung von Dampf für die Wärmebehand-
30 lung wird vor der Wärmebehandlung eine Trocknung bei 60°C
bis maximal 100°C, z.B. durch Warmluft mit eventuell vor-
ausgehender Infrarotstrahlung, durchgeführt. Bei manchen
Ätzmitteln, die erst bei der Wärmebehandlung eine sauer
reagierende Verbindung bilden, ist die Anwesenheit von
35 geringen Mengen Wasser während der Wärmebehandlung er-
forderlich. Derartige Ätzmittel sind z.B. anorganische
Ätzmittel, wie z.B. Aluminiumchlorid, Aluminiumsulfat
oder Zinkchlorid. Bei derartigen Ätzmitteln wird die

- 1 Wärmebehandlung vorzugsweise mit überhitztem Dampf, vorzugsweise bei 170 bis 200°C, durchgeführt. Nach der Wärmebehandlung, die eine Fixierung der Dispersionsfarbstoffe an den nicht mit Ätzreservedruckpaste überdruckten Stellen sowie die Zerstörung der Dispersionsfarbstoffe an den mit der Ätzreservedruckpaste bedruckten Stellen zur Folge hat, werden die Textilmaterialien in der üblichen Art und Weise nachbehandelt, heiß und kalt gespült und getrocknet.
- 10 Eine besondere Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens besteht darin, daß die Farbflotte außer weißätzbaren Dispersionsfarbstoffen zusätzlich einen oder mehrere Dispersionsfarbstoffe enthält, die säurebeständig sind und somit durch die erfindungsgemäß einzusetzenden, sauer reagierenden Ätzreservedruckpasten nicht zerstört werden. Verfährt man im übrigen wie oben angegeben, so erhält man mehrfarbige Dessins.
- 20 Wie bereits erwähnt, kann man die weißätzbaren Dispersionsfarbstoffe auch in Form von Druckpasten auf das Textilmaterial aufdrucken und anschließend mit der Ätzreservedruckpaste in dem gewünschten Muster überdrucken. Ein Antrocknen oder Zwischentrocknen zwischen den beiden Druckvorgängen ist dabei nicht unbedingt erforderlich, so daß auch naß-in-naß gearbeitet werden kann. Die 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 weißätzbare Dispersionsfarbstoffe der genannten Art enthalten kann, einen oder mehrere Dispersionsfarbstoffe zuzusetzen, die säure- und damit ätzmittelresistent sind. Auch in diesem Fall werden mehrfarbige Dessins erhalten. Eine weitere Möglichkeit zur Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens besteht darin, daß auf den mit weißätzbaren Dispersionsfarbstoffen imprägnierten oder bedruckten Fond Ätzreservedruckpasten der genannten Art aufgedruckt werden, die ihrerseits einen oder mehrere säureresistente Dispersionsfarbstoffe enthal-

1 ten. Bei anschließender Fixierung und Fertigstellung der Textilmaterialien, wie oben beschrieben, werden auch hier mehrfarbige Dessins erhalten.

5 Schließlich ist es auch möglich, auf das Textilmaterial zuerst eine Ätzreservedruckpaste, die ein oder mehrere Ätzmittel der genannten Art enthält, in dem gewünschten Muster aufzudrucken und das so bedruckte Textilmaterial nach Antrocknen oder Zwischentrocknen oder ohne Antrocknen
10 oder Zwischentrocknen, also "naß-in-naß" mit einer Druckpaste zu überdrucken, die einen oder mehrere weißätzbare Farbstoffe enthält. Das so behandelte Textilmaterial wird zur Fixierung des Farbstoffs an den nicht mit Ätzreservedruckpaste belegten Stellen und zur
15 Zerstörung des Farbstoffs an den mit Ätzreservedruckpaste belegten Stellen der bereits oben genannten Wärmebehandlung unterworfen und, wie bereits oben angegeben, fertiggestellt. Dabei werden mehrfarbige Muster dann erhalten, wenn die Ätzreservedruckpaste zusätzlich noch einen oder
20 mehrere ätzbeständige Dispersionsfarbstoffe und/oder die Druckpaste zusätzlich zu einem oder mehreren weißätzbaren Dispersionsfarbstoffen noch einen oder mehrere säure- und damit ätzmittelbeständige Dispersionsfarbstoffe enthält.

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

35 Säureresistente und damit beim erfindungsgemäßen Verfahren ätzmittelbeständige Dispersionsfarbstoffe, die zur Herstellung von mehrfarbigen Dessins mit den ätzbaren Farbstoffen kombiniert werden können, sind z.B. Anthrachinon-, Naphthal-

- 1 imid-, Nitro-, Chinaphthalon- oder Methinfarbstoffe bzw.
durch Azokupplung hergestellte Farbstoffe, die überwie-
gend in der Hydrazonform vorliegen, wie z.B. Azofarbstoffe
mit 2-Hydroxypyridon-6-derivaten als Kupplungskomponenten.
- 5 Geeignete ätzmittelbeständige Farbstoffe sind z.B. C.I.
Disperse Yellow 63, 114, 180, 54 und 58; C.I. Disperse
Orange 146 und 139; C.I. Disperse Red 60, 91, 92 und 132;
C.I. Vat Red 41; C.I. Disperse Violett 35; C.I. Disperse
Blue 56 und 87.
- 10 Bei der Herstellung von Weißätzen ist es auch möglich, den
erfindungsgemäß verwendeten sauren Ätzreservedruckpasten
säurebeständige optische Aufheller zuzusetzen.
- 15 In den nachfolgenden Beispielen verhalten sich Gewichts-
teile zu Volumenteilen wie Kilogramm zu Liter.

Beispiel 1

- Ein Gewebe aus Polyester wird mit einer Flotte aus 100
20 Gewichtsteilen der flüssigen Handelsform von C.I. Disperse
Blue 290, 3 Gewichtsteilen Zitronensäure, 20 Gewichts-
teilen eines Antimigrationsmittels auf Basis Polyacryl-
amid und 877 Gewichtsteilen Wasser bei 20 bis 30°C mit
einem Abquetscheffekt von 70 % geklotzt und bei 80 bis
25 100°C vorsichtig getrocknet. Dann wird mit einer Ätzreser-
vedruckpaste, die 50 Gewichtsteile der flüssigen Handels-
form von C.I. Disperse Yellow 114, 375 Gewichtsteile einer
14 %igen Stärkeetherverdickung, 125 Gewichtsteile einer
5 %igen Johanniskernmehletherverdickung, 80 Gewichtsteile
30 Glyzerin, 80 Gewichtsteile Polyglykol 400 und 100 Gewichts-
teile p-Toluolsulfonsäure auf 1000 Gewichtsteile enthält
und einen pH-Wert von 0,6 besitzt, mit einem Muster über-
druckt. Nach dem Fixieren unter überhitztem Dampf während
7 Minuten bei 175°C, reduktivem Nachbehandeln, Seifen, an-
35 schließendem Spülen und Trocknen, erhält man eine gelbe
Ätze auf marineblauem Fond mit scharfem Stand und sehr
guten coloristischen Echtheiten.

1 Beispiel 2

Wird ein Polyestergewebe, wie in Beispiel 1 beschrieben, mit einer Flotte, die als Farbstoff 20 Gewichtsteile der flüssigen Handelsform von C.I. Disperse Brown 1 auf 1000 Volumenteile enthält, geklotzt, getrocknet und mit der Ätzreservedruckpaste aus Beispiel 1, jedoch ohne einen ätzbeständigen Farbstoff, überdruckt und während 30 Sekunden bei 200°C thermosoliert, so erhält man nach der Nachbehandlung wie in Beispiel 1 eine Weißätze auf braunem Fond mit scharfem Stand und sehr guten coloristischen Echtheiten.

Beispiel 3

Ein Cellulosetriacetatgewebe wird, wie in Beispiel 1 beschrieben, mit einer Flotte, die als Farbstoff 30 Gewichtsteile der flüssigen Handelsform von C.I. Disperse Orange 71 auf 1000 Volumenteile enthält, geklotzt und vorsichtig getrocknet. Dann wird mit einer Ätzreservedruckpaste, die 500 Gewichtsteile einer 5 %igen säurebeständigen Verdickung auf Basis Johannisbrotkernmehlether, 80 Gewichtsteilen Glyzerin, 80 Gewichtsteilen Polyglykol 400 und 50 Gewichtsteilen Methansulfonsäure auf 1000 Gewichtsteile enthält und einen pH-Wert von 0,3 besitzt, überdruckt und getrocknet. Nach dem Fixieren mit überhitztem Dampf während 7 Minuten bei 175°C wird der Druck gespült, neutralisiert, geseift und getrocknet. Die bedruckten Stellen erscheinen weiß auf orangefarbigem Fond.

30 Beispiel 4

Ein Polyestergewebe wird, wie in Beispiel 1 beschrieben, mit einer Flotte, die 150 Gewichtsteile der flüssigen Handelsform des Farbstoffs, der zu ca. 70 Prozent aus C.I. Disperse Blue 333 und zu ca. 30 Prozent aus C.I. Disperse Orange 29 besteht, auf 1000 Gewichtsteile enthält, geklotzt und getrocknet. Dann wird wie in Beispiel 1 mit einer Ätzreservedruckpaste, die einen pH-Wert von 0,6 besitzt und in der jedoch p-Toluolsulfonsäure durch eine Alkyl-naphthalinsulfonsäure, die ca.

- 1 15 Prozent Schwefelsäure und ca. 15 Prozent Wasser ent-
hält, ersetzt ist,
überdruckt, getrocknet, fixiert und nachbehandelt. Die
bedruckten Stellen sind weiß mit scharfem Stand auf
5 schwarzem Grund.

Beispiel 5

- Ein Polyestergewebe wird, wie im Beispiel 1 beschrieben,
mit einer Flotte, die 80 Gewichtsteile der flüssigen
10 Handelsform von C.I. Disperse Blue 96 enthält, geklotzt
getrocknet und mit einer Ätzreservedruckpaste bedruckt, die
500 Gewichtsteile einer 5%igen Johanniskernmehletherver-
dickung, 80 Gewichtsteile Polyglykol 400, 80 Gewichtsteile
Glyzerin und 100 Gewichtsteile wasserfreies Zinkchlorid
15 auf 1000 Gewichtsteile enthält. Nach dem Trocknen wird
während 7 Minuten bei 175°C gedämpft, anschließend reduktiv
mit 2 Gewichtsteilen Hydrosulfit und 3 Volumenteilen
50 %iger Natronlauge während 15 Minuten bei 80°C nachbe-
handelt, gespült, geseift und getrocknet. Man erhält so
20 ein weißes Muster auf marineblauem Hintergrund.

Beispiel 6

- Ein Gewebe aus Polyester wird mit einer Flotte aus 20 Ge-
25 wichtsteilen der flüssigen Handelsform von C.I. Disperse
Orange 71, 3 Gewichtsteilen Zitronensäure, 20 Gewichts-
teilen eines Antimigrationsmittels auf Basis Polyacryl-
amid und 957 Gewichtsteilen Wasser bei 20 bis 30°C mit
einem Abquetscheffekt von 70 % geklotzt und bei 80 bis
30 100°C vorsichtig getrocknet. Dann wird mit einer Ätzreser-
vedruckpaste, die 500 Gewichtsteile einer 5 %igen Kernmehl-
etherverdünnung, 80 Gewichtsteile Glyzerin, 80 Gewichts-
teile Polyglykol 400 und 50 Gewichtsteile Schwefelsäure
auf 1000 Gewichtsteilen enthält und einen pH-Wert von 0,3
35 besitzt, mit einem Muster überdruckt. Nach der Heißluft-
fixierung während einer Minute bei 200°C, der reduktiven
Nachbehandlung, des Spül-, Seif- und Trocknungsprozesses
erhält man eine Weißätze auf orangefarbigem Untergrund.

1 Beispiel 7

Wird so verfahren wie im Beispiel 1 beschrieben, werden jedoch anstelle von 100 Gewichtsteilen der flüssigen Handelsform von C.I. Disperse Blue 290 nur 70 Gewichtsteile, anstelle von C.I. Disperse Yellow 114 60 Gewichtsteile C.I. Disperse Blue 56 und anstelle von Polyglykol 400 80 Gewichtsteile N,N-Dicyanethyl-formamid eingesetzt, so erhält man eine klare blaue Ätze auf marineblauem Fond.

10 Beispiel 8

Ein Polyestergewebe wird, wie im Beispiel 1 beschrieben, mit einer Flotte, die 20 Gewichtsteile der flüssigen Handelsform von C.I. Disperse Yellow 68 enthält, geklotzt, getrocknet und mit einer Ätzreservedruckpaste bedruckt, die 500 Gewichtsteile einer 5 %igen Kernmehletherverdickung, 80 Gewichtsteile Polyglykol 400, 80 Gewichtsteile Glyzerin, 2 Gewichtsteile eines Klotzhilfsmittels auf Basis Fettsäurepolyglykolester und 100 Gewichtsteile Oxalsäure in 1000 Gewichtsteilen enthält und einen pH-Wert von 0,7 besitzt. Nach dem Trocknen wird während 7 Minuten bei 175°C und überhitztem Dampf gedämpft, anschließend gespült, reduktiv nachbehandelt, gespült, kochend geseift und getrocknet. Die bedruckten Stellen erscheinen weiß auf gelbem Grund.

Beispiel 9

Ein Polyestergewebe wird im Filmdruck mit einer Ätzreservedruckpaste mit einem pH-Wert von 0,6 bedruckt, die aus 500 Gewichtsteilen einer 5 %igen Kernmehlverdickung, 80 Gewichtsteile Glyzerin, 80 Gewichtsteile Polyglykol 400, 100 Gewichtsteile p-Toluolsulfonsäure, 20 Gewichtsteile eines Klotzhilfsmittels auf Basis Fettsäurepolyglykolester und 220 Gewichtsteile Wasser besteht. Anschließend wird das Gewebe ohne Zwischentrocknung "naß-in-naß" mit einer Druckfarbe überdruckt, die 80 Gewichtsteile C.I. Disperse Blue 290, 300 Gewichtsteile einer niedrig viskosen Alginatverdickung (10 %ig), 200 Gewichtsteile eines Stärkeethers (10 %ig), 5 Gewichtsteile eines Ent-

1 kalkungsmittels auf Basis Polyphosphat, 3 Gewichtsteile
Zitronensäure in 1000 Gewichtsteilen enthält. Nach dem
Trocknen wird während 7 Minuten bei 175°C gedämpft, an-
schließend reduktiv mit 2 Gewichtsteilen Hydrosulfit und
5 3 Volumenteilen einer 50 %igen Natronlauge während 15 Mi-
nuten bei 80°C nachbehandelt, gespült, geseift und ge-
.....trocknet. Man erhält ein weißes Muster auf marinefarbi-
gem Fond.

10

15

20

25

30

35

1

P A T E N T A N S P R Ü C H E

- 5 1. Verfahren zur Herstellung von Ätzreservedrucken auf
Textilmaterialien, die aus hydrophoben Fasern bestehen
oder in überwiegendem Maße hydrophobe Fasern enthalten,
wobei auf das Textilmaterial ein oder mehrere weißätzbare
Dispersionsfarbstoffe und gegebenenfalls ein oder mehrere
10 ätzbeständige Dispersionsfarbstoffe in Form einer Farb-
flotte oder Druckpaste aufgebracht und anschließend vor-
sichtig angetrocknet oder getrocknet werden und danach
eine Ätzreservedruckpaste in dem gewünschten Muster auf-
gedruckt wird, die gegebenenfalls zusätzlich einen oder
15 mehrere ätzbeständige Dispersionsfarbstoffe enthalten
kann, wobei die Reihenfolge des Aufdruckens der Ätzreser-
vedruckpaste und der Druckpaste auch vertauscht sein
und bei Verwendung einer Druckpaste das Antrocknen oder
Zwischentrocknen auch entfallen kann und anschließende
20 Wärmebehandlung bei 100 bis 230°C, dadurch gekennzeich-
net, daß man eine Ätzreservedruckpaste verwendet, die bei
der Wärmebehandlung einen pH-Wert von gleich oder kleiner
als 3 besitzt.
- 25 2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß
man eine Ätzreservedruckpaste mit einem pH-Wert von gleich
oder kleiner als 2 verwendet.
- 30 3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeich-
net, daß man eine Ätzreservedruckpaste mit einem pH-Wert
von gleich oder kleiner als 0,8 verwendet.
- 35 4. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis
3, dadurch gekennzeichnet, daß man eine Ätzreservedruck-
paste verwendet, die bereits bei Raumtemperatur die ange-
gebenen pH-Werte besitzt.

- 1 5. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis
4, dadurch gekennzeichnet, daß man eine Ätzreservedruck-
paste verwendet, die eine Sulfonsäure enthält.
- 5 6. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis
5, dadurch gekennzeichnet, daß man eine Ätzreservedruck-
paste verwendet, die Natriumhydrogensulfat enthält.
- 10 7. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis
3, 5 oder 6, dadurch gekennzeichnet, daß man eine Ätz-
reservedruckpaste verwendet, die Zinkchlorid, Aluminium-
sulfat oder Aluminiumchlorid enthält.
- 15 8. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis
7, dadurch gekennzeichnet, daß man eine Ätzreservedruck-
paste verwendet, die Schwefelsäure enthält.
- 20 9. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis
8, dadurch gekennzeichnet, daß der ätzbeständige Disper-
sionsfarbstoff in Form einer Druckpaste aufgedruckt wird
und daß zwischen dem Aufdrucken der Druckpaste und der
Ätzreservedruckpaste, wobei dieses Aufdrucken auch in um-
gekehrter Reihenfolge erfolgen kann, kein Antrocknen oder
Zwischentrocknen erfolgt.
- 25 10. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis
8, dadurch gekennzeichnet, daß der Ätzreservedruckpaste
nichtionogene Detergenzien oder Lösungsvermittler, wie
z.B. Glyzerin und/oder Polyglykole, wie Polyethylenglykol,
30 mit einem mittleren Molekulargewicht von 300 bis 500,
und/oder Polypropylenglykole oder Produkte auf der Basis
von N,N-dialkylsubstituierten niederen Carbonamiden, wie
z.B. N,N-Di-cyanethyl-formamid zugesetzt werden.



Europäisches
Patentamt

EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

0088996

Nummer der Anmeldung

EP 83 10 2290

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE																	
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betrifft Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int. Cl. 3)														
Y	EP-A-0 021 055 (HOECHST) * Ansprüche 1-3, 6-11, 15,16; Seite 2, Zeile 25 - Seite 3, Zeile 25; Seite 4, Zeile 24 - Seite 5, Zeile 34; Seite 6, Zeile 11 - Seite 9, Zeile 28; Beispiele 15-19 *	1,5	D 06 P 5/15 D 06 P 5/12														
Y	EP-A-0 044 601 (FIRMA EPEC-DINON) * Insgesamt, insbesondere Seite 5, Zeilen 25-28; Seite 6, Zeilen 19-24; Seite 7, Zeilen 1-6; Seite 8, Beispiel III; Seite 9, Beispiel VI *	1,5,9, 10															
A	CHEMICAL ABSTRACTS, Band 94, Nr. 24, Juni 1981, Seite 66, Nr. 193578s, Columbus, Ohio, USA CHEN CHING-CHENG: "Use of chelating compound in resist printing of polyester textiles" & FANG CHIH K'O HSUEH, 1980, 40, 26-38 * Zusammenfassung *	1,2,4	RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (Int. Cl. 3) D 06 P														
A	DE-B-1 103 289 (HOECHST) * Insgesamt, insbesondere Spalte 2, zeilen 34-48 *	1-5,7															
A	DE-A-1 619 673 (NINO) * Seite 4, letzter Absatz *	7															
Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt.																	
Recherchenort DEN HAAG		Abschlußdatum der Recherche 27-05-1983	Prüfer DEKEIREL M.J.														
<table border="0"><tr><td>KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTEN</td><td>E : älteres Patentedokument, das jedoch erst am oder nach dem Anmeldedatum veröffentlicht worden ist</td></tr><tr><td>X : von besonderer Bedeutung allein betrachtet</td><td>D : in der Anmeldung angeführtes Dokument</td></tr><tr><td>Y : von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer anderen Veröffentlichung derselben Kategorie</td><td>L : aus andern Gründen angeführtes Dokument</td></tr><tr><td>A : technologischer Hintergrund</td><td></td></tr><tr><td>O : nichtschriftliche Offenbarung</td><td></td></tr><tr><td>P : Zwischenliteratur</td><td>& : Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument</td></tr><tr><td>T : der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze</td><td></td></tr></table>				KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTEN	E : älteres Patentedokument, das jedoch erst am oder nach dem Anmeldedatum veröffentlicht worden ist	X : von besonderer Bedeutung allein betrachtet	D : in der Anmeldung angeführtes Dokument	Y : von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer anderen Veröffentlichung derselben Kategorie	L : aus andern Gründen angeführtes Dokument	A : technologischer Hintergrund		O : nichtschriftliche Offenbarung		P : Zwischenliteratur	& : Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument	T : der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze	
KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTEN	E : älteres Patentedokument, das jedoch erst am oder nach dem Anmeldedatum veröffentlicht worden ist																
X : von besonderer Bedeutung allein betrachtet	D : in der Anmeldung angeführtes Dokument																
Y : von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer anderen Veröffentlichung derselben Kategorie	L : aus andern Gründen angeführtes Dokument																
A : technologischer Hintergrund																	
O : nichtschriftliche Offenbarung																	
P : Zwischenliteratur	& : Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument																
T : der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze																	



EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			Seite 2
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betrifft Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int. Cl. ³)
A	L.W.C. MILES: "Textile printing", Abschnitt 6: C. BERRY et al.: "Discharge, resist and special styles", 1981, Seiten 196-231, H. Charlesworth & Co., Ltd., Huddersfield, GB. * Seite 230, 2. Hälfte - Seite 231, ganz *	1,6	
A	GB-A-1 073 719 (TEIJIN) * Insgesamt, insbesondere Seite 9, Zeilen 10-11 *	1,7	
A	DE-A-2 027 952 (CIBA) * Insgesamt *	1	
			RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (Int. Cl. ³)
Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt.			
Recherchenort DEN HAAG		Abschlußdatum der Recherche 27-05-1983	Prüfer DEKEIREL M. J.
KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTEN X : von besonderer Bedeutung allein betrachtet Y : von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer anderen Veröffentlichung derselben Kategorie A : technologischer Hintergrund O : nichtschriftliche Offenbarung P : Zwischenliteratur T : der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze E : älteres Patentedokument, das jedoch erst am oder nach dem Anmeldedatum veröffentlicht worden ist D : in der Anmeldung angeführtes Dokument L : aus andern Gründen angeführtes Dokument & : Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument			