

12

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

21 Anmeldenummer: 83107787.0

51 Int. Cl.³: **D 06 P 5/15**

22 Anmeldetag: 08.08.83

30 Priorität: 26.08.82 DE 3231796

43 Veröffentlichungstag der Anmeldung:
07.03.84 Patentblatt 84/10

84 Benannte Vertragsstaaten:
AT BE CH DE FR GB IT LI NL SE

71 Anmelder: **BASF Aktiengesellschaft**
Carl-Bosch-Strasse 38
D-6700 Ludwigshafen(DE)

72 Erfinder: **Blum, Adolf**
Weimarer Strasse 59
D-6700 Ludwigshafen(DE)

72 Erfinder: **Grund, Norbert, Dr.**
Luitpoldstrasse 172
D-6700 Ludwigshafen(DE)

72 Erfinder: **Schreiner, Siegfried, Dr.**
Mohnstrasse 39
D-6700 Ludwigshafen(DE)

72 Erfinder: **Lukas, Siegm, Dr.**
Leuschnerstrasse 46
D-6700 Ludwigshafen(DE)

54 **Verfahren zur Herstellung von Ätzdrucken auf textilen Materialien aus Wolle, Seide und Polyamid.**

57 Verfahren zur Herstellung von Ätzdrucken auf textilen Materialien aus Wolle, Seide und Polyamid durch Aufbringen einer Ätzdruckpaste auf das textile Material, das mit einem ätzbaren Säurefarbstoff oder Metallkomplexfarbstoff gefärbt oder bedruckt ist, und anschliessendes Dämpfen und Fertigstellen der Ware, wobei die Ätzdruckpaste als Ätzmittel das Magnesiumsalz der Hydroxymethansulfinsäure, Amino-, Imino- und/oder Nitrilomethansulfinsäure enthält. Die Ätzdruckpaste wird vorzugsweise durch Zugabe einer Mischung aus

- a) einem Alkalimetallsalz der Hydroxymethansulfinsäure, Amino-, Imino- und/oder Nitrilomethansulfinsäure und
 - b) einem wasserlöslichen Magnesiumsalz
- in annähernd stöchiometrischem Verhältnis hergestellt.

EP 0 101 989 A1

Verfahren zur Herstellung von Ätzdrucken auf textilen
Materialien aus Wolle, Seide und Polyamid

Für die Herstellung von Ätzdrucken auf Wolle, Seide und
5 Polyamid werden in der Praxis als Ätzmittel vorzugsweise
Reduktionsmittelmischungen eingesetzt, die aus dem Calcium-
salz und dem Natriumsalz der Hydroxymethansulfinsäure
bestehen. Das Calciumsalz der Hydroxymethansulfinsäure ist
wasserunlöslich, jedoch sehr stabil, während das Natrium-
10 salz der Hydroxymethansulfinsäure wasserlöslich aber unter
den Anwendungsbedingungen weniger stabil ist. Die
Mischungen aus dem Calciumsalz und dem Natriumsalz der
Hydroxymethansulfinsäure führen jedoch in der Praxis zu
Problemen. So muß beispielsweise der Druckvorgang häufig
15 schon nach kurzer Zeit unterbrochen werden, weil das
wasserunlösliche Calciumsalz der Hydroxymethansulfinsäure
dazu neigt, die Filmdruckschablonen zu verstopfen. Erst
nach einer Reinigung der Schablonen kann der Druckvorgang
fortgesetzt werden. Das Calciumsalz der Hydroxymethan-
20 sulfinsäure hat außerdem den Nachteil, daß es sich an der
Oberfläche des zu bedruckenden Textilmaterials ablagert,
so daß das zu ätzende gefärbte Gewebe nicht genügend
durchgeätzt wird, wodurch unbefriedigende Durchdrucke
erhalten werden.

25 Das Natriumsalz der Hydroxymethansulfinsäure ist zwar
wasserlöslich, jedoch vor allem im sauren und neutralen
pH-Bereich nicht ausreichend stabil. Die Verwendung von
Zinksalzen der Hydroxymethansulfinsäure als Ätzmittel
30 scheidet aus verschiedenen Gründen aus. So sind die Zink-
salze gegenüber den Buntfarbstoffen der Ätzdruckpaste zu
aggressiv, so daß Buntätzen nicht möglich sind. Auf der
anderen Seite ergeben sich aufgrund der Verwendung von
Zinksalzen Probleme bei der Abwasserreinigung.

Aufgabe der Erfindung ist es, für die Herstellung von Ätzdrucken auf textilen Materialien aus Wolle, Seide und Polyamid ein Ätzmittel zur Verfügung zu stellen, das stabiler ist als das bisher verwendete Natriumsalz der Hydroxymethansulfinsäure und nicht die oben geschilderten Nachteile des Calciumsalzes der Hydroxymethansulfinsäure aufweist.

Die Aufgabe wird erfindungsgemäß bei einem Verfahren zur Herstellung von Ätzdrucken auf textilen Materialien aus Wolle, Seide und Polyamid durch Aufbringen einer Ätzdruckpaste auf das textile Material, das mit einem ätzbaren Säurefarbstoff oder Metallkomplexfarbstoff gefärbt oder bedruckt ist und anschließendes Dämpfen und Fertigstellen der Ware dadurch gelöst, daß die Ätzdruckpaste als Ätzmittel das Magnesiumsalz der Hydroxymethansulfinsäure, Amino-, Imino- und/oder Nitrilomethansulfinsäure enthält. Die Ätzdruckpaste wird vorzugsweise dadurch hergestellt, daß man eine Mischung aus

- a) einem Alkalimetallsalz der Hydroxymethansulfinsäure, Amino-, Imino- und/oder Nitrilomethansulfinsäure und
- b) einem wasserlöslichen Magnesiumsalz einsetzt, wobei man pro Mol Sulfinsäuregruppe einer Verbindung gemäß a) 0,3 bis 0,8 Mol b) verwendet. Vorzugsweise arbeitet man in die Ätzdruckpaste eine pulverförmige Mischung aus
- a) dem Natriumsalz der Hydroxymethansulfinsäure und
- b) wasserfreiem Magnesiumsulfat in stöchiometrischen Mengen ein.

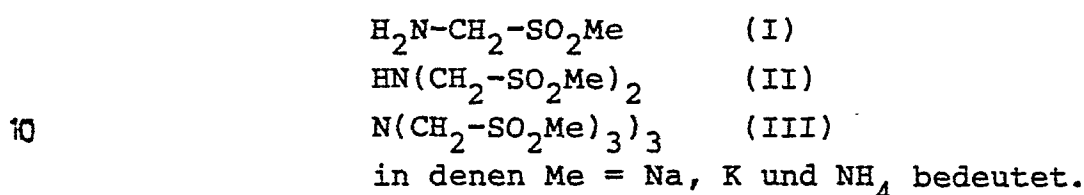
Nach dem erfindungsgemäßen Verfahren bedruckt man textile Materialien, z.B. Gewebe oder Gewirke, aus Wolle, Seide oder Polyamid. Derartige textile Materialien sind im

Handel erhältlich. Diese Materialien werden zunächst mit einem ätzbaren Säurefarbstoff oder Metallkomplexfarbstoff gefärbt oder bedruckt. Es handelt sich hierbei hauptsächlich um Azofarbstoffe. Auf das so erhaltene gefärbte bzw. bedruckte textile Material wird anschließend die Reserve-
druckpaste aufgebracht, vorzugsweise mustergemäß aufgedruckt. Die Ätzdruckpaste enthält für Buntreserven ätzbeständige Säurefarbstoffe oder basische Farbstoffe. Hierbei handelt es sich um solche Farbstoffe, die gegenüber dem Ätzmittel bei Raumtemperatur bis hinauf zur Fixierungstemperatur beständig sind. Geeignete ätzbeständige Farbstoffe sind beispielsweise die blauen Säurefarbstoffe der Colour Index Nrn. 50315, 50320 und 50330, der rote Säurefarbstoff der Colour Index Nr. 45100, der gelbe Säurefarbstoff der Colour Index Nr. 19555 und der basische Farbstoff der Colour Index Nr. 510004.

Weitere geeignete ätzbeständige Farbstoffe können dem Colour-Index entnommen werden, ebenso wie auch diejenigen Farbstoffe, die ätzbar sind. Als Beispiele für ätzbare Säure- und Metallkomplexfarbstoffe seien vor allen Dingen Azofarbstoffe genannt, z.B. der rote Säurefarbstoff der Colour Index Nrn. 19355, 19010, 17070, 16260, 14880 und die Komplexfarbstoffe von Chrom und Kobalt, z.B. Colour Index Nr. 19010 (gelb), Colour Index Nr. 19355 (rot), Colour Index Nr. 16260 (violett), Colour Index Nr. 14880 (blau) und Colour Index Nr. 15691 (schwarz). Sofern eine Weißätze vorgenommen werden soll, erhält die Ätzdruckpaste keinen Farbstoff.

Wesentlicher Bestandteil der Ätzdruckpaste sind Magnesiumsalze der Hydroxymethansulfinsäure, Amino-, Imino- und Nitrilomethansulfinsäure. Das Magnesiumsalz der Hydroxymethansulfinsäure erhält man, wenn man beispielsweise die Alkalisalze, wie Natrium- oder Kalisalze der Hydroxymethan-

sulfinsäure, mit wasserlöslichen Magnesiumsalzen umgesetzt und die sich dabei bildenden schwer löslicheren Alkalisalze aus der Lösung abtrennt. Die übrigen Magnesiumsalze können analog hergestellt werden, beispielsweise durch
5 Umsetzung von Alkalisalzen der Verbindungen der Formeln (I) bis (III)



Die Alkalisalze der Hydroxymethansulfinsäure und die Verbindungen der Formel (I) werden, bezogen auf 1 Mol, mit
15 0,3 bis 0,8, vorzugsweise 0,4 bis 0,6 Mol eines Magnesiumsalzes umgesetzt. Für die Verbindungen (II) und (III) benötigt man die doppelte bzw. dreifache Menge an wasserlöslichen Magnesiumsalzen, weil diese Verbindungen pro Mol 2 bzw. 3 Sulfinsäure- oder Sulfinatgruppen enthalten. Es
20 ist besonders bevorzugt, pulverförmige Mischungen der Verbindungen a) und b) herzustellen und diese bei der Bereitung der Ätzdruckpaste einzusetzen. Die pulverförmigen Bestandteile beider Mischungskomponenten sollten dann jedoch so beschaffen sein, daß die Teilchengrößen der
25 Pulver sich etwa einander entsprechen. Dadurch werden Entmischungen während des Transports vermieden. Die Teilchengrößen liegen dem dem Bereich von 0,01 bis 1, vorzugsweise 0,1 bis 0,75 mm.

30 Als Komponente b) der Mischung kommen wasserlösliche Magnesiumsalze in Betracht, z.B. Magnesiumsulfat oder Magnesiumchlorid. Die Salze können Kristallwasser enthalten oder auch in wasserfreier Form vorliegen. Als Magnesiumsalz besonders bevorzugt ist calcinierter

Kieserit mit einem mittleren Teilchendurchmesser von 0,1 bis 1, vorzugsweise 0,2 bis 0,7 mm.

1000 Gew.-Teile der Ätzdruckpaste enthalten 70 bis 150, vorzugsweise 75 bis 120 Gew.-Teile der Mischung aus den Komponenten a) und b). Die Ätzdruckpaste, die auf das textile Material aufgedruckt wird, enthält zur Einstellung der Viskosität Verdickungsmittel. Vorzugsweise verwendet man ein natürliches Verdickungsmittel, wie Kernmehlether, Stärke-, Traganth-Verdickungen und Alginat.

1000 Gew.-Teile der fertigen Druckpaste enthalten 20 bis 100 Gew.-Teile eines natürlichen Verdickungsmittels. Es ist jedoch auch möglich, synthetische Verdickungsmittel, die bekanntlich elektrolytempfindlich sind, zu verwenden, jedoch benötigt man hierbei wegen des Elektrolytgehalts der Ätzdruckpaste in der Regel höhere Mengen als sonst üblich. Geeignete synthetische Verdickungsmittel sind beispielsweise hochmolekulare Polycarbonsäuren, z.B. Polyacrylsäure, mit Vernetzungsmitteln vernetzte Polyacrylsäure sowie Copolymerisate aus Ethylen und Acrylsäure oder Copolymerisate aus Styrol oder Ethylen und Maleinsäureanhydrid. Die synthetischen Verdickungsmittel entfalten ihre Wirksamkeit im pH-Bereich oberhalb 6. Man kann jedoch auch Mischungen aus natürlichen und synthetischen Verdickungsmitteln einsetzen.

Für die Herstellung von Buntätzen enthalten die Ätzdruckpasten 0,5 bis 30 Gew.-Teile eines ätzbeständigen basischen Farbstoffs, Säurefarbstoffs und/oder Metallkomplexfarbstoffs pro 1000 Gew.-Teile der Druckpaste. Die Ätzdruckpasten können außerdem die üblichen Zusätze aufweisen, z.B. Harnstoff, Fixiermittel, Schaumdämpfer, Polyglykol, Glycerin und Pufferstanzen. Der pH-Wert der

Ätzdruckpaste liegt zwischen 6 und 8, vorzugsweise 6 und 7. Es ist nicht erforderlich, zur Einstellung des pH-Werts Alkali zuzusetzen.

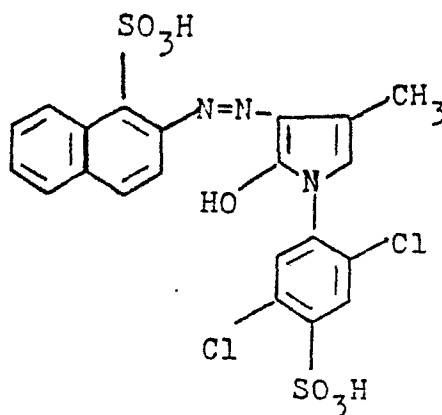
5 Nach dem Aufdrucken der Ätzdruckpaste auf das gefärbte textile Material wird es mit Dampf behandelt. Die Behandlungstemperaturen liegen oberhalb 100°C und betragen vorzugsweise 101 bis 105°C. Während des Dämpfvorgangs werden die ätzbaren Farbstoffe reduziert. Gleichzeitig
10 erfolgt ein Fixieren der ätzbeständigen Farbstoffe. An das Dämpfen schließt sich das Fertigstellen der Ware an. Hierbei handelt es sich vorzugsweise um eine Wäsche, bei der die Verdickungsmittel der Ätzdruckpaste sowie andere störende Bestandteile der Druckpasten vom textilen
15 Material entfernt werden. Das erfindungsgemäße Verfahren erlaubt ein störungsfreies Bedrucken der in Betracht kommenden Textilien, wobei es zur Bereitung der Ätzdruckpaste überraschender Weise nicht erforderlich ist, das reine Magnesiumsalz eines Reduktionsmittels einzusetzen,
20 sondern Mischungen der etwa stöchiometrischen Mengen des Natriumsalzes der Hydroxymethansulfinsäure bzw. der Alkalisalze der Verbindungen der Formeln (I) bis (III) und wasserlöslichen Magnesiumverbindungen verwendet werden können.

25 Die in den Beispielen angegebenen Teile sind Gewichtsteile, die Angaben in % beziehen sich auf das Gewicht der Stoffe.

30 Beispiel 1

Ein Gewebe aus Wolle wird mit einer Flotte gefärbt, die 2 % des blauen Säurefarbstoffs der Colour-Index Nr. 14880 und 0,5 % des gelben Säurefarbstoffs der Formel

35



enthält. Das Gewebe wird bei 120°C getrocknet und danach mit einer Druckpaste mustergemäß bedruckt, die folgende Zusammensetzung hat:

15	600 Teile einer 5 %igen wäßrigen Kernmehletherverdickung
	50 Teile Thiodiglykol
	20 Teile Polyethylenglykol
	10 g Ammoniumsulfat
20	20 g des gelben Metallkomplexfarbstoffs der C.I.-Nr. 19555
	80 Teile Magnesiumsalz der Hydroxymethansulfinsäure und
	220 Teile Wasser
25	1000 g

Das bedruckte Material wird anschließend 20 bis 25 Minuten bei einer Temperatur von 100 bis 102°C gedämpft, dann gespült, bei 40°C geseift, gespült und getrocknet. Man erhält einen gelben Druck auf marineblauem Fond mit gutem Durchdruck des gelben Musters.

Beispiel 2

Das Beispiel 1 wird mit der Ausnahme wiederholt, das zur
Bereitung der Ätzdruckpaste anstelle von 80 Teilen des
5 Magnesiumsalzes der Hydroxymethansulfinsäure 100 Teile
einer Mischung aus 30 Teilen wasserfreiem Magnesiumsulfat
und 70 Teilen des Natriumsalzes der Hydroxymethansulfinsäure
eingesetzt werden. Man erhält ebenfalls einen gelben
10 Druck auf marineblauem Fond, der sich nicht von dem Druck
gemäß Beispiel 1 unterscheidet.

Beispiel 3

Ein Gewebe aus Seide wurde mit einer Flotte gefärbt, die
15 8 % des blauen Säurefarbstoffs der C.I.-Nr. 14880, 2 % des
violetten Säurefarbstoffs der C.I.-Nr. 16260 und 1 % des
gelben Säurefarbstoffs der C.I.-Nr. 19010 enthielt. Nach
dem Zwischentrocknen der Ware wurde sie mit einer Druck-
paste folgender Zusammensetzung mustergemäß bedruckt:

20 600 Teile Guarether 5 %ig in Wasser
50 Teile Thiodiglykol
20 Teile Harnstoff
20 Teile des roten Säurefarbstoffs der
25 C.I.-Nr. 45100
100 Teile einer Mischung aus 35 Teilen eines wasser-
freien Magnesiumsulfats und
65 Teilen des Natriumsalzes der Hydroxymethansulfinsäure und
30 210 Teilen Wasser

1000 Teile

Das mit der Ätzdruckpaste bedruckte Material wurde 20 Minuten bei 100 bis 102°C gedämpft, gespült und bei 30°C geseift, dann gespült und getrocknet. Man erhielt ein leuchtend blaustichiges Rot auf schwarzem Grund. Der Durch-

5 druck des Buntfarbstoffs war gut.

10

15

20

25

30

35

Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung von Ätzdrucken auf textilen Materialien aus Wolle, Seide und Polyamid durch
5 Aufbringen einer Ätzdruckpaste auf das textile Material, das mit einem ätzbaren Säurefärbstoff oder Metallkomplexfarbstoff gefärbt oder bedruckt ist, und anschließendes Dämpfen und Fertigstellen der Ware, dadurch gekennzeichnet, daß die Ätzdruckpaste als
10 Ätzmittel das Magnesiumsalz der Hydroxymethansulfinsäure, Amino-, Imino- und/oder Nitrilomethansulfinsäure enthält.
2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet,
15 daß man für die Herstellung von 1000 Gew.-Teilen der Ätzdruckpaste als Ätzmittel 70 bis 150 Gew.-Teile einer Mischung aus
- a) einem Alkalimetallsalz der Hydroxymethansulfinsäure, Amino-, Imino- und/oder Nitrilomethansulfinsäure und
20 b) einem wasserlöslichen Magnesiumsalz einsetzt, wobei man pro Mol Sulfinsäuregruppe einer Verbindung gemäß a) 0,3 bis 0,8 Mol b) verwendet.
- 25 3. Verfahren nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, daß man eine pulverförmige Mischung aus
- a) dem Natriumsalz der Hydroxymethansulfinsäure und
30 b) wasserfreiem Magnesiumsulfat
- zur Herstellung der Ätzdruckpaste einsetzt.



Europäisches
Patentamt

EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

0101989

Nummer der Anmeldung

EP 83 10 7787

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE																	
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betrifft Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int. Cl. ³)														
X	FR-A- 348 071 (L. CASSELLA) * Insgesamt *	1,2	D 06 P 5/15														
A	GB-A- 402 037 (BRITISH CELANESE) * Seite 2, Beispiel 2; Seite 2, Zeilen 61-78; Seite 3, Zeilen 35-54 *	1															
A	GB-A- 409 336 (J.Y. JOHNSON) * Seiten 3,4, Beispiele 1-4 *	3															
			RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (Int. Cl. ³)														
			D 06 P														
Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt.																	
Recherchenort DEN HAAG		Abschlußdatum der Recherche 13-10-1983	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																	