

①² **EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG**

②¹ Anmeldenummer: **84104688.1**

⑤¹ Int. Cl.³: **D 06 P 5/12**

②² Anmeldetag: **26.04.84**

③⁰ Priorität: **28.04.83 DE 3315370**

⑦¹ Anmelder: **HOECHST AKTIENGESELLSCHAFT,**
Postfach 80 03 20, D-6230 Frankfurt am Main 80 (DE)

④³ Veröffentlichungstag der Anmeldung: **07.11.84**
Patentblatt 84/45

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

⑦² Erfinder: **Ong, Sienling, Dr., Jahnstrasse 38,**
D-6238 Hofheim am Taunus (DE)

⑤⁴ **Verfahren zur Herstellung von Reservedrucken.**

⑤⁷ Bei der Erzeugung von Buntreserven mit Reaktiv- und Entwicklungsfarbstoffen auf Cellulosefasermaterialien bestehen Probleme in der Praxis bislang darin, daß das färberische Ergebnis entweder durch aufwendige Mengen an mechanischen Reservierungsmitteln oder durch langwierige Maßnahmen zum Auswaschen von unerwünschten Nebenprodukten aus dem Reservierungsprozeß nachteilig beeinflußt wird. Erfindungsgemäß lassen sich diese Schwierigkeiten ausräumen und es gelingt, bunte Reserveeffekte auf farbigem Untergrund mit Reaktivfarbstoffen unter Echtfärbesalzen im Aufdruck auf Naphtholgrundierungen zu erzielen, wenn man als Reservierungsmittel in der die Reaktivfarbstoffe aufweisenden Druckfarbe Sulfite- bzw. Hydrogensulfite-Ionen abgebende Substanzen bei sauren pH-Werten einsetzt und dafür sorgt, daß der saure Charakter an den Überfallstellen der Diazoniumsalz-Zubereitung bis unmittelbar vor Beginn der als letzter Verfahrensschritt erfolgenden Fixierung der Reaktivfarbstoffe erhalten bleibt.

Verfahren zur Herstellung von Reservedrucken

- Zur Erzeugung von Buntreserven mit Reaktivfarbstoffen unter Entwicklungsfarbstoffen, die eventuell auch in Mischung mit Phthalocyanin-Vorkondensaten (Ingrain-Typen) auf Cellulosefasern erzeugt und fixiert werden, war man lange Zeit auf das
- 5 Verfahren gemäß der DE-PS 20 46 410 angewiesen. Als Reservierungsmittel für diese bekannte Arbeitsweise wurden in erster Linie gegebenenfalls sulfogruppenhaltige Phenol-Formaldehyd-Kondensationsprodukte in Betracht gezogen.
- 10 Ein anderes Verfahren zur Musterung auf der gleichen Grundlage ist in der DE-OS 31 11 966 beschrieben. Es besteht darin, daß man die mit einer Kupplungskomponente grundierte Warenbahn mit einer alkalischen Paste bedruckt, welche
- 15 neben Reaktivfarbstoff noch ein die Bildung von Azofarbstoffen verhinderndes Reservierungsmittel auf Aminbasis, insbesondere spezielle Pyrazolon-Derivate, aufweist, und auf diesen Vordruck sodann Diazoniumsalze enthaltende Zubereitungen mustergemäß aufbringt, worauf die Fixierung der Reaktivfarbstoffe auf konventionelle Weise herbeige-
- 20 führt wird.

Beide zuvor erläuterten Möglichkeiten zur Dessinierung nach der Reservetechnik zeigen indessen beachtliche Einschränkungen, die ihre Anwendbarkeit in der Praxis problematisch erscheinen lassen:

25

- a) Da die Reservewirkung der Phenol-Formaldehyd-Kondensationsprodukte gemäß der DE-PS 20 46 410 von mechanischer Art ist, sind zur Erzeugung einwandfreier Reserven
- 30 größere Mengen dieses Reservierungsmittels bis zu 400 g/kg Reservedruckpaste erforderlich. Solche hohen Mengen an Reservierungsmittel bereiten jedoch beim Druck infolge Verkrustung und Verstopfung der Schablonen erheb-

liche Schwierigkeiten. Auch ist bei großflächigen Druckmotiven die Reservierung durch Risse in der Reservefläche mangelhaft.

- 5 b) Das Verfahren gemäß der DE-OS 31 11 966 hat wiederum den Nachteil, daß die Reaktionsprodukte des Reservierungsmittels mit den Diazoniumsalzen, welche sich zwangsläufig einstellen, nur durch einen aufwendigen Waschvorgang aus dem Gewebe entfernt werden können. Ferner verschlechtert das in der reaktivfarbstoffhaltigen Druckpaste anwesende Alkali die Haltbarkeit der hochreaktiven
10 Reaktivfarbstoffe sehr.

In Fortführung der Anstrengungen zur Behebung der eingangs
15 dargelegten Probleme, Buntreserven mit Reaktivfarbstoffen unter Entwicklungsfarbstoffen auf ausschließlich oder vorwiegend aus Cellulosefasern bestehendem Textilgut zu erzielen, wurde nun überraschenderweise gefunden, daß sich die vorstehend unter a) und b) ausgewiesenen Nachteile
20 vermeiden lassen, wenn man im Zuge der bekannten Maßnahmen zum Erzeugen derartiger Musterungen nach der Reservetechnik Reservedruckfarben einsetzt, welche acide sind sowie als Reservierungsmittel Verbindungen der schwefligen Säure enthalten.

25

Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist somit die Herstellung von Reserveeffekten auf andersfarbigem Untergrund von textilen Flächengebilden, insbesondere Geweben oder Gewirken, enthaltend oder bestehend aus cellulosischen
30 Fasermaterialien mit Reaktivfarbstoffen unter Azo-Entwicklungsfarbstoffen, wobei das mit einer phenolischen oder enolischen Kupplungskomponente oder einem Alkalisalz davon bedruckte oder gepflatschte Textilgut mit einer wäßrigen Paste, welche einen oder mehrere Reaktivfarbstoffe
35 und ein die Bildung eines unlöslichen Azofarbstoffes verhinderndes Reservierungsmittel enthält, in dem gewünschten Muster bedruckt und diesen Vordruck anschließend naß-in-naß

mit einer oder mehreren wäßrigen, sauer gestellten, ein
oder mehrere stabilisierte Diazoniumsalze enthaltende
Druckpasten unter Überlappung überdruckt oder mit wäßrigen,
sauer gestellten Diazoniumsalz-Lösungen flächendeckend
5 überpflascht oder überklotzt wird, worauf man die aufge-
brachten Reaktivfarbstoffe nach dem Trocknen der so be-
handelten Ware ohne langzeitige thermische Einwirkung
im alkalischen Milieu fixiert und das in dieser Weise
gemusterte Textilgut durch Auswaschen von löslichen Be-
10 standteilen sowie Rückständen von nicht fixierten Farb-
stoffen befreit, dadurch gekennzeichnet, daß die Vordruck-
paste als Reservierungsmittel im wäßrigen Medium Sulfit-
bzw. Hydrogensulfit-Ionen abgebende Substanzen aufweist
und auf saure Bedingungen eingestellt ist, daß in den
15 diazoniumsalzhaltigen Zubereitungen ein Säureüberschuß
vorhanden ist, damit die Acidität an den Überfallstellen
auch beim Trocknungsvorgang erhalten bleibt, und daß man
zur Fixierung der Reaktivfarbstoffe das Druckerzeugnis
mit alkalisch gestellter, konzentrierter Elektrolyt- oder
20 mit Wasserglas-Lösung bei Raumtemperatur klotzt oder über-
pflascht und sodann während einer Zeitspanne von minde-
stens 10 Minuten bei Raumtemperatur verweilen läßt.

Das Grundkonzept für die Realisierung des beanspruchten
25 Verfahrens beruht darauf, daß man von der Resistenz der
Reaktivfarbstoffe gegenüber Sulfit- bzw. Hydrogensulfit-
Ionen bei sauren pH-Werten nutzbringend praktischen
Gebrauch macht, währenddessen solche Ionen liefernde
Schwefelverbindungen unter den gleichen Bedingungen mit
30 den Diazoniumsalzen reagieren und so das Entstehen von
Azofarbstoffen verhindern. Für die Sulfitreserven ist die
Bildung eines Diazosulfonats charakteristisch, welches unter
den erfindungsgemäßen Fixierbedingungen nicht kupplungsfähig ist.

35 Nun ist aber der Einsatz von Sulfit- bzw. Hydrogensulfit
als Reservierungsmittel unter Azofärbungen nicht mehr neu.

Im Gegensatz zur vorliegenden Erfindung verwenden die aus der Literatur bekannten Verfahren, wie sie beispielsweise in "Die neuesten Fortschritte in der Anwendung der Farbstoffe" erster Band, 3. Auflage 1951, auf Seite 609 von Louis Diserens beschrieben werden, hierzu alkalisch gestellte Alkalisulfite als Reservierungsmittel.

In derartigen alkalischen, alkalisulfithaltigen Reservedruckpasten würden sich die zur Illumination der reservierten Stellen benötigten Reaktivfarbstoffe allerdings innerhalb kürzester Zeit mit den Sulfit-Ionen umsetzen und dadurch inaktiviert werden, d.h. sie stehen fortan infolge Blockierung der Reaktivgruppe für eine weitere Reaktion mit der Cellulose nicht mehr zur Verfügung, auch nicht in Anwesenheit von Alkalien. Am schnellsten reagieren in dieser Hinsicht die Sulfit-Ionen im alkalischen Medium mit den hochreaktiven Farbstoffen vom Sulfatoethylsulfon-Typ. Reaktivfarbstoffe mit anderem Chemismus werden durch diese Schwefelverbindungen in ihrer Reaktionsfähigkeit kaum oder doch nur sehr langsam beeinträchtigt. Auf diesem Prinzip der unterschiedlichen Empfindlichkeit verschiedener Reaktivfarbstoff-Systeme angesichts von Sulfitverbindungen baut dann auch das Buntreserveverfahren mit Reaktivfarbstoffen unter Reaktivfarbstoffen gemäß der DE-PS 23 26 522 auf. Eingedenk dieses Verhaltens von Reaktivfarbstoffen gegenüber schwefliger Säure, deren Anhydride und Salze war es überraschend, daß man nach vorliegender Erfindung unter sauren Bedingungen die gleichen Sulfatoethylsulfon-Farbstoffe zur Illumination der reservierten Stellen verwenden kann.

Unter dem soeben erläuterten Gesichtspunkt weisen die erfindungsgemäßen Sulfit- bzw. hydrogensulfit-Ionen enthaltenden Reservedruckpasten pH-Werte auf, die zwischen 2,5 und unterhalb von 7, vorzugsweise zwischen 4 und 6,5

liegen. Innerhalb dieses pH-Bereiches reagieren die Reaktivfarbstoffe bei Raumtemperatur kaum mit Sulfit- bzw. Hydrogensulfit-Tonen.

- 5 Mit Hilfe des neuen Verfahrens gelingt es, ansprechende Bunteffekte mit Reaktivfarbstoffen unter übergedruckten oder übergefärbten stabilisierten Diazoniumsalzen auf einem mit einer phenolischen oder enolischen Kupplungskomponente präparierten Baumwollgewebe oder -gewirk zu erzielen. Weißeffekte können gleichzeitig erhalten werden, wenn man im
- 10 Zuge desselben Dessinierungsvorganges beispielsweise in einer der Reservepasten den zur Buntillumination erforderlichen Reaktivfarbstoff wegfällen läßt.
- 15 Als cellulosehaltige Fasermaterialien kommen verfahrensgemäß insbesondere solche in Frage, die geringe Anteile an Synthefasern, zumeist Polyesterfasern, im Gemisch mit Baumwolle enthalten. Ganz besonders bevorzugt sind Gewebe aus reiner Baumwolle für die erfindungsgemäße Musterungs-
- 20 methode geeignet.

Unter phenolischen Kupplungskomponenten sind nach der vorliegenden Erfindung vor allem Naphthole und Hydroxycarbazole zu verstehen. Von den als brauchbar erkannten

- 25 enolischen Kupplungskomponenten seien als Beispiele N-Acetoacetyl-, N-Benzoylacetyl- und N,N'-Terephthaloyl-bisacetyl-Aminobenzolderivate erwähnt.

- Bei den für das beanspruchte Verfahren einsetzbaren Sulfit- bzw. Hydrogensulfit-Ionen abgebenden Reservierungsmitteln, welche die Bildung von unlöslichen Azofarbstoffen unterbinden, handelt es sich um Alkalihydrogensulfite, insbesondere Natriumhydrogensulfit (Natriumbisulfit), oder deren Anhydride wie z.B. Natriumdisulfit (Natriumpyrosulfit), oder um solche Verbindungen, die sich durch Ein-
- 35 wirkung von Säuren oder Alkalien in Hydrogensulfit überführen lassen, wie Alkalihydrogensulfite in Kombination

mit einem Aldehyd, zweckmäßigerweise in Gestalt eines vorgefertigten Aldehyd-Alkalihydrogensulfit-Addukts.

- Die verfahrensgemäß benötigten Gewichtsmengen an Sulfit- bzw. Hydrogensulfit-Tonen abgebenden Substanzen sind abhängig von der Farbtiefe der zu reservierenden Entwicklungsfarbstoffe und liegen zwischen 5 und 50 g pro 1000 g Reservedruckpaste. Da die hier als geeignet befundenen Chemikalien zumeist in Form ihrer Alkalisalze in den Handel gebracht werden, müssen bei der Berechnung der Gewichtsmenge zusätzlich noch die Gewichtsanteile der Kationen und des Kristallwassers berücksichtigt werden.

- In Rechnung gestellt werden muß fernerhin noch das Verhalten von Alkalihydrogensulfiten, bei Zusatz von Säure unter Schwefeldioxidentwicklung zu zerfallen sowie in diesem Zusammenhang die Neigung des Schwefeldioxids, bei niedrigeren pH-Werten und etwas höheren Temperaturen als Gas aus den wäßrigen Alkalihydrogensulfitlösungen zu entweichen. Es ist deshalb empfehlenswert, den pH-Wert dieser Lösungen mit alkalisch wirkenden Substanzen, wie beispielsweise Natriumacetat oder Natriumsulfit, bis auf pH 5,5 bis 6,5 anzuheben. Reservedruckpasten, die solche Lösungen mit korrigiertem pH-Wert enthalten, sind bei Zimmertemperatur haltbar und geben kaum Schwefeldioxid frei.

- Als Reaktivfarbstoffe werden für das beanspruchte Verfahren solche in Betracht gezogen, die eine oder mehrere reaktive Gruppen oder abspaltbare Substituenten aufweisen, welche beim Aufbringen der Farbstoffe auf Cellulosefasermaterialien in Gegenwart säurebindender Mittel mit den Hydroxylgruppen der Cellulose unter Ausbildung kovalenter Bindungen zu reagieren vermögen. Derartige faserreaktive Gruppierungen sind aus der Literatur in großer Zahl bekannt.

- Diese Reaktivfarbstoffe werden bei pH-Werten unterhalb 6,5 unter Zusatz von Sulfit- bzw. Hydrogensulfit-Ionen ab-

gebenden Substanzen und Verdickungsmittel zu Reservedruckpasten verrührt.

5 Zur Verbesserung des Reserveeffektes können diesen Reservedruckpasten noch cyclische Carbonamide, wie beispielsweise ϵ -Caprolactam, in Mengen bis zu 150 g, vorzugsweise 70 g/kg Druckpaste, zugesetzt werden. Darüber hinaus können in den Druckpasten fernerhin hydrotropische Hilfsmittel anwesend sein.

10

Als Verdickungsmittel der reaktivfarbstoffhaltigen Reservedruckpasten kann man wegen des aciden Mediums erfindungsgemäß kein Alginat einsetzen, sondern nur Guar- oder Kernmehlderivate.

15

Für die Verwendung bei dem neuen Verfahren werden als stabilisierte Diazoniumsalze in den Überdruckpasten bzw. Überklotzflotten insbesondere die sogenannten Echtfärbesalze aufgeführt. Diese stabilisierten Diazoniumsalze
20 kommen entweder als wäßrige Pasten unmittelbar zum Einsatz oder werden vor der Kupplungsreaktion in wäßrige Diazoniumsalz-Lösungen übergeführt, in denen die Diazokomponente schon in reaktionsbereiter Form zugegen ist.

25 Die Überdruckpasten enthalten neben den handelsüblichen Diazoniumsalzen noch Säuren oder saure Salze, zweckmäßig im Überschuß. Die Säuremenge in den diazoniumsalzhaltigen Zubereitungen darf erfindungsgemäß nicht zu knapp bemessen sein, damit die Acidität an den Überfallstellen auch beim
30 Trocknen erhalten bleibt. Hauptsächlich bei leichtflüchtigen Säuren, wie Ameisen- oder Essigsäure, ist die Gefahr am größten, daß sie in der Mansarde zu schnell verflüchtigen, als in der Lage zu sein, die Überfallstellen während einer bestimmten Zeitspanne sauer halten zu können. Die Bewahrung
35 eines ausreichend aciden Mediums an den Überfallstellen für eine gewisse Zeit lang im Verlauf der Trocknungsphase in der Mansarde ist jedoch ein wesentliches Merkmal der vor-

liegenden Erfindung, weil dabei aus dem Reservierungsmittel an den Überfallstellen Schwefeldioxid freigemacht sowie ausgetrieben werden soll.

- 5 Selbstverständlich kann dieses Ziel auch mit fixen organischen oder anorganischen Säuren von anderem Verhaltenstyp erreicht werden, wenn man durch Auswahl und Einsatzmenge derselben dafür Sorge trägt, daß als eine Folge der Trocknungsbehandlung keine Faserschädigung auftritt.

10

Als Verdickungsmittel für die diazoniumsalzhaltigen Druckpasten werden vorzugsweise Kernmehlether verwendet.

- Zur erfindungsgemäßen Erzeugung von bunten Reserveeffekten werden auf zunächst in bekannter Weise mit der phenolischen oder enolischen Kupplungskomponente in Naphtholat- oder Enolat-Form ganzflächig präpariertes oder durch Aufdruck einer entsprechenden Paste mustergemäß bedrucktes Cellulosegewebe, das man im Anschluß an diese Imprägnierung
- 15 getrocknet hat, nach im Textildruck üblicher Technik sowie in den gewünschten Mustern wäßrige Druckpasten aufgebracht, die das Reservierungsmittel und einen Reaktivfarbstoff oder das Reservierungsmittel und eine Mischung aus mehreren Reaktivfarbstoffen enthalten. Daraufhin werden die Di-
- 20 azoniumsalz-Zubereitungen für den Fond unter Überlappung auf diesen Vordruck mit der Reservedruckpaste mustergemäß übergedruckt oder flächendeckend darüber gepflatscht bzw. geklotzt. Zwischen diesen beiden letzten Arbeitsvorgängen wird nach dem beanspruchten Verfahren keine Trocknungs-
- 30 operation der Textilbahn vorgenommen. Erst nach dem Auftrag aller Farbstoffzubereitungen wird die so behandelte Ware zweckmäßig in einer Mansarde bei Temperaturen bis zu 160°C getrocknet. Während dieses Trocknungsprozesses findet an den Überfallstellen die Vertreibung des Schwefeldioxids aus der Reservedruckfarbe statt.
- 35

Sodann wird zur Fixierung der Reaktivfarbstoffe nach der sogenannten Zweiphasen-Technik die Druckware mit einer elektrolythaltigen alkalischen Flotte gemäß DE-PS 1 469 722 und DE-PS 1 619 492, die Natronlauge, Soda, Pottasche und Kochsalz bzw. Glaubersalz enthält, oder mit Mischungen aus Wasserglas und Natronlauge aufweisenden Flotten geklotzt und anschließend einem Luftgang von 10 bis 60 Minuten ausgesetzt.

Die Fixierung der als Buntfarbstoff verwendeten Reaktivfarbstoffe muß verfahrensgemäß ohne langzeitige thermische Einwirkung im alkalischen Medium vorgenommen werden, damit reine Buntvollreserven unter allen möglichen Kombinationen aus handelsüblichen enolischen oder phenolischen Kupplungskomponenten und stabilisierten Diazoniumsalzen resultieren.

Bei einer alkalischen Fixierung der Reaktivfarbstoffe unter thermischem Einfluß würden dagegen Buntvollreserven nur unter den Kombinationen aus handelsüblichen stabilisierten Diazoniumsalzen mit hoher Kupplungsenergie und den oben bereits genannten Kupplungskomponenten gebildet werden. Unter den Kombinationen aus handelsüblichen stabilisierten Diazoniumsalzen mit geringer Kupplungsenergie und den oben bereits genannten Kupplungskomponenten erhält man bei einer alkalischen Fixierung der Reaktivfarbstoffe bei Temperaturen oberhalb 40°C bloß noch Halbbuntreserven. Die zuletzt genannten Kombinationen sind unter diesen Fixierbedingungen bei erhöhter Temperatur nicht mehr voll reservierbar.

Da eine temperaturabhängige Reservewirkung schwer zu kontrollieren ist, schreibt das Verfahren gemäß vorliegender Erfindung bei Reserven unter den Blaukombinationen der Entwicklungsfarbstoffe lediglich eine Fixierung der Farbstoffe bei Raumtemperatur vor.

Als Reaktivfarbstoffe, die verfahrensgemäß zur Colorierung der Buntreserven geeignet sind, kommen deshalb nur solche

in Frage, die bei Raumtemperatur zwischen 10° und 40°C, vorzugsweise zwischen 15° und 30°C unter der Einwirkung von Alkalien mit der Cellulose reagieren können. Hierzu gehören beispielsweise die Sulfatoethylsulfon-Farbstoffe
5 und die daraus infolge Säureabgabe entstehenden Vinylsulfon-Derivate.

Jedoch auch andere Reaktivfarbstoffe, die bei 15° bis 30°C unter Abspaltung eines Substituenten nach dem Substitutionsmechanismus mit der Cellulose reagieren können,
10 sind für eine Illumination der Reserven gemäß vorliegender Erfindung brauchbar.

Zum Abschluß werden die nach dem beanspruchten Verfahren
15 hergestellten Musterungen zwecks Entfernung von überschüssiger, nicht ausgekuppelter Kupplungskomponente einem Waschprozeß unterworfen, wie üblich gespült sowie fertiggestellt.

20 Das erfindungsgemäße Druckverfahren eignet sich insbesondere für den Rouleauxdruck, Rotationsfilmdruck und Flachfilmdruck.

Beispiel 1

Ein mit einer nach der Kaltlösevorschrift hergestellten alkalischen Lösung von 10 - 20 g Azoic Coupling Component 2 (C.I.-Nr. 37 505) grundiertes sowie getrocknetes Baumwoll-
5 gewebe wird mit einer Druckpaste folgender Zusammensetzung auf der Rotationsfilmdruckmaschine in kleinflächigen Mustern, z.B. Punkte oder Blattkonturen, bedruckt:

- 10 60 g des Farbstoffes Reactive Blue 19 (C.I.-Nr. 61 200)
in handelsüblicher Pulverform,
- 100 g einer handelsüblichen, wäßrigen Natriumbisulfit-Lösung von 38° Bé,
- 70 g ϵ -Caprolactam
- 600 g einer 10 %igen, wäßrigen Guarmehlether-Verdickung
15 und
- 170 g Wasser
- 1000 g Druckpaste mit einem pH-Wert von 4,5.

Über die vorgedruckte Reservefarbe wird mit einer zweiten
20 Schablone eine größere Fläche naß-in-naß übergedruckt. Die hierzu verwendete Überdruckpaste enthält die unten angegebenen Komponenten:

- 25 30 g des stabilisierten Diazoniumsalzes
Azoic Diazo Component 5 (C.I.-Nr. 37 125),
- 500 g Wasser,
- 20 g Essigsäure (50 %ig) und
- 450 g einer 9 %igen, wäßrigen Kernmehlether-Verdickung
- 1000 g Überdruckpaste.

30

Der inzwischen in der Mansarde getrocknete Druck wird nunmehr auf dem Foulard mit einer Flotte aus den nachstehenden Bestandteilen:

- 150 g Glaubersalz kalz.,
150 g Soda kalz.,
60 g Pottasche und
150 cm³ Natronlauge von 38° Bé, mit Wasser auffüllen auf
5 1000 cm³ Fixierbad;

bei Raumtemperatur imprägniert und durch Verweilen bei
Raumtemperatur während 15 Minuten fixiert.

- 10 Anschließend wird die so behandelte Ware in kaltem Wasser
gespült und in einem wäßrigen Bade, das im Liter 1 - 3 g
Soda oder 1 - 2 g Natronlauge von 38° Bé enthält, zur
Entfernung der überschüssigen Kupplungskomponente aus
Fondgrundierung bei 60°C nachbehandelt. Danach wird das
15 Verfahrenserzeugnis mit Wasser kalt gespült und getrocknet.

Man erhält brillante blaue Reserveeffekte unter einem
roten, flächigen Überdruck.

20 Beispiel 2

Auf ein wie in Beispiel 1 grundiertes Baumwollgewebe
werden nach dem Trocknen im Rotationsfilmdruck 1 weißes
und 3 farbige Muster gedruckt. Für diesen Zweck werden die
nachfolgend beschriebenen Druckfarben zubereitet:

- 25 35 g handelsübliches Natriumpyrosulfit,
65 g ϵ -Caprolactam,
600 g Verdickungsmittel auf Basis des Guarmehlderivates
wie in Beispiel 1, und
30 300 g Wasser
1000 g Stammdruckreserve;

Schablone 1:

- 50 g Verdickungsmittel auf Basis des Guarmehlderivates
35 wie in Beispiel 1,
900 g der oben definierten Stammdruckreserve, und
50 g Wasser
1000 g Druckpaste 1;

Schablone 2:

- 60 g des Farbstoffs Reactive Yellow 17 (C.I.-Nr. 18 852)
in handelsüblicher Pulverform
5 900 g der oben definierten Stammdruckreserve, und
40 g Wasser
1000 g Druckpaste 2;

Schablone 3:

- 10 60 g des Farbstoffes Reactive Red 22 (C.I.-Nr. 14 824)
in handelsüblicher Pulverform,
900 g der oben definierten Stammdruckreserve, und
40 g Wasser
15 1000 g Druckpaste 3;

Schablone 4:

- 10 g des Farbstoffes Reactive Blue 19 (C.I.-Nr. 61 200)
und
20 50 g des Farbstoffes Reactive Yellow 17 (C.I.-Nr. 18 852)
beide in handelsüblicher Pulverform,
850 g der oben definierten Stammdruckreserve,
40 g Verdickungsmittel auf Basis des Guarmehlderivates
25 wie in Beispiel 1, und
50 g Wasser
1000 g Druckpaste 4;

- Auf diese vier vorgedruckten Reservefarben wird sodann
30 naß-in-naß mit Hilfe einer fünften Schablone noch eine
Druckpaste folgender Zusammensetzung im Überfall gedruckt:

Schablone 5:

- 40 g des stabilisierten Diazoniumsalzes Azoic Diazo
35 Component 38 (C.I.-Nr. 37 190);
500 g Wasser,
20 g Essigsäure (50 %ig) oder 6 g Phosphorsäure (85%ig)
und

440 g einer 9 %igen, wäßrigen Kernmehlether-Verdickung
1000 g Überdruckpaste.

5 Nach dem Trocknen in der Mansarde wird die so behandelte
Ware auf einem Foulard mit einer alkalischen Flotte ge-
klotzt, welche die unten bezeichneten Chemikalien auf-
weist:

10 750 cm³ Wasserglas von 38 - 40° Bé mit einem Gewichts-
verhältnis NaO₂ : SiO₂ von 1:3,3, und
510 cm³ Natronlauge von 48 - 50° Bé
1260 cm³ Fixierflotte

15 Hiernach werden die Reaktivfarbstoffe durch 15-minütiges
Verhängen der Ware bei Raumtemperatur fixiert.

Zum Abschluß wird die in dieser Weise erzeugte Dessinie-
rung wie im Beispiel 1 beschrieben mit Wasser gespült,
nachgewaschen und getrocknet.

20 Man erhält weiße, gelbe, rote und grüne Reserveeffekte
unter einer übergedruckten schwarzgefärbten flächigen
Musterung.

PATENTANSPRÜCHE:

1. Verfahren zur Herstellung von Reserveeffekten auf andersfarbigem Untergrund von textilen Flächengebilden enthaltend oder bestehend aus cellulosischen Faser-
materialien mit Reaktivfarbstoffen unter Azo-Entwick-
5 lungsfarbstoffen, wobei das mit einer phenolischen oder enolischen Kupplungskomponente oder einem Alkali-
salz davon bedruckte oder gepflatschte Textilgut mit einer wäßrigen Paste, welche einen oder mehrere Reak-
tivfarbstoffe und ein die Bildung eines unlöslichen
10 Azofarbstoffes verhinderndes Reservierungsmittel enthält, in dem gewünschten Muster bedruckt und dieser Vordruck anschließend naß-in-naß mit einer oder mehreren wäß-
rigen, sauer gestellten, ein oder mehrere stabilisierte Diazoniumsalze enthaltende Druckpasten unter Über-
15 lappung überdruckt oder mit wäßrigen, sauer gestellten Diazoniumsalz-Lösungen flächendeckend überpflatscht oder überklotzt wird, worauf man die aufgebrauchten Reaktivfarbstoffe nach dem Trocknen der so behandelten
Ware ohne langzeitige thermische Einwirkung im alkali-
20 schen Milieu fixiert und das in dieser Weise ge-
musterte Textilgut durch Auswaschen von löslichen Be-
standteilen sowie Rückständen von nicht fixierten Farbstoffen befreit, dadurch gekennzeichnet, daß die
Vordruckpaste als Reservierungsmittel im wäßrigen
25 Medium Sulfit- bzw. Hydrogensulfit-Ionen abgebende Substanzen aufweist und auf saure Bedingungen einge-
stellt ist, daß in den diazoniumsalzhaltigen Zuberei-
tungen ein Säureüberschuß vorhanden ist, damit die Acidität an den Überfallstellen auch beim Trocknungs-
30 vorgang erhalten bleibt, und daß man zur Fixierung der Reaktivfarbstoffe das Druckerzeugnis mit alkalisch
gestellter, konzentrierter Elektrolyt- oder mit Wasser-
glas-Lösung bei Raumtemperatur klotzt oder überpflatscht und sodann während einer Zeitspanne von mindestens 10
35 Minuten bei Raumtemperatur verweilen läßt.

2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß es sich bei der phenolischen Kupplungskomponente um ein Naphthol- oder ein Hydroxycarbazol-Derivat handelt.
- 5 3. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß es sich bei der enolischen Kupplungskomponente um ein N-Acetoacetyl-, N-Benzoylacetyl- oder N,N'-Terephthaloyl-bis-acetyl-Aminobenzolderivat handelt.
- 10 4. Verfahren nach Ansprüchen 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß es sich bei dem Sulfit- bzw. Hydrogensulfit-Ionen abgebenden Reservierungsmittel um ein Alkali-hydrogensulfit oder dessen Anhydrid oder um solche Verbindungen handelt, die sich durch Einwirkung von Säuren
15 oder Alkalien in ein Hydrogensulfit überführen lassen.
5. Verfahren nach Ansprüchen 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß die Acidität und die Säuremenge in den diazoniumsalzhaltigen Zubereitungen ausreichend sind, um
20 Schwefeldioxyd aus den Überfallstellen freizusetzen.
6. Verfahren nach Ansprüchen 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß die Vertreibung des Schwefeldioxyds aus den Überfallstellen während der Trocknung stattfindet.