



Europäisches Patentamt

⑯

European Patent Office

Office européen des brevets

⑮ Veröffentlichungsnummer:

**O 124 086**  
**A2**

⑯

## EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

㉑ Anmeldenummer: 84104688.1

㉓ Int. Cl.<sup>3</sup>: **D 06 P 5/12**

㉒ Anmeldetag: 26.04.84

㉔ Priorität: 28.04.83 DE 3315370

㉕ Anmelder: HOECHST AKTIENGESELLSCHAFT,  
Postfach 80 03 20, D-6230 Frankfurt am Main 80 (DE)

㉖ Veröffentlichungstag der Anmeldung: 07.11.84  
Patentblatt 84/45

㉗ Erfinder: Ong, Sienling, Dr., Jahnstrasse 38,  
D-6238 Hofheim am Taunus (DE)

㉘ Benannte Vertragsstaaten: DE FR GB NL

### ㉙ Verfahren zur Herstellung von Reservedrucken.

㉚ 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. Erfahrungsgemäß 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 Sulfit- bzw. Hydrogensulfit-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.

**EP O 124 086 A2**

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 sulfovgruppenhaltige 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 neben Reaktivfarbstoff noch ein die Bildung von Azofarbstoffen verhinderndes Reservierungsmittel auf Aminbasis,
- 15 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 Dessimierung nach der Reservetechnik zeigen indessen beachtliche Einschränkungen, die ihre Anwendbarkeit in der Praxis problematisch erscheinen lassen:

- a) Da die Reservewirkung der Phenol-Formaldehyd-Kondensationsprodukte gemäß der DE-PS 20 46 410 von mechanischer Art ist, sind zur Erzeugung einwandfreier Reserven 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 Reaktivfarbstoffe sehr.

10 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 schwefeligen 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 gepfletschte 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 überdrückt oder mit wäßrigen, sauer gestellten Diazoniumsalz-Lösungen flächendeckend 5 überpflascht oder überklotzt wird, worauf man die aufgebrachten Reaktivfarbstoffe nach dem Trocknen der so behandelten Ware ohne langzeitige thermische Einwirkung im alkalischen Milieu fixiert und das in dieser Weise 10 gemusterte Textilgut durch Auswaschen von löslichen Bestandteilen sowie Rückständen von nicht fixierten Farbstoffen befreit, dadurch gekennzeichnet, daß die Vordruckpaste 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 überpflascht und sodann während einer Zeitspanne von mindestens 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 5 Louis Diserens beschrieben werden, hierzu alkalisch ge-  
stellte Alkalisulfite als Reservierungsmittel.

10 In derartigen alkalischen, alkalisulfithaltigen Reserve- druckpasten würden sich die zur Illumination der reser- vierten Stellen benötigten Reaktivfarbstoffe allerdings innerhalb kürzester Zeit mit den Sulfit-Ionen umsetzen und dadurch inaktiviert werden, d.h. sie stehen fortan in- folge Blockierung der Reaktivgruppe für eine weitere Reak- 15 tion 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 die- 20 se 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 Reaktivfarb- 25 stoffen 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- 30 Farbstoffe zur Illumination der reservierten Stellen ver- wenden kann.

Unter dem soeben erläuterten Gesichtspunkt weisen die 35 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-Ionen.

- 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 Zuge desselben Dessimierungsvorganges beispielsweise in einer der Reservepasten den zur Buntillumination erforderlichen Reaktivfarbstoff wegfallen lässt.
- 10
- 15 Als cellulosehaltige Fasermaterialien kommen verfahrensgemäß insbesondere solche in Frage, die geringe Anteile an Synthesefasern, zumeist Polyesterfasern, im Gemisch mit Baumwolle enthalten. Ganz besonders bevorzugt sind Gewebe aus reiner Baumwolle für die erfindungsgemäße Musterungsmethode geeignet.
- 20

Unter phenolischen Kupplungskomponenten sind nach der vorliegenden Erfindung vor allem Naphthole und Hydroxycarbazole zu verstehen. Von den als brauchbar erkannten enolischen Kupplungskomponenten seien als Beispiele N-Acetoacetyl-, N-Benzoylacetyl- und N,N'-Terephthaloyl-bis-acetyl-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 Einwirkung 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-  
5 bzw. Hydrogensulfit-Ionen abgebenden Substanzen sind ab-  
hängig von der Farbtiefe der zu reservierenden Entwick-  
lungsfarbstoffe und liegen zwischen 5 und 50 g pro 1000 g  
Reservedruckpaste. Da die hier als geeignet befundenen  
Chemikalien zumeist in Form ihrer Alkalosalze in den Handel  
10 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  
15 Alkalihydrogensulfiten, bei Zusatz von Säure unter Schwefel-  
dioxidentwicklung zu zerfallen sowie in diesem Zusammen-  
hang die Neigung des Schwefeldioxids, bei niedrigeren pH-  
Werten und etwas höheren Temperaturen als Gas aus den  
wässrigen Alkalihydrogensulfatlösungen zu entweichen. Es  
20 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 anzu-  
heben. Reservedruckpasten, die solche Lösungen mit korri-  
giertem pH-Wert enthalten, sind bei Zimmertemperatur halt-  
25 bar 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  
30 beim Aufbringen der Farbstoffe auf Cellulosefasermate-  
rialien in Gegenwart säurebindender Mittel mit den Hydroxyl-  
gruppen der Cellulose unter Ausbildung kovalenter Bindungen  
zu reagieren vermögen. Derartige faserreaktive Gruppie-  
rungen sind aus der Literatur in großer Zahl bekannt.

35

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

gebenden Substanzen und Verdickungsmittel zu Reservedruckpasten verröhrt.

Zur Verbesserung des Reserveeffektes können diesen Reserve-  
druckpasten noch cyclische Carbonamide, wie beispielsweise  
5  $\epsilon$ -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 Reserve-  
druckpasten kann man wegen des aciden Mediums erfindungs-  
gemäß kein Alginat einsetzen, sondern nur Guar- oder Kern-  
mehlderivate.

15

Für die Verwendung bei dem neuen Verfahren werden als  
stabilisierte Diazoniumsalze in den Überdruckpasten bzw.  
Überklotzflotten insbesondere die sogenannten Echtfärbe-  
salze aufgeführt. Diese stabilisierten Diazoniumsalze  
20 kommen entweder als wässrige Pasten unmittelbar zum Einsatz  
oder werden vor der Kupplungsreaktion in wässrige Diazonium-  
salz-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 Reservierungs-  
mittel an den Überfallstellen Schwefeldioxid freigesetzt  
sowie ausgetrieben werden soll.

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

10

Als Verdickungsmittel für die diazoniumsalzhaltigen Druck-  
pasten werden vorzugsweise Kernmehlether verwendet.

Zur erfindungsgemäßen Erzeugung von bunten Reserveeffekten  
15 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 Cellu-  
losegewebe, das man im Anschluß an diese Imprägnierung  
20 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-  
25 azoniumsalz-Zubereitungen für den Fond unter Überlappung  
auf diesen Vordruck mit der Reservedruckpaste mustergemäß  
übergedruckt oder flächendeckend darüber gepfletscht bzw.  
geklotzt. Zwischen diesen beiden letzten Arbeitsvorgängen  
wird nach dem beanspruchten Verfahren keine Trocknungs-  
30 operation der Textilbahn vorgenommen. Erst nach dem Auf-  
trag 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 Schwefel-  
35 dioxids aus der Reservedruckfarbe statt.

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.

35

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 10 30°C unter Abspaltung eines Substituenten nach dem Substitutionsmechanismus mit der Cellulose reagieren können, 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:

60 g des Farbstoffes Reactive Blue 19 (C.I.-Nr. 61 200)  
10 in handelsüblicher Pulverform,  
100 g einer handelsüblichen, wässrigen Natriumbisulfit-  
Lösung von 38° Bé,  
70 g  $\epsilon$ -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 ange-  
gebenen Komponenten:

30 g des stabilisierten Diazoniumsalzes  
25 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 nun-  
mehr auf dem Foulard mit einer Flotte aus den nachstehenden  
Bestandteilen:

- 150 g Glaubersalz kalz.,  
150 g Soda kalz.,  
60 g Pottasche und  
150 cm<sup>3</sup> Natronlauge von 38° Bé, mit Wasser auffüllen auf  
5 1000 cm<sup>3</sup> 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 Natriumpyrosulfat,  
65 g  $\xi$ -Caprolactam,  
600 g Verdickungsmittel auf Basis des Guarmehlderivates  
wie in Beispiel 1, und
- 30 300 g Wasser  
1000 g Stammdruckreserve;

Schablone 1:

- 35 50 g Verdickungsmittel auf Basis des Guarmehlderivates  
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:

- 35 40 g des stabilisierten Diazoniumsalzes Azoic Diazo  
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.

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

750 cm<sup>3</sup> Wasserglas von 38 - 40° Bé mit einem Gewichts-  
10 verhältnis NaO<sub>2</sub> : SiO<sub>2</sub> von 1:3,3, und  
510 cm<sup>3</sup> Natronlauge von 48 - 50° Bé  
1260 cm<sup>3</sup> Fixierflotte

Hiernach werden die Reaktivfarbstoffe durch 15-minütiges  
15 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 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 und ein die Bildung eines unlöslichen Azofarbstoffes verhinderndes Reservierungsmittel enthält, in dem gewünschten Muster bedruckt und dieser Vordruck anschließend naß-in-naß mit einer oder mehreren wäßrigen, sauer gestellten, ein oder mehrere stabilisierte Diazoniumsalze enthaltende Druckpasten unter Überlappung überdrückt oder mit wäßrigen, sauer gestellten Diazoniumsalz-Lösungen flächendeckend überpflatscht oder überklotzt wird, worauf man die aufgebrachten Reaktivfarbstoffe nach dem Trocknen der so behandelten Ware ohne langzeitige thermische Einwirkung im alkalischen Milieu fixiert und das in dieser Weise gemusterte Textilgut durch Auswaschen von löslichen Bestandteilen sowie Rückständen von nicht fixierten Farbstoffen befreit, dadurch gekennzeichnet, daß die Vordruckpaste als Reservierungsmittel im wäßrigen Medium Sulfit- bzw. Hydrogensulfit-Ionen abgebende Substanzen aufweist und auf saure Bedingungen eingestellt ist, daß in den 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 mit Wasser-glas-Lösung bei Raumtemperatur klotzt oder überpflatscht und sodann während einer Zeitspanne von mindestens 10 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 oder Alkalien in ein Hydrogensulfit überführen lassen.
- 15 5. Verfahren nach Ansprüchen 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß die Acidität und die Säuremenge in den diazoniumsalzhaltigen Zubereitungen ausreichend sind, um Schwefeldioxyd aus den Überfallstellen freizusetzen.
- 20 6. Verfahren nach Ansprüchen 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß die Vertreibung des Schwefeldioxyds aus den Überfallstellen während der Trocknung stattfindet.