

(19)



Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets

(11)

Veröffentlichungsnummer: **0 142 012**
B1

(12)

EUROPÄISCHE PATENTSCHRIFT

(45)

Veröffentlichungstag der Patentschrift:
17.12.86

(51)

Int. Cl. 4: **D 06 P 5/15, D 06 P 5/12 //**
D06P1/647, D06P1/62

(21)

Anmeldenummer: **84111994.4**

(22)

Anmeldetag: **06.10.84**

(54)

Verfahren und Mittel zur Herstellung von Weiss- und Buntreserven auf textilen Flächengebilden aus hydrophoben synthetischen Fasermaterialien.

(30)

Priorität: **15.10.83 DE 3337609**

(43)

Veröffentlichungstag der Anmeldung:
22.05.85 Patentblatt 85/21

(45)

Bekanntmachung des Hinweises auf die Patenterteilung:
17.12.86 Patentblatt 86/51

(84)

Benannte Vertragsstaaten:
AT CH DE IT LI

(56)

Entgegenhaltungen:
CH-B-369 431
FR-A-327 554
GB-A-1 543 724
GB-A-2 028 383

(73)

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

(72)

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

EP 0 142 012 B1

Anmerkung: Innerhalb von neun Monaten nach der Bekanntmachung des Hinweises auf die Erteilung des europäischen Patents im Europäischen Patentblatt kann jedermann beim Europäischen Patentamt gegen das erteilte europäische Patent Einspruch einlegen. Der Einspruch ist schriftlich einzureichen und zu begründen. Er gilt erst als eingelegt, wenn die Einspruchsgebühr entrichtet worden ist (Art. 99(1) Europäisches Patentübereinkommen).

Beschreibung

Auf dem Gebiet des Textildrucks war es von jeher ein Problem gewesen, scharf begrenzte weiße oder farbige Muster auf tiefgefärbtem Hintergrund zu erzielen. Insbesondere, wenn die Herstellung filigranartiger Motive auf dunklem Untergrund gewünscht wird, versagt der direkte Druck zur Musterung des Textilmaterials völlig. Um solche Dessins zu produzieren, ist es dem Fachmann seit langem geläufig, auf einer mit einem weißätzbaren Farbstoff erzeugten tiefen Hintergrundfärbung eine Ätzpaste in dem gewünschten Muster aufzudrucken und anschließend durch eine trockene oder nasse Wärmebehandlung den Farbstoff an den mit der Ätzpaste bedeckten Stellen zu zerstören. Nach dem Auswaschen der so bewerkstelligten Drucke wird das gewünschte Muster in Weiß auf dunklem Fond erhalten. Es ist auch bereits bekannt, den Ätzdruckpasten ihrerseits noch Farbstoffe zuzusetzen, die gegen das Ätzmittel resistent sind. Hierbei wird gleichzeitig mit der Zerstörung der Fondfärbung eine Färbung des Textilmaterials an den bedruckten Stellen durch den unzerstörbaren Farbstoff hervorgerufen, wobei man in diesem Fall farbige Drucke auf dunklem Fond gewinnt. Farbige Drucke auf dunklem Fond können indessen genauso zuwege gebracht werden, wenn der dunkle Ätzboden mit einer Mischung eines ätzbaren und eines andersfarbigen nichtätzbaren Farbstoffs angefertigt wird und man diese beiden Farbstofftypen in eine gemeinsame Klotzflotte einbringt.

Bei der Übertragung dieser vom Cellulosegebiet her vertrauten Verfahrensvarianten auf synthetische Fasermaterialien oder Textilgut, welches bevorzugt aus hydrophoben synthetischen Fasern besteht, ergibt sich insofern eine komplizierte Aufgabe, als die Ätzung von beispielsweise mit Dispersionsfarbstoffen angefärbten Polyesterfasern mit besonderen Anstrengungen verbunden ist. Das kommt davon, daß Dispersionsfarbstoffe, die einmal in der Polyesterfaser fixiert wurden, d.h. sich darin gelöst haben, nunmehr dem Zugriff wäßriger Agenzien weitgehend entzogen sind und damit wiederum dem Angriff von wäßrigen Ätzmitteln. Bei der Herstellung von Ätzdrucken auf hydrophobe Fasern enthaltenden oder aus hydrophoben Fasern bestehenden Textilmaterialien wird daher das bekannte Ätzdruckverfahren derart abgewandelt, daß die Textilbahn zunächst mit einer Dispersionsfarbstoff aufweisenden Farbflotte geklotzt und getrocknet oder angetrocknet wird, wobei jedoch keine Fixierung des Farbstoffs, d.h. Lösung des Farbstoffs in der hydrophoben Faser, erfolgen darf. Auf das solchermaßen getrocknete oder angetrocknete, geklotzte Gewebe wird sodann das gewünschte Muster mit der Ätzdruckpaste aufgedruckt und das geklotzte sowie bedruckte Gewebe anschließend einer

Wärmebehandlung unterworfen, bei der gleichzeitig der Fondfarbstoff an den nicht bedruckten Stellen in die Polyesterfaser einwandert, d.h. daselbst fixiert wird, und an den mit der Ätze bedruckten Stellen der Farbstoff zerstört wird, d.h. dort keine Färbung stattfindet. Im Hinblick auf diesen Mechanismus wird die eben beschriebene Technik auch als Ätzreservedruck bezeichnet.

Das an sich einfache Verfahren des Ätzreservedrucks beinhaltet eine Reihe technischer Schwierigkeiten, die seinen Einsatz häufig erschweren. So ist es grundsätzlich nicht einfach, den Fondfarbstoff durch das Ätzmittel restlos zu zerstören. Gelingt dies nicht, dann hinterbleibt auf den geätzten Stellen ein farbiger Rückstand, dessen Nuance zwischen gelbbraunen und stumpfviolett bzw. rotstichig grauen Tönen schwanken kann und der den Weißfond an den geätzten Stellen anschmutzt. Dies führt zu unsauber erscheinenden Weißätzen oder für den Fall, daß eine Buntätze hergestellt werden soll, zu einer Verfälschung der Nuance des ätzmittelbeständigen Farbstoffs.

Um diese Unzulänglichkeit der herkömmlichen Methode zu beheben, werden Ätzpasten verwendet, die relativ kräftige Reduktions- oder Oxydationsmittel enthalten, wie z.B. Natriumdithionit in Verbindung mit Alkali, Alkaliformaldehydsulfoxylate oder gar Schwermetallsalze wie beispielsweise Zinn-2-chlorid. Mit dergestalt starken Ätzmitteln ist es zwar in der Regel möglich, einen einwandfreien Weißätzdruck zu erzielen, jedoch tritt nebenher häufig auch eine Schädigung des Fasermaterials ein, insbesondere dann, wenn das Polyesterfasergewebe noch Begleitfasern, wie beispielsweise aus Cellulose, umfaßt. Ferner sind diese Ätzmittel meistens nicht billig, und im Falle der Schwermetallätzmittel stellen sie obendrein eine ökologische Belastung dar bzw. verursachen sie zusätzliche Aufwendungen bei der Reinigung der Abwässer. Hinzu kommt, daß es nur relativ wenige Farbstofftypen gibt, die gegen Ätzmittel auf der zuvor erwähnten Basis resistent sind, und so ist die Auswahl von ätzmittelbeständigen Farbstoffen, die zur Herstellung von Buntätzen eingesetzt werden können, relativ gering.

Zur Überwindung der gezeigten Mängel benötigt man Dispersionsfarbstoffe für die Hintergrundfärbung, die sich mit möglichst milde wirkenden Agenzien reinweiß ätzen lassen:

Aus den deutschen Offenlegungsschriften DE-A 26 12 740, 26 12 741, 26 12 742, 26 12 790, 26 12 791 und 26 12 792 sind Dispersionsfarbstoffe bekannt, die in ihrem Molekül mindestens zwei veresterte Carboxylgruppen besitzen. Derartige Farbmittel verseifen bei der Behandlung mit wäßrigen Alkalien unter Bildung von entsprechenden alkalilöslichen, Carboxylgruppen enthaltenden Verbindungen.

Die Verwendung solcher Produkte als Dispersionsfarbstoff zum Färben von Polyesterfasermaterialien hat den Vorteil, daß

nicht fixierte Farbstoffreste von dem Textilgut durch einfache Behandlung mit alkalisch wirkenden Mitteln wieder abgewaschen werden können.

Eine Variation des erläuterten Verfahrensprinzips, bei der man im gleichen Arbeitsgang sowohl die Musterungen als auch die Fonds unter Überlappung naß-in-naß auf die Ware aufbringt, wird in den beiden britischen Patentanmeldungen GB-A 2 071 707 und GB-A 2 071 708 beschrieben. Hierbei wird alkalisches Wasserglas als Ätzreservemittel benutzt. Die in dieser Weise modifizierten Verfahren schädigen jedoch genauso wie die eingangs genannte Dessinierungstechnik mit alkalischen Ätzdruckpasten, die gegebenenfalls auch noch Reduktionsmittel wie Natriumdithionit oder Alkaliformadehydsulfoxylate enthalten, das Polyesterfasermaterial infolge Verseifung der Fasersubstanz. Die bekannten sauren Ätzdruckverfahren, die entweder Zinn-2-chlorid oder Zinksalze der Formaldehydsulfoxylsäure als oxydative Ätzmittel in den Druckpasten aufweisen, bedeuten hingegen neben dem Nachteil der korrosiven Einwirkung auf die Fixieraggregate auch noch das Risiko der Abwasserbelastung.

In Fortführung der Anstrengungen zur Lösung der zuvor dargelegten Probleme, filigranartige Dessins auf dunklem Untergrund von ausschließlich oder vorwiegend aus synthetischen Fasern bestehendem Textilgut zu erzielen, wurde nun überraschenderweise gefunden, daß sich die aufgezählten Hindernisse bezüglich der Erlangung einwandfreier Färberesultate im Zuge der bekannten Maßnahmen zum Erzeugen derartiger Musterungen mit Dispersionsfarbstoffen unter Dispersionsfarbstoffen nach der Ätzreservetechnik aus dem Wege räumen lassen, wenn die Ätzreserven so zusammengesetzt sind, daß sie unter weitgehend neutralen Bedingungen zur Einwirkung kommen.

Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist somit die Herstellung von weißen oder bunten Mustern nach der Ätzreservetechnik auf andersfarbigem Fond von textilen Flächengebilden enthaltend oder bestehend aus hydrophoben synthetischen Fasern, insbesondere Polyesterfasern, wobei auf die ungefärbte Warenbahn in beliebiger Reihenfolge sowie unter Überlappung

(i) mindestens eine wäßrige Druckpaste enthaltend selbst eine nicht-färbende Ätzreserve sowie gegebenenfalls noch mindestens einen heißfixierbaren, gegen das Ätz- bzw. Reservierungsmittel beständigen Farbstoff, insbesondere Dispersionsfarbstoff,

in dem gewünschten Muster sowie als Fondcolorierung

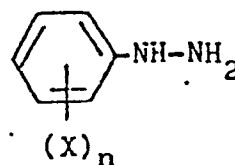
(ii) eine oder mehrere, unterschiedliche wäßrige Druckfarben bzw. eine wäßrige Klotzflotte jeweils enthaltend eine Farbstoffzubereitung aus mindestens einem heißfixierbaren, ätz- bzw. reservierbaren

Farbstoff, insbesondere Dispersionsfarbstoff, sowie gegebenenfalls noch mindestens einen heißfixierbaren, gegen das Ätz- bzw. Reservierungsmittel beständigen Farbstoff, insbesondere Dispersionsfarbstoff,

aufgetragen werden, anschließend das so behandelte Textilmaterial der Einwirkung von Hitze bei Temperaturen von 150° bis 230°C ausgesetzt und danach durch Auswaschen von nicht fixiertem Farbstoff und Hilfsmittelrückständen befreit wird,

dadurch gekennzeichnet, daß man in der Druckpaste für die Ätzreservemuster (i) als Ätz- bzw. Reservierungsmittel Mischungen aus den folgenden Komponenten einsetzt:

(a) Hydrazino-Derivate von Aryl- bzw. Alkyl-carbonsäuren oder -sulfonsäuren bzw. Salzen davon, vorzugsweise solche, die in ihrer freien Säureform und zugleich freien Baseform der allgemeinen Formel

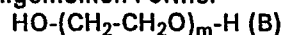


(A)

entsprechen, worin n eine Zahl von 1 bis 3 bedeutet, X eine Gruppe der Formel

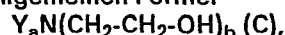
-COOH, -CH₂COOH, -SO₃H oder -CH₂SO₃H darstellt, wobei mehrfaches X gleich oder verschieden ist, und in welcher das aromatische Ringsystem gegebenenfalls ankondensierte weitere Ringe enthalten und/oder durch nicht-ionische Reste substituiert sein kann,

(b) Polyalkylenglykole, vorzugsweise Polyethylenglykole entsprechend der allgemeinen Formel



worin m eine Zahl bis zu 100 bedeutet und

(c) Stickstoff-Verbindungen entsprechend der allgemeinen Formel



worin a ungleich b ist und jedes davon Null oder eine Zahl zwischen 1 und 3 darstellt - unter der Voraussetzung, daß die Summe von a + b immer 3 beträgt und in welcher Y ein Wasserstoffatom oder eine niedere Alkylgruppe, insbesondere -CH₃, -C₂H₅, -C₃H₇ oder -C₄H₉ bedeutet, wobei mehrfaches Y gleich oder verschieden ist.

Die vorliegende Erfindung bezieht sich auch auf Ätzreservemittel zur Durchführung der beanspruchten Verfahrens, gekennzeichnet durch einen Gehalt an einer Mischung aus den Komponenten (a), (b) und (c) der in Anspruch 1 angegebenen Art.

Bei der Mischungskomponente (a) in der erfindungsgemäßen Ätzreserve handelt es sich beispielsweise um 2-, 3- oder 4-Hydrazino-benzol-carbonsäure; 2-Hydrazino-phenylessigsäure; Hydrazino-naphthalin-carbonsäuren; 2-, 3-

oder 4-Hydrazino-benzol-sulfonsäure-(5); 4-, 5- oder 8-Hydrazino-naphthalin-sulfonsäure-(1); 1- oder 6-Hydrazino-naphthalin-sulfonsäure-(2); 4-Hydrazino-toluol-sulfonsäure-(2); 2- oder 3-Hydrazino-benzol-disulfonsäure-(1,4) und 4-Hydrazino-benzol-disulfonsäure-(1,3) sowie um entsprechende Alkalimetall- oder Ammoniumsalze am Säurerest bzw. um Salze von Halogenwasserstoffsäuren an der Hydrazinogruppe. Die Mischungskomponente (a) wird in Mengen zwischen 5 und 60 g, vorzugsweise zwischen 10 und 30 g pro Kilogramm der Ätzdruckpaste verwendet. Diese Menge richtet sich hauptsächlich nach der beabsichtigten Farbtiefe des Fonds.

Die Mischungskomponente (c), besonders N,N-Dimethyl-Nethanol-amin, dient zum Neutralisieren von Verbindung (a); deshalb ist die Einsatzmenge an (c) hauptsächlich von der jeweils vorhandenen Menge an der Mischungskomponente (a) abhängig. Der pH-Wert der wäßrigen Lösung dieser neutralisierten Phenylhydrazinderivate muß so eingestellt sein, daß die Lösungen in Wasser durchsichtig und klar sind. Zweckmäßig sollen die wäßrigen Lösungen der 3-Komponentenmischung für die Ätzreserve in der Druckpaste (i) einen pH-Wert im Bereich zwischen 6,5 und 8,8 aufweisen.

Als Polyalkylenglykole entsprechend Komponente (b) kommen für die erfindungsgemäße Ätzreserve in erster Linie Polyethylenglykole zweckmäßig mit einem durchschnittlichen Molekulargewicht zwischen 300 und 4500 in Frage. Die Menge der in der Druckpaste (i) benötigten Mischungskomponente (b) bewegt sich zwischen 30 und 500 g, vorzugsweise zwischen 60 und 200 g, pro Kilogramm der Ätzdruckpaste.

In Anbetracht der Zubereitung der Druckpasten (i) hat es sich als rationell erwiesen, wenn man vor dem Ansetzen derselben eine wäßrige Stammlösung aus der Mischung der drei Komponenten (a), (b) und (c) herstellt. Durch diese Maßnahme wird der Neutralisationsvorgang vorweggenommen und man hat somit in Form der Stammlösung eine jederzeit gut funktionierende Ätzreserve zur Verfügung, welche lediglich nur noch zur Druckpaste verarbeitet werden muß und in die sich gegebenenfalls ohne besondere Mühe wäßrige Formulierungen von gegenüber der Ätzreserve beständigen Farbstoffen einbringen lassen.

Als textile Flächegebilde, insbesondere Gewebe oder Gewirke, aus Synthesefasern mit hydrophobem Charakter kommen verfahrensgemäß alle durch heißfixierbare Farbstoffe, insbesondere Dispersionsfarbstoffe, färbbaren Materialien in Frage, vor allem aus Fasern linearer aromatischer Polyester wie Polyethylenterephthalat, fernerhin aus Cellulosetriacetat-, Cellulose-2 1/2-acetat- und Polyamidfasern. Ebenso brauchbar ist Textilgut auf Basis von Gemischen aus diesen synthetischen Fasern mit Fasern natürlicher

Herkunft oder anderen synthetischen Fasern.

Für die Herstellung von Fondfärbungen und Bunteeffekten nach dem Verfahren der vorliegenden Erfindung gelangen aus der Klasse der Dispersionsfarbstoffe die unter diesem Begriff bekannten und für die Applikation auf den oben bezeichneten Synthesefasern geeigneten Verbindungen zum Einsatz, beispielsweise solche, die im COLOUR INDEX, 3. Auflage 1971 sowie Ergänzungen 1975 unter dem Gattungsnamen "Disperse Dyes" aufgelistet werden.

Die Auswahl der ätzfähigen Farbstoffe für das beanspruchte Verfahren kann aufgrund der milden Wirkung der Ätzreserve nur experimentell getroffen werden. Die Palette von Dispersionsfarbstoffen, die gemäß vorliegender Erfindung geätzt werden können, ist ausreichend und erstreckt sich von Gelb bis Blau.

Drucktechnisch dann zur verfahrensgemäßen Erzeugung der Ätzreserven derart vorgegangen werden, daß man das ungefärbte Textilgewebe oder Gewirke zunächst mit einer, ätzfähigen Dispersionsfarbstoff enthaltenden Farbflotte klotzt und trocknet oder antrocknet, wobei jedoch keine Fixierung des Farbstoffs, d.h. Lösung des Farbstoffs in der hydrophoben Faser, erfolgen darf, und sodann auf das getrocknete Gewebe das gewünschte Muster mit der Ätzdruckpaste druckt. In umgekehrter Weise ist es aber auch möglich, die ätzmittelhaltigen Druckpasten auf der Ware vorzudrucken und darüber die Fondfarbstoffzubereitung als Pflatsch- oder Druckpasten in überlappender Weise aufzutragen. Dabei sind bezüglich der Durchführbarkeit auch keine Einschränkungen dem Praktiker dahingehend auf erlegt, ob nun die Aufträge der ätzmittelhaltigen und fondfarbstoffhaltigen Pasten in einem Arbeitsgang naß-auf-naß auf der Ware oder mit einer Zwischentrocknung stattfinden. Im Fall der Naß-in-Naß-Applikation sind die Muster allerdings weniger scharf begrenzt, was oft sogar erwünscht ist, um besondere Effekte zu bekommen.

Als weiterer Vorteil des erfindungsgemäßen Verfahrens wird die Möglichkeit der Lagerung der mit den ätzmittelhaltigen Druckpasten bedruckten Ware nach der Trocknung angesehen. Zeitversetzt können dann die Fondfarbstoffe in überlappender Weise aufgetragen werden. Zu äquivalenten Ergebnissen gelangt man, wenn der Auftrag der Fondfarbstoffe mittels eines Klotzvorganges und Zwischentrocknung erfolgt und der Auftrag der ätzmittelhaltigen Druckpasten zeitversetzt auf anderen Maschinen vorgenommen wird.

Die Fixierung der bedruckten und wahlweise noch überpflatschten oder überdruckten Ware geschieht wie üblich in Heißluft bzw. Heißdampf bei Temperaturen zwischen 160° und 220° C während 45 Sekunden bis 8 Minuten, oder im Druckdampf bei 1,2 bis 1,4 atü während 10 bis 30 Minuten, vorzugsweise 15 bis 20 Minuten. Die Fertigstellung der fixierten Drucke erfordert nach

dem Spülen mit Wasser wie üblich eine reduktive Nachbehandlung sowie abschließendes erneutes Spülen und Trocknen.

Beispiel 1

a) Ein Gewebe aus Polyesterfasern wird mit einer Flotte aus

40 g des Farbstoffs C.I. Disperse Violet 48,
940 g Wasser und
20 g Essigsäure (30 %ig)
1000 g

bei Raumtemperatur geklotzt und danach vorsichtig unterhalb Fixierungstemperatur für den betreffenden Farbstoff getrocknet.

b) Gewebe der gleichen Faserart wie in Beispiel 1 a) wird nach der dort angegebenen Arbeitsweise mit einer Flotte obiger Zusammensetzung, hier jedoch als Farbstoff enthaltend 40 g von C.I. Disperse Red 160, geklotzt und getrocknet.

c) Für die Zubereitung der Ätzreservpasten wird eine Stammlösung hergestellt aus:

18 g 4-Hydrazino-benzol-1-sulfonsäure
(p-Hydrazino-phenyl-sulfonsäure),
27 g Wasser,
9,6 g N,N-Dimethylaminoethanol und
45,4 g Polyethylenglykol mit einer MG.
von 400
100 g Stammlösung enthaltend einen
pH-Wert von 7,5.

d) Die geklotzten Gewebe aus den Beispielen 1 a) und 1 b) werden mit den folgenden Ätzreserven

Druckpaste 1:

100 g der Stammlösung aus Beispiel 1 c),
550 g einer 10 %igen, wässrigen Kernmehl-
etherlösung und
x g Wasser als Ausgleich
1000 g Druckpaste 1

Druckpaste 2:

100 g der Stammlösung aus Beispiel 1 c),
60 g des Farbstoffs C.I. Disperse
Yellow 198,
550 g einer 10 %igen, wässrigen Kernmehl-
etherlösung und
x g Wasser als Ausgleich
1000 g Druckpaste 2

in punktförmigen Mustern bedruckt, getrocknet und sodann zur Ätzung bzw. Fixierung der aufgetragenen Farbstoffe während 7 Minuten in einem Hochtemperaturdämpfer bei 180°C

behandelt. Hiernach wird die Ware mit Wasser gespült, in einer wässrigen Flotte mit Natriumdithionit, Natronlauge und einem nicht-ionischen Tensid reduktiv nachbehandelt, nochmals mit Wasser gespült und schließlich getrocknet.

Nach der Fertigstellung der Ätzreservedrucke erhält man auf der Ware aus Beispiel 1 a) gelbe und weiße punktförmige Muster auf violetter Grund, und auf der Ware aus Beispiel 1 b) erhält man gelbe und weiße punktförmige Muster auf rotem Grund.

Beispiel 2

Man bedruckt ein Polyestergewebe mit der Druckpaste 1 gemäß Beispiel 1 d) in beliebigen Mustern und überpflatscht diesen Vordruck in gleichem Arbeitsgang naß-in-naß mit einer Pflatschpaste folgender Zusammensetzung:

40 g des Farbstoffs C.I. Disperse Yellow 1
40 g des Farbstoffs C.I. Disperse Blue 284
250 g einer 10 %igen, wässrigen
Kernmehl-etherlösung und
x g Wasser als Ausgleich
1000 g Pflatschpaste

Danach wird das Verfahrenserzeugnis wie abschließend in Beispiel 1 getrocknet, fixiert und sodann fertiggestellt.

Man erhält gelbe Druckmuster auf grünem Fond.

Patentansprüche

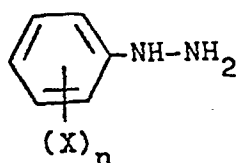
1. Verfahren zur Herstellung von weißen oder bunten Mustern nach der Ätzreservetechnik auf andersfarbigem Fond von textilen Flächegebilden enthaltend oder bestehend aus hydrophoben synthetischen Fasern, insbesondere Polyesterfasern, wobei auf die ungefärbte Warenbahn in beliebiger Reihenfolge sowie unter Überlappung

(i) mindestens eine wässrige Druckpaste enthaltend selbst eine nicht-färbende Ätzreserve sowie gegebenenfalls noch mindestens einen heißfixierbaren, gegen das Ätz- bzw. Reservierungsmittel beständigen Farbstoff, insbesondere Dispersionsfarbstoff, in dem gewünschten Muster sowie als Pondcolorierung

(ii) eine oder mehrere unterschiedliche wässrige Druckfarben bzw. eine wässrige Klotzflotte jeweils enthaltend eine Farbstoffzubereitung aus mindestens einem heißfixierbaren, ätz- bzw. reservierbaren Farbstoff, insbesondere Dispersionsfarbstoff, sowie gegebenenfalls noch mindestens einen heißfixierbaren, gegen das Ätz- bzw. Reservierungsmittel beständigen Farbstoff, insbesondere Dispersionsfarbstoff,

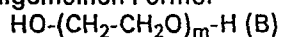
aufgetragen werden, anschließend das so behandelte Textilmaterial der Einwirkung von Hitze bei Temperaturen von 150° bis 230° C ausgesetzt und danach durch Auswaschen von nicht fixiertem Farbstoff und Hilfsmittel rückständen befreit wird, dadurch gekennzeichnet, daß man in der Druckpaste für die Ätzreservemuster (i) als Ätz- bzw. Reservierungsmittel Mischungen aus den folgenden Komponenten einsetzt:

(a) Hydrazino-Derivate von Aryl- bzw. Aralkyl-carbonsäuren oder -sulfonsäuren bzw. Salzen davon, vorzugsweise solche, die in ihrer freien Säureform und zugleich freien Baseform der allgemeinen Formel



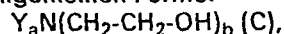
entsprechen, worin n eine Zahl von 1 bis 3 bedeutet, X eine Gruppe der Formel $-\text{COOH}$, $-\text{CH}_2\text{COOH}$, $-\text{SO}_3\text{H}$ oder $-\text{CH}_2\text{SO}_3\text{H}$ darstellt, wobei mehrfaches X gleich oder verschieden ist, und in welcher das aromatische Ringsystem gegebenenfalls ankondensierte weitere Ringe enthalten und/oder durch nicht-ionische Reste substituiert sein kann,

(b) Polyalkylenglykole, vorzugsweise Polyethylenglykole entsprechend der allgemeinen Formel



worin m eine Zahl bis zu 100 bedeutet und

(c) Stickstoff-Verbindungen entsprechend der allgemeinen Formel



worin a ungleich b ist und jedes davon Null oder eine Zahl zwischen 1 und 3 darstellt - unter der Voraussetzung, daß die Summe von $a + b$ immer 3 beträgt und in welcher Y ein Wasserstoffatom oder eine niedere Alkylgruppe, insbesondere $-\text{CH}_3$, $-\text{C}_2\text{H}_5$, $-\text{C}_3\text{H}_7$ oder $-\text{C}_4\text{H}_9$ bedeutet, wobei mehrfaches Y gleich oder verschieden ist.

2. Verfahren gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die ätzreservehaltigen Druckpasten auf der Ware vorgedruckt und darüber die Fondfarbstoffzubereitung als Pflatsch- oder Druckpaste in überlappender Weise aufgetragen werden.

3. Verfahren gemäß den Ansprüchen 1 und 2, dadurch gekennzeichnet, daß die Aufträge der ätzreservemittelhaltigen und fondfarbstoffhaltigen Pasten in einem Arbeitsgang naß-auf-naß auf der Ware stattfinden.

4. Verfahren gemäß dem Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß der Auftrag der Fondfarbstoffe mittels eines Klotzvorganges und Zwischentrocknung stattfindet und daß der Auftrag der ätzreservemittelhaltigen Druckpasten

zeitversetzt auf anderen Maschinen vorgenommen wird.

5. Verfahren gemäß dem Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die wäßrigen Lösungen der Ätzreservemischung einen pH-Wert zwischen 6,5 und 8,8 aufweisen.

6. Ätzreservemittel zur Durchführung des Verfahrens gemäß Ansprüchen 1 bis 5, gekennzeichnet durch einen Gehalt an einer Mischung aus den Komponenten (a), (b) und (c) derin Anspruch A angegebenen Art.

15 Claims

1. A process for producing white or colored patterns by discharge resist technique on a differently colored ground of textile sheet-like structures made of or containing hydrophobic synthetic fibers, in particular polyester fibers, by applying, in any order and with overlap, to the undyed cloth

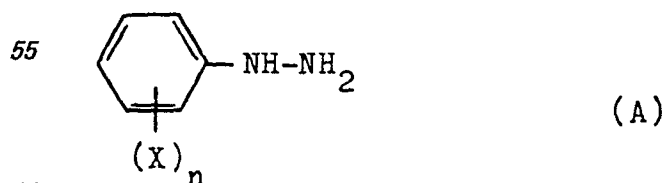
(i) at least one aqueous print paste which contains a discharge resist, non-coloring by oneself, and may also contain at least one hot-fixable dyestuff, in particular a disperse dyestuff, which is resistant to the discharging and resisting agents,

in the desired pattern and as background coloring,

(ii) one or more, different aqueous print pastes or an aqueous padding liquor which each contain a dyestuff formulation of at least one hot-fixable dischargeable or resistable dyestuff, in particular a disperse dyestuff, and may also contain at least one hot-fixable dyestuff, in particular a disperse dyestuff, which is resistant to the discharging and resisting agents,

subsequently exposing the textile material thus treated to the action of heat at temperatures of 150 °C to 230 °C, and then removing unfixed dyestuff and auxiliary residues by washing off, which comprises employing, as discharging and resisting agents in the print paste for the discharge resist patterns (i), mixtures of the following components:

(a) hydrazino derivatives of arylcarboxylic, aralkylcarboxylic, arylsulfonic or aralkylsulfonic acids or salts thereof, preferably those which, in their free acid form and also free base form, have the general formula



in which n denotes a number from 1 to 3, X represents a group of the formula $-\text{COOH}$, $-\text{CH}_2\text{COOH}$, $-\text{SO}_3\text{H}$ or $-\text{CH}_2\text{SO}_3\text{H}$ where multiple X is identical or different, and in which the aromatic ring system can, if desired,

contain fused-on further rings and/or can be substituted by non-ionic radicals,

(b) polyalkylene glycols, preferably polyethylene glycols, of the general formula $\text{HO}-(\text{CH}_2-\text{CH}_2\text{O})_m-\text{H}$ (B)

in which m denotes a number up to 100 and

(c) nitrogen compounds of the general formula $\text{Y}_a\text{N}(\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{OH})_b$ (C)

in which a is not equal to b and each is zero or a number between 1 and 3, provided $a + b$ is always 3, and in which Y denotes a hydrogen atom or a low alkyl group, in particular $-\text{CH}_3$, $-\text{C}_2\text{H}_5$, $-\text{C}_3\text{H}_7$ or $-\text{C}_4\text{H}_9$, multiple Y being identical or different.

2. The process as claimed in claim 1, wherein the print pastes containing the discharge resist are printed onto the cloth as the first print and the background dyestuff formulation is applied on top with overlap in the form of a slop-pad or print paste.

3. The process as claimed in claims 1 and 2, wherein the pastes containing the discharge resist agent and the background dyestuff are applied to the cloth in the same working operation using the wet-on-wet technique.

4. The process as claimed in claim 1, wherein the background dyestuffs are applied by padding and intermediate drying and the print pastes containing the discharge resist agent are applied on other machines some time later.

5. The process as claimed in claim 1, wherein the aqueous solutions of the discharge resist mixture are at pH 6.5 - 8.8.

6. A discharge resist agent for implementing the process as claimed in claims 1 to 5, which contains a mixture of components (a), (b) and (c) of the kind specified in claim 1.

Revendications

1. Procédé d'obtention de dessins blancs ou colorés selon la méthode au rongeant-réserve sur le fond d'une couleur différente de matières textiles planiformes renfermant des (ou constitués de) fibres synthétiques hydrophobes, en particulier des fibres de polyester, en appliquant sur la bande textile non-colorée, dans l'ordre quelconque et avec recouvrement,

i) au moins une pâte d'impression aqueuse renfermant elle-même un rongeant-réserve non colorant et, le cas échéant, au moins un colorant fixable à chaud, résistant au rongeant ou à l'agent de réserve, en particulier un colorant dispersé,

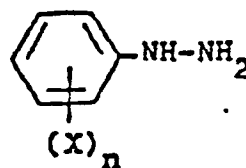
de manière à obtenir de dessin voulu, ainsi que comme coloration de fond

ii) un ou plusieurs colorants d'impression aqueux différents ou un bain de foulardage aqueux renfermant une préparation de colorant qui se compose d'au moins un colorant fixable à chaud, rongeable ou enlevable, en particulier un colorant dispersé, ainsi que, le cas échéant, d'au moins un colorant fixable à chaud, résistant au

rongeant ou à l'agent de réserve, en particulier un colorant dispersé,

en soumettant ensuite la matière textile ainsi traitée à l'action de la chaleur à une température de 150 à 230°C et en la libérant ensuite par lavage du colorant qui n'a pas été fixé et de résidus d'auxiliaires, procédé caractérisé en ce que l'on utilise dans la pâte d'impression pour les dessins au rongeant-réserve i) en tant que rongeants ou agents de réserve des mélanges constitués des composants suivants:

a) des dérivés hydrazino d'acides aryl- ou aralkylcarboxyliques ou d'acides aryl- ou aralkylsulfoniques ou de leurs sels, de préférence ceux qui correspondent dans leur forme d'acide libre et en même temps dans leur forme basique libre à la formule générale



dans laquelle n est un nombre entier de 1 à 3, X représente un groupe de formule

$-\text{COOH}$, $-\text{CH}_2\text{COOH}$, $-\text{SO}_3\text{H}$ ou $-\text{CH}_2\text{SO}_3\text{H}$,

dans le cas où il y a plusieurs X ces X étant identiques ou différents les uns des autres, et dans laquelle le système cyclique aromatique peut renfermer, le cas échéant, d'autres noyaux condensés et/ou être substitué par des radicaux nonioniques,

des polyalkylène glycols, de préférence des polyéthylèneglycols correspondant à la formule générale

$\text{HO}-(\text{CH}_2-\text{CH}_2\text{O})_m-\text{H}$ (B)

dans laquelle m est un nombre entier pouvant aller jusqu'à 100 et

c) des composés d'azote correspondant à la formule

$\text{Y}_a\text{N}(\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{OH})_b$ (C)

dans laquelle a n'est pas identique à b et chacun représente zéro ou un nombre entier de 1 à 3, à condition que la somme de $a + b$ soit toujours 3, et dans laquelle Y représente un atome d'hydrogène ou un groupe alkyle inférieur, en particulier $-\text{CH}_3$, $-\text{C}_2\text{H}_5$, $-\text{C}_3\text{H}_7$ ou $-\text{C}_4\text{H}_9$, dans le cas où il y a plusieurs Y ces Y étant identiques ou différents les uns des autres.

Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce qu'on commence par imprimer sur la marchandise les pâtes d'impression contenant le rongeant-réserve et on applique ensuite là-dessus avec recouvrement la préparation des colorants de fond sous la forme d'une pâte de foulardage ou d'impression.

3. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 et 2, caractérisé en ce que l'on applique les pâtes contenant le rongeant-réserve et les colorants de fond sur la marchandise en une étape mouillé-surmouillé.

4. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que l'application des colorants de fond se

fait par foulardage et séchage intermédiaire et l'application des pâtes d'impression contenant le rongeur-réserve a lieu sur d'autres machines avec un décalage dans le temps.

5. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que les solutions aqueuses du mélange du rongeur-réserve présentent un pH entre 6,5 et 8,8.

6. Des rongeurs-réserves aptes à mettre en jeu le procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 5, caractérisés par une teneur en un mélange constitué des composants a), b) et c) tels qu'indiqués dans la revendication 1.

5

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55

60

65