(1) Veröffentlichungsnummer:

**0 150 405** A2

## (12)

## EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

(21) Anmeldenummer: 84115523.7

(f) Int. Cl.4: **D 06 P 5/15**, D 06 P 5/12

22 Anmeldetag: 15.12.84

30 Priorität: 18.01.84 DE 3401500

(7) Anmelder: BASF Aktiengesellschaft, Carl-Bosch-Strasse 38, D-6700 Ludwigshafen (DE)

Weröffentlichungstag der Anmeldung: 07.08.85 Patentblatt 85/32

© Erfinder: Blum, Adolf, Weimarer Strasse 59, D-6700 Ludwigshafen (DE) Erfinder: Grund, Norbert, Dr.-Chem., Luitpoldstrasse 172, D-6700 Ludwigshafen (DE) Erfinder: Schreiner, Siegfried, Dr.-Chem., Mohnstrasse 39, D-6700 Ludwigshafen (DE) Erfinder: Treiber, Gert, Dr.-Chem., Richard-Wagner-Strasse 63, D-6520 Worms 1 (DE) Erfinder: Zimmermann, Norbert, Jahnstrasse 6,

D-6701 Waidsee (DE)

Benannte Vertragsstaaten: CH DE FR IT LI

#### (54) Verfahren zum Bedrucken von Synthesefasern.

Triacetat, Acetat und Polyamid sowie deren Mischungen untereinander mit Dispersionsfarbstoffen nach dem Ätz- oder Ätzreserveverfahren, bei dem man als Ätzmittel eine Mischung aus

a) 5 bis 100 Gew.-Teilen mindestens einer Verbindung der Formel

und/oder eines Alkali- oder Ammoniumthiocyanats,

b) 5 bis 95 Gew.-Teilen eines Alkali- oder Ammoniumhydroximethansulfinats, Alkali- oder Ammoniumhydroxiethansulfinats oder eines Ammoniakderivates, das mindestens einmal den Rest eines Alkali- oder Ammoniumsalzes der Methan- oder Ethansulfinsäure aufweist,

c) 5 bis 90 Gew.-Teilen eines wasserunlöslichen Erdalkalisalzes einer Verbindung der Formel

in der R = H oder  $C_{1}$ - bis  $C_{3}$ -Alkyl ist und

d) 0 bis 50 Gew.-Teilen eines reduzierend wirkenden Kohlenhydrats, verwendet.

#### Verfahren zum Bedrucken von Synthesefasern

Bei den bisher bekannten Verfahren zum Bedrucken von Synthesefasern mit Dispersionsfarbstoffen nach dem Ätz- oder Ätzreserveverfahren werden zumeist Ätzmittel eingesetzt, die Reduktionsmittel enthalten, z.B. gemäß DE-PS 2 753 696, eine Mischung aus einem Ammoniakderivat, das mindestens einmal den Rest eines Alkalimetall- oder Ammoniumsalzes der Methansulfinsäure aufweist und Glucose sowie nach dem Verfahren der DE-OS 31 06 036 eine Mischung aus Alkali- oder Ammoniumsalzen der Hydroximethansulfinsäure und Hexamethylentetramin. Für die Fondfärbung werden reduzierbare Farbstoffe verwendet, die durch die Ätzmittel möglichst vollständig zerstört werden sollen. Zur Erzielung von Bunteffekten verwendet man nicht reduzierbare Farbstoffe, die vom Ätzmittel nicht angegriffen werden dürfen.

15

Die bei den bekannten Verfahren zumeist verwendeten reduzierenden Ätzmittel weisen jedoch manchmal noch Nachteile auf. So beobachtet man in einigen Fällen eine Zerstörung der sogenannten "ätzbeständigen" Illuminationsfarbstoffe durch starke Reduktionsmittel, während andererseits beim Einsatz schwächerer Reduktionsmittel, besonders bei tief gefärbten Fonds, die Fondfarbstoffe nicht vollständig zerstört werden. Dadurch kommt es zu trüben Drucken. Vielfach weisen auch die ätzmittelhaltigen Druckpasten infolge eines vorzeitigen Zerfalls des Reduktionsmittels und/oder teilweise Zerstörung des sogenannten "ätzbeständigen" Illuminationsfarbstoffs eine ungenügende Stabilität auf.

Der Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, ein Verfahren zum Bedrucken von Synthesefasern aus Polyester, Triacetat, Acetat und Polyacetat sowie deren Mischungen untereinander mit Dispersionsfarbstoffen nach dem Ätz
30 oder Ätzreserveverfahren zur Verfügung zu stellen, bei dem man auf stabilere ätzmittelhaltige Druckpasten zurückgreifen kann und bei dem man auch auf tiefgefärbtem Fond klarere Nuancen der Illuminationsfarbstoffe erzielt als es mit den bekannten Verfahren möglich ist.

- 35 Die Aufgabe wird erfindungsgemäß dadurch gelöst, daß man als Ätzmittel eine Mischung aus
  - a) 5 bis 100 Gew.-Teilen mindestens einer Verbindung der Formel

40

$$\begin{array}{c}
\text{(COOM)}_{n} \\
\text{R}^{2} \\
\text{N} \\
\text{H}
\end{array}$$
(I),

und/oder eines Alkali- oder Ammoniumthiocyanats, wobei in Formel I

- R<sup>1</sup> Wasserstoff,  $C_1$  bis  $C_4$ -Alkyl oder  $C_{1}$ - $C_4$ -Alkylen-COOM,
- R<sup>2</sup> Wasserstoff, Methyl, Methoxy oder -N<sub>H</sub>,
- M ein Alkali- oder Ammoniumkation und
  - n 0, 1 oder 2 bedeutet,
- b) 5 bis 95 Gew.-Teile eines Alkali- oder Ammoniumhydroximethansulfinats, Alkali- oder Ammoniumhydroxiethansulfinats oder eines Ammoniakderivats, das mindestens einmal den Rest eines Alkali- oder Ammoniumsalzes der Methan- oder Ethansulfinsäure aufweist,
  - c) 5 bis 90 Gew.-Teile eines wasserunlöslichen Erdalkalisalzes einer Verbindung der Formel

15

05

20 in der R für H oder eine  $C_1$ - bis  $C_3$ -Alkylgruppe steht und

d) 0 bis 50 Gew.-Teile eines reduzierend wirkenden Kohlenhydrats,

verwendet.

**2**5

Nach dem erfindungsgemäßen Verfahren bedruckt man Textilgut, z.B. Gewebe oder Gewirke aus Polyester, Cellulosetriacetat, Celluloseacetat und Polyamid oder deren Mischungen. Textilien aus den genannten Materialien sind im Handel erhältlich. Das Ätzreserveverfahren kann beispielsweise so 30 durchgeführt werden, daß man das Textilgut zunächst mit einer Flotte klotzt, die einen ätzbaren Dispersionsfarbstoff enthält. Anstelle des Klotzens kann man das Textilgut auch mit einer Druckpaste bedrucken, die einen ätzbaren Dispersionsfarbstoff und ein synthetisches oder natürliches Verdickungsmittel enthält. Das Textilgut wird dann unter solchen 35 Bedingungen getrocknet, daß die Farbstoffe noch nicht fixiert werden. Dann bedruckt man es mit einer Mischung aus einem ätzbeständigen Dispersionsfarbstoff und der Atzmittelmischung und trocknet es. Anschliessend werden die Farbstoffe fixiert, z.B. durch Thermosolieren oder Erhitzen des Textilguts in einer Heißdampfatmosphäre. Unter diesen Bedingungen 40 wird der ätzbare Farbstoff an den Stellen zerstört, auf die die Mischung aus dem ätzbeständigen Farbstoff und dem Ätzmittel aufgedruckt wurde. Diese Verfahrensweise bezeichnet man als Ätzreserve, weil der Fond der Ware zwar gefärbt, der Farbstoff jedoch noch nicht fixiert ist.

Eine Variante des Ätzreserveverfahrens besteht darin, daß man die Mischung aus ätzbeständigem Farbstoff und Ätzmittel auf das Textilgut aufdruckt und direkt im Anschluß daran den ätzbaren Farbstoff vollflächig überdruckt und das Material dann trocknet und die Farbstoffe fixiert.

O5 Beim Ätzen wird dagegen ein bereits auf dem Gewebe fixierter ätzbarer Farbstoff mit der Ätzmittelmischung mustergemäß geätzt. Bei allen Verfahrensvarianten ist auch ein Weißätzen möglich, d.h. es wird in diesem Fall eine Druckpaste verwendet, die zwar die Ätzmittelmischung, jedoch keinen Farbstoff enthält.

10

Die Färbungen können bei Polyester sowohl unter Verwendung von Carriern durchgeführt werden, als auch unter Hochtemperaturbedingungen, z.B. Färben unter Druck in wäßriger Flotte bei 120°C. Die bei Polyester erforderliche reduktive Nachreinigung erfolgt nach dem Drucken und Fixieren, d.h. 15 in einem Arbeitsgang werden der Fond und die zur Illumination bedruckten Stellen reduktiv gereinigt. Der Vorteil der Färbungen liegt in einer besseren Egalität des Fonds, was dann besonders wichtig ist, wenn musterbedingt nur vereinzelt kleine Flächen geätzt werden sollen. Vor allem bei Wirkware und sehr leichten Geweben ergibt die Vorfärbung qualitative Vor-20 teile. Synthesefasern aus Acetat oder Polyamid bzw. deren Mischungen werden bei einer Temperatur von 85°C gefärbt. Für das erfindungsgemäße Verfahren kommen ausschließlich Dispersionsfarbstoffe in Betracht. Geeignete Farbstoffe dieser Art können dem Color-Index entnommen werden. Ätzbare Dispersionsfarbstoffe sind solche, die vom Ätzmittel in Produkte zersetzt 25 werden, die im allgemeinen den Weißfond oder die bunte Illumination der Ware nicht beeinträchtigen. Durch reduzierend wirkende Ätzmittel ätzbare Dispersionsfarbstoffe gehören zumeist zur Gruppe der Azofarbstoffe. Lediglich beispielhaft seien der gelbe Dispersionsfarbstoff CI 11855 und die roten Dispersionsfarbstoffe CI 11150 und CI 11115 genannt. Die ätzbestän-30 digen Farbstoffe sind hauptsächlich Dispersionsfarbstoffe auf Basis von Anthrachinonabkömmlingen. Sie sind gegenüber den Ätzmitteln beständig. Geeignete ätzbeständige Dispersionsfarbstoffe sind im Colour-Index angegeben. Einige davon seien im folgenden beispielhaft genannt:

35 Gelber Dispersionsfarbstoff CI 58900 und CI 47023, orangefarbener Dispersionsfarbstoff CI 60700, roter Dispersionsfarbstoff CI 60755, CI 62015 und CI 60756, violetter Dispersionsfarbstoff CI 61105 und blauer Dispersionsfarbstoff CI 61500, CI 62500 und CI 63285

40

Die Ätzmittelmischung enthält als Komponente a) mindestens eine Verbindung der Formel I oder ein Alkali- oder Ammoniumthiocyanat. Die Verbindungen der Formel I sind bekannte, zum Teil sogar großtechnische Produkte.

Bevorzugte Verbindungen der Formel I sind die Natrium-, Kalium- oder Ammoniumsalze der Anthranilsäure und des Phenylglycins.

Als Ammoniakderivate, die mindestens einmal den Rest eines Alkali- oder 05 Ammoniumsalzes der Methan- oder Ethansulfinsäure enthalten, verwendet man Verbindungen der Formel

in der

10

 $R^{1}$ Wasserstoff, C1- bis C4-Alkyl oder C1-C4-Alkylen-C00M,

Wasserstoff, Methyl, Methoxy oder  $-N(\frac{R}{H})$ ,  $15 R^2$ 

 $R^3$ Wasserstoff oder Methyl,

R Wasserstoff, Methyl, Methoxy, -N oder -N CHSO<sub>2</sub>M

20

M ein Alkali- oder Ammoniumkation und 0, 1 oder 2

bedeutet.

25

Verbindungen der Formel II sind z.B. aus der DE-PS 1 104 484 bekannt. Sie lassen sich nach bekannten Methoden herstellen, so z.B. durch Umsetzung der Verbindungen der Formeln I mit Natriumhydroximethansulfinat.

30 Die Ätzmittelmischung enthält als Komponente b) beispielsweise ein Alkali- oder Ammoniumsalz der Anthranilo-N-methansulfinsäure oder der N-Phenylglycino-N-methansulfinsäure (Verbindungen der Formel II). Als Alkalisalze verwendet man in der Praxis die Natrium- und Kaliumsalze. Es ist selbstverständlich auch möglich, Mischungen aus Natrium- und Kalium-35 salzen oder aus Natrium- und Ammoniumsalzen der Verbindungen der Formeln I, II und der Thiocyansäure einzusetzen.

Die Ätzmittelmischung kann als Komponente b) auch ein wasserlösliches Hydroximethan- oder Hydroxiethansulfinat enthalten. Solche Verbindungen kön-40 nen beispielsweise mit Hilfe der Formel

in der R<sup>5</sup> = H, CH<sub>3</sub> und Me = Na, K, NH<sub>4</sub> oder eine alkylsubstituierte Ammoniumgruppe bedeutet, charakterisiert werden. Geeignete Reduktionsmittel sind außerdem Ammoniakderivate, die mindestens einmal den Rest eines Alkalimetall- oder Ammoniumsalzes der Methansulfinsäure oder der Ethansulfinsäure enthalten. Verbindungen dieser Art erhält man, indem man eines oder mehrere der an ein Stickstoffatom gebundenen Wasserstoffatome des Ammoniaks oder von Derivaten des Ammoniaks, beispielsweise von primären oder sekundären aliphatischen Aminen, z.B. Mono- oder Diaminen, wie Methylamin, Dimethylamin, Isopropylamin, n-Butylamin oder Ethylendiamin, des Hydrazins oder des Harnstoffs durch den Rest der allgemeinen Formel

 $-CH_2SO_2Me$  IV,

in der Me = Alkalimetall oder eine Ammoniumgruppierung bedeutet, ersetzt.

15 Diese Ammoniakderivate werden in bekannter Weise dadurch hergestellt, daß man Ammoniak oder dessen Derivate, die mindestens ein an Stickstoff gebundenes Wasserstoffatom tragen, mit Alkalimetall- oder Ammoniumsalzen der Hydroxymethansulfinsäure bzw. der Hydroxyethansulfinsäure (Verbindungen der Formel III) umsetzt. Diese Reaktion verläuft unter Abspaltung von Wasser. Vorzugsweise verwendet man die Natrium- und Kalisalze der Ammoniakderivate der Methansulfinsäure, z.B. iminodimethansulfinsaures Natrium, das die Formel

## HN(CH<sub>2</sub>SO<sub>2</sub>Na)<sub>2</sub>

25

hat und durch Umsetzung von Ammoniak mit hydroxymethansulfinsaurem Natrium im Molverhältnis 1:2 hergestellt wird und die Verbindung der Formel

 $H_2NCH_2SO_2Na$ ,

die durch Umsetzung von Ammoniak mit dem Natriumsalz der Hydroxymethansulfinsäure im Molverhältnis 1:1 erhalten wird.

35 Als Komponente b) kann man auch Mischungen der unterschiedlichen wasserlöslichen sulfinsäuregruppenhaltigen Verbindungen einsetzen, sowie auch
insbesondere die Verbindungen der Formel II zusammen mit einem Salz der
Thiocyansäure verwenden, z.B. Mischungen aus einem Alkali- oder Ammoniumsalz der Thiocyansäure mit einem Alkali- oder Ammoniumsalz der Anthrani10-N-methansulfinsäure oder der N-Phenylglycino-N-methansulfinsäure. Von
den wasserlöslichen Verbindungen lösen sich mindestens 100 g pro Liter
Wasser bei einer Temperatur von 20°C.

20

Als Komponente c) des erfindungsgemäß zu verwendenden Ätzmittels werden wasserunlösliche Erdalkalisalze von Verbindungen der Formel

in der R für H oder eine C<sub>1</sub>- bis C<sub>3</sub>-Alkylgruppe steht, eingesetzt. Wasserunlöslich bedeutet im vorliegenden Fall, daß sich weniger als 2,5 g des

10 Erdalkalisalzes in l Liter Wasser bei einer Temperatur von 20°C auflösen
lassen. Vorzugsweise verwendet man die Calciumsalze der Sulfinsäure, d.h.
die Calciumsalze der Hydroxymethansulfinsäure, Hydroxyethansulfinsäure,
Hydroxypropansulfinsäure oder Hydroxylbutansulfinsäure. Es ist selbstverständlich auch möglich, Mischungen der Erdalkalisalze einzusetzen, z.B.

15 Mischungen aus den Calciumsalzen der Hydroxymethansulfinsäure und der
Hydroxyethansulfinsäure oder Mischungen aus dem Calciumsalz der Hydroxymethansulfinsäure und dem Bariumsalz der Hydroxymethansulfinsäure und dem
Bariumsalz der Hydroxyethansulfinsäure.

Die wasserunlöslichen Erdalkalisalze der Komponente c) der Ätzmittelmischung können durch Mahlen (Trocken- und vorzugsweise Naßvermahlung in
Gegenwart eines Dispergiermittels) und gegebenenfalls Sieben des Mahlguts
in eine fein verteilte Form gebracht werden. Die Teilchengröße der wasserunlöslichen Salze liegt vorzugsweise unterhalb der lichten Weite der
Siebe der Druckschablonen, also unterhalb von 0,15 mm, vorzugsweise in
dem Bereich von 0,01 bis 0,15 mm.

Als Komponente d) des erfindungsgemäß verwendeten ätzmittels werden Kohlenhydrate oder deren Derivate eingesetzt. In Betracht kommen als Kohlenhydrate vor allem Mono- oder Disaccharide und als Kohlenhydratderivate insbesondere Ascorbinsäure. Bei den Monosacchariden handelt es sich z.B. um Tetrosen, wie Erythrose, vor allem um Pentosen, wie Xylose, Arabinose, Ribose und insbesondere um Hexosen, wie Glucose, Fructose, Sorbose, Gulose, Rhamnose, Galactose, Mannose und Fucose. Als Disaccharide kommen vor allem Lactose, Maltose, Cellobiose und reduzierende Dextrinarten in Betracht. Glucose, sowohl 1-Glucose wie d-Glucose, auch Dextrose genannt, d-Fructose, Lactose, Maltose, Cellobiose, Dextrin und Ascorbinsäure sowie deren Gemisch sind bevorzugt. Im Vordergrund des Interesses stehen Ascorbinsäure, Fructose und insbesondere Glucose sowie deren Gemische, z.B. aus Fructose und Glucose.

Die Druckpaste, mit der die Ätzmittelmischung auf das textile Material aufgedruckt wird, enthält in der Regel zur Einstellung der Viskosität Verdickungsmittel. Vorzugsweise verwendet man natürliche Verdickungsmittel, wie Kernmehlether, Stärke-Tragant-Verdickungen und Alginate.

05

1000 Gew.-Teile der ätzmittelhaltigen Druckpaste enthalten 10 bis
400 Gew.-Teile der Ätzmittelmischung und 20 bis 100 Gew.-Teile des 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 auch Mischungen aus natürlichen und synthetischen Verdickungsmitteln einsetzen.
1000 Gew.-Teile der Druckpasten enthalten 0,5 bis 50 Gew.-Teile eines Dispersionsfarbstoffs oder einer Mischung von Dispersionsfarbstoffen.

20

Die Druckpasten, die das Ätzmittel enthalten, können außerdem weitere Zusätze aufweisen, z.B. Schaumdämpfer, Fixiermittel, Harnstoff, Ätzhilfsmittel, wie z.B. Anthrachinon, Lösungsmittel, wie z.B. Biscyanethylformamid, Thiodiglycol, Glycerin oder Polyalkylenglycole oder Substanzen, die entweder bereits in der Druckpaste einen alkalischen pH-Wert erzeugen, wie z.B. Alkalihydroxide, Alkalicarbonate oder Hydrogencarbonate, Ammoniak, Triethanolamin oder Urotropin oder Alkalispender, d.h. Mittel, die beim Fixierprozeß Alkali freisetzen, wie z.B. das Natriumsalz der Trichloressigsäure. Der pH-Wert der ätzmittelhaltigen Druckpasten liegt üb
licherweise zwischen 7,5 und 13, vorzugsweise zwischen 8 und 12,5.

Das erfindungsgemäße Verfahren zeichnet sich dadurch aus, daß selbst beim Aufdruck einer geringen Menge eines ätzbeständigen Farbstoffs zusammen mit dem Ätzmittel auf einen tiefgefärbten Fond klarere Nuancen des Illuminationsfarbstoffs erhalten werden, als dies bisher der Fall war. Nach dem erfindungsgemäßen Verfahren erhält man ausserdem konturenscharfe Drucke. Die bedruckten Fasermaterialien, insbesondere Polyester, erleiden keine oder nur eine geringfügige Faserschädigung.

40 Die in den Beispielen angegebenen Teile sind Gewichtsteile, die Angaben in Prozent beziehen sich, falls nicht anders angegeben, auf das Gewicht der Stoffe.

#### Beispiel 1

Ein Gewebe aus Polyester wird mit einer Flotte geklotzt, die folgende Bestandteile enthält:

05

100 g/l des Farbstoffs der Formel

10 
$$v_{2N}$$
  $v_{1} = N$   $v_{2} = N$   $v_{3} = N$   $v_{4} = N$   $v_{2} = N$   $v_{2} = N$   $v_{3} = N$   $v_{4} = N$   $v_{4} = N$   $v_{5} = N$   $v_{6} = N$   $v_{6$ 

5 g/1 des Farbstoffs der Formel

15

$$\begin{array}{c|c}
 & \text{OH} \\
 & \text{OH} \\
 & \text{CH}_3
\end{array}$$

20

15 g/1 des Farbstoffs der Formel

- 2 g/1 eines Copolymerisats aus 75 % Acrylsäure und 25 % Acrylamid, das teilweise mit Natronlauge neutralisiert ist,
- 30 3 g/1 Alginat und
  - 10 g/l des Natriumsalzes von Nitrobenzolsulfonsäure.

Der pH-Wert der Klotzflotte wird mit Weinsäure auf 5,5 eingestellt. Die Flottenaufnahme beträgt 90 %. Nach dem Klotzen wird das Gewebe bei einer 35 Temperatur in dem Bereich von 90 bis 100°C getrocknet und danach mit einer Druckpaste bedruckt, die folgende Zusammensetzung aufweist:

- 250 g Kernmehletherverdickung 8 %ig in Wasser
- 250 g Stärkeetherverdickung 10 %ig in Wasser
- 40 g Iminodimethansulfinsaures Natrium
- 25 g Natriumsalz der Anthranilsäure
- 05 50 g Natriumthiocyanat
  - 45 g Calciumhydroxymethansulfinat (Teilchendurchmesser <0,02 mm)
  - 60 g Harnstoff
  - 15 g Ölsäurediethanolamid
  - 70 g Polyethylenglykol eines Molekulargewichts von 300
- 10 g m-nitrobenzolsulfonsaures Natrium
  - 20 g des gelben Farbstoffs CI 47023

165 g Wasser

1000 g

15 Das bedruckte Material wird getrocknet und anschließend 10 Minuten bei einer Temperatur von 170°C mit überhitztem Dampf unter Normaldruck behandelt. Danach wird das Material wie üblich gespült und reduktiv gereinigt. Man erhält einen gelben Druck auf schwarzem Grund. Der Druck zeichnet sich durch einen klaren Farbton und scharfe Konturen aus.

20

### Beispiel 2

Ein Gewebe aus Polyester wird, wie in Beispiel 1 beschrieben, mit einer Flotte geklotzt, die

25

50 g/l des blauen Farbstoffs der Formel

30 
$$V_{2}^{N}$$
  $V_{1} = N$   $V_{2}^{C_{2}H_{5}}$   $V_{2}^{H_{4}COOCH_{3}}$ 

5 g/l des gelben Farbstoffs der Formel

$$N = N \longrightarrow N = N \longrightarrow CH_3$$

und

45 g/1 des braunen Farbstoffs der Formel

**0**5

$$O_{2}N \xrightarrow{C1} N = N \xrightarrow{C_{2}H_{4}OH} C_{2}H_{4}OH$$

enthält.

10

Nach dem Trocknen bei 90 bis 100°C wird das so behandelte Gewebe mit einer Druckpaste bedruckt, die folgende Zusammensetzung aufweist:

450 g Kernmehletherverdickung 8 %

15 g Hydroximethansulfinsaures Natrium

50 g Calciumhydroximethansulfinat (Teilchendurchmesser <0,04 mm)

35 g Ammonium thio cyanat

25 g Soda

40 g Natriumsalz des Phenylglycins

20 10 g Glucose

30 g Polyethylenglykol (MG 300)

35 g Harnstoff

10 g Ölsäurediethanolamid

5 g Hexamethylentetramin

25 20 g m-nitrobenzolsulfonsaures Natrium

5 g des blauen Dispersionsfarbstoffs der Formel

30

35 Das bedruckte Material wird dann getrocknet und anschliessend 8 Minuten bei einer Temperatur von 175°C mit überhitztem Dampf unter Normaldruck behandelt. Danach wird wie üblich gespült und reduktiv gereinigt. Man erhält einen klaren blauen Druck auf schwarzem Grund.

#### 40 Beispiel 3

Ein Gewebe aus Polyester wird mit einer wäßrigen Flotte, die 1,2 % des roten Dispersionsfarbstoffs der Formel

1,5 % des blauen Dispersionsfarbstoffs der Formel

10
$$C_{2}^{\text{N}} = N$$

$$C_{2}^{\text{H}_{4}} = 0$$

$$C_{2}^{\text{H}_{4}} = 0$$

$$C_{2}^{\text{H}_{4}} = 0$$

$$C_{2}^{\text{H}_{4}} = 0$$

15 2,4 % des blauen Dispersionsfarbstoffs der Formel

20

30

35

05

1,0 % des orangefarbenen Dispersionsfarbstoffs der Formel

$$\begin{array}{c} \text{C1} & \text{C2}^{\text{H}_4\text{CN}} \\ \text{C2}^{\text{N}} & \text{C1} & \text{C2}^{\text{H}_4\text{CN}} \end{array}$$

enthält, nach dem Auszieh-Verfahren 30 Minuten bei einer Temperatur von 120°C und einem pH-Wert im Bereich von 4,5 bis 5 gefärbt. Die so eingefärbte Ware wird anschliessend mit einer Druckpaste folgender Zusammensetzung bedruckt:

- 500 g Kernmehletherverdickung pH 7 (hergestellt durch Auflösen von 80 g Kernmehlether in 1000 g Wasser)
- 80 g Iminodimethansulfinsaures Natrium
- 10 g Anthrachinon
- 05 20 g Calciumhydroximethansulfinat (Teilchendurchmesser < 0,03 mm)
  - 50 g Natriumthiocyanat
    - 5 g Natriumsalz der Anthranilsäure
    - 5 g des Natriumsalzes der Trichloressigsäure
  - 10 g Ölsäurediethanolamid
- 10 60 g Polyethylenglykol (MG 300)
  - 5 g m-nitrobenzolsulfonsaures Natrium
  - 10 g des gelben Farbstoffs CI 47023
  - 245 g Wasser

1000 g

15

Das bedruckte Material wird getrocknet und anschließend 12 Minuten bei einer Temperatur von 175°C mit überhitztem Dampf unter Normaldruck behandelt. Danach wird das Material wie üblich gespült und reduktiv nachgereinigt. Man erhält einen klaren gelben, konturenscharfen Druck auf schwarzem Grund.

#### Beispiel 4

Ein Mischgewebe aus 65 % 2 1/2-Acetat und 35 % Polyamid wird mit einer wäßrigen Flotte, die 5,5 % des blauen Dispersionsfarbstoffs der Formel

1,5 % des gelben Dispersionsfarbstoffs CI 11855 und 1,25 % des roten Dispersionsfarbstoffs CI 11115 enthält, nach dem Ausziehverfahren bei 90°C gefärbt. Das Gewebe wird danach gespült und getrocknet. Man erhält eine Schwarzfärbung, bei der die Farbstoffe fixiert sind. Auf die so gefärbte Ware wird mustergemäß eine Druckpaste folgender Zusammensetzung aufgebracht:

500 g Kernmehletherverdickung pH 7

· (80 g Kernmehlether in 1000 g Wasser)

40 g Nitrilomethansulfinsaures Natrium

20 g Hexamethylentetramin

05 10 g Natriumthiocyanat

10 g Anthrachinon

15 g Calciumhydroximethansulfinat (Teilchendurchmesser <0,05 mm)

50 g Thiodiglykol

50 g roter Dispersionsfarbstoff CI 62015

10 305 g Wasser

1000 g

Das bedruckte Material wird getrocknet und anschließend 20 Minuten bei einer Temperatur von 102°C unter Normaldruck mit Sattdampf behandelt.

15 Danach wird es kalt gespült, bei 30 bis 40°C geseift, gespült und getrocknet. Man erhält einen konturenscharfen, tiefrosa Druck auf schwarzem Fond.

# Beispiel 5

20

Ein Gewebe aus Polyester wird, wie in Beispiel 1 beschrieben, mit einer Flotte geklotzt, die 50 g/l des blauen Farbstoffs der Formel

25
$$\begin{array}{c|c}
 & C_2^{\text{H}}5 \\
 & C_2^{\text{H$$

enthält. Nach dem Trocknen bei 90 bis 100°C wird mit einer Druckpaste 30 bedruckt, die folgende Zusammensetzung aufweist:

275 g Kernmehletherverdickung 8 %ig in Wasser

275 g Stärkeetherverdickung 10 %ig in Wasser

10 g Ölsäurediethanolamid

40 g Iminodimethansulfinsaures Natrium

05 30 g Polyethylenglykol des Molgewichts 300

20 g Calciumhydroximethansulfinat (Teilchendurchmesser <0,03 mm)

5 g Natriumsalz der Anthranilsäure

40 g Natriumsalz des Phenylglycins

10 g m-Nitrobenzolsulfonsaures Natrium

40 g des roten Farbstoffs der Formel

15

Das bedruckte Material wird getrocknet und anschließend 10 Minuten bei 20 einer Temperatur von 170°C mit überhitztem Dampf unter Normaldruck behandelt. Danach wird das Material wie üblich gespült und reduktiv gereinigt. Man erhält einen konturenscharfen rosa Druck auf blauem Grund.

### Patentansprüche

Verfahren zum Bedrucken von Synthesefasern aus Polyester, Triacetat,
Acetat und Polyamid sowie deren Mischungen untereinander mit Dispersionsfarbstoffen nach dem Ätz- oder Ätzreserveverfahren, dadurch gekennzeichnet, daß man als Ätzmittel eine Mischung aus

-15-

a) 5 bis 100 Gew.-Teilen mindestens einer Verbindung der Formel

10
$$\mathbb{R}^{2} \stackrel{\text{(COOM)}_{n}}{\longrightarrow} \mathbb{R}^{1}$$

$$\mathbb{R}^{1} \qquad \text{(I),}$$

- und/oder eines Alkali- oder Ammoniumthiocyanats, wobei in Formel I
  - Wasserstoff,  $C_1$  bis  $C_4$ -Alkyl oder  $C_{1-1}$  bis  $C_4$ -Alkylen-COOM,  $R^2$  Wasserstoff, Methyl, Methoxy oder  $-N_H^{-R}$ ,
  - M ein Alkali- oder Ammoniumkation und n 0, 1 oder 2 bedeutet,
  - b) 5 bis 95 Gew.-Teilen eines Alkali- oder Ammoniumhydroximethansulfinats, Alkali- oder Ammoniumhydroxiethansulfinats oder eines Ammoniakderivates, das mindestens einmal den Rest eines Alkalioder Ammoniumsalzes der Methan- oder Ethansulfinsäure aufweist,
  - c) 5 bis 90 Gew.-Teilen eines wasserunlöslichen Erdalkalisalzes einer Verbindung der Formel

- 35 in der R für H oder eine  $C_1$  bis  $C_3$ -Alkylgruppe steht und
  - d) 0 bis 50 Gew.-Teilen eines reduzierend wirkenden Kohlenhydrats, verwendet.

40

20

25

30

- 2. Verfahren nach Anspruch 1, <u>dadurch gekennzeichnet</u>, daß das Ätzmittel als Komponente a) ein Alkali- oder Ammoniumsalz der Anthranilsäure und/oder des Phenylglycins enthält.
- 05 3. Verfahren nach Anspruch 1, <u>dadurch gekennzeichnet</u>, daß das Ätzmittel als Komponente a) ein Alkali- oder Ammoniumsalz der Thiocyansäure enthält.
- 4. Verfahren nach Anspruch 1, <u>dadurch gekennzeichnet</u>, daß das Ätzmittel als Komponente a) eine Mischung aus einem Alkali- oder Ammoniumsalz der Thiocyansäure mit einem Alkali- oder Ammoniumsalz der Anthranil-säure und/oder des Phenylglycins enthält.
- 5. Verfahren nach Anspruch 1, <u>dadurch gekennzeichnet</u>, daß das Ätzmittel als Komponente b) ein Alkali- oder Ammoniumsalz der Anthranilo-N-methansulfinsäure oder der N-Phenylglycino-N-methansulfinsäure enthält.
- 6. Verfahren nach Anspruch 1, <u>dadurch gekennzeichnet</u>, daß das Ätzmittel

  20 als Komponente b) eine Mischung aus einem Alkali- oder Ammoniumsalz
  der Thiocyansäure mit einem Alkali- oder Ammoniumsalz der Anthranilo-N-methansulfinsäure oder der N-Phenylglycino-N-methansulfinsäure
  enthält.
- 25 7. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß das Ätzmittel als Komponente b) ein Alkali- oder Ammoniumhydroximethansulfinat, ein Alkali- oder Ammoniumsalz der Aminomethansulfinsäure, der Iminomethandisulfinsäure oder der Nitrolomethantrisulfinsäure enthält.