

(12)

## EUROPÄISCHE PATENTSCHRIFT

(45) Veröffentlichungstag der Patentschrift :  
**07.06.89**

(51) Int. Cl.<sup>4</sup> : **D 06 P 5/15, D 06 P 5/12**

(21) Anmeldenummer : **84115523.7**

(22) Anmeldetag : **15.12.84**

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

(30) Priorität : **18.01.84 DE 3401500**

(43) Veröffentlichungstag der Anmeldung :  
**07.08.85 Patentblatt 85/32**

(45) Bekanntmachung des Hinweises auf die Patenterteilung : **07.06.89 Patentblatt 89/23**

(84) Benannte Vertragsstaaten :  
**CH DE FR IT LI**

(56) Entgegenhaltungen :  
**DE--A- 2 305 177**  
**DE--A- 3 113 732**  
**DE--A- 3 128 984**  
**DE--A- 3 246 788**  
**GB--A- 402 037**

(73) Patentinhaber : **BASF Aktiengesellschaft**  
**Carl-Bosch-Strasse 38**  
**D-6700 Ludwigshafen (DE)**

(72) 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 Waldsee (DE)**

**EP 0 150 405 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

Bei den bisher bekannten Verfahren zum Bedrucken von Synthefasern 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 3 106 036 eine Mischung aus Alkali- oder Ammoniumsalzen der Hydroxymethansulfinsäure 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.

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 Synthefasern aus Polyester, Triacetat, Acetat, Polyamid oder deren Mischungen untereinander mit Dispersionsfarbstoffen nach dem Ätz- oder Ätzreserveverfahren mit Hydroxymethansulfinat enthaltende Mischungen als Ätzmittel oder ein Verfahren zum Weißätzen unter alleiniger Verwendung des Ätzmittels 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.

Die Aufgabe wird erfindungsgemäß dadurch gelöst, daß man als Ätzmittel eine Mischung aus

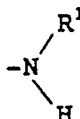
a) 5 bis 100 Gew.-Teilen mindestens einer Verbindung der Formel



gegebenenfalls in Mischung mit einem Alkali- oder Ammoniumthiocyanat, wobei in Formel I

R<sup>1</sup> Wasserstoff, C<sub>1</sub>- bis C<sub>4</sub>-Alkyl oder C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkylen-COOM,

R<sup>2</sup> Wasserstoff, Methyl, Methoxy oder

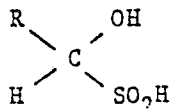


M ein Alkali- oder Ammoniumkation und

n 0, 1 oder 2 bedeutet,

b) 5 bis 95 Gew.-Teile eines Alkali- oder Ammoniumhydroxymethansulfins, Alkali- oder Ammoniumhydroxiethansulfins 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



in der R für H oder eine C<sub>1</sub>- bis C<sub>3</sub>-Alkylgruppe steht und

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

verwendet.

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

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 Bedingungen getrocknet, daß die Farbstoffe noch nicht fixiert werden. Dann bedruckt man es mit einer Mischung aus einem ätzbeständigen Dispersionsfarbstoff und der Ätzmittelmischung und trocknet es. Anschliessend werden die Farbstoffe fixiert, z. B. durch Thermosolieren oder Erhitzen des Textilguts in einer Heißdampfatosphäre. Unter diesen Bedingungen 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 der 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. 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.

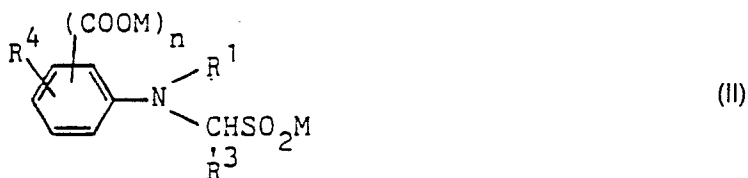
Die Färbungen können bei Polyester sowohl unter Verwendung von Carriern durchgeführt werden, als auch unter Hochtemperaturbedingungen, z. B. Färben unter Druck in wäßriger Flotte bei 120 °C. Die bei Polyester erforderliche reduktive Nachreinigung erfolgt nach dem Drucken und Fixieren, d. h. in einem 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 Vorteile. Synthefasern 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 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 ätzbeständigen Farbstoffe sind hauptsächlich Dispersionsfarbstoffe auf Basis von Anthrachinonabkömmligen. Sie sind gegenüber den Ätzmitteln beständig. Geeignete ätzbeständige Dispersionsfarbstoffe sind im Colour-Index angegeben. Einige davon seien im folgenden beispielhaft genannt:

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.

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

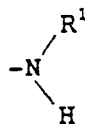
Bevorzugte Verbindungen der Formel I sind die Natrium-, Kalium- oder Ammoniumsalze der Anthranilsäure und des Phenylglycins.

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



in der

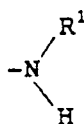
R<sup>1</sup> Wasserstoff, C<sub>1</sub>- bis C<sub>4</sub>-Alkyl oder C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkylen-COOM,  
 R<sup>2</sup> Wasserstoff, Methyl, Methoxy oder



R<sup>3</sup> Wasserstoff oder Methyl,

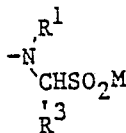
R<sup>4</sup> Wasserstoff, Methyl, Methoxy,

5



oder

10



15

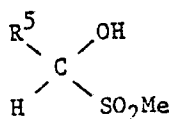
M ein Alkali- oder Ammoniumkation und  
n 0, 1 oder 2  
bedeutet, verwenden.

20 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 Natriumhydroxymethansulfonat.

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 Kaliumsalzen oder aus Natrium- und Ammoniumsalzen der Verbindungen der Formeln I, II und der Thiocyanensäure einzusetzen.

Die Ätzmittelmischung kann als Komponente b) auch ein wasserlösliches Hydroximethan- oder Hydroxiethansulfonat enthalten. Solche Verbindungen können beispielsweise mit Hilfe der Formel

30

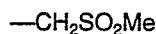


(III)

35

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

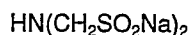
45



IV,

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

55



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

60



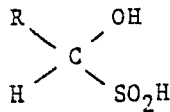
die durch Umsetzung von Ammoniak mit dem Natriumsalz der Hydroxymethansulfinsäure im Molverhältnis 1 : 1 erhalten wird.

65 Als Komponente b) kann man auch Mischungen der unterschiedlichen wasserlöslichen sulfinsäure-

gruppenhaltigen Verbindungen einsetzen. Von den wasserlöslichen Verbindungen lösen sich mindestens 100 g pro Liter Wasser bei einer Temperatur von 20 °C.

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

5



10

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 Erdalkalisalzes in 1 Liter Wasser bei einer Temperatur von 20 °C auflösen lassen. Vorzugsweise verwendet man die Calciumsalze der Sulfinsäure, d. h. die Calciumsalze der Hydroxymethansulfinsäure, Hydroxyethansulfinsäure, Hydroxypropane-sulfinsäure oder Hydroxybutansulfinsäure. Es ist selbstverständlich auch möglich, Mischungen der Erdalkalisalze einzusetzen, z. B. Mischungen aus den Calciumsalzen der Hydroxymethansulfinsäure und der Hydroxyethansulfinsäure oder Mischungen aus dem Calciumsalz der Hydroxymethansulfinsäure und dem Bariumsalz der Hydroxymethansulfinsäure oder Mischungen aus dem Calciumsalz 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 Alginat.

1 000 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. 1 000 Gew.-Teile der Druckpasten enthalten 0,5 bis 50 Gew.-Teile eines Dispersionsfarbstoffs oder einer Mischung von Dispersionsfarbstoffen.

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, Alkalicarbonat oder Hydrogencarbonat, 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 üblicherweise zwischen 7,5 und 13, vorzugsweise zwischen 8 und 12,5.

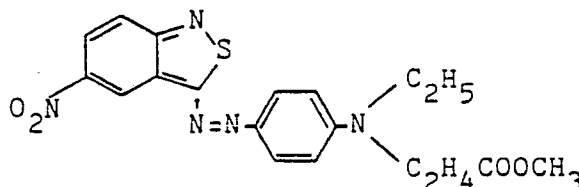
Das erfindungsgemäße Verfahren zeichnet sich dadurch aus, daß selbst beim Aufdruck einer geringen Menge eines ätzbeständigen Farbstoffs zusammen mit dem Ätzmittel auf einen tiefgefärbten Fond klarere Nuancen des Illuminationsfarbstoffs erhalten werden, als dies bisher der Fall war. Nach dem erfindungsgemäßen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

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

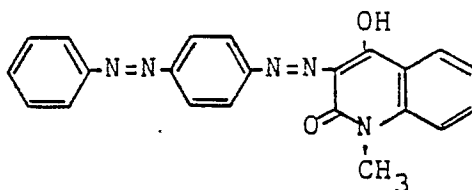
## EP 0 150 405 B1

### Beispiel 1

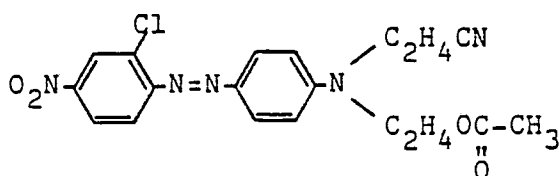
Ein Gewebe aus Polyester wird mit einer Flotte geklotzt, die folgende Bestandteile enthält :  
100 g/l des Farbstoffs der Formel



5 g/l des Farbstoffs der Formel



15 g/l des Farbstoffs der Formel



2 g/l eines Copolymerisats aus 75 % Acrylsäure und 25 % Acrylamid, das teilweise mit Natronlauge neutralisiert ist,

3 g/l 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 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

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

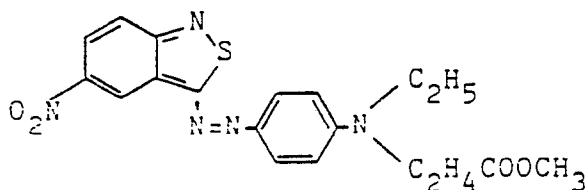
1 000 g

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.

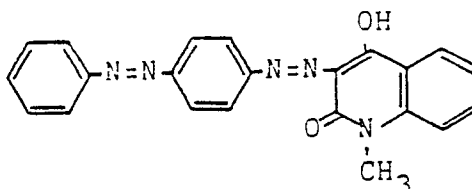
### Beispiel 2

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

# EP 0 150 405 B1

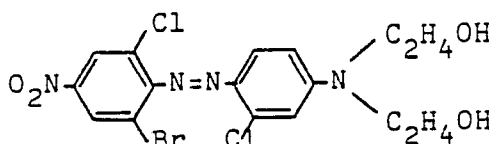


5 g/l des gelben Farbstoffs der Formel



und

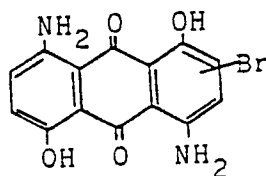
45 g/l des braunen Farbstoffs der Formel



enthält.

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

- 450 g Kermehletherverdickung 8 %
- 15 g Hydroximethansulfinsaures Natrium
- 50 g Calciumhydroximethansulfinat (Teilchendurchmesser < 0,04 mm)
- 35 g Ammoniumthiocyanat
- 25 g Soda
- 40 g Natriumsalz des Phenylglycins
- 10 g Glucose
- 30 g Polyethylenglykol (MG 300)
- 35 g Harnstoff
- 10 g Ölsäurediethanolamid
- 5 g Hexamethylentetramin
- 20 g m-nitrobenzolsulfonsaures Natrium
- 5 g des blauen Dispersionsfarbstoffs der Formel



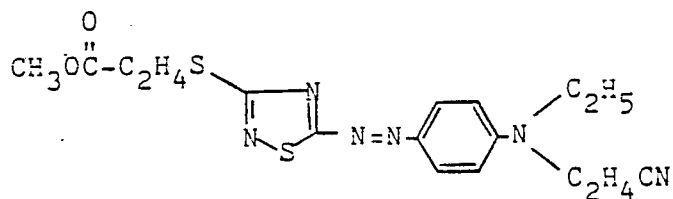
270 g Wasser

1 000 g

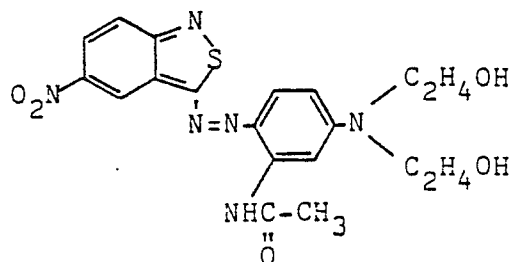
Das bedruckte Material wird dann getrocknet und anschliessend 8 Minuten bei einer Temperatur von 175 °C mit überhitztem Dampf unter Normaldruck behandelt. Danach wird wie üblich gespült und reaktiv gereinigt. Man erhält einen klaren blauen Druck auf schwarzem Grund.

## Beispiel 3

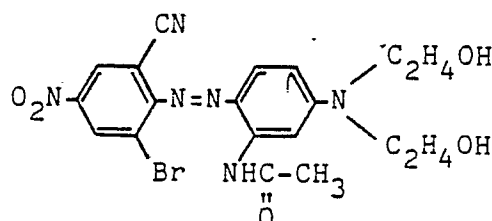
Ein Gewebe aus Polyester wird mit einer wässrigen Flotte, die 1,2 % des roten Dispersionsfarbstoffs der Formel



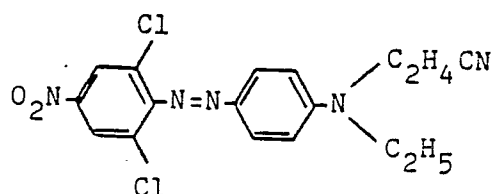
1,5 % des blauen Dispersionsfarbstoffs der Formel



2,4 % des blauen Dispersionsfarbstoffs der Formel



und 1,0 % des orangefarbenen Dispersionsfarbstoffs der Formel



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 1 000 g Wasser)

- 80 g Iminodimethansulfinsaures Natrium
- 10 g Anthrachinon
- 20 g Calciumhydroximethansulfinat (Teilchendurchmesser < 0,03 mm)
- 50 g Natriumthiocyanat
- 5 g Natriumsalz der Anthranilsäure
- 5 g des Natriumsalzes der Trichloressigsäure
- 10 g Ölsäurediethanolamid
- 60 g Polyethylenglykol (MG 300)
- 5 g m-nitrobenzolsulfonsaures Natrium
- 10 g des gelben Farbstoffs CI 47023
- 245 g Wasser
- 1 000 g

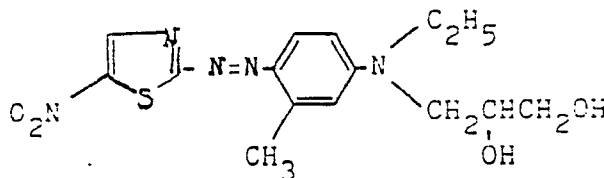
Das bedruckte Material wird getrocknet und anschließend 12 Minuten bei einer Temperatur von 175 °C mit überhitztem Dampf unter Normaldruck behandelt. Danach wird das Material wie üblich



gespült und reduktiv nachgereinigt. Man erhält einen klaren gelben, konturenscharfen Druck auf schwarzem Grund.

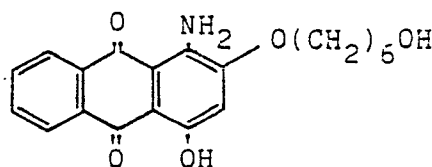
#### Beispiel 4

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



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

- 275 g Kernmehletherverdünnung 8 %ig in Wasser
- 275 g Stärkeetherverdünnung 10 %ig in Wasser
- 10 g Ölsäurediethanolamid
- 40 g Iminodimethansulfinsaures Natrium
- 30 g Polyethylenglykol des Molgewichts 300
- 20 g Calciumhydroximethansulfinat (Teilchendruckmesser < 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

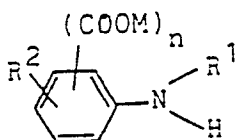


255 g Wasser  
1 000 g

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 konturenscharfen rosa Druck auf blauem Grund.

#### Patentansprüche

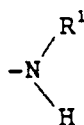
1. Verfahren zum Bedrucken von Synthefasern aus Polyester, Triacetat, Acetat, Polyamid oder deren Mischungen untereinander mit Dispersionsfarbstoffen nach dem Ätz- oder Ätzreserveverfahren mit Hydroxymethansulfinat enthaltende Mischungen als Ätzmittel oder ein Verfahren zum Weißätzen unter alleiniger Verwendung des Ätzmittels, dadurch gekennzeichnet, daß man als Ätzmittel eine Mischung aus
  - a) 5 bis 100 Gew.-Teilen mindestens einer Verbindung der Formel



(I)

gegebenenfalls in Mischung mit einem Alkali- oder Ammoniumthiocyanat, wobei in Formel I

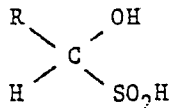
- R<sup>1</sup> Wasserstoff, C<sub>1</sub>- bis C<sub>4</sub>-Alkyl oder C<sub>1</sub>- bis C<sub>4</sub>-Alkylen-COOM,
- R<sup>2</sup> Wasserstoff, Methyl, Methoxy oder



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 Alkali- oder Ammoniums Salzes der Methan- oder Ethansulfinsäure aufweist,

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



in der R für H oder eine C<sub>1</sub>- bis C<sub>3</sub>-Alkylgruppe steht, und

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

2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß das Ätzmittel als Komponente a) ein Alkali- oder Ammoniumsalz der Anthranilsäure und/oder des Phenylglycins enthält.

3. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß das Ätzmittel als Komponente a) eine Mischung aus einem Alkali- oder Ammoniumsalz der Thiocyanssäure mit einem Alkali- oder Ammoniumsalz der Anthranilsäure und/oder des Phenylglycins enthält.

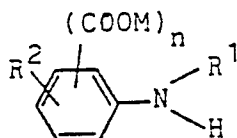
4. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß das Ätzmittel als Komponente b) ein Alkali- oder Ammoniumsalz der Anthranilo-N-methansulfinsäure oder der N-Phenylglycino-N-methansulfinsäure enthält.

5. 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.

## Claims

1. A process for printing synthetic fibers made of polyester, triacetate, acetate or polyamide or a mixture thereof with a disperse dye by the discharge or discharge resist method using a hydroxymethanesulfinate-containing mixture as discharging agent or a process for discharging to white with the use of the discharging agent alone, which comprises using as discharging agent a mixture of

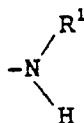
a) from 5 to 100 parts by weight of at least one compound of the formula



with or without an alkali metal thiocyanate or ammonium thiocyanate, where in formula I

R<sup>1</sup> is hydrogen, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-alkyl or C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-alkylene-COOM,

R<sup>2</sup> is hydrogen, methyl, methoxy or

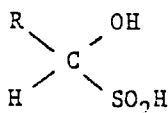


M is an alkali metal or ammonium cation and

n is 0, 1 or 2,

b) from 5 to 95 parts by weight of an alkali metal hydroxymethanesulfinate or hydroxyethanesulfinate or of an ammonium hydroxymethanesulfinate or hydroxyethanesulfinate or of an ammonia derivative which contains at least one radical of an alkali metal or ammonium salt methanesulfonic or ethanesulfonic acid,

c) from 5 to 90 parts by weight of a water-in-soluble alkaline earth metal salt of a compound of the formula



where R is H or C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub>-alkyl, and

d) from 0 to 50 parts by weight of a reducing carbohydrate.

2. A process as claimed in claim 1, wherein the discharging agent contains as component a) an alkali metal or ammonium salt of anthranilic acid or phenylglycine.

3. A process as claimed in claim 1, wherein the discharging agent contains as component a) a mixture of an alkali metal or ammonium salt of thiocyanic acid with an alkali metal or ammonium salt of anthranilic acid or phenylglycine.

4. A process as claimed in claim 1, wherein the discharging agent contains as component b) an alkali metal or ammonium salt of anthranilo-N-methanesulfinic acid or of N-phenylglycino-N-methanesulfinic acid.

5. A process as claimed in claim 1, wherein the discharging agent contains as component b) an alkali metal hydroxymethanesulfinate or ammonium hydroxymethanesulfinate or an alkali metal or ammonium salt of aminomethanesulfinic acid, of iminomethanedisulfinic acid or of nitrilomethanetrissulfinic acid.

## Revendications

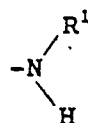
1. Procédé d'impression de fibres de synthèse, en polyester, triacétate, acétate, polyamide ou leurs mélange entre elles, avec des colorants de dispersion selon le procédé d'enlèvement ou au rongeant-réserve avec des mélanges contenant de l'hydroxyméthansulfinate comme rongeant ou procédé de rongeage en blanc avec utilisation exclusive du rongeant, caractérisé par le fait que l'on utilise comme rongeant un mélange de

a) 5 à 100 parties en poids d'au moins un composé de formule



éventuellement en mélange avec un thiocyanate alcalin ou d'ammonium,

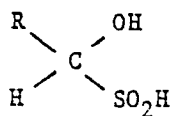
R<sup>1</sup> désignant, dans la formule I, hydrogène, alkyle en C<sub>1</sub> à C<sub>4</sub> ou alkylène en C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-COOM  
R<sup>2</sup>, hydrogène, méthyle, méthoxy ou



M, un cation alcalin ou ammonium et n, 0, 1 ou 2.

b) 5 à 95 parties en poids d'un hydroxyméthan-sulfinate d'ammonium ou alcalin, hydroxyéthansulfinate alcalin ou d'ammonium ou un dérivé d'ammoniaque qui possède au moins une fois le reste d'un sel alcalin ou d'ammonium de l'acide méthan- ou éthansulfinique

c) 5 à 90 parties en poids d'un sel alcalino-terreux insoluble dans l'eau d'un composé de formule



dans laquelle R est mis pour H ou un groupe alkyle en C<sub>1</sub> à C<sub>3</sub>, et

d) 0 à 50 parties en poids d'un hydrate de carbone à action réductrice.

2. Procédé selon la revendication 1, caractérisé par le fait que le rongeant contient, comme composant a), un sel alcalin ou d'ammonium de l'acide anthranilique et/ou de la phénylglycine.

3. Procédé selon la revendication 1, caractérisé par le fait que le rongeant contient, comme composant a), un mélange d'un sel alcalin ou d'ammonium de l'acide thiocyanique avec un sel alcalin ou d'ammonium de l'acide anthranilique et/ou de la phénylglycine.

4. Procédé selon la revendication 1, caractérisé par le fait que le rongeant contient, comme composant b), un sel alcalin ou d'ammonium de l'acide anthranilo-N-méthansulfinique ou de l'acide N-phényl-glycino-N-méthansulfinique.

5. Procédé selon la revendication 1, caractérisé par le fait que le rongeant contient, comme composant b) un hydroxyméthansulfinate alcalin ou d'ammonium, un sel alcalin ou d'ammonium de l'acide aminométhansulfinique, de l'acide iminométhandisulfinique ou l'acide nitrométhantrisulfinique.