


**EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG**


 Anmeldenummer: 85113300.9


 Int. Cl.\*: **D 06 P 5/12**


 Anmeldetag: 19.10.85


 Priorität: 29.10.84 DE 3439532


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


 Veröffentlichungstag der Anmeldung: 07.05.86  
**Patentblatt 86/19**


 Erfinder: **Dürl, Bernd, Im Herrnwald 27, D-6233 Kelkheim (Taunus) (DE)**  
 Erfinder: **Bos, Johannes, Bleicherhubelweg 7, CH-4852 Rothrist (CH)**  
 Erfinder: **Ong, Sienling, Dr., Jahnstrasse 38, D-6238 Hofheim am Taunus (DE)**  
 Erfinder: **Raffel, Peter, Frankfurter Strasse 27, D-6238 Hofheim am Taunus (DE)**  
 Erfinder: **Brozat, Kurt, Lessingstrasse 6, D-6257 Hünfelden (DE)**


 Benannte Vertragsstaaten: **AT CH DE FR GB IT LI**


**Verfahren zum Erzeugen von Weiss- und Buntreserven auf Polyamidfasermaterialien.**


 Für den klassischen Ätzdruck auf Polyamidfasermaterialien unter Verwendung von Säurefarbstoffen bedeuten vor allem die sehr geringen Naß- und Lichtechtheitseigenschaften der auf diesem Weg erzeugten Musterungen häufig einen Hinderungsgrund für die breite Anwendung dieser Technik in der Praxis. Bei einer Übertragung dieser bekannten Musterungsmethode für Wolle auf Reservedrucke erzeugt mit Reaktivfarbstoffen, welche sich durch höheres Echtheitsniveau auszeichnen, treten nicht immer einwandfreie Weißreservierungseffekte auf, wenn z.B. Sulfitverbindungen als Reservierungsmittel und Reaktivfarbstoffe mit veresterten  $\beta$ -Hydroxyethylsulfon-Gruppen als dem reaktiven Rest in Betracht gezogen werden; dadurch sind Bunteffekte mit klarem Farbton in vielen Fällen erst gar nicht realisierbar.

Es wurde nun gefunden, daß sich beim Einsatz von Sulfitverbindungen und Reaktivfarbstoffen vom Vinylsulfon-Typ die erwähnten Schwierigkeiten beheben lassen, wenn man anstelle der Ester-Verbindungen dieser Farbstoffe erfindungsgemäß solche vor ihrer Applikation in ihre freie Vinylsulfon-Form umgewandelte Farbstoffe auf das vorgedruckte Reservierungsmittel zur Einwirkung bringt, welche sich unter sofortiger und vollständiger Inaktivierung miteinander umsetzen und an den betreffenden Stellen des gefärbten Untergrundes einwandfreie Reservierungseffekte ergeben.

Verfahren zum Erzeugen von Weiß- und Buntreserven auf  
Polyamidfasermaterialien

Sinn und Zweck der vorliegenden Erfindung ist es, beim Bedrucken von natürlichen und synthetischen Polyamidfasermaterialien einwandfreie Weißreserven zu erhalten und gleichzeitig die Möglichkeit für klare Farbtöne im Falle der Herstellung von Buntreserven zu schaffen.

Der klassische Ätzdruck auf bahnförmiges Textilgut aus Wolle, Seide und synthetischen Polyamidfasern unter Einsatz von Säurefarbstoffen ist anwendungstechnisch eine  
10 hochspezialisierte Art des Druckens und schließt als solche eine ganze Reihe von Fehlerquellen ein. Besonders erschwerend wirkt sich hierbei die Tatsache aus, daß für diese spezielle Drucktechnik lediglich eine sehr geringe Anzahl von den im Handel befindlichen ätzbeständigen Farbstoffen  
15 zu Verfügung steht; infolgedessen kann im Falle von Bunteffekten nicht jede beliebige Nuance erstellt werden. Auch treten bei diesen bisher bekannten sowie auch in der Praxis durchgeführten Verfahren aufgrund der Wirkung von aggressiven Ätzmitteln nebenher Faserschädigungen auf. Eine  
20 mangelhafte Haltbarkeit der einzusetzenden Druckpasten könnte im einen oder anderen Fall noch hingenommen werden, die aber sehr geringen Naß- und Lichtechtheitseigenschaften von auf diesem herkömmlichen Weg erzeugten Ätzdrucken sind meist ein Hinderungsgrund für die breite Anwendung dieser  
25 interessanten Musterungstechnik in der Praxis.

In der deutschen Offenlegungsschrift DE-A-28 46 247 wird ein Verfahren vorgestellt, das die Herstellung von Weißreserven mit Reaktivfarbstoffen sowie von Buntreserven  
30 mit Reaktiv- unter Reaktivfarbstoffen unter Verwendung von Aldehyd-Alkalibisulfit-Addukten als Reservierungsmittel zum Gegenstand hat. Die Beispiele zur Stütze dieser bekannten Technik gehen allesamt von Reaktivfarbstoffen mit

veresterten  $\beta$ -Hydroxyethylsulfon-Gruppen als dem reaktiven Rest aus, und außerdem wird darin allein die Anwendung des beschriebenen Verfahrens auf Baumwollmaterial belegt. Weil jedoch die Ester-Farbstoffe der eingesetzten Art vielfach  
 5 nicht ausreichend schnell genug mit dem Reservierungsmittel zu reagieren vermögen, treten bei Übertragung dieser Musterungsmethode auf Wolle nicht in jedem Fall einwandfreie Weißreservierungseffekte auf; dadurch werden Bunteffekte mit klarem Farbton in verschiedenen Fällen erst gar nicht  
 10 möglich.

Es wurde nun gefunden, daß sich unter Verwendung von auf Reaktivfarbstoffe, die mit der Faser über die Vinylsulfon-Form unter nucleophiler Addition in Reaktion treten, re-  
 15 servierend wirkenden Verbindungen im Druck auf textilen Flächengebilden aus Polyamidfasermaterialien einwandfreie Weiß- und Buntreserven dann erzielen lassen, wenn man diese Reservierungsmittel im Vordruck ausschließlich nur auf sol- che vor ihrer Applikation umgesetzte und in der jetzt um-  
 20 gewandelten freien Vinylsulfon-Form unmittelbar mit der Faser reaktionsfähige Farbstoffe vom Vinylsulfon-Typ unter sofortiger und vollständiger Inaktivierung auf dem Textil- gut miteinander zur Einwirkung bringt.

25 Auf diese Weise erfolgt erfindungsgemäß eine sofortige Blockierung des Vinylsulfonfarbstoffes, so daß dieser Re- aktivfarbstofftyp nicht mehr in der Lage ist, mit OH-, NH<sub>2</sub>- und sonstigen Gruppen zu reagieren. Eine Bindung an die Faser und eine Reaktion mit der Faser ist unter diesen  
 30 Umständen nicht mehr möglich und somit ergeben sich auf dem Polyamidfasermaterial hervorragende Weißreserveeffekte unter den Reaktivfarbstoffen der Fondcolorierung. Da anderer- seits Reaktivfarbstoffe vom Typ des Halogentriazins und des Halogenpyrimidins sowie von ähnlicher Konstitution des  
 35 Reaktivsystems nicht in gleicher Weise mit den Sulfitverbin- dungen reagieren, können mit Hilfe solcher Farbstoffkate-

gorien Buntreserven erzeugt werden. Es hat sich in umfangreichen Versuchen herausgestellt, daß die Inaktivierung der Vinylsulfongruppe mit Hilfe von Sulfitverbindungen nur dann vollständig verläuft, wenn die Reaktivfarbstoffe vom Vinylsulfon-Typ vor dem Drucken in die reaktionsfähige, freie Vinylsulfon-Form umgewandelt werden und nicht in einer für sich allein mit der Fasersubstanz nicht unmittelbar reaktionsfähigen Form, z.B. als Ester leicht abspaltbarer ein- oder mehrwertiger, anorganischer oder organischer Säuren mit  $\beta$ -Hydroxyethylsulfon-Verbindungen, vorliegen.

Die besonderen Vorteile des neuen Verfahrens bestehen darin, daß aufgrund der besonderen Merkmale der Erfindung eine große Auswahl an Farbstoffen zur Verfügung steht, also praktisch jede beliebige Farbnuance erzielt werden kann. Es resultieren brillante Farbtöne, das Druckverfahren ist durch einfacheres Herstellen der Druckpasten, die darüber hinaus eine viel bessere Haltbarkeit aufweisen, weniger kompliziert. Der größte Vorteil liegt darin, daß sich auf diese Art und Weise bessere Licht- und Naßechtheitseigenschaften der Druckmusterungen realisieren lassen.

Die Durchführung des beanspruchten Verfahrens selbst beinhaltet mehrere Variationsmöglichkeiten. So wird der reservierbare Farbstoff entweder durch Klotzen bzw. durch Pflatschen oder durch Überdruck auf das Material aufgebracht. Immer jedoch muß sich das Reservierungsmittel schon auf dem Material befinden.

Als Reservierungsmittel kommen nach der vorliegenden Erfindung alle wasserlöslichen, anorganischen Sulfitverbindungen wie Alkali- und Erdalkalisulfite, alle stabilisierten Sulfitverbindungen und alle organischen, wasserlöslichen oder teilweise wasserlöslichen Sulfitverbindungen in Frage. Ferner können als solche Reservierungsmittel alle aliphatischen und aromatischen Amine, alle ein- und

mehrwertigen Alkohole von 2 bis 10 C-Atomen und alle anorganischen und organischen, wasserlöslichen Halogenverbindungen eingesetzt werden. Vorzugsweise werden Alkalisulfite bzw. Alkalibisulfite oder stabilisierte Sulfitverbindungen wie Aldehyd-Alkalibisulfit-Addukte verwendet. Schließlich sind erfindungsgemäß als Reservierungsmittel geeignet Umsetzungsprodukte aus Bisulfit-Addukten von Aldehyden mit 2 bis 6 C-Atomen oder Ketonen und Ammoniak, primären oder sekundären Aminen im Molverhältnis von 3 : 1 bis 1 : 1, vorzugsweise Bisulfit-Addukte von Acetaldehyd und Ammoniak im Molverhältnis 3 : 1 bis 1 : 1, besonders 1,1',1"-nitrilotriethansulfonsaures Natrium und Kalium.

Für die Erzeugung von Weißreserven kommen zur Colorierung des Fonds nur reaktive Farbstoffe in Frage, die nach entsprechender Voraktivierung als reaktionsfähigen Substituent eine freie Vinylsulfongruppe bilden können.

Farbstoffe für die Herstellung der Buntreserveeffekte sind solche, die sich für die Applikation auf natürliche und synthetische Polyamidfasern eignen und beständig gegen die obengenannten Reservierungsmittel sind. Für diese Aufgabe werden verfahrensgemäß Reaktiv-, Metallkomplex- und Säurefarbstoffe eingesetzt. In einem besonderen Prüfverfahren werden diese Farbstoffe vor der Anwendung in der Praxis ausgewählt, wenn sie sich als beständig gegen die vorgenannten reservierenden Produkte erweisen.

Im einzelnen verläuft das beanspruchte Verfahren in der Weise, daß man entweder die Weiß- oder die Buntreserve oder Weiß- und Buntreserven zusammen vordruckt. Daraufhin werden die umgesetzten Vinylsulfonfarbstoffe ohne zu trocknen, also naß-in-naß, auf diese Vordruckreserve übergedruckt und dann wird das so behandelte Textilgut bei 80° bis 110°C getrocknet. Anschließend folgt zur Fixierung der Dessinierung ein 10 bis 15 min dauerndes Dämpfen mit

Sattdampf bei 100° bis 106°C; eine ammoniakalische Nachbehandlung der Färbung schließt den Druckvorgang ab.

Bei einer anderen Verfahrensvariante werden die Weiß- bzw.  
5 die Buntreserven vorgedruckt und sodann zunächst bei 85°C bis 100°C getrocknet. Daraufhin wird das Material mit einer aus umgesetzten und aktivierten Vinylsulfonfarbstoff bestehenden Klotzflotte am Foulard überklotzt oder diese wird mit Hilfe einer Pflatschvorrichtung aufgebracht, und  
10 bei 80° bis 110°C getrocknet. Das Dämpfen und die Nachbehandlung sind gleich wie bei dem erstgenannten Verfahren.

Auf diese Weise werden nach der vorliegenden Erfindung einwandfreie Weiß- und Buntreservedrucke erhalten.

15

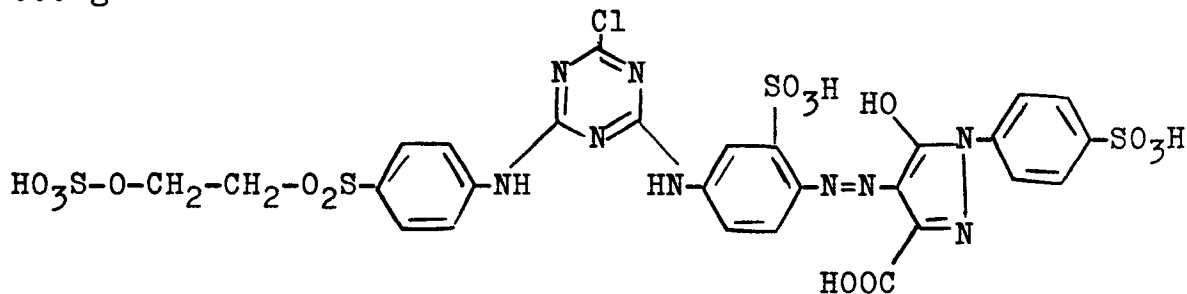
#### Beispiel 1

Für die Herstellung einer Buntreserve wurde eine Druckfarbe folgender Zusammensetzung

20

500 g Alginat (10 %ig, mittelviskos),  
40 g Natriumacetat,  
100 g Harnstoff,  
46 g Natriumsulfit ( $\text{Na}_2\text{SO}_3$ ),  
25 4 g Natriumdisulfit ( $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_5$ ),  
294 g Wasser und  
16 g des Reaktivfarbstoffes der Formel  
1000 g

30

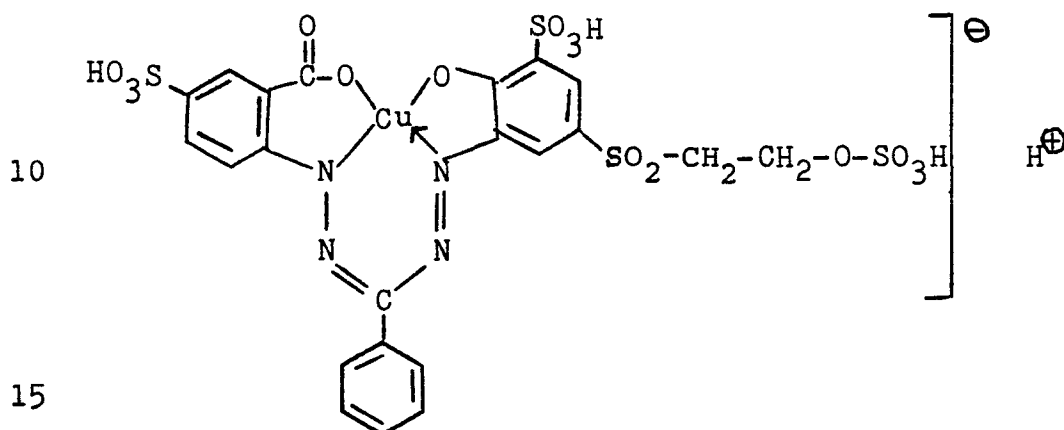


35

mittels einer Filmdruckschablone auf chlorierten Wollmusselin gedruckt. Ohne zu trocknen wurde auf diesen Vor-

druck eine zweite Druckfarbe in Form einer Emulsionsverdickung übergedruckt, die nachstehende Zusammensetzung aufwies:

5 16 g des Reaktivfarbstoffes der Formel



550 g Wasser,

30 g Alginat,

100 g Harnstoff,

20 15 g m-nitrobenzolsulfonsaures Natrium,

5 g Stearinsäurepolyglykolester und

150 g Benzin,

\_\_\_\_\_ mit Wasser aufgefüllt auf

1000 g

25

Der Vinylsulfonfarbstoff der zweiten Druckfarbe wurde zuvor mit der angegebenen Wassermenge bei 80°C gelöst und nach dem Abkühlen auf etwa Raumtemperatur mit 11g Natronlauge von 38° Bé versetzt. Nach 10 min Rühren wurde diese Lösung 30 mit 30 %iger Essigsäure auf pH 6,5 - 7 eingestellt, in die Emulsionsverdickung eingearbeitet und diese Druckfarbe aufgetragen.

Jetzt wurde das bedruckte Material bei 80°C getrocknet und 35 anschließend 10 min lang bei 102°C gedämpft. Die Nachbehandlung wurde in Form einer ammoniakalischen Wäsche vorgenommen.

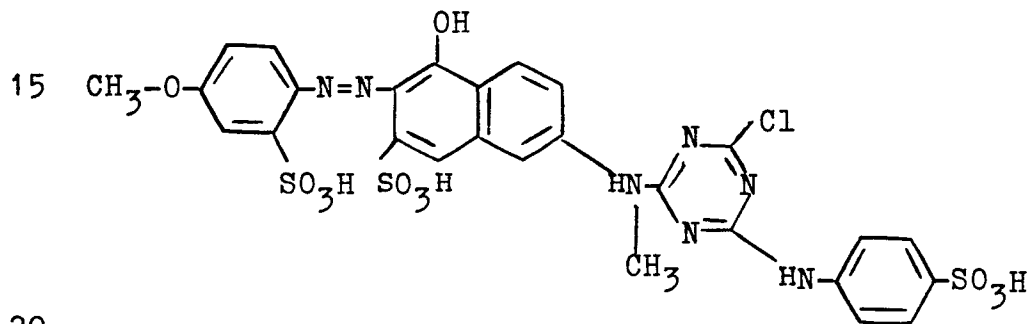
Es resultierte ein einwandfreier Wollreservedruck mit klarem goldgelbem Muster und einem blauen Fond. An den Überdruckstellen war keine Fixierung der blauen Überdruckfarbe erfolgt.

5

### Beispiel 2

Auf eine Wollflanell-Ware wurde eine erste Druckfarbe entsprechend der Zusammensetzung von Beispiel 1, jedoch an-  
10 stelle des dortigen Gelbfarbstoffes hier mit

18 g des Reaktivfarbstoffes der Formel



vorgedruckt und sodann wurde naß-in-naß, also ohne Zwischentrocknen, die zweite Druckfarbe aus Beispiel 1, unter Ein-  
schluß der selben Farbstoff-Vorbehandlung, übergedruckt.

25 Es resultierte ein kräftiges Scharlach-Muster auf blauem Grund in der gleichen Qualität wie das Beispiel 1.

### Beispiel 3

30 Eine Druckfarbe folgender Zusammensetzung

500 g Kernmehlether (12 %ig, niedrigviskos),

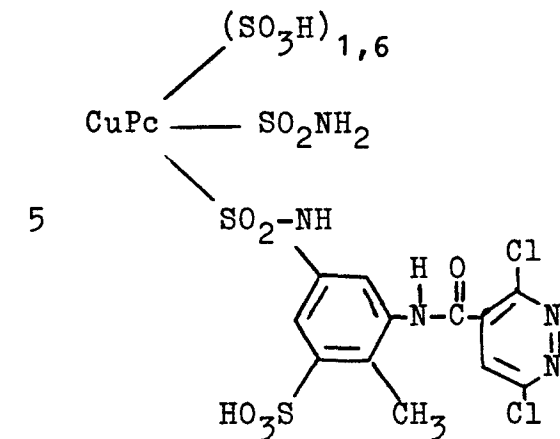
40 g Natriumacetat,

100 g Harnstoff,

35 100 g Glyoxalbisulfit,

220 g Wasser und

18 g des Reaktivfarbstoffes der Formel



aufgefüllt mit Wasser auf

1000 g

15 wurde als Buntreserve auf ein Wollgewebe vorgedruckt. Nach Zwischentrocknen von 6 min bei  $80^\circ\text{C}$  erfolgte der Überdruck mit einer zweiten Druckfarbe aus

20 15 g eines Farbstoffes, der einen Kupfer-Komplex aus diazotiertem 1-Amino-2-hydroxybenzol-4- $\beta$ -hydroxyethyl-sulfonschwefelsäureester gekuppelt mit 1-Naphthol-4-sulfonsäure darstellt und entsprechend Beispiel 1 voraktiviert war. Außerdem enthielt diese Überdruckpaste

25 550 g Wasser,  
30 g Alginat,  
100 g Harnstoff,  
5 g Stearinsäurepolyglykolester und  
30 150 g Benzin,  
mit Wasser aufgefüllt auf  
1000 g

35 Nach dem Trocknen bei etwa  $90^\circ\text{C}$  wurde das Material 8 min bei  $105^\circ\text{C}$  gedämpft. Als Nachbehandlung erfolgte eine ammoniakalische Wäsche.

Es resultierte ein Türkisblau/Bordo-Muster mit einwandfreien Konturen.

#### Beispiel 4

5

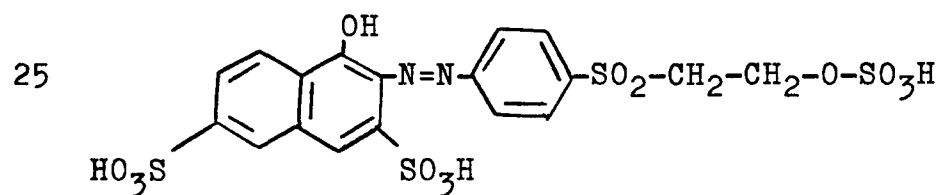
Eine Vordruckfarbe für eine reine Weißreserve folgender Zusammensetzung

- 500 g 10 %ige Alginatverdickung,  
 10 5 g Gemisch mittlerer und hochmolekularer Polyphosphate,  
 100 g Glyoxalbisulfit und  
395 g Wasser  
 1000 g

- 15 wurde im Filmdruckverfahren auf ein reines Wollgewebe appliziert und bei ca. 85°C getrocknet.

- Die Überdruckfarbe wurde sodann in einem Klotzverfahren, mit Hilfe eines Zwickelfoulards, auf das Material aufgebracht.  
 20 Sie war wie folgt zubereitet:

14 g des Reaktivfarbstoffes der Formel



wurden in

30

550 g Wasser von etwa 80°C gelöst. Darauf ließ man abkühlen und setzte, sobald etwa Raumtemperatur erreicht war, unter ständigem Rühren

- 11 g Natronlauge von 38° Bé zu. Nach 8 min wurde ein pH  
 35 der Lösung von 6,5 - 7 mit Hilfe von Essigsäure (30 %ig) eingestellt. Dann wurden

100 g Harnstoff,  
15 g m-nitrobenzolsulfonsaures Natrium und  
50 g Alginat (10 %ig) zugegeben

5 und die Klotzflotte wurde schließlich mit Wasser auf 1000 g  
aufgefüllt.

Mit dieser Klotzflotte wurde das Wollgewebe bei einer Flot-  
tenaufnahme von 85 % (vom Warengewicht) im Zwickelfoulard  
10 geklotzt, dann getrocknet und 9 min lang mit Sattdampf bei  
104°C gedämpft.

Nach einer ammoniakalischen Nachbehandlung der Färbung re-  
sultierte eine mittlere, brillante Orange-Nuance mit ein-  
15 wandfreien Weißreserven.

Patentansprüche

1. Verfahren zum Erzeugen von Weiß- und Buntreserven unter  
Reaktivfarbstoffen im Druck auf textile Flächegebilde  
aus Polyamidfasermaterialien unter Verwendung von auf  
solche Farbstoffe, die mit der Faser über die Vinylsul-  
5 fon-Form unter nucleophiler Addition in Reaktion treten,  
reservierend wirkenden Verbindungen, durch Aufdrucken  
von mindestens einer wäßrigen Druckpaste, die ein der-  
artiges Reservierungsmittel enthält, in erster Hand so-  
wie in dem gewünschten Muster auf die ungefärbte Waren-  
10 bahn, sodann in separater Folge Überdrucken bzw. Über-  
klotzen oder Überpflatschen dieses vorgedruckten, noch  
nicht fixierten Musters unter Überlappung mit einer oder  
mehreren wäßrigen Druckpasten bzw. einer wäßrigen Färbe-  
flotte, die mindestens einen reservierbaren Reaktivfarb-  
15 stoff des zuvor erwähnten Typs enthalten, sowie an-  
schließende Wäremeinwirkung durch Dämpfen zur Fixierung  
der Dessinierung und des farbigen Untergrundes, dadurch  
gekennzeichnet, daß man die auf dem Textilgut vorge-  
druckten Reservierungsmittel ausschließlich nur auf  
20 solche vor ihrer Applikation als Fondcolorierung in  
die freie Vinylsulfon-Form umgewandelte und jetzt in  
dieser Form unmittelbar mit der Faser reaktionsfähige  
Farbstoffe vom Vinylsulfon-Typ zur Einwirkung bringt  
und damit sofortige und vollständige Inaktivierung die-  
25 ser Farbstoffe an den mit der Reservepaste behandelten  
Stellen herbeiführt.
2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß  
als Polyamidfasermaterial solches aus Wolle und Seide  
30 eingesetzt wird.
3. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß  
als Polyamidfasermaterial solches aus synthetischen  
Polyamidfasern eingesetzt wird.

4. Verfahren nach Ansprüchen 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß als Reservierungsmittel überwiegend wasserlösliche, anorganische und/oder organische Sulfitverbindungen eingesetzt werden.
- 5
5. Verfahren nach Ansprüchen 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß als Reservierungsmittel überwiegend wasserlösliche, aliphatische und/oder aromatische Amine eingesetzt werden.
- 10
6. Verfahren nach Ansprüchen 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß als Reservierungsmittel überwiegend wasserlösliche, ein- und/oder mehrwertige Alkohole mit 2 bis 10 C-Atomen eingesetzt werden.
- 15
7. Verfahren nach Ansprüchen 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß als Reservierungsmittel überwiegend wasserlösliche, anorganische und/oder organische Halogenverbindungen eingesetzt werden.
- 20
8. Verfahren nach Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, daß als Reservierungsmittel Umsetzungsprodukte aus Bisulfit-Addukten von Aldehyden oder Ketonen und Ammoniak, primären oder sekundären Aminen eingesetzt werden.
- 25
9. Verfahren nach Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, daß als Reservierungsmittel 1,1',1"-nitrilotriethansulfonsaures Natrium oder Kalium eingesetzt wird.
- 30
10. Verfahren nach Ansprüchen 1 bis 9, dadurch gekennzeichnet, daß das Reservierungsmittel entweder getrennt oder zusammen mit einem oder mehreren reservierungsmittelbeständigen Farbstoffen aufgebracht wird.
- 35
11. Verfahren nach Anspruch 10, dadurch gekennzeichnet, daß als reservierungsmittelbeständige Farbstoffe

Reaktivfarbstoffe verwendet werden, die mit der Faser unter nucleophiler Substitution in Reaktion treten.

12. Verfahren nach Anspruch 10, dadurch gekennzeichnet,  
5 daß als reserierungsmittelbeständige Farbstoffe Metallkomplexfarbstoffe verwendet werden.
13. Verfahren nach Anspruch 10, dadurch gekennzeichnet,  
10 daß als reservierungsmittelbständige Farbstoffe Säurefarbstoffe verwendet werden.