

12 **EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG**

21 Anmeldenummer: 85114938.5

51 Int. Cl.⁴: **D 06 P 5/15**
D 06 P 1/52

22 Anmeldetag: 26.11.85

30 Priorität: 05.12.84 DE 3444283

43 Veröffentlichungstag der Anmeldung:
11.06.86 Patentblatt 86/24

64 Benannte Vertragsstaaten:
AT CH DE IT LI

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

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

54 **Mittel zur Herstellung von Weiss- und Buntätzen auf synthetischem hydrophoben Fasermaterial.**

57 Fertige Färbungen mit heißfixierten Farbstoffen auf Polyestergewebe lassen sich mit wäßrigen Ätzdruckpasten bisher nicht ätzen, weil das Ätzmittel im rein wäßrigen System nicht bis in das Faserinnere des hydrophoben Textilguts eindringen kann. Erfindungsgemäß wurde nun gefunden, daß echte Ätzdrucke auf gefärbten Polyester-materialien erzeugt werden können, wenn die Druckpasten neben hydrophilen Lösemitteln und Ätzmitteln noch hydrophobe Copolymerisatmischungen enthalten.

Mittel zur Herstellung von Weiß- und Buntätzen auf synthetischem hydrophoben Fasermaterial

Die vorliegende Erfindung befaßt sich mit einem Mittel zur Herstellung von Ätzdruckmustern auf mit heißfixierten Farbstoffen fertig gefärbten Textilmaterialien aus hydrophoben synthetischen Fasern, sowie mit einem derartigen Musterungsverfahren.

Echte Färbungen auf hydrophoben Polyestertextilfasern werden bekanntlich durch Lösen farbiger organophiler Substanzen in das synthetische Fasermaterial erzeugt. In der Praxis kann dieser Lösevorgang durch Temperaturerhöhung bis zur Glasumwandlungstemperatur der Fasersubstanz vorgenommen werden. Unter einer derartigen Arbeitsweise leidet aber die Geschmeidigkeit der Ware und ihr Wert als Bekleidungstextilmaterial sinkt. Aus diesem Grunde führt man den besagten Lösevorgang für den heißfixierbaren Farbstoff in Gegenwart eines sogenannten "Carrier" bei niederen Temperaturen durch. Als Carrier bezeichnet man solche organischen Substanzen, die unter Faserquellung den Lösevorgang der farbigen Substanzen in die Fasermasse beschleunigen oder fördern.

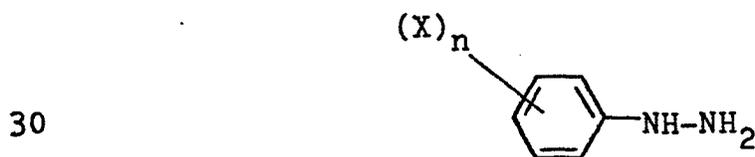
Nach dem neuesten Stand der Technik wird in Textildruckereien dieser Lösevorgang der farbigen Substanzen in die hydrophobe Fasermasse bei Temperaturen zwischen 160° und 180°C in Gegenwart von überhitztem Dampf vorgenommen, was als HT-Dampffixierung bezeichnet wird. Unter solchen HT-Bedingungen kann die Färbung aber auch nach der Ausziehmethode im Färbebad durchgeführt werden.

Echte Ätzdruckartikel aus feinem Polyestertextilmaterial sind bisher nicht bekannt, weil die im Faserinneren befindlichen farbigen Substanzen mit neutralen wäßrigen Ätzdruckpasten nicht zerstört werden. Alkalische Druckpasten verseifen dagegen das feine Polyester material.

Um ätzähnliche Effekte zu bekommen, arbeitet man in der Praxis deshalb mit sogenannten Reserven. Reserven werden vor der Grundfärbung in Form von Druckmustern auf der Ware aufgetragen. Um Kosten zu sparen, werden die diesbezüglichen Aufträge bevorzugt "naß auf naß" in überlappender Weise durchgeführt. Um eine gute Konturenschärfe zu erhalten, müssen dabei sowohl die Druckpasten für die Reserven als auch die Pflatsch- oder Druckpasten für die Grundfärbung mit steifer Konsistenz angesetzt werden. Hierdurch leidet dann allerdings wiederum der Durchdruck auf der Ware mit der Folge, daß die Farbeffekte nur einseitig zu sehen sind. Nach dieser konventionellen Arbeitsmethode sind seitengleiche Farbeffekte mit scharfen Konturen nicht herzustellen.

Es wurde nun gefunden, daß man auf einfache Weise seitengleiche Ätzdruckmuster auf mit heißfixierten Farbstoffen, insbesondere Dispersionsfarbstoffen, fertig fixierten Grundfärbungen auf Textilmaterialien aus hydrophoben synthetischen Fasern, insbesondere Polyesterfasern, erzeugen kann, wenn man als Ätzmittel eine erfindungsgemäße Mischung aus folgenden Komponenten verwendet:

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



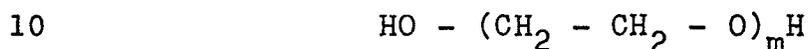
entsprechen, worin n eine Zahl von 1 bis 3 bedeutet, X eine Gruppe der Formel

35

-COOH, -CH₂-COOH, -SO₃H oder -CH₂-SO₃H darstellt,

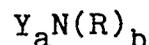
wobei mehrfaches X gleich oder verschieden ist, und in welcher das aromatische Ringsystem gegebenenfalls ankondensierte weitere Ringe enthalten und/oder durch nicht-ionische Reste, vorzugsweise Halogenatome, Alkyl-, Alkoxy- und Nitrogruppen, substituiert sein kann;

(b) ein Polyalkylenglykol, vorzugsweise Polyethylenglykole entsprechend der allgemeinen Formel



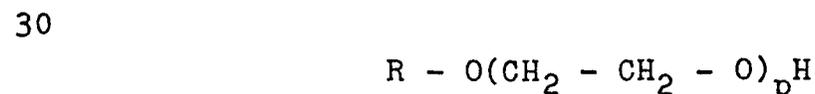
worin m eine Zahl von 2 bis 100 bedeutet;

(c) eine Stickstoff-Verbindung entsprechend der allgemeinen Formel



worin a ungleich b ist und jedes davon Null oder eine Zahl von 1 bis 3 darstellt - unter der Voraussetzung, daß die Summe von a + b immer 3 beträgt - und in welcher Y ein Wasserstoffatom oder eine Alkylgruppe mit 1 bis 6, vorzugsweise 1 bis 4 C-Atomen bedeutet, wobei mehrfaches Y gleich oder verschieden ist, und R ein Wasserstoffatom oder eine Hydroxyalkylgruppe mit 1 bis 6, vorzugsweise 1 bis 4 C-Atomen, insbesondere -C₂H₄OH, C₃H₆OH oder C₄H₈OH bedeutet, wobei mehrfaches R gleich oder verschieden ist;

(d) ein hydrophiles Lösemittel der allgemeinen Formel



wobei R ein Wasserstoffatom oder eine Alkylgruppe mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen und p Null oder eine Zahl von 1 bis 3 bedeuten;

- (e) ein anionischer Emulgator und
- (f) eine Copolymermischung aus einem in Wasser unlöslichen, carboxylgruppenhaltigen Polyvinylacetat, das durch
5 Copolymerisation von Vinylacetat mit aliphatischen ungesättigten Carbonsäuren mit 2 bis 6, vorzugsweise 2 bis 4, C-Atomen im aliphatischen Rest, vorzugsweise Methacrylsäure, Acrylsäure oder Crotonsäure, hergestellt wird, und einem in Wasser unlöslichen, carboxylgruppenhaltigen Polyacrylsäureester von vernetzter Struktur,
10 der durch Copolymerisation in wässriger Emulsion in Gegenwart anionischer Emulgatoren aus Acrylsäureestern wie beispielsweise Acrylsäureethyl-, -methyl-, -propyl oder -butylester, und aliphatischen ungesättigten Mono- oder
15 Dicarbonsäuren mit 2 bis 6, vorzugsweise 2 bis 4 C-Atomen im aliphatischen Rest, vorzugsweise Acrylsäure, Methacrylsäure oder Maleinsäure, sowie einem dafür geeigneten Vernetzer synthetisiert wird.
- 20 Mit einer Druckpaste, die pro Kilogramm 500 g des erfindungsgemäßen Ätzmittels enthält, kann man konturengetreue Ätzdruckmuster auf fertig gefärbter Polyesterware erzeugen, wenn die Färbung mit einem ätzbaren Dispersionsfarbstoff vorgenommen wird.
- 25 Die vorliegende Erfindung bezieht sich auch auf Druckätzmittel zur Durchführung des beanspruchten Verfahrens, gekennzeichnet durch einen Gehalt an einer Mischung aus den Komponenten (a), (b), (c), (d), (e) und (f).
- 30 Bei der Mischungskomponente (a) in dem erfindungsgemäßen Ätzmittel handelt es sich beispielsweise um 2-, 3- oder 4-Hydrazino-benzolcarbonsäure; 2-Hydrazino-phenyllessigsäure; Hydrazino-naphthalin-carbonsäuren; 2-, 3- oder
35 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 Alkali-
metall- oder Ammoniumsalze am Säurerest bzw. um Salze von
Halogenwasserstoffsäuren an der Hydrazinogruppe. Die
5 Mischungskomponente (a) wird in Mengen zwischen 5 und 60 g,
vorzugsweise zwischen 15 und 40 g pro Kilogramm der Ätz-
druckpaste verwendet. Diese Menge richtet sich hauptsäch-
lich nach der beabsichtigten Farbtiefe des Fonds.

10 Als Polyalkylenglykole entsprechend Komponente (b) kommen
für das erfindungsgemäße Ätzmittel in erster Linie Poly-
ethylenglykole zweckmäßig mit einem durchschnittlichen
Molekulargewicht zwischen 300 und 2000 in Frage. Die Menge
der in der Ätzdruckpaste benötigten Mischungskomponente (b)
15 bewegt sich zwischen 30 und 300 g, vorzugsweise zwischen
60 und 200 g pro Kilogramm der Ätzdruckpaste.

Die Mischungskomponente (c), besonders N,N-Dimethyl-N-
ethanol-amin oder Ammoniak, dient zum Neutralisieren von
20 Verbindung (a) und der Copolymermischung (f); deshalb ist
die Einsatzmenge an (c) hauptsächlich von der jeweils vor-
handenen Menge an den Mischungskomponenten (a) und (f) ab-
hängig.

25 Die Mischungskomponente (d), besonders niedere aliphati-
sche Alkohole wie Methanol oder Ethanol, oder deren Veräthe-
rungsprodukte mit Ethylenglykol wie Ethylenglykolmonoethyl-,
-monobutyl- oder -monomethylether, dient zur Lösung der
wasserunlöslichen Copolymermischung (f). Sie kommt in Men-
30 gen zwischen 1 - 10 g, vorzugsweise zwischen 3 und 5 g pro
Kilogramm der Ätzdruckpaste zur Anwendung.

Als anionischer Emulgator (e) für die erfindungsgemäße Ätz-
druckpaste kommen beispielsweise Ammoniumlaurylsulfat oder
35 Natrium- β -hydroxyoctadecansulfonat in Frage.

Diese Emulgatorkomponente wird allerdings auch bei der Herstellung der Copolymermischung (f) verwendet, wodurch eine zusätzliche Zugabe meistens ausbleiben kann.

5 Die Copolymermischung (f) besteht aus zwei Copolymerisaten, die in den wäßrigen Verdünnungen der Mischungskomponente (d) beim Neutralpunkt ein gegensätzliches Löseverhalten aufweisen. Das Vinylacetat-Copolymerisat wird gemäß der DE-PS 803 956 oder der GB-PS 733 507 hergestellt. Dieses
10 Copolymerisat läßt sich in 50%igem, wäßrig-ammoniakalischen Methanol bei pH-Werten über 7,5 gut lösen. Bei pH-Werten unter 6 wird es unlöslich und trennt sich als zähe Masse aus der Lösung. 1 Kilogramm Ätzdruckpaste enthält erfindungsgemäß 3 bis 50 g, vorzugsweise zwischen 5 und 20 g dieses
15 Copolymerisats vom Polyvinylacetat-Typ.

Das andere Copolymerisat mit vernetzter Struktur wird gemäß der FR-PS 1 280 792, Beispiel 6, z.B. aus Acrylsäureethyl-
20 ester, Methacrylsäure und Glyoxal-tetra-allylacetat in Gegenwart eines anionischen Emulgators als wäßrige Emulsion hergestellt.

Dieses zweite Copolymerisat zeigt bei pH-Werten unter 6,0 keine verdickende Wirkung in wäßrigen Medien. Oberhalb pH 6,5
25 wird das Copolymerisat in alkalisch-wäßrigen Medien mit steigendem pH-Wert zunehmend viskoser. Nach vorliegender Erfindung wird dafür als Alkali Ammoniak verwendet. 1 kg der erfindungsgemäßen Ätzdruckpaste enthält 30 bis 150 g, vorzugsweise 60 bis 100 g dieses Copolymerisats vom Polyacrylat-
30 Typ.

Hinsichtlich der Zubereitung der Ätzdruckpasten hat es sich als rationell erwiesen, wenn man die Komponenten (b) bis
35 (f) als fertige Mischung und die Komponente (a) als Einzelkomponente in wäßriger N,N-Dimethyl-N-ethanol-amin-haltiger Lösung der Ätzdruckpaste beimischt.

Der pH-Wert der wäßrigen Lösung der neutralisierten Mischungskomponenten (a) und (f) soll zweckmäßigerweise im Bereich zwischen 6,5 und 8,8 liegen.

5 Als textile Flächegebilde, insbesondere Gewebe oder Gewirke, aus Synthefasern mit hydrophobem Charakter kommen erfindungsgemäß alle durch heißfixierbare Farbstoffe, insbesondere Dispersionsfarbstoffe, färbbaren Materialien in Frage, vor allem aus Fasern linearer aromatischer Polyester
10 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.

15

Für die Herstellung von Fondfärbungen und Bunteffekten 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
20 Synthefasern geeigneten Verbindungen zum Einsatz, beispielsweise solche, die im Colour Index, 3. Auflage 1971 sowie Ergänzungen 1975 unter dem Gattungsnamen "Disperse Dyes" aufgelistet werden.

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

Drucktechnisch kann zur verfahrensgemäßen Erzeugung der Ätzeffekte derart vorgegangen werden, daß man das Textilgewebe oder Gewirke zunächst mit einer ätzzfähige Dispersionsfarbstoffe enthaltenden Farbflotte klotzt, trocknet
35 sowie fixiert und durch eine reduktive alkalische Behand-

lung, Waschen und Trocknen fertigstellt. Durch die Fixierung entsteht somit eine Lösung des Farbstoffs in der hydrophoben Faser.

5 Als Vorteil des erfindungsgemäßen Verfahrens ist beispielsweise die Möglichkeit der unbegrenzten Lagerung der Grundfärbungen zu nennen.

Gegebenenfalls können dann die Grundfärbungen zeitversetzt mit marktgerechten Ätzmustern bedruckt werden.

10

Die Fixierung der Ätzmuster kann wie üblich in Heißluft bzw. Heißdampf bei Temperaturen zwischen 160°C 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

15 Minuten, vorgenommen werden. Die Fertigstellung der fixierten Drucke erfordert nach dem Spülen mit Wasser wie üblich eine reduktive Nachbehandlung sowie abschließendes erneutes Spülen und Trocknen.

20 Beispiel 1

a) Ein Gewebe aus Polyesterfasern wird mit einer Flotte aus

40 g des Farbstoffs C.I. Disperse Violet 48,
938 g Wasser,
25 20 g Essigsäure (30 %ig) und
2 g Netzhilfsmittel
1000 g

30 bei Raumtemperatur geklotzt, getrocknet und zur Farbstoff-Fixierung 20 Minuten bei 1,5 atü im Druck-Dämpfer behandelt.

35 Hiernach wird das gefärbte Gewebe mit Wasser gespült und wie üblich einer reduktiven Nachbehandlung mit anschließendem Spülen und Trocknen unterzogen.

b) Gewebe der gleichen Faserart wie im Beispiel 1a) wird mit einer Färbeflotte aus

5 60 g des Farbstoffs C.I. Disperse Red 160,
 10 g Zitronensäure (30 %ig),
 2 g Netz Hilfsmittel und
 928 g Wasser
 1000 g

10 foulardiert, getrocknet und bei 1,5 atü im Druckdampf während 20 Minuten fixiert. Hiernach wird die Färbung wie im Beispiel 1a) fertiggestellt.

15 c) Für die Zubereitung der Ätzpaste werden zunächst zwei Stammlösungen angesetzt:

I 33 g 4-Hydrazino-benzol-1-sulfonsäure,
 49,4 g Wasser und
 17,6 g N,N-Dimethylaminoethanol
20 100 g Stammlösung I mit einem pH-Wert von 7,5

II In 40 g einer 50%igen, wäßrigen Methanollösung und
 10 g wäßrigem Ammoniak (25 %ig) werden unter Rühren portionsweise
25 50 g eines Copolymerisats aus Vinylacetat und Crotonsäure bei Zimmertemperatur gelöst. Hiernach gibt man zu der Lösung in der beschriebenen Reihenfolge
 1403 g Polyethylenglykol mit einem MG von 400,
30 1700 g der 35 %igen, wäßrigen Copolymerisat-Emulsion aus Glyoxal-tetra-allylacetal, Acrylsäureethylester und Methacrylsäure,
 2 g Ammoniumlaurylsulfat-Emulgator und
 50 g N,N-Dimethylaminoethanol
35 3255 g Stammlösung II mit einem pH-Wert von 6,8

d) Die gefärbten Gewebe aus den Beispielen 1a) und 1b) werden mit den folgenden Ätzdruckpasten

5 Druckpaste 1: 100 g der Stammlösung I aus Beispiel 1c),
400 g der Stammlösung II aus Beispiel 1c),
22 g N,N-Dimethylaminoethanol,
300 g einer 10%igen, wäßrigen Kernmehl-
etherlösung und
10 X g Wasser als Ausgleich
1000 g

15 Druckpaste 2: 100 g der Stammlösung I aus Beispiel 1c),
400 g der Stammlösung II aus Beispiel 1c),
22 g N,N-Dimethylaminoethanol,
60 g des Farbstoffs C.I. Disperse
Yellow 198,
300 g einer 10%igen, wäßrigen Kernmehl-
etherlösung und
20 X g Wasser als Ausgleich
1000 g

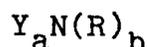
25 in punktförmigen Mustern bedruckt, getrocknet und sodann zur Ätzung bzw. Fixierung der aufgetragenen Farbstoffe (Buntätze) während 7 Minuten in einem Hochtemperaturdämpfer bei 180°C behandelt. Hiernach wird die Ware mit Wasser gespült, in einer wäßrigen Flotte mit Natronlauge, Natriumdithionit und einem nicht-ionischen Tensid reduktiv nachbehandelt, nochmals mit Wasser gespült und schließlich getrocknet.

30 Nach Fertigstellung der Ätzdrucke erhält man auf der Ware aus Beispiel 1a) gelbe und weiße punktförmige Muster auf violetterem Grund und auf der Ware aus Beispiel 1b) gelbe und weiße punktförmige Muster auf rotem Grund.

Patentansprüche:

1. Mittel zur Herstellung von Weiß- und Buntätzen im Druck auf mit heißfixierten Farbstoffen, insbesondere Dispersionsfarbstoffen, fertig gefärbtem Textilmaterial aus hydrophoben synthetischen Fasern, insbesondere Polyesterfasern, dadurch gekennzeichnet, daß es besteht aus einer Mischung von

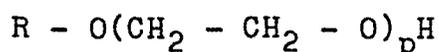
- 5
10
15
20
25
- (a) einem Hydrazinderivat von Aryl- bzw. Aralkyl-carbonsäuren oder -sulfonsäuren bzw. Salzen davon,
 - (b) einem Polyalkylenglykol,
 - (c) einer Stickstoff-Verbindung der allgemeinen Formel



15
20
25

worin a ungleich b ist und jedes davon Null oder eine Zahl von 1 bis 3 darstellt - unter der Voraussetzung, daß die Summe von a + b immer 3 beträgt - und in welcher Y ein Wasserstoffatom oder eine Alkylgruppe mit 1 bis 6, vorzugsweise 1 bis 4 C-Atomen bedeutet, wobei mehrfaches Y gleich oder verschieden ist, und R ein Wasserstoffatom oder eine Hydroxyalkylgruppe mit 1 bis 6, vorzugsweise 1 bis 4 C-Atomen, insbesondere -C₂H₄OH, C₃H₆OH oder C₄H₈OH bedeutet, wobei mehrfaches R gleich oder verschieden ist,

- (d) einem hydrophilen Lösemittel der allgemeinen Formel



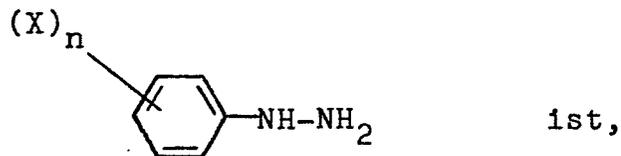
30

wobei R ein Wasserstoffatom oder eine Alkylgruppe mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen und p Null oder eine Zahl von 1 bis 3 bedeuten,

- 35
- (e) einem anionischen Emulgator und
 - (f) einer Copolymermischung aus einem in Wasser unlöslichen, carboxylgruppenhaltigen Polyvinylacetat, das

durch Copolymerisation von Vinylacetat mit aliphatischen ungesättigten Carbonsäuren mit 2 bis 6, vorzugsweise 2 bis 4 C-Atomen im aliphatischen Rest, hergestellt wird, und einem in Wasser unlöslichen, carboxylgruppenhaltigen Polyacrylsäureester von vernetzter Struktur, der durch Copolymerisation in wäßriger Emulsion in Gegenwart anionischer Emulgatoren aus Acrylsäureestern und aliphatischen ungesättigten Mono- oder Dicarbonsäuren mit 2 bis 6, vorzugsweise 2 bis 4 C-Atomen im aliphatischen Rest, sowie einem dafür geeigneten Vernetzer synthetisiert wird.

2. Mittel nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Mischungskomponente (a) ein Hydrazin-Derivat der allgemeinen Formel



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.

3. Mittel nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Mischungskomponente (b) ein Polyethylenglykol der allgemeinen Formel

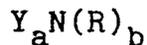


wobei m eine Zahl von 2 bis 100 bedeutet.

4. Mittel nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Mischungskomponente (a) 4-Hydrazinobenzol-1-sulfonsäure ist.

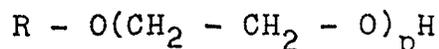
5. Verfahren zur Herstellung von Weiß- und Buntätzen auf andersfarbigem Fond von textilen Flächengebilden enthaltend oder bestehend aus hydrophoben synthetischen Fasern, insbesondere Polyesterfasern, wobei auf eine mit mindestens einem ätzbaren Farbstoff, insbesondere Dispersionsfarbstoff, erzeugte Grundfärbung nach üblicher Fertigstellung sowie Trocknen derselben durch Überdrucken in dem gewünschten Muster mindestens eine wäßrige Druckpaste enthaltend selbst ein nicht-färbendes Ätzmittel sowie gegebenenfalls noch mindestens einen heißfixierbaren, gegen das Ätzmittel beständigen Farbstoff, insbesondere Dispersionsfarbstoff, aufgetragen und anschließend der Einwirkung von Hitze ausgesetzt wird, dadurch gekennzeichnet, daß in der Druckpaste für die Ätzmusterungen ein pH-Wert im Bereich zwischen 6,5 und 8,8 eingestellt ist und man als Ätzmittel eine Mischung aus folgenden Komponenten verwendet:

- (a) einem Hydrazinderivat von Aryl- bzw. Aralkyl-carbonsäuren oder -sulfonsäuren bzw. Salzen davon,
- (b) einem Polyalkylenglykol,
- (c) einer Stickstoff-Verbindung der allgemeinen Formel



worin a ungleich b ist und jedes davon Null oder eine Zahl von 1 bis 3 darstellt - unter der Voraussetzung, daß die Summe von a + b immer 3 beträgt - und in welcher Y ein Wasserstoffatom oder eine Alkylgruppe mit 1 bis 6, vorzugsweise 1 bis 4 C-Atomen bedeutet, wobei mehrfaches Y gleich oder verschieden ist, und R ein Wasserstoffatom oder eine Hydroxyalkylgruppe mit 1 bis 6, vorzugsweise 1 bis 4 C-Atomen, insbesondere -C₂H₄OH, C₃H₆OH oder C₄H₈OH bedeutet, wobei mehrfaches R gleich oder verschieden ist,

- (d) einem hydrophilen Lösemittel der allgemeinen Formel



wobei R ein Wasserstoffatom oder eine Alkylgruppe mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen und p Null oder eine Zahl von 1 bis 3 bedeuten,

- (e) einem anionischen Emulgator und
- 5 (f) einer Copolymermischung aus einem in Wasser unlöslichen, carboxylgruppenhaltigen Polyvinylacetat, das durch Copolymerisation von Vinylacetat mit aliphatischen ungesättigten Carbonsäuren mit 2 bis 6, vorzugsweise 2 bis 4 C-Atomen im aliphatischen Rest, hergestellt wird, und einem in Wasser unlöslichen, 10 carboxylgruppenhaltigen Polyacrylsäureester von vernetzter Struktur, der durch Copolymerisation in wässriger Emulsion in Gegenwart anionischer Emulgatoren aus Acrylsäureestern und aliphatischen ungesättigten 15 Mono- oder Dicarbonsäuren mit 2 bis 6, vorzugsweise 2 bis 4 C-Atomen im aliphatischen Rest, sowie einem dafür geeigneten Vernetzer synthetisiert wird.