

(19)



Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets

(11) Veröffentlichungsnummer:

0 293 745
A2

(12)

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

(21) Anmeldenummer: 88108362.0

(51) Int. Cl.4: D06P 5/17 , D06P 5/12

(22) Anmeldetag: 26.05.88

Ein Antrag gemäss Regel 88 EPÜ auf Berichtigung von Seite 2, Zeile 11 der original eingereichte Beschreibung liegt vor. Über diesen Antrag wird im Laufe des Verfahrens vor der Prüfungsabteilung eine Entscheidung getroffen werden (Richtlinien für die Prüfung im EPA, A-V, 2.2).

(30) Priorität: 03.06.87 DE 3718565

(43) Veröffentlichungstag der Anmeldung: 07.12.88 Patentblatt 88/49

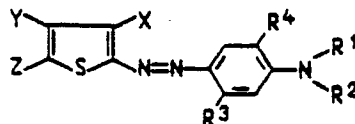
(84) Benannte Vertragsstaaten:
CH DE FR GB IT LI

(71) Anmelder: **BASF Aktiengesellschaft**
Carl-Bosch-Strasse 38
D-6700 Ludwigshafen(DE)

(72) Erfinder: **Hansen, Guenter, Dr.**
Alwin-Mittasch-Platz 8
D-6700 Ludwigshafen(DE)
Erfinder: **Etzbach, Karl-Heinz, Dr.**
Carl-Boch-Ring 55
D-6710 Frankenthal(DE)
Erfinder: **Schefczik, Ernst, Dr.**
Dubliner Strasse 7
D-6700 Ludwigshafen(DE)
Erfinder: **Reichelt, Helmut, Dr.**
Weinbachstrasse 20
D-6701 Niederkirchen(DE)
Erfinder: **Strickler, Klaus**
Brunckstrasse 44a
D-6701 Maxdorf(DE)

(54) Verfahren zur Herstellung von Ätzdrucken.

(57) Verfahren zur Herstellung von Ätzdrucken auf synthetischem Textilmaterial durch Behandlung des Textilmaterials mit Farbstoff und alkalisch wirkender Druckpaste in beliebiger Reihenfolge und anschließendem Dämpfen und Waschen des behandelten Textilmaterials, wobei man das Textilmaterial mit Thiophenazofarbstoffen der Formel



behandelt, in der R¹, R², R³, R⁴, X, Y und Z jeweils die in der Beschreibung genannte Bedeutung besitzen.

EP 0 293 745 A2

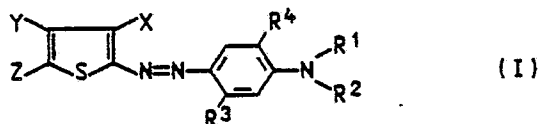
Verfahren zur Herstellung von Ätzdrucken

Die vorliegende Erfindung betrifft ein neues Verfahren zur Herstellung von Ätzdrucken auf synthetischem Textilmaterial, wobei man das Textilmaterial mit einem Thiophenazofarbstoff und alkalisch wirkender Druckpaste in beliebiger Reihenfolge behandelt und das so behandelte Textilmaterial anschließend dämpft und wäscht.

Die Herstellung von Ätzdrucken auf synthetischem Textilmaterial mittels alkalischen Verbindungen ist an sich bekannt und beispielsweise in der GB-A-1 543 724 oder GB-A-2 071 707 beschrieben. Die bei diesem Verfahren verwendeten ätzbaren Dispersionsfarbstoffe weisen allerdings häufig Mängel auf.

Aufgabe der vorliegenden Erfindung war es, ein neues Verfahren zur Herstellung von Ätzdrucken bereitzustellen, mittels dessen die Ätzdrucke in vorteilhafter Weise erhalten werden.

Es wurde nun gefunden, daß die Herstellung von Ätzdrucken auf synthetischem Textilmaterial durch Behandlung des Textilmaterials mit Farbstoff und alkalisch wirkender Druckpaste in beliebiger Reihenfolge und anschließendem Dämpfen und Waschen des behandelten Textilmaterials vorteilhaft gelingt, wenn man das Textilmaterial mit Thiophenazofarbstoffen der Formel I



behandelt, in der

X Cyano, Nitro, C₁-C₄-Alkanoyl, Benzoyl oder C₁-C₄-Alkoxycarbonyl,

Y Halogen, Hydroxy, Mercapto, gegebenenfalls durch Phenyl substituiertes C₁-C₆-Alkoxy, C₅-C₇-Cycloalkoxy, gegebenenfalls substituiertes Phenoxy, gegebenenfalls durch Phenyl substituiertes C₁-C₆-Alkylthio, C₅-C₇-Cycloalkylthio, gegebenenfalls substituiertes Phenylthio, C₁-C₆-Alkylsulfonyl oder gegebenenfalls substituiertes Phenylsulfonyl,

Z C₁-C₄-Alkyl, Chlor, Brom, Nitro, Cyano, C₁-C₄-Alkanoyl, Benzoyl, C₁-C₄-Alkylsulfonyl, Phenylsulfonyl oder eine Gruppe der Formel -CH=CB¹B² oder -CH=N-B³, wobei B¹ und B² gleich oder verschieden sind und unabhängig voneinander jeweils für Cyano, C₁-C₆-Alkoxycarbonyl, dessen Alkylkette gegebenenfalls durch ein oder mehrere Sauerstoffatome unterbrochen ist, oder C₃-C₆-Alkenyloxycarbonyl oder ein Rest B¹ oder B² für Cyano und der andere für C₁-C₄-Alkylsulfonyl, gegebenenfalls substituiertes Phenyl, Benzoyl, Phenylsulfonyl oder Carbamoyl und B³ für Hydroxy, C₁-C₄-Alkoxy, Phenoxy oder Phenylamino stehen,

R¹ den Rest A-COOB⁴, wobei A für C₁-C₄-Alkylen und B⁴ für C₁-C₆-Alkyl, das gegebenenfalls durch ein oder mehrere Sauerstoffatome unterbrochen und/oder durch Phenyl substituiert ist, C₅-C₇-Cycloalkyl oder Phenyl stehen,

R² den Rest R¹, Wasserstoff, gegebenenfalls durch Phenyl substituiertes C₁-C₆-Alkyl, C₅-C₇-Cycloalkyl oder C₂-C₄-Alkyl, das durch Hydroxy, C₁-C₄-Alkanoyloxy, gegebenenfalls substituiertes Benzoyl, C₁-C₄-Alkoxycarbonyloxy, C₁-C₄-Mono-oder Dialkylaminocarbonyloxy oder gegebenenfalls substituiertes Phenylaminocarbonyloxy substituiert ist,

R³ Wasserstoff, Methyl, Methoxy, Chlor, gegebenenfalls substituiertes C₁-C₆-Alkanoylamino oder Benzoylamino und

R⁴ Wasserstoff, Methyl, Methoxy oder Ethoxy bedeuten.

Alle in den obigen Resten auftretenden Alkyl- und Alkenylgruppen können sowohl geradkettig als auch verzweigt sein.

Für den Fall, daß in der obengenannten Formel I substituierte Phenylreste auftreten, kommen als Substituenten z. B. C₁-C₄-Alkyl, C₁-C₄-Alkoxy oder Halogen, insbesondere Chlor oder Brom, in Betracht.

Für den Fall, daß in der obengenannten Formel I Alkylreste auftreten, die durch ein oder mehrere Sauerstoffatome unterbrochen sind, sind solche Reste bevorzugt, die durch ein bis drei, insbesondere ein oder zwei Sauerstoffatome unterbrochen sind.

X und Z stehen beispielsweise für Formyl, Acetyl, Propionyl, Butyryl oder Isobutyryl.

Z steht weiterhin beispielsweise für Methyl, Ethyl, Propyl, Isopropyl, Butyl, Isobutyl oder sec-Butyl.

X steht weiterhin, ebenso wie B¹ und B², beispielsweise für Methoxycarbonyl, Ethoxycarbonyl, Propoxycarbonyl, Isopropoxycarbonyl, Butoxycarbonyl oder Isobutoxycarbonyl.

B¹ und B² stehen weiterhin z. B. für Pentyloxycarbonyl, Isopentyloxycarbonyl, sec-Pentyloxycarbonyl, Hexyloxycarbonyl, 2-Methoxyethoxycarbonyl, 2-Ethoxyethoxycarbonyl, 2-Butoxyethoxycarbonyl, Allyloxycar-

bonyl, Methallyloxycarbonyl, Ethylallyloxycarbonyl, 4-Methylphenyl, 2-Ethoxyphenyl, 4-Chlorphenyl oder 2,4-Dichlorphenyl.

B¹ und B² stehen weiterhin, ebenso wie Y und Z, beispielsweise für Methylsulfonyl, Ethylsulfonyl, Propylsulfonyl, Isopropylsulfonyl, oder Butylsulfonyl.

5 Y steht weiterhin für Fluor, Chlor, Brom, Methoxy, Ethoxy, Propoxy, Isopropoxy, Butoxy, Isobutoxy, sec-Butoxy, Pentyloxy, Isopentyloxy, sec-Pentyloxy, tert-Pentyloxy, Hexyloxy, Benzylloxy, 1- oder 2-Phenylethoxy, Cyclopentyloxy, Cyclohexyloxy, Cycloheptyloxy, 4-Methylphenoxy, 4-Isopropylphenoxy, 4-Methoxyphenoxy, 4-Bromphenoxy, Methylthio, Ethylthio, Isopropylthio, Benzylthio, 2-Phenylethylthio, Cyclohexylthio, 4-Chlorphenylthio, Pentylsulfonyl, Isopentylsulfonyl, Hexylsulfonyl oder 4-Methylphenylsulfonyl.

10 B³ steht beispielsweise für Methoxy, Ethoxy, Propoxy, Isopropoxy, Butoxy, Isobutoxy oder sec-Butoxy.

R² steht beispielsweise für Methyl, Ethyl, Propyl, Isopropyl, Butyl, Isobutyl, sec-Butyl, tert-Butyl, Pentyl, Isopentyl, sec-Pentyl, tert-Pentyl, Hexyl, Benzyl, 1- oder 2-Phenylethyl, Cyclopentyl, Cyclohexyl, 2-Methylcyclohexyl, Cycloheptyl, C₂H₄OH, CH₂-CHOH-CH₃, CH₂-CHOH-C₂H₅, CH(CH₃)-CH₂OH, CH₂CH₂-CH₂OH, CH(C₂H₅)-CH₂OH, C₂H₄OCOCH₃, C₂H₄OCOC₂H₅, C₂H₄OCOC₆H₅, C₂H₄OCOOC₂H₅, C₂H₄OCOOC₆H₅, C₂H₄OCOOC₃H₇, C₂H₄OCOOC₄H₉, C₂H₄OCONH-C₃H₇, C₂H₄OCONH-C₄H₉, C₂H₄OCONH-C₆H₅, CH₂-CH(CH₃)-OCOCH₃, CH₂CH(CH₃)-OCOC₂H₅, CH₂CH(CH₃)-OCOCH₃, CH₂CH(C₂H₅)-OCOC₂H₅, CH(CH₃)-CH₂OCOCH₃, CH(CH₃)-CH₂OCOC₂H₅, CH(C₂H₅)-CH₂OCOCH₃ oder CH(C₂H₅)-CH₂OCOC₂H₅.

R¹ steht, ebenso wie R², beispielsweise für

15 CH₂-COOCH₃, CH₂-COOC₂H₅, CH₂COOC₃H₇, CH₂COOC₄H₉(n), CH₂COOCH₂-CH(CH₃)₂, C₂H₄COOCH₃, C₂H₄COOC₂H₅, C₂H₄COOC₃H₇, C₂H₄COOCH(CH₃)₂, C₂H₄COOC₄H₉(n), C₂H₄COOCH₂CH(CH₃)₂, C₂H₄COOC₆H₁₃, C₂H₄COOC₆H₅, C₂H₄COOC₆H₁₁, C₂H₄COOCH₂C₆H₅, C₂H₄COOC₂H₄C₆H₅, C₂H₄COOC₂H₄OC₆H₅, C₂H₄COOC₂H₄OCH₃, C₂H₄COOC₂H₄OC₂H₅, C₂H₄COOC₂H₄OC₆H₅, CH(CH₃)-CH₂COOCH₃, CH(CH₃)-CH₂COOC₂H₅, CH(CH₃)-CH₂COOC₄H₉ oder CH(CH₃)-CH₂COOC₂H₄OC₂H₅.

Für den Fall, daß R³ für substituiertes C₁-C₆-Alkanoylamino steht, kommen als Substituenten z. B. 25 Chlor, Cyano, Hydroxy, C₁-C₄-Alkoxy, Phenoxy oder C₁-C₄-Alkoxy-carbonyl in Betracht.

Reste R³ sind im einzelnen neben den bereits genannten, beispielsweise NHCOCH₃, NHCOC₂H₅, NHCOC₃H₇, NHCOC₂H₄OCH₃, NHCOC₂H₄OC₂H₅, NHCOC₂H₄OC₆H₅, NHCOC₂H₄OH, NHCOC₂H₄OCOCH₃, NHCOC₂H₄Cl, NHCOC₂H₄CN oder NHCOC₂H₄OCH₃.

Bevorzugt ist eine Verfahrensweise, in der man das Textilmaterial mit Thiophenazofarbstoffen der 30 Formel I behandelt, in der

X Cyano oder C₁-C₄-Alkoxy-carbonyl

Y Chlor, Brom, C₁-C₄-Alkoxy, Phenoxy, C₁-C₄-Alkylthio, Phenylthio oder Phenylsulfonyl,

Z Formyl, Cyano, Nitro oder eine Gruppe der Formel -CH=CB¹B², wobei B¹ und B² gleich oder verschieden sind und jeweils unabhängig voneinander für Cyano oder C₁-C₄-Alkoxy-carbonyl stehen,

35 R¹ C₁-C₄-Alkoxy-carbonylethyl und

R² C₂-C₄-Hydroxyalkyl, C₁-C₄-Alkanoyloxy-C₂-C₄-alkyl oder C₁-C₄-Alkoxy-carbonylethyl bedeuten und

R³ und R⁴ jeweils die obengenannte Bedeutung besitzen.

Insbesondere bevorzugt ist eine Verfahrensweise, in der man das Textilmaterial mit Thiophenazofarbstoffen der Formel I behandelt, in der

40 X Cyano oder C₁-C₂-Alkoxy-carbonyl,

Y Chlor, Brom, Ethoxy, Phenylthio oder Phenylsulfonyl, insbesondere Chlor,

Z Formyl oder Cyano, insbesondere Formyl,

R¹ C₁-C₄-Alkoxy-carbonylethyl,

R² C₂-C₄-Hydroxyalkyl, C₁-C₄-Alkanoyloxy-C₂-C₄-alkyl oder C₁-C₄-Alkoxy-carbonylethyl, insbesondere

45 C₁-C₄-Alkoxy-carbonylethyl,

R³ Wasserstoff, Methyl, Methoxy, Chlor, Acetyl-amino oder Benzoyl-amino

R⁴ Wasserstoff, Methoxy oder Ethoxy bedeuten.

Die im erfindungsgemäßen Verfahren verwendeten Farbstoffe sind an sich bekannt und beispielsweise in der EP-A-201 896 oder der DE-A-3 535 133 beschrieben.

50 Als synthetisches Textilmaterial dient solches auf Basis von Polyacrylnitril, Polyamid oder Polyester, wobei Textilmaterial auf Basis von Polyester bevorzugt ist.

Das erfindungsgemäße Verfahren wird im allgemeinen so durchgeführt, daß das Textilmaterial entweder zunächst mit dem Thiophenazofarbstoff der Formel I und dann mit alkalisch wirkender Druckpaste oder zunächst mit der alkalisch wirkenden Druckpaste und dann mit dem Thiophenazofarbstoff der Formel I 55 behandelt wird.

Die Behandlung des Textilmaterials mit dem Farbstoff erfolgt dabei immer über die gesamte Oberfläche, während die alkalisch wirkende Druckpaste, zweckmäßig mit Hilfe einer Schablone, nur auf diejenigen Stellen des Textilmaterials aufgebracht wird, die am Ende frei von Thiophenazofarbstoff sein sollen.

Für den Fall, daß zunächst der Farbstoff auf das Textilgut aufgebracht wird, geschieht dies zweckmäßig durch Aufklotzen und anschließendem Trocknen (z.B. 60 bis 90 sec) bei einer Temperatur von beispielsweise 80 bis 100 °C. Danach erfolgt das Aufdrucken der alkalisch wirkenden Druckpaste mit anschließendem Trocknen bei einer Temperatur von beispielsweise 80 bis 100 °C.

Für den Fall, daß zunächst die alkalisch wirkende Druckpaste auf das Textilgut aufgedruckt wird, wird direkt anschließend der Farbstoff, zweckmäßig ebenfalls in Form einer Druckpaste, der sogenannten Fondruckpaste, aufgedruckt. Danach erfolgt ein schnelles Trocknen (z.B. 60 bis 120 sec) bei einer Temperatur von beispielsweise 90 bis 120 °C.

Die alkalisch wirkende Druckpaste enthält im allgemeinen neben Wasser alkalische Mittel, Verdickungsmittel, Lösungsvermittler, Glycerin sowie gegebenenfalls weitere Hilfsmittel, z.B. Netz- oder Dispergiermittel.

Als alkalische Mittel dienen z. B. Alkalihydroxide, Alkalicarbonat oder Alkalihydrogencarbonat. Insbesondere sind dabei die Lithium-, Natrium- oder Kaliumsalze zu nennen. Auch Tetraalkylammoniumhydroxide, wie Tetraethylammoniumhydroxid, sind als alkalische Mittel geeignet.

Verdickungsmittel sind meist solche auf Polysaccharidbasis, z. B. Galactomannane, Alginat, Xanthane oder carboxymethylierte Polysaccharide, oder auch auf Basis von Polyacrylsäurederivaten.

Als Lösungsvermittler dient überwiegend Polyethylenglykol mit einem Molekulargewicht von 200 bis 600.

Für den Fall daß der Farbstoff ebenfalls in Form einer Druckpaste aufgedruckt wird, enthält diese neben dem Farbstoff und Wasser ebenfalls die bereits genannten Verdickungsmittel sowie einen Säurespender (üblicherweise Zitronensäure) und gegebenenfalls weitere Hilfsmittel, z.B. Netz- oder Dispergiermittel.

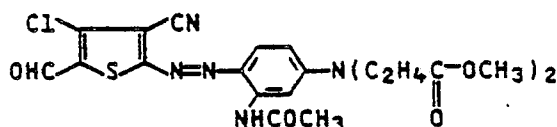
Nachdem das zu bedruckende Textilgut sowohl mit Farbstoff als auch mit alkalisch wirkender Druckpaste behandelt ist, erfolgt der Dämpfprozess. Dabei wird das Textilgut bei einer Temperatur von ca. 160 bis 190 °C mit Heißdampf behandelt. Diese Behandlung erstreckt sich üblicherweise über einen Zeitraum von 5 bis 10 Minuten.

Während des Dämpfprozesses wird an denjenigen Stellen, die sowohl Farbstoff als auch alkalisch wirkende Druckpaste aufweisen, der vorliegende Thiophenazofarbstoff durch den Einfluß des alkalischen Mittels in eine wasserlösliche Verbindung übergeführt, die beim anschließenden Waschprozeß, der üblicherweise eine reduktive Reinigung enthält, vom Textilmaterial entfernt wird.

Die folgenden Beispiele sollen die Erfindung näher erläutern.

Beispiel 1

50 g des Farbstoffs der Formel

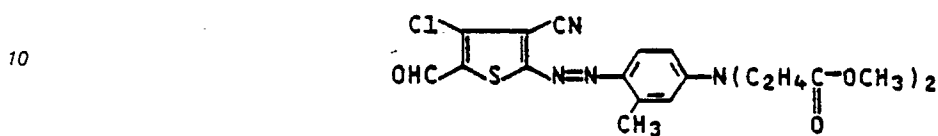


wurden in feinverteilter Form in eine Klotzflotte gegeben, die 925 ml Wasser, 8 g Mononatriumphosphat, 7 g Natriumchlorat und 10 g eines Polymerisationsproduktes auf Basis von Acrylsäure als Antimigrationsmittel enthielt. Man klotzte auf einem Zweiwalzenfoulard bei einer Flottenaufnahme von 70 %. Nach dem Zwischentrocknen wurde mit einer Druckpaste, die 275 g einer 10 gew.-%igen Stärkeetherverdickung, 275 g einer 10 gew.-%igen Alginatverdickung, 80 g Pottasche, 75 g Polyethylenglykol (Molgewicht 300), 75 g Glycerin und 220 ml Wasser enthielt, überdruckt. Nach dem Trocknen bei 90-100 °C wurde 7 Minuten bei 175 °C mit überhitztem Dampf fixiert, anschließend reduktiv gereinigt, gespült und getrocknet.

Es resultierte ein blauer Druck mit guten Echtheiten und mit einem an den geätzten Stellen sehr guten Weißfond mit scharfen Konturen.

Beispiel 2

Man bedruckte ein Polyestergewebe mit einer Druckpaste, die 300 g einer 10 gew.%igen Stärkeetherverdickung, 300 g einer 10 gew.%igen Kernmehletherverdickung, 80 g Soda, 80 g Polyethylenglykol (Molgewicht 400) und 240 ml Wasser enthielt mit einer gemusterten Flachfilmdruckschablone. Im gleichen Arbeitsgang wurde mit einer zweiten Schablone, die vollflächig offen ist, mit einer Druckpaste überdruckt, die 50 g des Farbstoffs der Formel



15 in dispergierter Form, 2 g Zitronensäure, 550 g einer 10 gew.%igen Alginatverdickung und 398 ml Wasser enthielt.

Nach einer Zwischentrocknung bei 80° C wurde 6 Minuten bei 180° C mit überhitztem Dampf fixiert, danach reduktiv gereinigt, gespült und getrocknet.

Man erhielt einen marineblauen Druck mit guten Echtheiten, der an den mit der sodahaltigen Druckpaste vorgedruckten Stellen weiße Muster mit scharfem Stand aufweist.

Analog den Beispielen 1 und 2 erhält man ebenfalls durch Alkali weißätzbare Drucke mit sehr guten coloristischen Eigenschaften, wenn die in der folgenden Tabelle aufgeführten Farbstoffe der Formel



30 verwendet werden.

35

40

45

50

55

	Bsp. Nr.	X	Y	Z	R ¹	R ²	R ³	R ⁴	Farbton auf PES
5	3	CN	Cl	CHO	C ₂ H ₄ CO ₂ CH ₃	C ₂ H ₄ CO ₂ CH ₃	OCH ₃	H	blau
	4	CN	Cl	CHO	C ₂ H ₄ CO ₂ CH ₃	C ₂ H ₄ CO ₂ CH ₃	H	H	violett
	5	CN	Cl	CHO	C ₂ H ₄ CO ₂ CH ₃	C ₂ H ₄ CO ₂ CH ₃	H	OCH ₃	blau
	6	CN	Cl	CHO	C ₂ H ₄ CO ₂ CH ₃	C ₂ H ₄ CO ₂ CH ₃	H	CH ₃	blau
10	7	CN	Cl	CHO	C ₂ H ₄ CO ₂ CH ₃	C ₂ H ₄ CO ₂ CH ₃	CH ₃	OCH ₃	blau
	8	CN	Cl	CHO	C ₂ H ₄ CO ₂ CH ₃	C ₂ H ₄ CO ₂ CH ₃	NHCOCH ₃	OCH ₃	grünst. blau
	9	CN	Cl	CHO	C ₂ H ₄ CO ₂ CH ₃	C ₂ H ₄ CO ₂ CH ₃	NHCOCH ₃	OC ₂ H ₅	grünst. blau
15	10	CN	Cl	CHO	C ₂ H ₄ CO ₂ CH ₃	C ₂ H ₄ CO ₂ CH ₃	NHCOC ₆ H ₅	H	blau
	11	CN	Cl	CHO	C ₂ H ₄ CO ₂ CH ₃	C ₂ H ₄ CO ₂ CH ₃	NHCOCH ₂ OC ₂ H ₅	H	blau
	12	CN	Cl	CHO	C ₂ H ₄ CO ₂ CH ₃	C ₂ H ₄ CO ₂ CH ₃	Cl	H	violett
	13	CN	Cl	CHO	C ₂ H ₄ CO ₂ C ₂ H ₅	C ₂ H ₄ CO ₂ C ₂ H ₅	CH ₃	H	blau
20	14	CN	Cl	CHO	C ₂ H ₄ CO ₂ C ₂ H ₅	C ₂ H ₄ CO ₂ C ₂ H ₅	NHCOCH ₃	H	blau
	15	CN	Cl	CHO	C ₂ H ₄ CO ₂ C ₂ H ₅	C ₂ H ₄ CO ₂ C ₂ H ₅	CH ₃	OCH ₃	blau
	16	CN	Cl	CHO	C ₂ H ₄ CO ₂ C ₂ H ₅	C ₂ H ₄ CO ₂ C ₂ H ₅	OCH ₃	OCH ₃	blau
	17	CN	Cl	CHO	C ₂ H ₄ CO ₂ C ₄ H ₉	C ₂ H ₄ CO ₂ C ₄ H ₉	CH ₃	H	blau
25	18	CN	Cl	CHO	C ₂ H ₄ CO ₂ C ₄ H ₉	C ₂ H ₄ CO ₂ C ₄ H ₉	CH ₃	OCH ₃	blau
	19	CN	Br	CHO	C ₂ H ₄ CO ₂ CH ₃	C ₂ H ₄ CO ₂ CH ₃	CH ₃	H	blau
	20	CN	Br	CHO	C ₂ H ₄ CO ₂ CH ₃	C ₂ H ₄ CO ₂ CH ₃	NHCOCH ₃	H	blau
30	21	CN	Cl	CN	C ₂ H ₄ CO ₂ CH ₃	C ₂ H ₄ CO ₂ CH ₃	NHCOCH ₃	H	blau
	22	CN	Cl	CN	C ₂ H ₄ CO ₂ C ₂ H ₅	C ₂ H ₄ CO ₂ C ₂ H ₅	CH ₃	H	blau
	23	CN	Cl	CN	C ₂ H ₄ CO ₂ C ₂ H ₅	C ₂ H ₄ CO ₂ C ₂ H ₅	CH ₃	OCH ₃	blau
	24	CN	Cl	CN	C ₂ H ₄ CO ₂ C ₃ H ₇	C ₂ H ₄ CO ₂ C ₃ H ₇	CH ₃	OCH ₃	blau
35	25	CN	Cl	CN	C ₂ H ₄ CO ₂ C ₃ H ₇	C ₂ H ₄ CO ₂ C ₃ H ₇	H	OCH ₃	blau
	26	CN	Cl	CN	C ₂ H ₄ CO ₂ C ₄ H ₉	C ₂ H ₄ CO ₂ C ₄ H ₉	CH ₃	H	blau
	27	CO ₂ Et	Cl	CHO	C ₂ H ₄ CO ₂ C ₄ H ₉	C ₂ H ₄ CO ₂ C ₄ H ₉	CH ₃	H	blau
	28	CO ₂ Et	Cl	CHO	C ₂ H ₄ CO ₂ CH ₃	C ₂ H ₄ CO ₂ CH ₃	NHCOCH ₃	H	blau
40	29	CO ₂ Et	Cl	CHO	C ₂ H ₄ CO ₂ CH ₃	C ₂ H ₄ CO ₂ CH ₃	CH ₃	OCH ₃	blau
	30	CO ₂ Et	Cl	CHO	C ₂ H ₄ CO ₂ CH ₃	C ₂ H ₄ CO ₂ CH ₃	NHCOCH ₃	OCH ₃	blau
	31	CO ₂ Et	Cl	CHO	C ₂ H ₄ CO ₂ CH ₃	C ₂ H ₄ CO ₂ CH ₃	OCH ₃	OCH ₃	blau
	32	CO ₂ Et	Cl	CHO	C ₂ H ₄ CO ₂ C ₃ H ₇	C ₂ H ₄ CO ₂ C ₃ H ₇	CH ₃	OCH ₃	blau
45	33	CN	1)	CHO	C ₂ H ₄ CO ₂ CH ₃	C ₂ H ₄ CO ₂ CH ₃	CH ₃	OCH ₃	blau
	34	CN	1)	CHO	C ₂ H ₄ CO ₂ CH ₃	C ₂ H ₄ CO ₂ CH ₃	CH ₃	H	blau

50

55

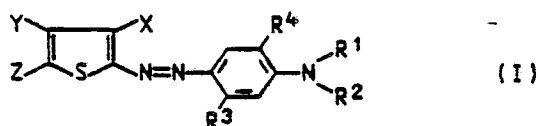
	Bsp.	X	Y	Z	R ¹	R ²	R ³	R ⁴	Farbton auf PES
	Nr.								
5	35	CN	1)	CHO	C ₂ H ₄ CO ₂ CH ₃	C ₂ H ₄ CO ₂ CH ₃	NHCOCH ₃	H	blau
	36	CN	2)	CHO	C ₂ H ₄ CO ₂ CH ₃	C ₂ H ₄ CO ₂ CH ₃	NHCOCH ₃	H	blau
	37	CN	2)	CHO	C ₂ H ₄ CO ₂ CH ₃	C ₂ H ₄ CO ₂ CH ₃	CH ₃	OCH ₃	blau
10	38	CN	2)	CHO	C ₂ H ₄ CO ₂ CH ₃	C ₂ H ₄ CO ₂ CH ₃	OCH ₃	OCH ₃	blau
	39	CN	2)	CHO	C ₂ H ₄ CO ₂ C ₂ H ₅	C ₂ H ₄ CO ₂ C ₂ H ₅	CH ₃	H	blau
	40	CN	2)	CHO	C ₂ H ₄ CO ₂ C ₂ H ₅	C ₂ H ₄ CO ₂ C ₂ H ₅	H	OCH ₃	blau
	41	CN	3)	CHO	C ₂ H ₄ CO ₂ C ₂ H ₅	C ₂ H ₄ CO ₂ C ₂ H ₅	CH ₃	OCH ₃	blau
15	42	CN	3)	CHO	C ₂ H ₄ CO ₂ CH ₃	C ₂ H ₄ CO ₂ CH ₃	CH ₃	OCH ₃	blau
	43	CN	3)	CHO	C ₂ H ₄ CO ₂ CH ₃	C ₂ H ₄ CO ₂ CH ₃	OCH ₃	H	blau
	44	CN	3)	CHO	C ₂ H ₄ CO ₂ CH ₃	C ₂ H ₄ CO ₂ CH ₃	H	H	rotsti. blau
20	45	CN	C1	NO ₂	C ₂ H ₄ CO ₂ CH ₃	C ₂ H ₄ CO ₂ CH ₃	H	H	blau
	46	CN	C1	NO ₂	C ₂ H ₄ CO ₂ CH ₃	C ₂ H ₄ CO ₂ CH ₃	CH ₃	H	blau
	47	CN	C1	NO ₂	C ₂ H ₄ CO ₂ C ₂ H ₅	C ₂ H ₄ CO ₂ C ₂ H ₅	CH ₃	H	blau
	48	CN	C1	4)	C ₂ H ₄ CO ₂ CH ₃	C ₂ H ₄ CO ₂ CH ₃	H	H	blau
25	49	CN	C1	4)	C ₂ H ₄ CO ₂ CH ₃	C ₂ H ₄ CO ₂ CH ₃	CH ₃	H	blau
	50	CN	C1	5)	C ₂ H ₄ CO ₂ CH ₃	C ₂ H ₄ CO ₂ CH ₃	H	H	blau
	51	CN	C1	3)	C ₂ H ₄ CO ₂ CH ₃	C ₂ H ₄ CO ₂ CH ₃	CH ₃	OCH ₃	blau
	52	CN	C1	3)	C ₂ H ₄ CO ₂ CH ₃	C ₂ H ₄ CO ₂ CH ₃	NHCOCH ₃	OCH ₃	grünst. blau
30	53	CN	OC ₂ H ₅	4)	C ₂ H ₄ CO ₂ CH ₃	C ₂ H ₄ CO ₂ CH ₃	CH ₃	H	blau
	54	CN	C1	CHO	C ₂ H ₄ CO ₂ CH ₃	C ₂ H ₄ OH	NHCOCH ₃	H	blau
35	55	CN	C1	CHO	C ₂ H ₄ CO ₂ CH ₃	C ₄ H ₉ OH	CH ₃	H	blau
	56	CN	C1	CHO	C ₂ H ₄ CO ₂ CH ₃	C ₂ H ₄ OCOCH ₃	CH ₃	OCH ₃	blau
	57	CN	C1	CHO	C ₂ H ₄ CO ₂ CH ₃	C ₂ H ₄ OCOCH ₃	NHCOCH ₃	H	blau
	58	CN	C1	CHO	C ₂ H ₄ CO ₂ CH ₃	C ₄ H ₉ OCOCH ₃	CH ₃	H	blau
40	59	CN	C1	CHO	C ₂ H ₄ CO ₂ CH ₃	6)	CH ₃	H	blau
	60	CN	C1	CHO	C ₂ H ₄ CO ₂ C ₂ H ₅	C ₂ H ₄ OCOCH ₃	H	OCH ₃	blau
	61	CN	C1	CHO	C ₂ H ₄ CO ₂ C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	CH ₃	H	blau
	62	CN	C1	CHO	C ₂ H ₄ CO ₂ C ₂ H ₅	C ₄ H ₉	CH ₃	OCH ₃	blau
45	63	CN	C1	CHO	C ₂ H ₄ CO ₂ C ₂ H ₅	CH ₂ C ₆ H ₅	CH ₃	H	blau
	64	CN	C1	CHO	C ₂ H ₄ CO ₂ CH ₃	H	H	OCH ₃	blau
	65	CN	C1	CN	C ₂ H ₄ CO ₂ CH ₃	C ₂ H ₄ OCOCH ₃	CH ₃	OCH ₃	blau
	66	CN	C1	CN	C ₂ H ₄ CO ₂ CH ₃	C ₂ H ₄ OH	CH ₃	H	blau
50	67	CN	C1	NO ₂	C ₂ H ₄ CO ₂ CH ₃	C ₄ H ₉ OCOCH ₃	H	H	blau

1) = SC₆H₅
 2) = OC₂H₅
 3) = SO₂C₆H₅
 4) = $\text{CH}=\begin{matrix} \text{CN} \\ \text{CO}_2\text{C}_4\text{H}_9(n) \end{matrix}$
 5) = $\text{CH}=\begin{matrix} \text{CN} \\ \text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5 \end{matrix}$
 6) = C₂H₄OC(=O)NHC₄H₉

Bsp. Nr.	X	Y	Z	R ¹	R ²	R ³	R ⁴	Farbton auf PES
5 68	CN	Cl	$\text{CH}=\begin{matrix} \text{CN} \\ \text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5 \end{matrix}$	$\text{C}_2\text{H}_4\text{CO}_2\text{CH}_3$	$\text{C}_2\text{H}_4\text{OH}$	H	H	blau
10 69	CN	Cl	CHO	$\text{CH}_2\text{CO}_2\text{CH}_3$	$\text{CH}_2\text{CO}_2\text{CH}_3$	NHCOCH_3	H	violett
70	CN	Cl	CHO	$\text{CH}_2\text{CO}_2\text{CH}_3$	C_2H_5	H	H	violett
71	CN	Cl	CHO	$\text{CH}_2\text{CO}_2\text{CH}_3$	$\text{CH}_2-\text{C}_6\text{H}_5$	NHCOCH_3	H	blau

20 Ansprüche

1. Verfahren zur Herstellung von Ätzdrucken auf synthetischem Textilmaterial durch Behandlung des Textilmaterials mit Farbstoff und alkalisch. wirkender Druckpaste in beliebiger Reihenfolge und anschließendem Dämpfen und Waschen des behandelten Textilmaterials, dadurch gekennzeichnet, daß man das Textilmaterial mit Thiophenazofarbstoffen der Formel I



behandelt, in der

X Cyano, Nitro, C₁-C₄-Alkanoyl, Benzoyl oder C₁-C₄-Alkoxy-carbonyl,

Y Halogen, Hydroxy, Mercapto, gegebenenfalls durch Phenyl substituiertes C₁-C₆-Alkoxy, C₅-C₇-Cycloalkoxy, gegebenenfalls substituiertes Phenoxy, gegebenenfalls durch Phenyl substituiertes C₁-C₆-Alkylthio, C₅-C₇-Cycloalkylthio, gegebenenfalls substituiertes Phenylthio, C₁-C₆-Alkylsulfonyl oder gegebenenfalls substituiertes Phenylsulfonyl,

Z C₁-C₄-Alkyl, Chlor, Brom, Nitro, Cyano, C₁-C₄-Alkanoyl, Benzoyl, C₁-C₄-Alkylsulfonyl, Phenylsulfonyl oder eine Gruppe der Formel -CH=CB¹B² oder -CH=N-B³, wobei B¹ und B² gleich oder verschieden sind und unabhängig voneinander jeweils für Cyano, C₁-C₆-Alkoxy-carbonyl, dessen Alkylkette gegebenenfalls durch ein oder mehrere Sauerstoffatome unterbrochen ist, oder C₃-C₆-Alkenyloxycarbonyl oder ein Rest B¹ oder B² für Cyano und der andere für C₁-C₄-Alkylsulfonyl, gegebenenfalls substituiertes Phenyl, Benzoyl, Phenylsulfonyl oder Carbamoyl und B³ für Hydroxy, C₁-C₄-Alkoxy, Phenoxy oder Phenylamino stehen,

R¹ den Rest A-COOR⁴, wobei A für C₁-C₄-Alkyl und B⁴ für C₁-C₆-Alkyl, das gegebenenfalls durch ein oder mehrere Sauerstoffatome unterbrochen und/oder durch Phenyl substituiert ist, C₅-C₇-Cycloalkyl oder Phenyl stehen,

R² den Rest R¹, Wasserstoff, gegebenenfalls durch Phenyl substituiertes C₁-C₆-Alkyl, C₅-C₇-Cycloalkyl oder C₂-C₄-Alkyl, das durch Hydroxy, C₁-C₄-Alkanoyloxy gegebenenfalls substituiertes Benzoyloxy, C₁-C₄-Alkoxy-carbonyloxy, C₁-C₄-Mono-oder Dialkylaminocarbonyloxy oder gegebenenfalls substituiertes Phenylaminocarbonyloxy substituiert ist,

R³ Wasserstoff, Methyl, Methoxy, Chlor, gegebenenfalls substituiertes C₁-C₆-Alkanoylamino oder Benzoylamino und

R⁴ Wasserstoff, Methyl, Methoxy oder Ethoxy bedeuten.

2. Verfahren gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man das Textilmaterial mit Thiophenazofarbstoffen der Formel I behandelt, in der

X Cyano oder C₁-C₄-Alkoxy-carbonyl

Y Chlor, Brom, C₁-C₄-Alkoxy, Phenoxy, C₁-C₄-Alkylthio, Phenylthio oder Phenylsulfonyl,

Z Formyl, Cyano, Nitro oder eine Gruppe der Formel $-\text{CH}=\text{CB}^1\text{B}^2$, wobei B^1 und B^2 gleich oder verschieden sind und jeweils unabhängig voneinander für Cyano oder C_1 - C_4 -Alkoxycarbonyl stehen,

R^1 C_1 - C_4 -Alkoxycarbonylethyl und

R^2 C_2 - C_4 -Hydroxyalkyl, C_1 - C_4 -Alkanoyloxy- C_2 - C_4 -alkyl oder C_1 - C_4 -Alkoxycarbonylethyl bedeuten und

5 R^3 und R^4 jeweils die in Anspruch 1 genannte Bedeutung besitzen.

3. Verfahren gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man das Textilmaterial mit Thiophenazofarbstoffen der Formel I behandelt, in der

X Cyano oder C_1 - C_2 -Alkoxycarbonyl

Y Chlor, Brom, Ethoxy, Phenylthio oder Phenylsulfonyl,

10 Z Formyl oder Cyano

R^1 C_1 - C_4 -Alkoxycarbonylethyl,

R^2 C_2 - C_4 -Hydroxyalkyl, C_1 - C_4 -Alkanoyloxy- C_2 - C_4 -alkyl oder C_1 - C_4 -Alkoxycarbonylethyl,

R^3 Wasserstoff, Methyl, Methoxy, Chlor, Acetylamino oder Benzoylamino und

R^4 Wasserstoff, Methoxy oder Ethoxy bedeuten.

15

20

25

30

35

40

45

50

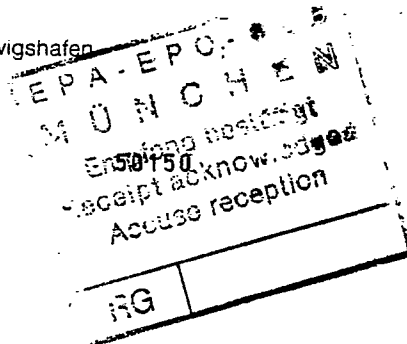
55

BASF Aktiengesellschaft · D-6700 Ludwigshafen

Europäisches Patentamt
Erhardtstraße 27

D-8000 München 2

BRD



25.07.1988

Patentabteilung-C6
ZSP/D - ak5148
Dr. Karg
Tel. 0621/60 43895
Telex 17 62 157 170
Ttx 62 157 170=BASF
Tfx 0621/60 43123

EP-Anmeldung Nr. 88 108 362.0 - O.Z. 0050/39225

Wie wir leider erst jetzt feststellen, befindet sich auf Seite 2, Zeile 11, der obengenannten Anmeldung ein Fehler. Anstelle von "Benzoyl" sollte hier "Benzoyloxy" stehen. Dieser Fehler ist offensichtlich, da in Anspruch 1 die Definition von R² korrekt wiedergegeben ist. Als Anlage fügen wir die korrigierte Seite 2 bei.

Wir bitten, dieses Versehen zu entschuldigen.

BASF Aktiengesellschaft

C. D. Karg
i.A. Karg

Anlage 3fach

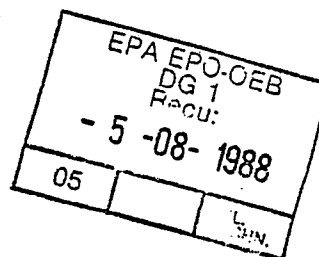
korr. S. 2

NUR

Zum Zwecke der Veröffentlichung,
Berichtigung(en)

☐ stattgegeben
☐ stattgegeben mit Ausnahme
der gestrichenen Punkte
☐ nicht stattgegeben

Unterschrift: *[Signature]* Datum: 08.08.88
Eingangsstelle



1071

Telefon (0621) 60-0 (Vermittlung)
Telefax (0621) 60-4 25 25 (Zentrale)
Telex 4 64 99-0 bas d (Vermittlung)
Teletex 621 57 = BASF (Vermittlung)
Telegramme: BASF Ludwigshafenrhein

Bankverbindung: Landeszentralbank
6700 Ludwigshafen, Girokonto 54 507 300
(BLZ 545 000 00)
Sitz der Gesellschaft: D-6700 Ludwigshafen
Aufsichtsratsvorsitzender: Matthias Seefelder
Vorstand: Hans Albers, Vorsitzender;
Hans Detzer, stellv. Vorsitzender;

Detlef Dibbern; Helmut Dörfel;
Wolfgang Jentzsch; Ingo Paetzke;
Ronaldo Schmitz; Jürgen Strube;
Dietmar Werner; Karl-August Wetjen;
Herbert Willersinn; Hans Joachim Witt
Registergericht: Amtsgericht Ludwigshafen,
Eintragungsnummer: HRB 2000