

12 **EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG**

21 Anmeldenummer: 89108465.9

51 Int. Cl.4: **D06P 5/15** , **D06P 1/642** ,  
**D06P 5/12**

22 Anmeldetag: 11.05.89

30 Priorität: 19.05.88 DE 3816999

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

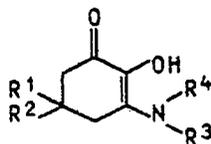
43 Veröffentlichungstag der Anmeldung:  
23.11.89 Patentblatt 89/47

72 Erfinder: **Lechtken, Peter, Dr.**  
**Ludwigshafener Strasse 6B**  
**D-6710 Frankenthal(DE)**  
Erfinder: **Kutschera, Peter**  
**Homburger Strasse 10**  
**D-6700 Ludwigshafen(DE)**

64 Benannte Vertragsstaaten:  
**CH DE ES IT LI**

54 **Ätzdruck- und Ätzreservedruckverfahren unter Verwendung von Aminoreduktionen.**

57 Verwendung von 3-Aminoreduktionen der Formel I



in der R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup> und R<sup>3</sup> gleich oder verschieden sind und Wasserstoff, Methyl oder Ethyl bedeuten und für R<sup>4</sup> eine geradkettige oder verzweigte Alkyl- oder Alkenylgruppe mit 1 bis 20 C-Atomen, die durch eine oder mehrere Hydroxylgruppen, Alkoxygruppen mit 1 bis 3 C-Atomen im Alkylrest oder Acetoxygruppen substituiert sein kann, oder ein Rest -(CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-O)<sub>n</sub>H, in dem n für die Zahlen 1 bis 10 steht und der mit einem Alkylrest mit 1 bis 3 C-Atomen verethert oder mit einem Acetylrest verestert sein kann, steht oder R<sup>4</sup> bildet zusammen mit dem N-Atom den Rest einer aliphatischen α- oder β-Aminosäure mit 2 bis 15 C-Atomen, wobei die vorhandene Carboxylgruppe neutralisiert als Alkali-, Erdalkali- oder Ammoniumsalz oder verestert in Form eines C<sub>1</sub>- bis C<sub>10</sub>-Alkylesters vorliegen kann, oder ihren mineralischen Salzen als Ätzmittel für Dispersionsfarbstoffe beim Bedrucken von Textilmaterialien aus Polyester, Triacetat, Acetat, Polyamid oder deren Mischungen untereinander nach dem Ätzdruck- oder Ätzreservedruckverfahren.

**EP 0 342 517 A2**

## Ätzdruck- und Ätzreservedruckverfahren unter Verwendung von Aminoreduktionen

Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zum Bedrucken von Polyester, Celluloseacetat, Cellulose-triacetat oder Polyamid sowie deren Mischungen enthaltenden Textilmaterialien mit ätzbaren oder ätzreservierbaren Dispersionsfarbstoffen nach dem Ätzdruck- oder Ätzreservedruckverfahren, in dem eine wäßrige Ätzdruck- oder Ätzreservedruckpaste, die ein Aminoreduktion als Ätzmittel, eine wäßrige Lösung eines Verdickungsmittels und gegebenenfalls einen ätz- oder ätzreservebeständigen Dispersionsfarbstoff enthält, mustergemäß auf das Textilmaterial gedruckt wird und das so bedruckte Textilmaterial anschließend fixiert und ausgewaschen wird.

Unter Ätzdruck versteht man ein Verfahren, bei dem mustergemäß die bereits auf dem Textilmaterial befindlichen Farbstoffe durch Chemikalien teilweise oder vollständig zerstört werden.

Beim klassischen Ätzdruck geht man von echten, fertiggestellten Färbungen aus, auf die eine Ätzpaste aufgedruckt wird. An den bedruckten Stellen werden die ätzbaren Fondfarbstoffe zerstört und es resultiert eine Weißätze. Enthält die Ätzpaste zusätzlich noch ätzbeständige Farbstoffe, die sogenannten Illuminations- oder Buntfarbstoffe, so entsteht eine Buntätze.

Eine Variante des klassischen Ätzdrucks ist der Ätzreservedruck, bei dem die zu zerstörenden Farbstoffe zwar an der Faseroberfläche sitzen, aber noch nicht fixiert sind.

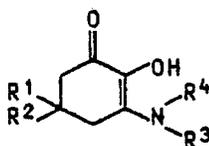
In den bisher bekannten, zahlreichen Ätzdruck- und Ätzreservedruckverfahren zum Bedrucken von Fasermaterialien mit Dispersionsfarbstoffen werden Ätzmittel eingesetzt, die beispielsweise eine stark alkalisch reagierende Verbindung oder ein Reduktionsmittel, wie Zinn-II-salze, insbesondere Zinn-II-chlorid, oder Derivate der Methansulfinsäure enthalten, wobei alkalispaltbare bzw. reduzierbare Farbstoffe für die Grundfärbung der zu bedruckenden Fasermaterialien möglichst vollständig durch das Ätzmittel zerstört, während alkalibeständige bzw. nicht reduzierbare Farbstoffe als Illuminationsfarbstoffe für Bunteffekte (im Gegensatz zu Weißeffekten bei Abwesenheit von Illuminationsfarbstoffen) zur Erzielung von Mustern beliebiger Größe mit möglichst scharfen Konturen auf den zu bedruckenden Fasermaterialien durch das Ätzmittel nicht zerstört werden. Eine allgemeine Übersicht über Redoxprozesse im Ätzdruck auf Textilien kann beispielsweise Melliand Textilberichte 67 (1986), Seiten 896-902, entnommen werden.

Die in den bekannten Verfahren verwendeten Ätzmittel können jedoch u.a. die folgenden Nachteile aufweisen:

- starke Faserschädigung durch Alkali
- Korrosion an Druckmaschinen, insbesondere an Dämpfern durch Bildung von HCl
- Schwermetallbelastung des Abwassers bei Verwendung von beispielsweise Zinn-Salzen
- Belastung der Abluft und des Abwassers durch Formaldehyd bei der Verwendung von methansulfinsauren Salzen.

Aufgabe der vorliegenden Erfindung ist es, ein neues Ätzmittel zur Verfügung zu stellen, bei dem die oben genannten Nachteile möglichst vermieden werden.

Es wurde nun gefunden, daß mit der Verwendung von 3-Aminoreduktionen der Formel I



I

in der R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup> und R<sup>3</sup> gleich oder verschieden sind und Wasserstoff, Methyl oder Ethyl bedeuten und für R<sup>4</sup> eine geradkettige oder verzweigte Alkyl- oder Alkenylgruppe mit 1 bis 20 C-Atomen, die durch eine oder mehrere Hydroxylgruppen, Alkoxygruppen mit 1 bis 3 C-Atomen im Alkylrest oder Acetoxygruppen substituiert sein kann, oder ein Rest -(CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-O)<sub>n</sub>H, in dem n für die Zahlen 1 bis 10 steht und der mit einem Alkylrest mit 1 bis 3 C-Atomen verethert oder mit einem Acetylrest verestert sein kann, steht oder R<sup>4</sup> bildet zusammen mit dem N-Atom den Rest einer aliphatischen α- oder β-Aminosäure mit 2 bis 15 C-Atomen, wobei die vorhandene Carboxylgruppe neutralisiert als Alkali-, Erdalkali- oder Ammoniumsalz oder verestert in Form eines C<sub>1</sub>- bis C<sub>10</sub>-Alkylesters vorliegen kann, oder ihren mineralischen Salzen als Ätzmittel für Ätzdruck- und Ätzreservedruckverfahren die oben genannten Nachteile vermieden werden können.

Durch die Erfindung werden neue, vorteilhafte Ätzmittel zur Verfügung gestellt. Die 3-Aminoreduktionen der Formel I und ihre mineralischen Salze eignen sich durch ihre starke Reduktionskraft in hervorragender

Weise zur reduktiven Entfernung reduzierbarer Dispersionsfarbstoffe auf Textilmaterialien, die Polyester, Acetat, Triacetat oder Polyamid sowie ihre Mischungen enthalten.

Die Verbindungen der Formel I können aufgrund der Aminogruppe als mineralisaure Säureadditionssalze vorliegen. Insbesondere kommen Hydrochloride, Sulfate und Hydrogensulfate in Betracht.

5 Im Falle des Vorliegens einer Carboxylgruppe im Rest R<sup>4</sup> wird diese bevorzugt in ein Natrium-, Kalium-, Magnesium-, Kalzium- oder Ammoniumsalz überführt.

Als Alkylreste für R<sup>4</sup> mit 1 bis 20 C-Atomen können beispielsweise genannt werden n-Hexyl, n-Octyl, 2-Ethylhexyl, 3,5,5-Trimethylhexyl, n-Decyl oder n-Dodecyl, wobei die Reste mit 8 bis 14 C-Atomen bevorzugt sind. Alkenylreste sind beispielsweise Octenyl oder Decenyl.

10 Die Alkyl- oder Alkenylreste können als Substituenten 1 bis 3 OH-Gruppen aufweisen, die beispielsweise durch Methyl, Ethyl oder Propyl verethert oder durch Acetyl verestert sein können. Beispiele für Alkoxygruppen enthaltende Reste von R<sup>4</sup> sind Ethoxyethyl, Polyethoxyethyl, Ethoxy-propyl, Diethoxypropyl, 2-Acetoxyethoxyethyl und ähnliche durch Umsetzung von Ethylenoxid oder Propylenoxid erhaltene Reste.

15 Als aliphatische  $\alpha$ - oder  $\beta$ -Aminosäuren, gebildet aus dem Rest R<sup>4</sup> zusammen mit dem N-Atom, seien beispielsweise genannt Glycin,  $\alpha$ -Alanin,  $\beta$ -Alanin, Valin, Leucin oder Isoleucin, Phenylglycin oder  $\epsilon$ -Aminocaprinsäure.

Erfindungsgemäß bevorzugt einzusetzende Aminoreduktone der Formel I oder ihre mineralisauren Salze sind solche, in denen R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup> und R<sup>3</sup> ein Wasserstoffatom bedeuten und für R<sup>4</sup> ein geradkettiger oder verzweigter Alkylrest mit 8 bis 14 C-Atomen, ein Hydroxyethyl- oder ein Hydroxyethoxyethylrest (n = 2) steht oder R<sup>4</sup> bildet zusammen mit dem N-Atom den Rest einer  $\alpha$ - oder  $\beta$ -Aminosäure mit 2 bis 6 C-Atomen, wobei die Carboxylgruppe gegebenenfalls neutralisiert als Natrium-, Kalium-, Magnesium-, Kalzium- oder Ammoniumsalz vorliegt.

25 Besonders bevorzugt zu verwendende Aminoreduktone der Formel I und ihre Säureadditionssalze sind solche, in denen R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup> und R<sup>3</sup> ein Wasserstoffatom bedeuten und R<sup>4</sup> zusammen mit dem N-Atom sich vom Glycin,  $\beta$ -Alanin,  $\alpha$ -Alanin oder  $\epsilon$ -Aminocaprinsäure ableitet und wobei die Carboxylgruppe gegebenenfalls als Natrium-, Kalium-, Kalzium- oder Ammoniumsalz vorliegt.

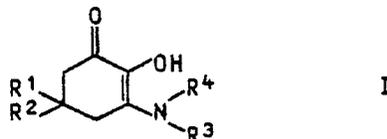
Die oben genannten 3-Aminoreduktone der Formel I sind bekannte Verbindungen, beispielsweise werden sie in den europäischen Patenten 83 008 oder 124 752 beschrieben. Aus diesem Stand der Technik geht hervor, daß sie sich zur Stabilisierung organischer Verbindungen oder organischer Massen gegen 30 oxidative Einflüsse eignen und daß Aminoreduktone das Wachstum von Tieren beeinflussen können. Es hat keinesfalls nahegelegen und um so überraschender war die Feststellung, daß derartige Aminoreduktone unter den Bedingungen des Ätzdruck- bzw. Ätzreservedruckverfahrens als vorteilhafte Ätzmittel verwendet werden können.

35 Die Herstellung der Aminoreduktone der Formel I kann beispielsweise genau analog der in den europäischen Patenten 83 008 und 124 752 beschriebenen Verfahren erfolgen, so daß sich nähere Ausführungen erübrigen.

Es wird darauf hingewiesen, daß bei der Umsetzung von 2,3-Dihydroxycyclohex-2-en-1-on oder eines entsprechend den Substituenten R<sup>1</sup> und R<sup>2</sup> substituierten Derivates als Ausgangsverbindung insbesondere mit einer  $\alpha$ -Aminosäure Lactone entstehen können, die anschließend für ihre erfindungsgemäße Verwendung in üblicher Weise verseift werden.

40 Aus dem oben genannten ergibt sich, Gegenstand der vorliegenden Erfindung sind ein Verfahren zum Bedrucken von Textilmaterialien aus Polyester, Cellulose-Triacetat, -Acetat und Polyamid sowie deren Mischungen untereinander mit Dispersionsfarbstoffen nach dem Ätzdruck- oder Ätzreservedruckverfahren, dadurch gekennzeichnet, daß als Ätzmittel ein 3-Aminoreduktion der allgemeinen Formel I

45



50

oder deren Säureadditionssalz mit den oben definierten und bevorzugten Bedeutungen eingesetzt wird sowie die Verwendung eines Aminoreduktions der Formel I oder dessen Säureadditionssalzes als Ätzmittel für Dispersionsfarbstoffe nach dem Ätzdruck- oder Ätzreservedruckverfahren.

55 Die besonders hervorzuhebenden Vorteile der erfindungsgemäß in den Druckpasten zu verwendenden Aminoreduktone liegen in der geringen Aufwandmenge, der leichten Abbaubarkeit sowie der Vermeidung von Schwermetallen und Stabilisatoren. Außerdem wird gegenüber bekannten Ätzdruckpasten, die Methan-

sulfinsäure oder Hexamethylentetramin enthalten, mit den erfindungsgemäßen Druckpasten die Entwicklung von Formaldehyd beim Bedrucken der textilen Materialien vermieden.

Die Anwendung der Aminoreduktone der Formel I erfolgt in an sich üblicher und dem Fachmann bekannter Weise in Form von Druckpasten für den Ätzdruck- oder Ätzreservedruck zusammen mit Verdickungsmitteln und gegebenenfalls ätzbeständigen Dispersionsfarbstoffen und den üblichen Hilfsmitteln. Diese Druckpasten enthalten, bezogen auf das Gewicht, 1 bis 10 Gew.%, bevorzugt 5 bis 7 Gew.%, eines Aminoreduktions der Formel I oder dessen Säureadditionssalz.

Zu den in an sich üblicher Weise durchgeführten Ätzdruck- und Ätzreservedruckverfahren wird ausgeführt:

Man bedruckt das Textilgut, z.B. Gewebe oder Gewirke aus Polyester, Celluloseacetat, Cellulosetriacetat oder Polyamid oder deren Mischungen. Textilien aus den genannten Faserarten sind bekannt. Als Farbstoffe werden fast ausschließlich Dispersionsfarbstoffe verwendet.

Das Ätzreservedruckverfahren 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 zusammen mit einem Verdickungsmittel enthält. Das Textilgut wird dann unter solchen Bedingungen getrocknet, daß die Farbstoffe noch nicht fixiert werden. Dann bedruckt man das Textilgut mit einer Mischung aus einem ätzbeständigen Dispersionsfarbstoff und dem erfindungsgemäßen Ätzmittel und trocknet es. Anschließend werden die Farbstoffe fixiert, z.B. durch Thermosolieren oder Erhitzen des Textilguts in einer Heißdampf-atmosphäre. 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 des Ätzreserveverfahrens besteht darin, daß man die Mischung aus ätzbeständigem Farbstoff und Reduktionsmittel auf das Textilgut aufdruckt und direkt im Anschluß 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 Ätzmittelmischung, jedoch keinen Farbstoff enthält.

Die Färbungen können bei Polyester sowohl unter Verwendung von Carriern durchgeführt werden als auch unter Hochtemperatur-Bedingungen, 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 der besseren Egalität des Fond, 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.

Wie bereits erwähnt, kommen für das erfindungsgemäße Verfahren fast 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 nicht beeinträchtigen sollen. Hierbei handelt es sich vor allem um Dispersionsfarbstoffe, die sich von Azofarbstoffen ableiten. Die ätzbeständigen Farbstoffe sind hauptsächlich Dispersionsfarbstoffe auf Basis von Anthrachinonabkömmlingen. Sie sind gegenüber dem Ätzmittel beständig.

Die Druckpaste, mit der das erfindungsgemäße Ätzmittel auf das textile Material aufgedruckt wird, enthält in der Regel zur Einstellung der Viskosität ein Verdickungsmittel. Vorzugsweise verwendet man natürliche Verdickungsmittel, wie Kernmehlether, z.B. Johannisbrotmehl oder Stärkeether-Verdickungen, wie Guarether, veretherte Cellulose oder Stärke, und Alginat. In der Regel enthalten 1000 Teile der fertigen Druckpaste 20 bis 100 Gewichtsteile eines natürlichen Verdickungsmittels. Es ist auch möglich, synthetische Verdickungsmittel zu verwenden. Geeignete synthetische Verdickungsmittel sind beispielsweise hochmolekulare Polycarbonsäuren, z.B. Polyacrylsäure sowie Copolymerisate aus Ethylen und Acrylsäure oder Copolymerisate aus Styrol und Maleinsäureanhydrid, deren Carboxylgruppen teilweise oder vollständig neutralisiert sein können.

Ätzbeständige Dispersionsfarbstoffe können beispielsweise dem Color-Index entnommen werden. Einige ätzbeständige Dispersionsfarbstoffe seien beispielhaft genannt: gelber Dispersionsfarbstoff CI 58 900 und CI 47 023, orangefarbener Dispersionsfarbstoff CI 60 700, roter Dispersionsfarbstoff CI 60 755, CI 62 015 und CI 60 756,

violetter Dispersionsfarbstoff CI 61 105,  
blauer Dispersionsfarbstoff CI 61 500, CI 62 500 und CI 63 285.

1000 Gewichtsteile der Druckpaste enthalten 0,5 bis 50 Gewichtsteile eines Dispersionsfarbstoffs oder einer Mischung von Dispersionsfarbstoffen.

5 Die Druckpasten, die das erfindungsgemäße Ätzmittel, Verdickungsmittel sowie ätzbeständige Dispersionsfarbstoffe enthalten, können weiterhin die dem Fachmann an sich bekannten Hilfsmittel enthalten, wie, bezogen auf das Gesamtgewicht, beispielsweise 3 bis 5 Gew.% Harnstoff oder Thioharnstoff, 0,1 bis 0,3 Gew.% Schaumdämpfer, 8 bis 12 Gew.% Hilfsmittel, wie Polyethylenglykol, Phenylglycin, Dicarbonsäuren oder Anthrachinon-2-sulfonsäure. Der Rest zu 100 Gew.% besteht aus Wasser.

10 Dementsprechend kann als allgemeine Rahmenvorschrift für eine Druckpaste für den Ätzdruck oder Ätzreservedruck angegeben werden:

1 bis 10 Gew.%, bevorzugt 5 bis 7 Gew.%, eines Aminoreduktions der Formel I oder dessen Säureadditionssalz,

2 bis 10 Gew.%, bevorzugt 6 bis 7 Gew.%, eines natürlichen oder synthetischen Verdickungsmittels,

15 ggf. 0,5 bis 5 Gew.% ätzbeständiger Dispersionsfarbstoff,

3,0 bis 5,0 Gew.% Harnstoff oder Thioharnstoff,

0,1 bis 0,3 Gew.% Schaumdämpfer,

8 bis 12 Gew.% Fixierhilfsmittel und bis zu 100 Gew.% Wasser.

20 Geeignete ätzbare Dispersionsfarbstoffe können ebenfalls dem Color-Index entnommen werden. Es handelt sich hierbei im wesentlichen um Azofarbstoffe. Beispielhaft genannt seien der gelbe Dispersionsfarbstoff CI 11 855 und die roten Dispersionsfarbstoffe CI 11 150 und CI 11 115.

Die in den Beispielen angegebenen Teile sind Gewichtsteile. Die Angaben in Prozent beziehen sich auf das Gewicht der Stoffe.

25

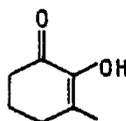
Beispiele

1. Herstellung der Aminoreduktone

30

Im folgenden wird der Rest

35



als Rest A bezeichnet.

40 Die Herstellung der Aminoreduktone wird unter Stickstoff ausgeführt.

Aminoreduktion 1

45

A-NH-CH<sub>2</sub>-COOH

50 Eine Lösung aus 150 g (2 mol) Glycin und 450 ml Wasser wird unter Rühren mit 106,5 g (0,83 mol) A-OH und 75 ml 2-normaler Salzsäure versetzt und zum Sieden erhitzt. Bei etwa 40 °C entsteht eine klare Lösung, aus der bei ungefähr 80 °C das Verfahrensprodukt auszufallen beginnt. Nach dem Erreichen der Siedetemperatur wird das Gemisch auf 10 °C abgekühlt und der Niederschlag, ein gelbliches Kristallpulver, wie üblich aufgearbeitet. Die Umkristallisation aus heißem Isopropanol liefert das Aminoreduktion in 88 %iger Ausbeute in Form farbloser Kristalle, Schmp. 185 bis 187 °C.

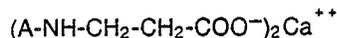
55

Aminoreduktion 2

A-NH-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-COOH

5 Eine Mischung aus 214 g (2,4 Mol)  $\beta$ -Alanin, 256 g (2,0 Mol) A-OH, 0,5 g p-Toluolsulfonsäure und 500 ml Toluol wird etwa eine Stunde lang unter Auskreisen des Reaktionswassers zum Sieden erhitzt. Nach dem Abkühlen auf Raumtemperatur wird das Verfahrensprodukt abgesaugt und aus Methanol umkristallisiert. Ausbeute 60 %, Schmp. 178 bis 180 °C. Durch Aufarbeitung der Mutterlauge erhält man weitere ca. 15 % Ausbeute.

## 10 Aminoreduktion 3



15 180 g (0,9 Mol) der Verbindung aus Beispiel 2 werden unter N<sub>2</sub> in 3 l Wasser suspendiert und portionsweise mit 33,5 g (0,45 Mol) Ca(OH)<sub>2</sub> versetzt. Nachdem Lösung eingetreten ist, wird im Wasserstrahlvakuum bei Temp. < 60 °C eingeeengt, letzte Wasserreste werden nach Zugabe von Toluol azeotrop entfernt. Der Rückstand von ca. 210 g wird in 300 ml Methanol aufgerührt, im Eisbad abgekühlt und abgesaugt. Nach dem Trocknen erhält man 192 g fast farbloses Produkt, das 3 Mol Kristallwasser enthält  
20 und einen Schmp. von 150 bis 160 °C aufweist.

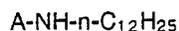
## Aminoreduktion 4

25



115 g (0,56 Mol) der Verbindung aus Beispiel 2 werden in 700 ml Wasser suspendiert und unter Rühren portionsweise mit 47 g (0,56 Mol) NaHCO<sub>3</sub> versetzt, wobei unter Schäumen CO<sub>2</sub> entweicht. Es wird  
30 noch 30 min lang nachgerührt und dann im Wasserstrahlvakuum bei Temp. < 60 °C eingeeengt. Der Rückstand wird im Vakuum-Trockenschrank bei Temp. < 80 °C getrocknet. Man erhält 114 g farbloses Produkt vom Schmp. 210 bis 215 °C.

## 35 Aminoreduktion 5



40 Eine Mischung aus 145 g (0,78 mol) Dodecylamin, 100 g (0,78 mol) A-OH, 1 g p-Toluolsulfonsäure und 50 ml Toluol wurde etwa 1 Stunde unter Auskreisen des Reaktionswassers zum Sieden erhitzt und danach bei 60 °C mit 500 ml n-Hexan versetzt. Beim weiteren Abkühlen scheidet sich das Verfahrensprodukt als gelblicher Kristallbrei ab. Die Ausbeute an der reinen, aus n-Hexan umkristallisierten Verbindung, die in Form farbloser Blättchen anfällt, beträgt 81 %, Schmp. 79 bis 81 °C.  
45

## Aminoreduktone 6 bis 9

Analog Beispiel 5 wurden folgende Verbindungen hergestellt:

50

55

| Beispiel | Verbindung   | Schmp. °C | Ausbeute % |
|----------|--|-----------|------------|
| 6        | A-NH-CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> -OH                         | 164 - 165 | 63         |
| 7        | A-NH-CH-COOH<br> <br>CH <sub>3</sub>                             | 227 - 229 | 51         |
| 8        | A-NH-CH-COO <sup>-</sup> Na <sup>+</sup><br> <br>CH <sub>3</sub> | > 210     | 93         |
| 9        | A-NH-(CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> -O) <sub>2</sub> H         | 85 - 89   | 52         |

## Anwendungsbeispiele

## 20 Beispiel 1

Ein Polyester-Gewebe wird in einer wäßrigen Flotte mit folgender Farbstoff-Zusammensetzung bei 120 °C im HT-Apparat gefärbt:

- 8,5 % Disperse Blue C.I. 106  
 0,7 % Disperse Yellow C.I. 5  
 0,3 % Disperse Red C.I. 224  
 1,8 % Disperse Red C.I. 118  
 0,6 % Disperse Blue C.I. 149

Das Gewebe wird anschließend gespült und bei max. 100 °C getrocknet. Es wird eine Schwarzfärbung erhalten.

Auf die so gefärbte Ware wird mustergemäß eine Druckfarbe folgender Zusammensetzung gedruckt:

|               |  |
|---------------|--|
| 600 g         | Guar-Ether-Verdickung von pH 7 (120 g Guar-Ether in 1000 g Wasser)                   |
| 100 g         | einer Mischung aus Polyethylenglykol (Mol.-Gew. ca. 300) und Phenylglyzin (etwa 2:1) |
| 50 g          | Aminoreduktion 4   |
| 40 g          | des blauen Dispersionsfarbstoffs Disperse Blue C.I. 56                               |
| 210 g         | Wasser   |
| <u>1000 g</u> |  |

Das bedruckte Material wird getrocknet und anschließend 15 Minuten mit Heißdampf von 175 °C bei Normaldruck gedämpft.

Danach wird kalt gespült und wie üblich reduktiv gereinigt. Man erhält einen blauen Druck auf schwarzem Fond.

Vergleichbare Effekte werden mit den Aminoreduktionen 1 bis 3 erzielt.

## Beispiel 2

Ein Mischgewebe aus 65 % 2 1/2-Acetat und 35 % Polyamid wird mit 5 % Disperse Blue C.I. 106 bei 80 °C gefärbt, gespült und getrocknet.

Man erhält eine dunkelblaue Färbung. Der Farbstoff ist fixiert.

Die so gefärbte Ware wird mit folgender Druckfarbe bedruckt:

55

5

|               |   |
|---------------|---|
| 600 g         | Guar-Ether-Verdickung vom pH 7 (120 g Guar-Ether in 100 g Wasser)               |
| 100 g         | einer Mischung aus Polyethylenglykol (Mol-Gew. 300) und Phenylglyzin (etwa 2:1) |
| 50 g          | eines Dicarbonsäure-Gemischs  |
| 50 g          | Thioharnstoff   |
| 50 g          | Anthrachinon-2-Sulfonsäure  |
| 50 g          | Aminoreduktion 4  |
| 40 g          | des roten Dispersionsfarbstoffs Disperse Red C.I. 11                            |
| 60 g          | Wasser  |
| <u>1000 g</u> |   |

10

Die bedruckte Ware wird getrocknet und anschließend 20 Minuten mit Satttdampf von 102° C bei Normaldruck gedämpft.

15

Danach wird kalt gespült, bei 40° C geseift, gespült und getrocknet. Man erhält einen tiefroten Druck auf blauem Grund.

Vergleichbare Effekte werden bei Einsatz der Aminoreduktone 5 bis 9 erzielt.

Beispiel 3

20

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

25

|            |  |
|------------|--|
| 60 g/l     | Disperse Blue C.I. 148   |
| 25 g/l     | Disperse Red C.I. 118  |
| 5 g/l      | Disperse Yellow C.I. 198   |
| 10 g/l     | eines Copolymerisates aus Acrylsäure und Acrylamid, teilweise mit Natronlauge neutralisiert, |
| 5 - 10 g/l | des Natriumsalzes von Nitrobenzolsulfonsäure   |

30

Der pH-Wert der Klotzflotte wird mit Mononatrium-phosphat auf pH 5,5 eingestellt. Die Flottenaufnahme beträgt 60 bis 70 %.

Nach dem Klotzen wird das Gewebe bei Temperaturen im Bereich 90 bis 100° C getrocknet. Die Farbstoffe sind nicht fixiert. Danach bedruckt man das Gewebe mit einer Druckfarbe folgender Zusammensetzung:

35

|       |   |
|-------|---|
| 600 g | Guar-Ether-Verdickung pH 7 (120 g Guar-Ether in 1000 g Wasser)        |
| 100 g | einer Mischung aus Polyethylenglykol Molgewicht 300 und Phenylglyzin) |
| 50 g  | Aminoreduktion 4  |
| 40 g  | des roten Dispersionsfarbstoffs Disperse Red C.I. 352                 |
| 210 g | Wasser  |

40

Das bedruckte Material wird getrocknet und anschließend 15 Minuten mit Heißdampf von 175° C bei Normaldruck gedämpft. Danach wird kalt gespült und wie üblich reduktiv gereinigt.

45

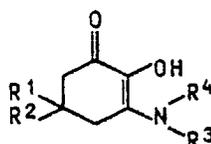
Man erhält einen leuchtend roten Druck auf schwarzem Fond.

Ansprüche

50

1. Verwendung von 3-Aminoreduktionen der Formel I

55



I

in der R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup> und R<sup>3</sup> gleich oder verschieden sind und Wasserstoff, Methyl oder Ethyl bedeuten und für R<sup>4</sup> eine geradkettige oder verzweigte Alkyl- oder Alkenylgruppe mit 1 bis 20 C-Atomen, die durch eine oder mehrere Hydroxylgruppen, Alkoxygruppen mit 1 bis 3 C-Atomen im Alkylrest oder Acetoxygruppen substituiert sein kann, oder ein Rest -(CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-O)<sub>n</sub>H, in dem n für die Zahlen 1 bis 10 steht und der mit einem Alkylrest mit 1 bis 3 C-Atomen verethert oder mit einem Acetylrest verestert sein kann, steht oder R<sup>4</sup> bildet zusammen mit dem N-Atom den Rest einer aliphatischen α- oder β-Aminosäure mit 2 bis 15 C-Atomen, wobei die vorhandene Carboxylgruppe neutralisiert als Alkali-, Erdalkali- oder Ammoniumsalz oder verestert in Form eines C<sub>1</sub>- bis C<sub>10</sub>-Alkylesters vorliegen kann, oder ihren mineralischen Salzen als Ätzmittel für Dispersionsfarbstoffe beim Bedrucken von Textilmaterialien aus Polyester, Triacetat, Acetat, Polyamid oder deren Mischungen untereinander nach dem Ätzdruck- oder Ätzreservedruckverfahren.

2. Verwendung von Aminoreduktonen der Formel I oder ihrer mineralischen Salze nach Anspruch 1, in denen R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup> und R<sup>3</sup> ein Wasserstoffatom bedeuten und für R<sup>4</sup> ein geradkettiger oder verzweigter Alkylrest mit 8 bis 14 C-Atomen, ein Hydroxyethyl- oder ein Hydroxyethoxyethylrest steht oder R<sup>4</sup> bildet zusammen mit dem N-Atom den Rest einer α- oder β-Aminosäure mit 2 bis 6 C-Atomen, wobei die Carboxylgruppe gegebenenfalls neutralisiert als Natrium-, Kalium-, Magnesium-, Kalzium- oder Ammoniumsalz vorliegt.

3. Verwendung von Aminoreduktonen der Formel I nach Anspruch 1 oder ihrer Säureadditionssalze, in denen R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup> und R<sup>3</sup> ein Wasserstoffatom bedeuten und R<sup>4</sup> zusammen mit dem N-Atom einen Glycin-, β-Alanin-, α-Alanin- oder ε-Aminocapronsäurerest bildet, wobei die Carboxylgruppe gegebenenfalls als Natrium-, Kalium-, Calcium-, Magnesium- oder Ammoniumsalz vorliegt.

4. Verfahren zum Bedrucken von Textilmaterialien aus Polyester, Triacetat, Acetat und Polyamid oder deren Mischungen untereinander mit Dispersionsfarbstoffen nach dem Ätzdruck- oder Ätzreservedruckverfahren, dadurch gekennzeichnet, daß als Ätzmittel ein 3-Aminoreduktion der allgemeinen Formel I, wie in Anspruch 1 definiert, oder dessen Säureadditionssalz eingesetzt wird.

5. Verfahren nach Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, daß als Ätzmittel ein Aminoreduktion der Formel I oder dessen mineralisches Salz, in dem R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup> und R<sup>3</sup> ein Wasserstoffatom bedeuten und für R<sup>4</sup> ein geradkettiger oder verzweigter Alkylrest mit 8 bis 14 C-Atomen, ein Hydroxyethyl- oder ein Hydroxyethoxyethylrest (n = 2) steht oder R<sup>4</sup> bildet zusammen mit dem N-Atom den Rest einer α- oder β-Aminosäure mit 2 bis 6 C-Atomen, wobei die Carboxylgruppe gegebenenfalls neutralisiert als Natrium-, Kalium-, Kalzium-, Magnesium- oder Ammoniumsalz vorliegt, eingesetzt wird.

6. Verfahren nach Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, daß als Ätzmittel ein Aminoreduktion der Formel I oder dessen mineralisches Salz, wie in Anspruch 3 definiert, eingesetzt wird.

7. Druckpasten für den Ätzdruck- und Ätzreservedruck, enthaltend als Ätzmittel 1 bis 10 Gew.% eines Aminoreduktons der Formel I, wie in Anspruch 1 definiert, 2 bis 10 Gew.% eines Verdickungsmittels, 0,5 bis 5,0 Gew.% eines ätzbeständigen Dispersionsfarbstoffs, gegebenenfalls an sich übliche Hilfsmittel und Rest zu 100 Gew.% Wasser.

40

45

50

55