



⑫

AUSLEGESCHRIFT A3

⑪

607 600 G

⑬

- ⑳ Gesuchsnummer: 13408/75
- ㉑ Zusatz von:
- ㉒ Teilgesuch von:
- ㉓ Anmeldungsdatum: 15. 10. 1975
- ㉔ Priorität: Bundesrepublik Deutschland, 19. 10. 1974 (2449782),
17. 03. 1975 (2511537)
- ㉕ Gesuch bekanntgemacht: } 29. 09. 1978
㉖ Auslegeschrift veröffentlicht: }
- ㉗ Patentbewerber: Hoechst Aktiengesellschaft, Frankfurt a.M. (Bundesrepublik Deutschland)
- ㉘ Vertreter: Brühwiler, Meier & Co., Zürich
- ㉙ Erfinder: Dr. Erich Feess, Hofheim/Taunus, Willy Gronen, Kelkheim/Taunus, und
Dr. Hasso Hertel, Mülheim/Main (Bundesrepublik Deutschland)
- ㉚ Recherchenbericht siehe Rückseite

⑤4 Verfahren zum Drucken von Cellulosematerial mit Entwicklungsfarbstoffen

- ⑤7 Das Cellulosematerial wird mit einer Paste bedruckt, die die alkalische Lösung einer Kupplungskomponente, die Dispersion eines diazotierbaren aromatischen Amins, Natriumnitrit und ein Verdickungsmittel enthält, wobei der Farbstoff auf der Faser durch saures Dämpfen oder durch Aufbringen von verdünnten wässrigen Lösungen organischer Säuren und anschliessendes Dämpfen, rasches Trocknen oder Luftgang entwickelt wird. Dadurch, dass man das Amin in Form einer sehr feinteiligen stabilen Dispersion mit einer mittleren Amin-Korngrösse von höchstens 0,002 mm verwendet, wird eine gute Reproduzierbarkeit des Druckausfalls erzielt.



RAPPORT DE RECHERCHE RECHERCHENBERICHT

Demande de brevet No.:
Patentgesuch Nr.:

13408 / 75

I.I.B. Nr.:

HO 11 706

Documents considérés comme pertinents Einschlägige Dokumente		
Catégorie Kategorie	Citation du document avec indication, en cas de besoin, des parties pertinentes. Kennzeichnung des Dokuments, mit Angabe, soweit erforderlich, der massgeblichen Teile	Revendications con- cernées Betrifft Anspruch Nr.
	<u>DE - C - 661 225</u> (GESELLSCHAFT FUER CHEMISCHE INDUSTRIE) - Ganz. -----	1
	<u>FR - A - 849 848</u> (SOCIETE POUR L'INDU- STRIE CHIMIQUE) - Patentansprüche 1 und 2; Beispiel 3. -----	1
	<u>DE - C - 451 049</u> (I.G. FARBEN) - Patentanspruch; Seite 1, Zeilen 23 - 46; Beispiele 1 und 4. -----	1,4
	<u>US - A - 2 349 561</u> (REYNOLDS und SCULLY) - Patentansprüche 1 bis 3; Seite 1, lin- ke Spalte, Zeile 53 bis rechte Spalte Zeile 34; Beispiele 1 bis 11. -----	1
Domaines techniques recherchés Recherchierte Sachgebiete (INT. CL.2)		
Catégorie des documents cités Kategorie der genannten Dokumente: X: particulièrement pertinent von besonderer Bedeutung A: arrière-plan technologique technologischer Hintergrund O: divulgation non-écrite nichtschriftliche Offenbarung P: document intercalaire Zwischenliteratur T: théorie ou principe à la base de l'invention der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze E: demande faisant interférence kollidierende Anmeldung L: document cité pour d'autres raisons aus andern Gründen angeführtes Dokument &: membre de la même famille, document correspondant Mitglied der gleichen Patentfamilie; übereinstimmendes Dokument		
Etendue de la recherche/Umfang der Recherche		
Revendications ayant fait l'objet de recherches Recherchierte Patentansprüche: Revendications n'ayant pas fait l'objet de recherches Nicht recherchierte Patentansprüche: Raison: Grund:		
Date d'achèvement de la recherche/Abschlussdatum der Recherche		Examineur I.I.B./I.I.B. Prüfer
26.4.1976		DEKEIREL / COUCKUYT

PATENTANSPRÜCHE

1. Verfahren zum Bedrucken eines ganz oder teilweise aus Cellulosefasern bestehenden textilen Flächengebildes mit einer Druckpaste, die

- a) die alkalische Lösung einer für den Entwicklungsfarbstoffdruck verwendbaren Kupplungskomponente,
- b) die Dispersion eines zur Herstellung von Entwicklungsfarbstoffen geeigneten Amins,
- c) Natriumnitrit und
- d) eine Druckverdickung

enthält, und zum anschliessenden Trocknen und Behandeln des textilen Flächengebildes mit sauren Mitteln zum Zwecke der Farbstoffentwicklung, dadurch gekennzeichnet, dass man ein Amin mit einer mittleren Korngrösse von höchstens 0,002 mm verwendet und die Farbstoffbildung auf der Faser durch saures Dämpfen oder durch Aufbringen von verdünnten wässrigen Lösungen von organischen Säuren mit einer Mindestwasserlöslichkeit von 30 g pro 100 g Wasser, einem pK-Wert von 4,0 bis 2,5 bei 20° C und einem Siedepunkt über 175° C bei Normaldruck, und anschliessendes Dämpfen mit Neutraldampf, Trocknen durch Behandeln mit Heissluft von 130 bis 160° C während 20 bis 60 Sekunden oder einen kontinuierlichen Luftgang von 40 bis 90 Sekunden herbeiführt.

2. Verfahren nach Patentanspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass das saure Dämpfen mit überhitztem Dampf von 130 bis 150° C erfolgt.

3. Verfahren nach Patentanspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass beim sauren Dämpfen der Dampf als saures Mittel Ameisensäure oder ein Gemisch aus Ameisensäure und Essigsäure enthält.

4. Verfahren nach Patentanspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass man das textile Flächengebilde mit einer Druckpaste bedruckt, die zusätzlich noch mindestens einen Leukoküpenschwefelsäureester-Farbstoff enthält und dass man die Farbstoffentwicklung durch Aufbringen einer wässrigen Säurelösung auf das textile Flächengebilde herbeiführt.

Entwicklungsfarbstoffe sind im Textildruck wegen ihrer hohen Farbstärke, ihren guten Echtheiten und ihrer Wirtschaftlichkeit sehr beliebt.

Bei der üblichen Form ihrer Anwendung wird das Gewebe zunächst mit der alkalischen Lösung der passiv kuppelnden Komponente grundiert und nach dem Trocknen mit einer Druckpaste bedruckt, die ein Aryldiazoniumsalz enthält. An den nicht bedruckten Stellen vorhandene Kupplungskomponente wird bei der Nachbehandlung ausgewaschen.

Nachteilig wird bei dieser Arbeitsweise die Grundierung des Gewebes empfunden, die einen besonderen Arbeitsgang erfordert. Die geringe Beständigkeit mancher Diazoniumsalze in den Druckpasten kann zur Enden-Ungleichheit führen. Da auch die nichtbedruckten Stellen mit Kupplungskomponenten versehen sind, schwindet die Wirtschaftlichkeit mit abnehmender Deckung. Für Artikel mit hohem Weissfond-Anteil ist dieses Verfahren deshalb nicht geeignet.

Zur Vermeidung dieser Nachteile können als Diazokomponenten anti-Diazotate bzw. Diazoaminoverbindungen eingesetzt werden. Sie reagieren im alkalischen Medium nicht mit Kupplungskomponenten. Im sauren Gebiet – oder zum Teil auch im Neutralbereich bei erhöhter Temperatur – werden sie in das kupplungsfähige Diazoniumsalz überführt und bilden dann mit anwesender Kupplungskomponente den Azofarbstoff. In dieser stabilisierten Form können sie zusammen mit der Kupplungskomponente in einer alkalischen Druck-

paste auf das unbehandelte Gewebe aufgebracht werden. Die Farbstoffbildung erfolgt durch anschliessendes saures oder neutrales Dämpfen. Allerdings ist die Herstellung dieser Verbindungen recht aufwendig und der Preis der Drucke entsprechend hoch.

Demgegenüber arbeiten die Verfahren der DRP 638 878, 644 070, 661 496 und 729 846 mit der Vorstufe aller Diazoverbindungen, den freien Aminen. Hierbei wird ein Gemisch aus Aminen, die weder flüssig noch tiefschmelzend noch leicht flüchtig sein sollen, Alkalisalzen von Azokomponenten und Natriumnitrit auf die Faser gebracht und zunächst durch eine Säurepassage bei gewöhnlicher Temperatur die Diazotierung bewerkstelligt. Sodann wird durch eine Passage durch säurebindende Mittel, durch langsames Trocknen, durch gründliches Spülen oder durch Verhängen, eventuell in Ammoniakdämpfen, die Azokupplung erzielt. Die notwendig zweifache Nachbehandlung macht das Verfahren umständlich und trotz der Kostenvorteile, die sich aus der Verwendung der freien Amine ergeben, unwirtschaftlich. Ausserdem können die Druckausfälle bei unterschiedlich langer Einwirkung der sauren und der alkalischen Flotte stark variieren.

Aus den DE-PSn 451 049 und 661 225, der FR-PS 849 848 und der US-PS 2 349 561 ist es bereits bekannt, Cellulosematerialien mit Gemischen aus einem festen diazotierbaren Amin, Nitrit, einer Kupplungskomponente und Alkali zu bedrucken und mit sauren Mitteln nachzubehandeln. Es wurde jedoch hierbei nicht erkannt, dass nur eine sehr feinteilige stabile Dispersion des Amins mit mittleren Korngrössen von höchstens 0,002 mm wirklich befriedigende Druckergebnisse ergibt.

Es wurde ein einfaches und kostengünstiges Verfahren zum Bedrucken eines ganz oder teilweise aus Cellulosefasern bestehenden textilen Flächengebildes mit einer Druckpaste, die

- a) die alkalische Lösung einer für den Entwicklungsfarbstoffdruck verwendbaren Kupplungskomponente,
- b) die Dispersion eines zur Herstellung von Entwicklungsfarbstoffen geeigneten Amins,
- c) Natriumnitrit und
- d) eine Druckverdickung

enthält, und zum anschliessenden Trocknen und Behandeln des textilen Flächengebildes mit sauren Mitteln zum Zwecke der Farbstoffentwicklung gefunden, das dadurch gekennzeichnet ist, dass man ein Amin mit einer mittleren Korngrösse von höchstens 0,002 mm verwendet und die Farbstoffbildung auf der Faser durch saures Dämpfen oder durch Aufbringen von verdünnten wässrigen Lösungen von organischen Säuren mit einer Mindestwasserlöslichkeit von 30 g pro 100 g Wasser, einem pK-Wert von 4,0 bis 2,5 bei 20° C und einem Siedepunkt über 175° C bei Normaldruck, und anschliessendes Dämpfen mit Neutraldampf, Trocknen durch Behandeln mit Heissluft von 130 bis 160° C während 20 bis 60 Sekunden oder einen kontinuierlichen Luftgang von 40 bis 90 Sekunden herbeiführt.

Als Kupplungskomponenten dienen für die Durchführung des neuen Verfahrens vorzugsweise niedrig- oder mittelsubstantive Arylamide der Acetessigsäure, der 2-Oxy-naphthalin-3-carbonsäure oder heterocyclischer o-Oxycarbonsäuren. Genannt seien beispielsweise 5-Chlor-2-aceto-acetyl-amino-1,4-diäthoxy-benzol, 4,4'-Bis-(acetoacetyl-amino)-3,3'-dimethyldiphenyl und 2-Acetoacetyl-amino-6-äthoxy-benzthiazol, weiter 2-Oxy-naphthalin-3-carbonsäure-phenylamid und dessen im Phenylamidrest durch niedere Alkyl- oder niedere Alkoxyreste oder Chloratome substituierte Derivate, wie 2-Oxy-naphthalin-3-carbonsäure-(2'-methyl-phenyl-1')-amid, 2-Oxy-naphthalin-3-carbonsäure-(2'-methoxy-phenyl-1')-amid, 2-Oxy-naphthalin-3-carbonsäure-(3'-chlor-6'-methoxy-phenyl-1')-amid sowie 2-Oxy-carbazol-3-carbonsäure-(4'-chlor-phenyl-1')-amid.

Als Amine werden vorzugsweise solche eingesetzt, die wenig oder überhaupt nicht wasserdampflich sind. Damit wird nicht nur eine gute Reproduzierbarkeit des Druckausfalls erzielt, sondern auch eine Reihe weiterer Vorteile erreicht, wie die Vermeidung von Vorrichtungen, die ein Ausreten der Amindämpfe in die Atmosphäre beim Drucken, Dämpfen und Trocknen verhindern, Vermeidung von Maschinenstillständen durch Entfernung von kondensierten Aminen, sowie die Möglichkeit, Farbstoffklassen mitzuverwenden, die durch Dämpfen fixiert werden.

Als Amine können verwendet werden Nitraniline, wie 2-Nitranilin, 3-Nitranilin, 4-Nitro-2-amino-anisol, 5-Nitro-2-amino-anisol, 5-Nitro-2-amino-toluol oder 5-Nitro-4-amino-anisol, Aminocarbonsäureamide, wie 5-Amino-4-methoxybenzoesäure-amid, Aminosulfonsäureamide, wie 2-Amino-anisol-4-sulfonsäure-diäthylamid oder 2-Amino-anisol-4-sulfonsäure-n-butylamid-Amino-nitrile, wie 1-Amino-2,5-dimethoxy-4-benzonitril, Benzoyl-phenylendiamine, wie 1-Amino-4-benzoyl-amino-2,5-dimethoxy-benzol, 1-Amino-4-benzoyl-amino-2,5-diäthoxybenzol oder 2-Amino-4-methyl-5-benzoyl-amino-anisol, Diamino-diphenyle, wie o-Toluidin oder Dianisidin sowie andere in der Eisfarbentechnik gebräuchliche Amine.

Die für das neue Verfahren benötigten Dispersionen der Amine können auf verschiedene, an sich bekannte Weisen bereitet werden:

So werden geeignete Dispersionen beispielsweise erhalten durch Vermahlen des Amins in wässriger Anschlammung, zweckmässigerweise in Gegenwart eines Dispergiemittels, um die Bildung von Agglomerationen zu vermeiden. Diese Operation kann in einer mit Kugeln gefüllten Roll- oder Schwingmühle erfolgen; besonders geeignet sind Rührwerkskugelmühlen, die mit Glasperlen oder mit natürlichem Sand gefüllt sind. Auch die Feinverteilung mittels eines sogenannten Dissolvers führt oft zu brauchbaren Ergebnissen.

Eine andere Möglichkeit besteht darin, eine feste Präparation in Wasser einzutragen, welche durch Sprühtrocknen einer festen Dispergiemittel enthaltenden Basendispersion bereitet oder die durch Vermahlen eines Gemisches aus einem festen Dispergiemittel und dem Amin, z. B. in einer Stifmühle, hergestellt wurde. Geeignete Dispersionen können auch durch Eintragen einer Lösung eines Amins und eines geeigneten Dispergiemittels in einem wasserlöslichen Lösungsmittel in Wasser oder in die Druckpaste erhalten werden. Ist das Dispergiemittel flüssig und besitzt es ein genügendes Lösevermögen für das Amin, so kann auf ein gesondertes Lösungsmittel verzichtet werden.

Die verwendeten Dispergiemittel können anion- oder nicht-ionogener Natur sein und beispielsweise folgenden Substanzklassen angehören:

Alkylsulfonate, Alkylarylsulfonate, Arylsulfonate, Lignin-Sulfonate, sulfonierte Kresol-Formaldehyd-Harze, Formaldehyd-Naphthalinsulfosäure-Kondensate, Carbacyl-amino-sulfonsäuren, Alkylpolyglykoläther, Alkylaryl-polyglykoläther, Arylpolyglykoläther, Acylpolyglykolester.

Die Dispersionen bestehen zu etwa 25 bis 60% aus Base und zu etwa 4 bis 15% aus dem Dispergiemittel. Daneben können sie ein Mittel wie Glykol oder Glycerin enthalten, um Gefrieren oder Eintrocknen zu vermeiden, oder ein Fungizid, wie Pentachlorphenol, um eine etwaige Schimmelbildung während einer längeren Lagerung zu unterdrücken.

Um nach der vorliegenden Erfindung bezüglich Farbstärke und Gleichmässigkeit zufriedenstellende Drucke zu bekommen, soll die sogenannte mittlere Korngrösse (nach Ramler-Rosin) d' bei oder unter 0,002 mm liegen.

Als Druckverdickungen lassen sich alle alkalibeständigen körperlarmen Verdickungen verwenden, z. B. Kernmehlätherverdickungen.

Die Druckpasten können noch übliche Druckereihilfsmittel wie Glycerin, Diglykol, Dioxidiäthylsulfid u. a. enthalten.

Im Falle der Farbstoff-Entwicklung durch saures Dämpfen erfolgt die Entwicklung der Drucke nach dem Trocknen in der Mansarde oder in einem Trockenkasten in einem Dämpfer mit Wasserdampf, der saure Mittel, vorzugsweise Ameisensäure oder ein Gemisch Ameisensäure/Essigsäure enthält. Vorzugsweise arbeitet man mit überhitztem Wasserdampf mit einer Temperatur von etwa 130 bis 150° C, wobei Passagenzeiten von 5 bis 20 Sekunden zur Entwicklung des Farbstoffs genügen.

Im Falle der Farbstoffentwicklung durch Aufbringen einer Säurelösung eignen sich alle organischen Mono-oxy-mono-carbonsäuren, Dioxy-dicarbonsäuren, Mono-oxy-tricarbonsäuren oder Halogencarbonsäuren mit einer Wasserlöslichkeit von mindestens 30 g in 100 g Wasser, einem pK-Wert von 4,0 bis 2,5 bei 20° C und einem Siedepunkt über 175° C unter Normaldruck, wie beispielsweise Milchsäure, Glykolsäure, Weinsäure, Zitronensäure oder Monochloressigsäure.

Diese Säuren werden in Mengen von 50 g/l bis 300 g/l Wasser, vorzugsweise von 100 g bis 200 g/l Wasser, durch Foulardieren, Pflatschen, Sprühen oder auch Überdrucken mit einer vollständig gravierten, sogenannten Tausendpunktwalze oder einer Volldruckschablone auf das zuvor bedruckte und getrocknete Textilmaterial übertragen.

Die Diazotierung und Kupplung zum fertigen Farbstoff setzt spontan und praktisch gleichzeitig ein, so dass im einfachsten Fall ein kontinuierlicher Luftgang von 40 bis 90 Sekunden genügt, bis die Farbstoffentwicklung abgeschlossen ist. Durch Zufuhr von Wärme lässt sich die Farbstoffentwicklung deutlich beschleunigen, beispielsweise durch Behandeln mit Heissluft von 130 bis 160° C während 20 bis 60 Sekunden in der Mansarde oder durch neutrales Dämpfen mit Satt-dampf oder überhitztem Dampf während 10 bis 20 Sekunden bei 100 bis 150° C.

Im Falle der Farbstoff-Entwicklung mittels der Lösungen organischer Säuren können die Druckpasten neben den Komponenten für die Entwicklungsfarbstoffe zusätzlich auch lösliche Leukoküperschwefelsäureester-Farbstoffe enthalten, wodurch sich die Colorierungsmöglichkeiten noch weiter vermehren lassen. Diese Möglichkeit eröffnet für den sogenannten Afrika-Druck ganz neue Perspektiven, da sich beispielsweise durch die Mitverwendung von Sol. Vat Blue 1, C.I. Nr. 73002 das im Afrika-Druck und in der Batik-Industrie so beliebte Indigo auf einfache Weise täuschend ähnlich imitieren lässt.

Ein besonderer Vorzug des erfindungsgemässen Verfahrens ist die Möglichkeit der Verwendung von zwei verschiedenen Kupplungskomponenten oder Aminen, wodurch interessante Colorierungsmöglichkeiten gegeben sind.

Die folgenden Beispiele sollen die erfindungsgemässe Arbeitsweise näher erläutern, ohne sie jedoch darauf zu beschränken. Die in den Beispielen für die verwendeten Farbstoffe angegebenen Colour-Index-Nummern wurden der 3. Auflage 1971 entnommen. Die Mengenangabe bzw. Prozentangaben für die erfindungsgemäss verwendeten Substanzen bedeuten – sofern nicht anders bezeichnet – Gewichtsteile bzw. Gewichtsprozent. Temperaturen sind in ° C angegeben.

Beispiel 1

15 Teile 2-Oxy-naphthalin-3-carbonsäure-(2'-methyl-phenyl-1')-amid (C.I. Nr. 37 520) werden mit einem Gemisch aus 25 Teilen Äthanol, 30 Teilen β, β' -Dioxy-diäthylsulfid und 20 Teilen 33%iger Natronlauge verrührt und durch Zugabe von 100 Teilen Wasser von 60° gelöst. Sodann werden 20 Teile einer 40%igen wässrigen Dispersion von 4,4'-Diamino-3,3'-dimethoxydiphenyl (C.I. Nr. 37 235), die

15 % eines Ligninsulfonats als Dispergiermittel enthält, mit 80 Teilen Wasser verdünnt.

In 400 Teile einer 5 %igen wässrigen Verdickung eines Kernmehläthers, die mit 250 Teilen Wasser verdünnt werden, wird erst die Naphthollösung, dann die verdünnte Amindispersion und schliesslich eine Lösung von 20 Teilen Natriumnitrit in 40 Teilen Wasser eingerührt.

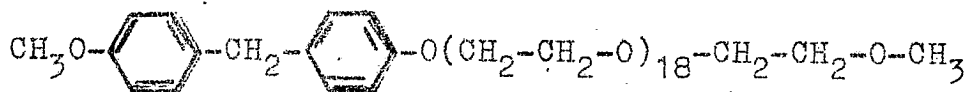
Auf einer Rouleaux-Druckmaschine wird gebleichtes und mercerisiertes Baumwollgewebe mit dieser Druckpaste bedruckt. Nach dem Trocknen in der Mansarde läuft es durch einen Dämpfer, in dem es 20 Sekunden lang einem ameisen- und essigsäurehaltigen überhitzten Wasserdampf von 130° C ausgesetzt ist. Danach wird wie üblich kalt und heiss gespült, heiss gewaschen, heiss und kalt klargespült und schliesslich getrocknet. Man erhält einen Dunkelblaudruck mit den bei der Kombination C.I. Nr. 37 520/C.I. Nr. 37 235 üblichen Echtheiten.

Beispiel 2

15 Teile 2-Oxy-naphthalin-3-carbonsäure-(5'-chlor-2,4'-dimethoxy-phenyl-1')-amid (C.I. Nr. 37 550) werden mit einem Gemisch aus 40 Teilen Äthanol, 30 Teilen β , β' -Dioxydiäthylsulfid und 13 Teilen 33 %iger Natronlauge verührt und durch Zugabe von 50 Teilen 70° warmem Wasser gelöst. Sodann werden 20 Teile einer 40 %igen wässrigen Dispersion von 5-Amino-4-methoxy-benzoesäureamid, die 12,5 % Glykol und als Dispergiermittel 10 % Ricinusölsäurepolyglykoläther enthält, mit 80 Teilen Wasser verdünnt.

In 400 Teile einer 6 %igen wässrigen Verdickung eines Kernmehläthers, die mit 300 Teilen Wasser verdünnt werden, wird erst die Naphthollösung, dann die verdünnte Amindispersion und schliesslich eine Lösung von 20 Teilen Natriumnitrit in 40 Teilen Wasser eingerührt.

Druck und Farbstoffentwicklung erfolgen wie in Beispiel 1.



Beispiel 5

Arbeitet man wie in Beispiel 4, verwendet aber anstelle der Dispersion von 4-Nitro-2-amino-anisol eine 45 %ige Dispersion von 4-Nitro-2-amino-toluol (C.I. Nr. 37 105) mit 14 % eines Ligninsulfonats als Dispergiermittel, so erhält man ein Druckmuster in einem etwas grünstichigeren Farbton als in Beispiel 4 mit den bei der Kombination C.I. Nr. 37 613/37 105 üblichen Echtheiten.

Beispiel 6

Arbeitet man wie in Beispiel 4, verwendet aber anstelle der Dispersion von 4-Nitro-2-amino-anisol eine sonst gleichartig zusammengesetzte von 4-Amino-2,5-dimethoxy-benzonitril (C.I. Nr. 37 170), so erhält man ein Druckmuster in einem etwas rotstichigeren Gelbton als in Beispiel 4 mit den bei der Kombination C.I. Nr. 37 613/C.I. Nr. 37 130 üblichen Echtheiten.

Beispiel 7

Arbeitet man wie in Beispiel 4, verwendet aber anstelle der Dispersion von 4-Nitro-2-amino-anisol eine sonst gleichartig zusammengesetzte von 5-Nitro-2-amino-anisol (C.I. Nr. 37 125), so erhält man ein Druckmuster in einem Goldton mit den bei der Kombination C.I. Nr. 37 613/C.I. Nr. 37 125 üblichen Echtheiten.

Beispiel 8

20 Teile 2-Oxy-naphthalin-3-carbonsäure-(2'-äthoxy-phenyl-1')-amid (C.I. Nr. 37 558) werden in einem Gemisch aus 16 Teilen Äthanol, 30 Teilen β , β' -Dioxydiäthylsulfid, 16 Teilen 33 %iger Natronlauge und 40 Teilen Wasser von 40° gelöst und mit weiteren 200 Teilen Wasser verdünnt.

Man erhält ein rotes Druckmuster von besonderer Klarheit und mit sehr guten Echtheiten.

Beispiel 3

Verwendet man in Beispiel 2 anstelle von 2-Oxy-naphthalin-3-carbonsäure-(5'-chlor-2',4'-dimethoxy-phenyl-1')-amid 2-Oxy-naphthalin-3-carbonsäure-(2'-methoxy-phenyl-1')-amid (C.I. Nr. 37 530), so erhält man ein rotes Druckmuster von besonderer Klarheit und guten Echtheiten.

Beispiel 4

Eine Lösung von 20 Teilen 5-Chlor-2-acetoacetylamin-1,4-dimethoxy-benzol (C.I. Nr. 37 613) in 32 Teilen Äthanol, 40 Teilen Wasser und 20 Teilen 33 %iger Natronlauge wird in 400 Teile einer 8 %igen wässrigen Verdickung eines nichtionogenen Kernmehläthers und 300 Teile Wasser eingerührt. Sodann werden 20 Teile einer 45 %igen Dispersion von 4-Nitro-2-amino-anisol (C.I. Nr. 37 130) in Wasser/Äthylenglykol mit 10 % eines unten näher bezeichneten Polyglykoläthers als Dispersionsmittel, verdünnt mit 100 Teilen Wasser, zugegeben und 20 Teile Natriumnitrit, gelöst in 30 Teilen Wasser, nachgesetzt.

Mit dieser Druckpaste wird auf einer Filmdruckmaschine gebleichtes und mercerisiertes Baumwollgewebe bedruckt. Nach dem Trocknen in dem der Druckmaschine nachgeschalteten Trockenkasten wird das Gewebe durch einen Dämpfer geführt, in dem es 10 Sekunden lang einem ameisen- und essigsäurehaltigen überhitzten Wasserdampf von 130° ausgesetzt ist. Danach wird wie üblich gespült, geseift, wieder gespült und getrocknet. Man erhält ein gelbes Druckmuster mit den bei der Kombination C.I. Nr. 37 613/C.I. Nr. 37 130 üblichen Echtheiten.

Das verwendete Dispergiermittel besitzt die Formel

In 400 Teile einer 8 %igen Verdickung eines nichtionogenen Kernmehläthers wird erst diese Naphthollösung, dann 20 Teile einer im Verhältnis 1:5 mit Wasser verdünnten Dispersion von 4-Nitro-2-amino-anisol (Zusammensetzung wie in Beispiel 3 angegeben) und schliesslich eine Lösung von 20 Teilen Natriumnitrit in 40 Teilen Wasser eingetragen.

Druck und Farbstoffentwicklung erfolgt wie in Beispiel 1 angegeben. Man erhält ein Scharlachmuster mit den bei der Kombination C.I. Nr. 37 558/C.I. Nr. 37 130 üblichen Echtheiten.

Beispiel 9

Arbeitet man wie in Beispiel 8, verwendet aber anstelle der Dispersion von 4-Nitro-2-amino-anisol eine sonst gleichartig zusammengesetzte von 5-Nitro-2-amino-anisol (C.I. Nr. 37 125), so erhält man ein rotes Druckmuster mit den bei der Kombination C.I. Nr. 37 558/C.I. Nr. 37 125 üblichen Echtheiten.

Beispiel 10

15 Teile 2-Oxy-naphthalin-3-carbonsäure-phenyl-amid (C.I. Nr. 37 505) wurden mit 25 Teilen Äthanol, 30 Teilen β , β' -Dioxäthyl-sulfid und 20 Teilen 33 %iger Natronlauge verührt und durch Zugabe von 100 Teilen 40° warmem Wasser gelöst. Sodann wurden 30 Teile einer 45 %igen Dispersion von 4-Nitro-2-amino-toluol (C.I. Nr. 37 130) in Wasser/Äthylenglykol (mit 14 % eines Ligninsulfonats als Dispergiermittel) mit 100 Teilen Wasser verdünnt.

In 400 Teilen einer 5 %igen wässrigen Verdickung eines Kernmehläthers wird erst die Lösung der Kupplungskomponente, dann die verdünnte Amindispersion und schliesslich

eine Lösung von 20 Teilen Natriumnitrit in 40 Teilen Wasser eingetragen.

Druck und Farbstoffentwicklung erfolgen wie in Beispiel 4. Man erhält ein rotes Druckmuster mit den bei der Kombination C.I. Nr. 37 505/C.I. Nr. 37 130 üblichen Echtheiten.

Beispiel 11

Verwendet man in Beispiel 10 anstelle des 2-Oxy-naphthalin-3-carbonsäure-phenylamids 2-Oxy-carbazol-3-carbonsäure-(4'-chlorphenyl-1')-amid (C.I. Nr. 37 600), so erhält man ein braunes Druckmuster mit den bei der Kombination C.I. Nr. 37 600/C.I. Nr. 37 130 üblichen Echtheiten.

Beispiel 12

Verwendet man in Beispiel 9 anstelle des 2-Oxy-naphthalin-3-carbonsäure-phenylamid Nickelphthalocyanin-tetra-[sulfonsäure-(3'-(3''-methyl-pyrazolonyl-1'')-phenyl-1')-amid], so erhält man ein grünes Druckmuster mit guten Echtheiten.

Beispiel 13

15 Teile 2-Oxy-naphthalin-3-carbonsäure-(2'-methylphenyl-1')-amid (C.I. Nr. 37 520) und 5 Teile 4,4'-Bis-acetoacetyl-amino-3,3'-dimethyl-diphenyl (C.I. Nr. 37 610) werden mit 25 Teilen Äthanol, 30 Teilen Butyldiglykol und 23 Teilen 33%iger Natronlauge verrührt und durch Zugabe von 100 Teilen Wasser von 60° gelöst. Diese Lösung wird in 400 Teile einer 5%igen wässrigen Verdickung eines Kernmehl-äthers eingerührt, der dann 30 Teile der in Beispiel 1 näher beschriebenen Dianisidindispersion, verdünnt mit 70 Teilen Wasser und 20 Teilen Natriumnitrit, gelöst in 40 Teilen Wasser, zugesetzt werden. Durch Zugabe von 250 Teilen Wasser wird die benötigte Viskosität eingestellt.

Druck und Farbstoffentwicklung erfolgen wie in Beispiel 1 angegeben. Man erhält ein schwarzes Druckmuster mit guten Echtheiten.

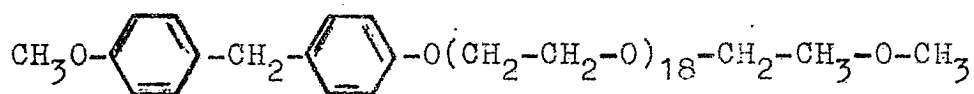
Beispiel 14

20 Teile 2-Oxy-naphthalin-3-carbonsäure-(2'-methylphenyl-1')-amid (C.I. Nr. 37 520) werden mit einem Gemisch aus 25 Teilen Äthanol, 30 Teilen β,β' -Dioxy-diäthylsulfid und 20 Teilen 33%iger Natronlauge verrührt und durch Zugabe von 100 Teilen Wasser von 60° gelöst. Sodann werden 20 Teile einer 40%igen wässrigen Dispersion von 4,4'-Diamino-3,3'-dimethoxy-diphenyl (C.I. Nr. 37 235), die 15 % eines Ligninsulfonats als Dispergiemittel enthält, mit 80 Teilen Wasser verdünnt.

In 400 Teile einer 5%igen wässrigen Verdickung eines Kernmehl-äthers, die mit 250 Teilen Wasser verdünnt werden, wird erst die Naphthollösung, dann die verdünnte Amindispersion und schliesslich eine Lösung von 20 Teilen Natriumnitrit in 40 Teilen Wasser eingerührt.

Auf einer Rouleaux-Druckmaschine wird gebleichtes und mercerisiertes Baumwollgewebe mit dieser Druckpaste bedruckt und getrocknet. Danach wird diese Ware unmittelbar vor dem Dämpfer auf einem Zweiwalzenfoulard mit einer wässrigen kalten 10%igen Lösung von Monochloressigsäure bei einer Flottenaufnahme von 75 % imprägniert und im Dämpfer 2 Minuten mit neutralem Sattdampf von 102° behandelt.

Danach wird wie üblich kalt und heiss gespült, heiss gewaschen, heiss und kalt klargespült und schliesslich getrocknet. Man erhält einen Druck in sattem Dunkelblau mit den bei



verdünnt mit 100 Teilen Wasser, zugegeben und 20 Teile Natriumnitrit, gelöst in 30 Teilen Wasser, nachgesetzt.

Mit dieser Druckpaste wird auf einer Filmdruckmaschine

der Kombination C.I. Nr. 37 520/C.I. Nr. 37 235 üblichen Echtheiten.

Beispiel 15

20 Teile 2-Oxy-naphthalin-3-carbonsäure-(2'-methoxyphenyl-1')-amid (C.I. Nr. 37 530) werden mit einem Gemisch aus 40 Teilen Äthanol, 30 Teilen β,β' -Dioxydiäthylsulfid und 13 Teilen 33%iger Natronlauge verrührt und durch Zugabe von 50 Teilen 70° warmem Wasser gelöst. Sodann werden 20 Teile einer 40%igen wässrigen Dispersion von 5-Amino-4-methoxy-benzoesäure-amid, die 12,5 % Glykol und als Dispergiemittel 10 % Ricinusölsäurepolyglykol-äther enthält, mit 80 Teilen Wasser verdünnt.

In 400 Teile einer 6%igen wässrigen Verdickung eines Kernmehl-äthers, die mit 300 Teilen Wasser verdünnt werden, wird erst die Naphthollösung, dann die verdünnte Amindispersion und schliesslich eine Lösung von 20 Teilen Natriumnitrit in 40 Teilen Wasser eingerührt.

Mit dieser Druckpaste wird ein gebleichtes und mercerisiertes Baumwollgewebe auf einer Filmdruckmaschine in einem beliebigen Muster bedruckt. Nach dem anschliessenden Trocknen wird die Ware auf einem Zwickelfoulard mit einer kalten wässrigen 20%igen Lösung von Monochloressigsäure (Flottenaufnahme 80 %) imprägniert und der Farbstoff während eines sofort anschliessenden Luftganges von 80 Sekunden kontinuierlich entwickelt. Nach der üblichen Nachbehandlung erhält man ein Druckmuster in einem leuchtenden Rot mit den bekannt guten Echtheiten.

Beispiel 16

30 Eine Lösung von 20 Teilen 5-Chlor-2-acetoacetyl-amino-1,4-dimethoxy-benzol (C.I. Nr. 37 613) in 32 Teilen Äthanol, 40 Teilen Wasser und 20 Teilen 33%iger Natronlauge wird in 400 Teile einer 8%igen wässrigen Verdickung eines nichtionogenen Kernmehl-äthers und 300 Teile Wasser eingerührt. Sodann werden 20 Teile einer 45%igen Dispersion von 4-Nitro-2-amino-toluol (C.I. Nr. 37 105) in Wasser/Äthylenglykol mit 14 % eines Ligninsulfonats als Dispergiemittel, verdünnt mit 100 Teilen Wasser, zugegeben und 20 Teile Natriumnitrit, gelöst in 30 Teilen Wasser, nachgesetzt.

40 Mit dieser Druckpaste wird auf einer Rotationsfilmdruckmaschine ein gebleichtes und laugiertes Zellwollgewebe mit einer beliebig gravierten Rundschablone bedruckt und nach dem Trocknen erneut mittels einer Vollendruckschablone mit einer leicht angedickten wässrigen 25%igen Lösung von Weinsäure überdruckt und direkt in dem der Druckmaschine nachgeschalteten Trockner 60 Sekunden mit Heissluft von 130° getrocknet.

Danach wird wie üblich gespült, geseift, wieder gespült und getrocknet. Man erhält ein gelbes Druckmuster mit den bei der Kombination C.I. Nr. 37 613/C.I. Nr. 37 130 üblichen Echtheiten.

Beispiel 17

Eine Lösung von 20 Teilen 5-Chlor-2-acetoacetyl-amino-1,4-dimethoxy-benzol (C.I. Nr. 37 613) in 32 Teilen Äthanol, 40 Teilen Wasser und 20 Teilen 33%iger Natronlauge wird in 400 Teile einer 5%igen wässrigen Verdickung eines Kernmehl-äthers und 300 Teile Wasser eingeführt. Sodann werden 20 Teile einer 45%igen Dispersion von 5-Nitro-2-amino-anisol (C.I. Nr. 37 125) in Wasser/Äthylenglykol mit 10 % folgenden Polyglykol-äthers als Dispersionsmittel

gebleichtes und mercerisiertes Baumwollgewebe bedruckt. Nach dem Trocknen in dem der Druckmaschine nachgeschalteten Trockenkasten wird das Gewebe auf einer dem Dämp-

fer vorgeschalteten elektrostatischen Sprühvorrichtung mit einer kalten, wässrigen 30%igen Lösung von Monochloressigsäure bis zu einem Flottenauftrag von 20% besprüht und sofort im Dämpfer 20 Sekunden lang mit überhitztem Dampf von 150° behandelt. Nach dem üblichen Spülen und Seifen erhält man ein Druckmuster in einem Goldton mit den bei der Kombination C.I. Nr. 37 613/C.I. Nr. 37 125 üblichen Echtheiten.

Beispiel 18

20 Teile 2-Oxy-naphthalin-3-carbonsäure-(2'-äthoxyphenyl-1')-amid (C.I. Nr. 37 558) werden in einem Gemisch aus 16 Teilen Äthanol, 30 Teilen β,β' -Dioxy-diäthylsulfid, 16 Teilen 33%iger Natronlauge und 40 Teilen Wasser von 40° und mit weiteren 200 Teilen Wasser verdünnt.

In 400 Teile einer 8%igen Verdickung eines nichtionogenen Kernmehläthers wird erst diese Naphthollösung, dann 20 Teile einer im Verhältnis 1:5 mit Wasser verdünnten Dispersion von 4-Nitro-2-amino-anisol (Zusammensetzung wie in Beispiel 15 angegeben) und schliesslich eine Lösung von 20 Teilen Natrium-Nitrit in 40 Teilen Wasser eingetragen.

Auf einer der üblichen Rouleaux- Druckmaschinen wird mit dieser Druckpaste ein gebleichter und laugierter Baumwollpopeline bedruckt und getrocknet. Diese zwischengetrocknete Ware wird nochmals derselben Druckmaschine zugeführt und mittels einer sog. Tausendpunkt-Walze mit einer leicht angedickten wässrigen 25%igen Lösung von Milchsäure/Glykolsäure 1:1 überdruckt und direkt in dem der Druckmaschine nachgeschalteten Trockner durch Behandeln mit Heissluft von 130° während 90 Sekunden getrocknet. Es wird wie in Beispiel 14 nachbehandelt und man erhält ein Scharlachmuster mit den bei der Kombination C.I. Nr. 37 558/C.I. Nr. 37 130 üblichen Echtheiten.

Beispiel 19

15 Teile 2-Oxy-carbazol-3-carbonsäure-(4'-chlorphenyl-1')-amid (C.I. Nr. 37 600) wurden mit 25 Teilen Äthanol, 30 Teilen β,β' -Dioxyäthyl-sulfid und 20 Teilen 33%iger Natronlauge verrührt und durch Zugabe von 100 Teilen 40° warmem Wasser gelöst. Sodann wurden 30 Teile einer 45%igen Dispersion von 4-Nitro-2-amino-toluol (C.I. Nr. 37 130) in Wasser/Äthylenglykol (mit 14% eines Ligninsulfonats als Dispergiermittel) mit 100 Teilen Wasser verdünnt.

In 400 Teile einer 5%igen wässrigen Verdickung eines Kernmehläthers wird erst die Lösung der Kupplungskomponente, dann die verdünnte Amindispersion und schliesslich eine Lösung von 20 Teilen Natriumnitrit in 40 Teilen Wasser eingetragen.

Diese Druckfarbe wird mit einer üblichen Flachsablone auf einen gebleichten und mercerisierten Baumwollkörper übertragen. Nach dem Trocknen wird die Ware auf einer den üblichen Zweiphasen-Dämpfern vorgeschalteten Klotzvorrichtung mit einer kalten wässrigen Lösung von 150 g/l Monochloressigsäure gepflatscht und mit überhitztem Dampf von 130° 30 Sekunden gedämpft.

Nach der üblichen Nachbehandlung erhält man ein braunes Druckmuster mit den bei der Kombination C.I. Nr. 37 600/C.I. Nr. 37 130 üblichen Echtheiten.

Beispiel 20

20 Teile Nickelpthalocyanin-tetra-[sulfonsäure-(3'-(3'-methyl-pyrazolonyl-1'')-phenyl-1')-amid] wurden mit 25 Teilen Äthanol, 30 Teilen β,β' -Dioxyäthyl-sulfid und 20 Teilen 33%iger Natronlauge verrührt und durch Zugabe von 100 Teilen 40° warmem Wasser gelöst. Sodann wurden 30 Teile einer 45%igen Dispersion von 4-Nitro-2-amino-toluol (C.I. Nr.

37 130) in Wasser/Äthylenglykol (mit 14% eines Ligninsulfonats als Dispergiermittel) mit 100 Teilen Wasser verdünnt.

In 400 Teile einer 5%igen Verdickung eines Kernmehläthers wird erst die Lösung der Kupplungskomponente, dann die verdünnte Amindispersion und schliesslich eine Lösung von 20 Teilen Natriumnitrit in 40 Teilen Wasser eingetragen.

Auf einer praxisüblichen Druckeinrichtung wird diese Druckfarbe mustergemäss auf einen gebleichten und mercerisierten Baumwolltwill aufgedruckt und getrocknet. Nach dem Besprühen auf einer dem Dämpfer vorgeschalteten elektrostatischen Sprühvorrichtung mit einer kalten, wässrigen Lösung von 300 g/l Monochloressigsäure bis zu einem Flottenauftrag von 20% wird sofort im Dämpfer 20 Sekunden mit überhitztem Dampf von 150° gedämpft.

Nach dem üblichen Spülen und Seifen erhält man ein grünes Druckmuster mit guten Gebrauchsechtheiten.

Beispiel 21

Eine Mischung aus 15 Teilen 2-Oxy-naphthalin-3-carbonsäure-naphthylamid (C.I. Nr. 37 600) und 5 Teilen 5-Chlor-2-aceto-acetyl-amino-1,4-dimethoxy-benzol (C.I. Nr. 37 613) werden mit 25 Teilen Äthanol, 30 Teilen Butyldiglykol und 23 Teilen 33%iger Natronlauge verrührt und durch Zugabe von 100 Teilen Wasser von 60° gelöst. Diese Lösung wird in 400 Teile einer 5%igen wässrigen Verdickung eines Kernmehläthers eingerührt, der dann 20 Teile der in Beispiel 14 näher beschriebenen Dianisidindispersion, verdünnt mit 70 Teilen Wasser, und 20 Teilen Natriumnitrit, gelöst in 40 Teilen Wasser, zugesetzt werden. Durch Zugabe von 250 Teilen Wasser wird die benötigte Viskosität eingestellt.

Mit dieser Druckfarbe wird ein gebleichtes Baumwolltrikot auf einer Flachdruckmaschine bedruckt und getrocknet. Danach wird die bedruckte und getrocknete Ware auf einem Zweiwalzen-Foulard mit einer 20%igen wässrigen Lösung von Monochloressigsäure gepflatscht und sofort in einer Hotflue mit Heissluft von 140° während 80 Sekunden getrocknet.

Nach dem üblichen Spülen und Seifen erhält man ein Druckmuster in einem satten, hoch lichtechten Schwarz mit den üblichen guten Gebrauchsechtheiten.

Beispiel 22

25 Teile Sol. vat Green 1, C.I. Nr. 59 826, werden unter Zusatz von 25 Teilen Butyldiglykol und 25 Teilen Harnstoff durch Übergiessen mit 150 Teilen heissem Wasser gelöst und in 400 Teile einer 8%igen wässrigen Verdickung eines nichtionogenen Kernmehläthers und 220 Teile Wasser eingerührt. Sodann wird eine Lösung von 10 Teilen 5-Chlor-2-acetoacetyl-amino-1,4-dimethoxy-benzol (C.I. Nr. 37 613) in 15 Teilen Äthanol, 20 Teilen Wasser und 20 Teilen 33%iger Natronlauge unter Rühren zugesetzt. Dann werden noch 10 Teile einer 45%igen Dispersion von 4-Nitro-2-amino-toluol (C.I. Nr. 37 105) in Wasser/Äthylenglykol mit 14% eines Ligninsulfonats als Dispergiermittel, verdünnt mit 100 Teilen Wasser, zugegeben und 30 Teile Natriumnitrit, gelöst in 50 Teilen Wasser, nachgesetzt.

Auf einer praxisüblichen Druckeinrichtung wird die so zubereitete Druckfarbe mustergemäss auf ein gebleichtes und mercerisiertes Baumwollgewebe aufgedruckt und getrocknet. Danach wird die so bedruckte und getrocknete Ware im Zwickel einer Fibe (Vierwalzen-Foulard) mit einer 25%igen wässrigen Lösung von Monochloressigsäure imprägniert (Flottenaufnahme 70%) und sofort 20 Sekunden lang mit überhitztem Dampf von 150° gedämpft. Nach der üblichen Nachbehandlung erhält man ein Druckmuster in einem kräftigen Lindgrün mit ausgezeichneten Gebrauchsechtheiten.