

⑫

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

⑰ Anmeldenummer: **80103620.3**

⑥ Int. Cl.³: **D 06 P 5/15, D 06 P 5/12**

⑱ Anmeldetag: **26.06.80**

⑳ Priorität: **02.07.79 DE 2926651**
08.11.79 DE 2945095

⑦ Anmelder: **HOECHST AKTIENGESELLSCHAFT, Zentrale**
Patentabteilung Postfach 80 03 20,
D-6230 Frankfurt/Main 80 (DE)

④③ Veröffentlichungstag der Anmeldung: **07.01.81**
Patentblatt 81/1

⑧④ Benannte Vertragsstaaten: **AT CH DE FR GB IT LI NL**

⑦② Erfinder: **Feess, Erich, Dr., Jahnstrasse 32,**
D-6238 Hofheim am Taunus (DE)
Erfinder: **Reinhardt, Friedrich, Dr., Am Waldfeld 9,**
D-6232 Bad Soden am Taunus (DE)

⑤④ **Zweiphasendruckverfahren zur Herstellung von Konversions- und Ätzreserveartikeln.**

⑤⑦ Nach Zweiphasendruckverfahren können einerseits Konversionsartikel mit Reaktiv- und Küpfenfarbstoffen und andererseits Ätzreserveartikel mit Reaktiv- und gegebenenfalls Küpfenfarbstoffen auf cellulosehaltigen Fasermaterialien erhalten werden, wenn man zunächst im schwachsauren Medium den Reaktivfarbstoff bzw. eine Mischung aus Reaktiv- und Küpfenfarbstoffen auf das Material aufdruckt oder aufklotzt, dann das Material mit einer neutralen Paste überdruckt, die ein stabiles Reduktionsmittel auf Basis einer Sulfinsäure und gegebenenfalls – zur Herstellung von Buntreserven – einen Küpfenfarbstoff enthält, worauf man nach einer Zwischentrocknung den Druck mit einer wäßrigen, stark alkalischen Flotte in Kontakt bringt und abschließend dämpft und wie üblich fertigstellt. Man erhält so mit geringem Aufwand hochfarbige Druckartikel.

EP 0 021 432 A1

Zweiphasendruckverfahren zur Herstellung von Konversions- und Ätzreserveartikeln

Gegenstand der Erfindung sind Zweiphasendruckverfahren zur Herstellung von Konversionsartikeln mit Reaktiv- und Küpenfarbstoffen und von Ätzreserveartikeln mit Reaktiv- und gegebenenfalls Küpenfarbstoffen auf cellulosehaltigen Fasermaterialien, wobei man im schwach sauren Medium den Reaktivfarbstoff bzw. eine Mischung aus Reaktiv- und Küpenfarbstoff aufdruckt oder -klotzt, mit einer neutralen, ein stabiles Reduktionsmittel auf Basis einer Sulfinsäure und gegebenenfalls einen Küpenfarbstoff enthaltenden Paste überdruckt, nach einer
5 Zwischentrocknung den Druck mit einer wäßrigen, stark alkalischen Flotte in Kontakt bringt und dämpft.

In der Textildruckpraxis ist - im Gegensatz zu der im Papierdruck vorherrschenden Autotypie-Rastertechnik -
15 die Herstellung hochfarbiger Artikel außerordentlich kostenintensiv, weil für jede einzelne Farbnuance, abgesehen von Überdruckstellen, eine separate Walze oder Schablone erforderlich ist. Es ist deshalb von großem
20 Vorteil, wenn die Zahl der in einem Druckmuster enthaltenen Farbtöne auf anderem Wege vergrößert werden kann, beispielsweise durch Konversionsdruck.

Hierzu werden die zu colorierenden Fasermaterialien mit
25 schwach sauer eingestellten Mischungen aus Reaktiv- und Küpenfarbstoffen bedruckt und diese Drucke nach einer Zwischentrocknung oder vorteilhaft im gleichen Arbeitsgang naß-in-naß mit Druckfarben überdruckt, welche im neutralen Medium auch unter üblichen Trocknungsbedingungen
30 stabile Reduktionsmittel, z.B. Natrium-Formaldehydsulfoxy-lat, in Mengen von 100 bis 200 g pro kg Druckpaste enthalten. Nach der Trocknung wird die bedruckte Ware durch ein stark alkalisches Klotzbad mit etwa 100 bis 200 g

32,5 %iger Natronlauge pro Liter Flotte oder äquivalenter Mengen an Natrium- oder Kaliumcarbonat oder Wasserglas geführt und anschließend etwa 5 bis 30 Sekunden, vorzugsweise 10 bis 20 Sekunden, mit Sattedampf oder überhitztem Dampf behandelt.

Die Farbstoffe können auch in anderer Weise, z.B. durch Klotzen oder Pflatschen, aufgebracht werden. Ebenso kann das Alkali nach anderen Methoden, z.B. durch Pflatschen oder Aufsprühen, mit der Färbung in Kontakt gebracht werden.

Bei diesem Verfahren wird an den Stellen, die mit der Farbstoffmischung bedruckt und nicht mit dem Reduktionsmittel überdruckt wurden, nur der Reaktivfarbstoff fixiert, während dort, wo das Reduktionsmittel auftraf, der Reaktivfarbstoff geätzt und der Küpenfarbstoff entwickelt wird.

Diese an sich bekannten Vorgänge erhalten dadurch eine besondere Bedeutung, daß einerseits zunächst ein trocknungsstabiles Reduktionsmittel eingesetzt werden muß, das andererseits wiederum so rasch reagieren soll, daß die Küpenfarbstoffe in der kurzen Dämpfzeit, die wegen der Reaktivfarbstoffe nicht ohne Schaden überschritten werden darf - die hohe Alkalimenge im Klotzbad würde bei längerer Dämpfzeit eine Spaltung der Bindung der Farbstoffe an die Faser bewirken - fixiert werden.

Als Reduktionsmittel kommen in erster Linie Alkali- oder Erdalkalisalze von Sulfinsäuren, die aus einer Reaktion mit Aldehyden oder Aminen hervorgingen und dadurch stabilisiert wurden, in Betracht, insbesondere Natrium-

Formaldehydsulfoxylat. Besonders vorteilhaft ist auch die Formamidinsulfinsäure (Thioharnstoffdioxid).

In diesem Zusammenhang ist bemerkenswert, daß der Zerfall stabiler Reduktionsmittel, wie z.B. des Natrium-Formaldehydsulfoxylats, durch hohe Alkalimengen forciert

werden kann. Eine weitere Steigerung der Zerfalls-
geschwindigkeit wird mit Hilfe von Katalysatoren erzielt,
wie sie in der DE-PS 12 20 825 und in Melliand Textil-
berichte, 1967, 1341-1345, als Zusatz zu Druckpasten mit
5 Küpenfarbstoffen beschrieben sind. Es handelt sich dabei
um Cyano- bzw. Diacetyldioxim-Komplexe der Schwermetalle
Fe, Cu, Cr, Mn, Co oder Ni, wobei sich der Co-Komplex des
Diacetyldioxims am besten bewährt hat. Bevorzugt werden
den alkalischen Klotzbädern pro Liter Flotte 0,1 bis
10 10 g dieser Metallkomplexe zugesetzt.
Wenn Formamidinsulfinsäure als Reduktionsmittel dient,
kann auf den Zusatz dieser Metallkomplexe verzichtet wer-
den.

Als Verdickung verwendet man vorteilhafterweise Mischungen
15 aus Alginaten und Stärkederivaten, gegebenenfalls sind
auch Johannisbrotkernmehläther oder Celluloseäther ein-
setzbar.

Wegen der schwach sauren Reaktion von Formamidinsulfinsäure
(pH ca. 3) ist es zweckmäßig, beim Ansatz der Druckfarben
20 statt der üblicherweise im Verbund mit Stärkeäthern verwen-
deten Alginat-Johannisbrotkernmehlderivate heranzuziehen
oder durch Zugabe von Alkali eine Verschiebung des pH-Wertes
in Richtung zum Neutralpunkt zu bewirken.

25 Erfindungsgemäß kann nun die beschriebene Technik auf
den Ätzartikel übertragen werden, indem der ursprüng-
liche Farbstoffauftrag in zwei Schritte zerlegt wird,
d.h. das cellulosische Fasergebilde wird mit einer
30 den oder die Reaktivfarbstoffe enthaltenden Druckpaste
bedruckt oder Flotte geklotzt (bzw. gepflatscht), an-
schließend getrocknet und dann, wie beim Konversions-
artikel beschrieben, mit einer Druckpaste bedruckt,
der ein stabiles Reduktionsmittel und gegebenenfalls
35 noch einen oder mehrere Küpenfarbstoff(e) einverleibt wur-
den. Der Prozeß verläuft dann weiter wie oben darge-
stellt. Fond- und gegebenenfalls Buntätzfarben werden
nach der Alkalipassage während der kurzen Dämpfoperation
fixiert.

Da es sich bei der geschilderten Arbeitsweise um eine Ätzreserve handelt, fällt die Fertigstellung der Reaktivfärbung weg, was zur Verbilligung des Verfahrens beiträgt.

5

Während den bisher gebräuchlichen Ätzdruckpasten wie beim klassischen Sulfoxylat-Verfahren in ausreichender Menge hygroskopische Substanzen, wie z.B. Glyzerin, zugegeben werden mußten, kann bei dem erfindungsgemäßen Verfahren wegen der genügenden Feuchtigkeitsaufnahme im Zuge der alkalischen Klotzpassage vor dem Dämpfen auf solche Produkte verzichtet werden.

Beachtenswert ist bei dem erfindungsgemäßen Verfahren auch die Tatsache, daß die Ätzdrucke nach dem Dämpfen nicht abgelegt und gegebenenfalls abgekühlt zu werden brauchen, was bei dem traditionellen einstufigen Ätzdruckverfahren aus Sicherheitsgründen nicht zu umgehen ist, sondern vollkontinuierlich weiterbehandelt werden können.

Nicht zuletzt ist auch die Haltbarkeit der Druckfarben und der Drucke vor dem Dämpfen bei einer Reihe von Küpenfarbstoffen deutlich besser als bei den alten Ätzdruckverfahren mit alkali- und reduktionsmittelhaltigen Druckfarben.

Die neue Methode der Herstellung des Ätzartikels wird somit durch drei Faktoren geprägt:

1. die Ätzreservetechnik,
2. die Aktivierung eines trocknungsstabilen Reduktionsmittels und
3. die dadurch ermöglichte Anwendung der Zweiphasentechnik mit Kurzzeitdämpfung.

35

Die bei dem erfindungsgemäßen Verfahren sowohl beim Konversions- als auch beim Ätzartikel einsetzbaren Reaktivfarbstoffe können aus verschiedenen organischen Grundkörpern, wie z.B. Azo-, Anthrachinon- oder

Phthalocyanin-Verbindungen, aufgebaut sein und sollen mindestens eine β -Hydroxyäthylsulfonschwefelsäure-estergruppe, Vinylsulfonylgruppe, Monochlortriazin-
gruppe, Dichlortriazingruppe, 2,2,3,3-Tetrafluorcyclo-
5 butan-1-acryloylaminogruppe, Vinylsulfonylaminogruppe, β -Hydroxyäthylsulfonylaminoschwefelsäureestergruppe, β -Phenylsulfonylpropionylaminogruppe oder einen 2,3-Dichlorchinoxalin-, Monofluortriazin-, 2,4-Dichlor-
chinazolin-, 1,4-Dichlorphthalazin-, Alkylsulfonyl-
10 pyrimidin-, Tri- oder Tetrachlorpyrimidin-, 2,4-Difluor-5-chlorpyrimidin- oder einen 1-Aryl-4,5-dichlor-pyrida-
zon-Rest aufweisen. Bevorzugt sind Farbstoffe, die eine Vinylsulfongruppe oder eine entsprechende Vorstufe ent-
halten.

15 Unter den geeigneten Küpenfarbstoffen finden sich sowohl Vertreter mit anthrachinoider, indigoider und naphthochinoider Struktur als auch Naphthalintetracarbonsäurederivate.

20 Für das erfindungsgemäße Verfahren eignen sich alle Substrate cellulosischer Herkunft, also sowohl native Produkte wie Baumwolle oder Leinen, als auch Regenerat-cellulose wie Zellwolle oder Viskose und deren hochnaß-
25 feste Varianten.

In den folgenden Beispielen beziehen sich die Prozentangaben auf das Gewicht. Die angegebenen Colour-Index-Nummern wurden dessen 2. Auflage (1956) sowie dem Er-
30 gänzungsband (1963) entnommen.

Beispiel 1

Ein Baumwollgewebe wird in einem bestimmten Dessin mit einer Druckfarbe folgender Zusammensetzung bedruckt:

- | | | | |
|----|------|----|--|
| 5 | 40 | g | der handelsüblichen Pulvereinstellung des Farbstoffes C.I. 14824 und |
| | 60 | g | der handelsüblichen Teigform des Farbstoffes C.I. 59100 |
| | | | werden in |
| 10 | 200 | g | heißem Wasser gelöst bzw. dispergiert und in |
| | 500 | g | einer Verdicker-Mischung aus |
| | | | 2 Teilen einer 4 %igen wäßrigen Natrium-alginat-Lösung und |
| | | | 1 Teil einer 10 %igen wäßrigen Natrium-Stärke-glykolat-Lösung eingetragen. |
| 15 | | | Hierzu werden |
| | 7 | g | Natrium-meta-nitrobenzolsulfonat und |
| | 2 | g | Natriumdihydrogenphosphat zugegeben. |
| | | | Mit |
| 20 | (191 | g) | Wasser oder der genannten Verdickung wird auf |
| | 1000 | g | aufgefüllt. |

- Das bedruckte Gewebe wird im gleichen Arbeitsgang naß-in-naß in einem anderen Dessin mit einer Druckfarbe über-
- 25 druckt, die in der gleichen Verdickung 200 g/kg Natrium-Formaldehydsulfoxylat enthält. Die anschließend getrocknete Ware passiert in der Folge ein Tauchbad mit 100 g/l 32,5 %iger Natronlauge und 100 g/l Natriumcarbonat und wird unmittelbar danach 20 Sekunden im Sattdampf
- 30 gedämpft. Im Anschluß an den Dämpfprozeß wird der Druck gründlich mit kaltem Wasser gespült, bei 40-50°C mit 2 g/l Wasserstoffperoxid und 5 ml/l Essigsäure behandelt, erneut gespült und abschließend mit 0,5 g/l eines Natrium-ölsäure-N-methyltaurids bei 90°C gewaschen, gespült und getrocknet.
- 35 Man erhält ein Druckmuster in rotem und goldgelbem Farbton mit guten Echtheiten.

Beispiel 2

Ein Zellwollgewirk wird wie in Beispiel 1 mit einer Druckfarbe gleicher sonstiger Zusammensetzung bedruckt, die nachstehende Farbstoffe enthält:

5

50 g der handelsüblichen Pulvereinstellung des Farbstoffes C.I. 17756 und

60 g der handelsüblichen Teigform des Farbstoffes C.I. 73065.

10

Die bedruckte Ware wird wie in Beispiel 1 weiterbehandelt und fertiggestellt.

Man erhält ein Druckmuster in blauem und orangefarbenem Ton mit guten Echtheiten.

15

Beispiel 3

Ein Gewebe aus hochnaßfesten Regenerat-Cellulosefasern wird wie in Beispiel 1 mit einer Druckfarbe bedruckt, die in der gleichen Zusammensetzung wie dort folgende

20 Farbstoffe enthält:

50 g der handelsüblichen Pulvereinstellung des Farbstoffes C.I. 18097 und

90 g der handelsüblichen Teigform des Farbstoffes C.I. 59825.

25

Die bedruckte Ware wird wie in Beispiel 1 weiterbehandelt und fertiggestellt.

Man erhält einen violett und grün gemusterten Druck mit guten Echtheiten.

30

Beispiel 4

Ein Baumwollgewebe wird auf einem Foulard mit einer Färbeflotte bei einem Abquetscheffekt von 100 % geklotzt, die pro Liter

35

- 40 g der handelsüblichen Einstellung des Farbstoffes
C.I. 61200, dazu
7 g Natrium-meta-nitrobenzolsulfonat,
3 g Natrium-dihydrogenphosphat und
5 100 g einer 6 %igen wäßrigen Natriumalginatlösung
enthält.

Das geklotzte und getrocknete Gewebe wird mit einer Druck-
farbe folgender Zusammensetzung bedruckt:

- 10 150 g einer Mischung aus
72 Teilen der handelsüblichen Teigeinstellung des
Farbstoffes C.I. 73335
und
28 Teilen einer analogen Teigform des Farbstoffes
15 C.I. 73360
werden in
150 g Wasser dispergiert und in
500 g einer Verdickungsmischung wie in Beispiel 1
eingetragen.
20 Zu der Mischung werden
100 g Natrium-Formaldehydsulfoxylat zugegeben. Mit
(100 g) Wasser oder der genannten Verdickung wird auf
1000 g aufgefüllt.

- 25 Das bedruckte und getrocknete Gewebe wird bei einer
Flottenaufnahme von 100 % mit einer alkalischen Flotte
geklotzt, die pro Liter

- 150 g 32,5 %ige Natronlauge,
100 g Natriumcarbonat,
30 200 g Wasserglas (Molverhältnis $\text{Na}_2\text{O}:\text{SiO}_2 = 1:1,7$)
und
5 g Dikalium-tetracyano-nickelat
enthält und gleich anschließend 20 Sekunden im Sattdampf
gedämpft. Dann wird die Ware gründlich mit kaltem Wasser
35 gespült, bei 40 - 50°C mit 2 g/l Wasserstoffperoxid und

5 ml/l Essigsäure behandelt, erneut gespült und zuletzt mit 0,5 g/l eines Natrium-Ölsäure-N-methyltaurids bei 90°C gewaschen, gespült und getrocknet.

- 5 Es entsteht ein scharlachfarbener Druck auf brilliantem blauen Fond mit guten Echtheiten.

Beispiel 5

- 10 Ein Zellwollgewebe, das mit 4,5 %iger Natronlauge spannungslos laugiert worden war, wird wie in Beispiel 4 mit einer Flotte, die pro Liter

- 30 g der handelsüblichen Einstellung des Farbstoffes C.I. 18105 enthält, geklotzt, und anschließend mit einer Druckfarbe bedruckt, die
15 pro kg

- 120 g der handelsüblichen Teigform des Farbstoffes C.I. 69810 und
im übrigen die gleichen Ingredienzen wie in Beispiel 4 enthält.

- 20 Die Weiterbehandlung erfolgt wie in Beispiel 4 .

Man erhält einen tiefen blauen Druck auf brilliantem roten Fond mit guten Echtheiten.

25 Beispiel 6

Ein Baumwollgewirk wird mit einer Färbeflotte gepflatscht, die mit

- 60 g der handelsüblichen Einstellung des Farbstoffes C.I. 20505

- 30 wie in Beispiel 4 angesetzt worden war.

Die getrocknete Ware wird mit einer Druckfarbe bedruckt, die pro kg

- 120 g der handelsüblichen Teigform des Farbstoffes C.I. 68420 enthält,
35

und nach dem Trocknen mit einer alkalischen Flotte geklotzt (Flottenaufnahme 100 %), der pro Liter

150 g 32,5 %ige Natronlauge,

100 g Natriumcarbonat und

5 4 g eines Kobalt(III)-Komplexes von
Diacetyldioxim zugegeben worden waren.

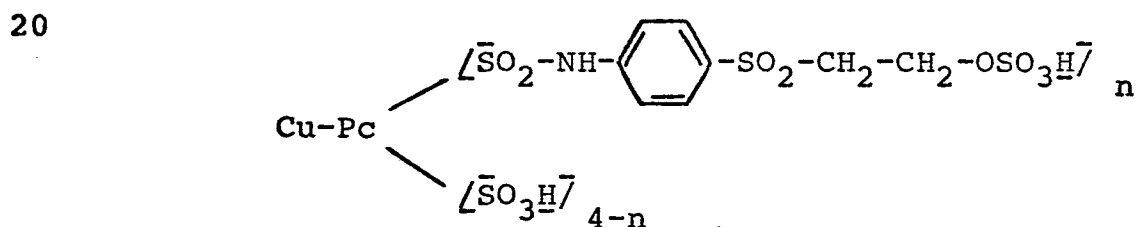
Nach dem Klotzen wird die Ware 15 Sekunden im Sattdampf
gedämpft und dann wie in Beispiel 4 weiterbehandelt
10 und fertiggestellt.

Es resultiert ein gelber Druck auf schwarzem Fond mit
guten Echtheiten.

15 Beispiel 7

Ein Baumwollgewebe wird wie in Beispiel 4 mit einer
Färbeflotte geklotzt, die pro Liter

40 g der handelsüblichen Einstellung eines Farbstoff-
gemischs der Formel



25 (CuPc= Kupferphthalocyanin, n= 1-3)
zugesetzt worden waren.

Das geklotzte und getrocknete Gewebe wird mit einer
Druckfarbe bedruckt, die sich aus

30 80 g der handelsüblichen Teigeinstellung des Farb-
stoffes C.I. 73365 und den gleichen Zusätzen
wie in Beispiel 4 zusammensetzt.

Die Druckware wird nach dem Trocknen durch eine alkalische
35 Flotte (Abquetscheffekt 90 %) geführt, die pro Liter

200 g 32,5 %ige Natronlauge und

150 g Natriumcarbonat enthält,

und dann 20 Sekunden im Sattdampf gedämpft.

Die Weiterbehandlung erfolgt wie in Beispiel 4.

5

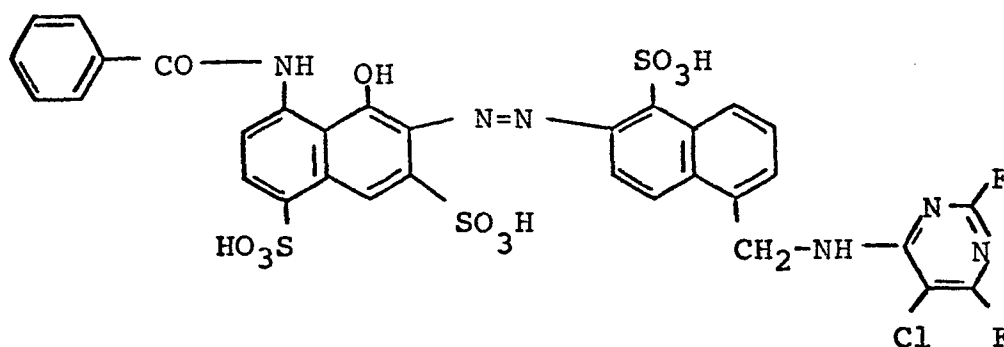
Man erhält einen blaustichig-roten Druck auf türkisfarbenem Fond mit guten Echtheiten.

Beispiel 8

10 a) Bekanntes Verfahren (Aufbringen einer alkalischen, Reaktivfarbstoff enthaltenden Flotte):

Ein Gewebe aus hochnaßfesten Regeneratcellulosefasern wird, wie in Beispiel 4, mit einer Färbeflotte geklotzt, die pro Liter

15 30 g der handelsüblichen Einstellung des Farbstoffs mit der Formel (in der Säureform)



20

25

ferner

100 g Harnstoff,

10 g Natrium-meta-nitrobenzolsulfonat,

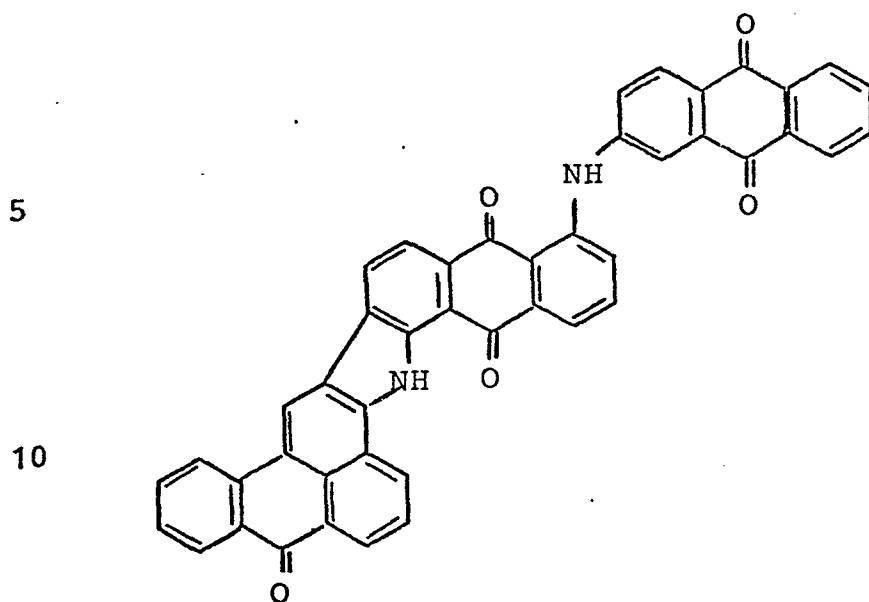
3 g eines Netzmittels und

12 g Natriumcarbonat enthält.

30

a 1) Ein Teil der getrockneten Klotzung wird mit einer Druckfarbe bedruckt, die sich folgendermaßen zusammensetzt:

120 g der handelsüblichen Teigform des Farbstoffs
35 der Formel



15		werden in
	100	g Wasser dispergiert und in
	500	g der in Beispiel 1 beschriebenen Verdickung
		eingerührt.
		Hierzu werden
20	50	g Glycerin,
	100	g Kaliumcarbonat,
	30	g 32,5 %ige Natronlauge und
	80	g Natrium-Formaldehydsulfoxylat
		und zur Auffüllung
25	20	g Wasser oder Verdickung zugegeben.
	1000	g

Das bedruckte Gewebe wird 8 Minuten im Sattdampf ge-
 dämpft und dann, wie in Beispiel 4 beschrieben, gespült,
 30 reoxidiert und gewaschen.

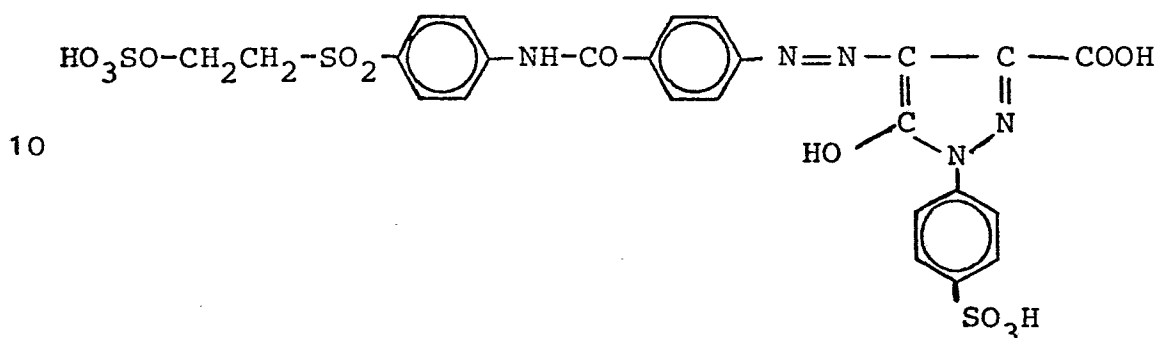
Es resultiert ein farbtiefer grauer Druck auf brillantem
 roten Fond mit guten Echtheiten.

- 5 a 2) Ein zweiter Teil des geklotzten und getrockneten Gewebes wird mit der gleichen Druckfarbe wie zuvor, die 3 Tage lang aufbewahrt wurde, bedruckt und, wie oben beschrieben, behandelt. Der graue Druck auf dem roten Fond weist weniger als die halbe Farbstärke des ersten Druckes auf.
- 10 b) Erfindungsgemäß:
Ein gleiches Gewebe, wie oben beschrieben, wird mit einer analogen Färbeflotte geklotzt, die aber lediglich den Farbstoff und die in Beispiel 4 wiedergegebenen Ingredienzien enthält (also statt Harnstoff, Netzmittel und Natriumcarbonat hier Natrium-dihydrogenphosphat und Alginat).
- 15 b 1) Ein Teil des geklotzten und getrockneten Gewebes wird mit einer Druckfarbe mit demselben Farbstoff, wie oben beschrieben, aber lediglich mit dem Zusatz von Verdickung und Natrium-Formaldehydsulfoxylat, bedruckt und dann wie in Beispiel 4 dargestellt, weiterbehandelt und fertiggestellt.
- 20 Es entsteht wie zuvor ein farbtiefer grauer Druck auf brilliantem roten Fond.
- 25 b 2) Die Wiederholung des Druckvorganges mit derselben Druckfarbe, die 3 Tage gelagert wurde, ergibt den gleichen Druckausfall ohne erkennbaren Farbstärkeabfall.

Beispiel 9

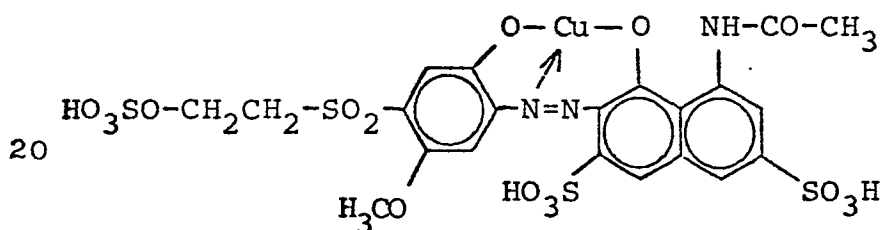
Ein Baumwollgewebe wird mit einer Druckfarbe folgender Zusammensetzung bedruckt:

- 18 g der handelsüblichen Pulvereinstellung des Reaktivfarbstoffs der Formel



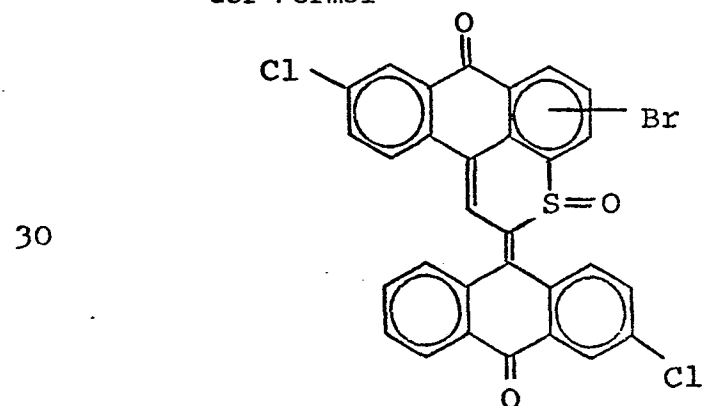
- 30 g der handelsüblichen Pulvereinstellung des Reaktivfarbstoffs der C.I. Nr. 17 757 und

- 12 g der handelsüblichen Pulvereinstellung des Reaktivfarbstoffs der Formel



sowie

- 120 g der handelsüblichen Teigeinstellung des Küpenfarbstoffs der Formel



werden in

200 g heißem Wasser gelöst bzw. dispergiert und in
500 g einer Mischung aus
5 2 Teilen einer 4%igen wäßrigen Natriumalginat-Lösung
 und
 1 Teil einer 10%igen wäßrigen Natrium-Stärkeglykolat-Lösung
 eingetragen.
 Hierzu werden
 7 g Natrium-meta-nitrobenzolsulfonat und
10 3 g Natrium-dihydrogenphosphat zugegeben.
 Mit
 110 g Wasser oder Verdickung wird auf
1000 g aufgefüllt.

15 Das bedruckte Gewebe wird im gleichen Arbeitsgang naß-in-naß mit ei-
ner Druckfarbe überdruckt, die in 600 g einer 5%igen wäßrigen
Lösung eines Johannisbrotkernmehlglykolats 160 g Formamidinsulfon-
säure enthält. Die milde getrocknete Ware passiert anschließend
ein Tauchbad mit 100 g/l 32,5%iger Natronlauge und unmittelbar
darauf einen Dämpfer, in welchem sie 10 Sekunden im Sattdampf
20 gedämpft wird. Der Druck wird dann gründlich mit kaltem Wasser
gespült, bei 40-50 °C mit 2 g/l Wasserstoffperoxid und 5 cm³/l
Essigsäure behandelt, erneut gespült und abschließend mit 0,5 g/l
eines Natriumölsäure-N-methyltaurids bei 90 °C gewaschen, gespült
und getrocknet.
25 Es entsteht ein Druckmuster mit dunkelbraunen und gelbgrünen
Farbtönen und guten Echtheiten.

Beispiel 10

Ein Zellwollgewirk wird , wie in Beispiel 9, mit einer Druckfarbe gleicher sonstiger Zusammensetzung bedruckt, die nachstehende Farbstoffe enthält:

- 5 40 g der handelsüblichen Pulvereinstellung des Reaktivfarbstoffs der C.I. Nr. 18 105 und
130 g der handelsüblichen Teigform des Küpenfarbstoffs der C.I. Nr. 69 840
- 10 Die bedruckte Ware wird wie in Beispiel 9 weiterbehandelt und fertiggestellt.
Es resultiert ein Druckmuster mit roten und blauen Farbtönen und guten Echtheiten.

Beispiel 11

Ein Baumwoll-Kretonne wird bei einem Abquetscheffekt von 100 % auf einem Foulard mit einer Färbeflotte geklotzt, die pro Liter

50 g der handelsüblichen Pulvereinstellung des Reaktivfarb-
5 stoffs der C.I. Nr. 20 505, dazu

7 g Natrium-meta-nitrobenzolsulfonat,

3 g Natrium-dihydrogenphosphat und

100 g einer 6%igen wäßrigen Natriumalginatlösung enthält.

Das geklotzte und getrocknete Gewebe wird mit einer Druckfarbe
folgender Zusammensetzung bedruckt, die einen pH-Wert von 6-7
10 aufweist:

100 g der handelsüblichen Teigeinstellung des Küpenfarbstoffs
der C.I. Nr. 59 105

werden in

150 g Wasser dispergiert, mit

15 20 g 32,5%iger Natronlauge versetzt und in

500 g einer Verdickungsmischung, wie in Beispiel 9 beschrieben,
eingetragen.

Zu der Mischung werden

120 g Formamidinsulfinsäure zugegeben. Mit

20 110 g Wasser oder Verdickung wird auf

1000 g ausgeglichen.

Die bedruckte und mild getrocknete Ware wird bei einer Flottenauf-
nahme von 100 % mit einer Flotte geklotzt, die pro Liter 100 g

32,5%ige Natronlauge enthält, und unmittelbar danach 10 Sekunden

25 im Sattdampf gedämpft.

Die Ware wird mit kaltem Wasser gespült, bei 40-50 °C mit 2 g/l

Wasserstoffperoxid und 5 cm³/l Essigsäure behandelt, erneut ge-

spült und abschließend mit 0,5 g/l eines Natrium-Ölsäure-N-methyltau-
rids bei 90 °C gewaschen, gespült und getrocknet.

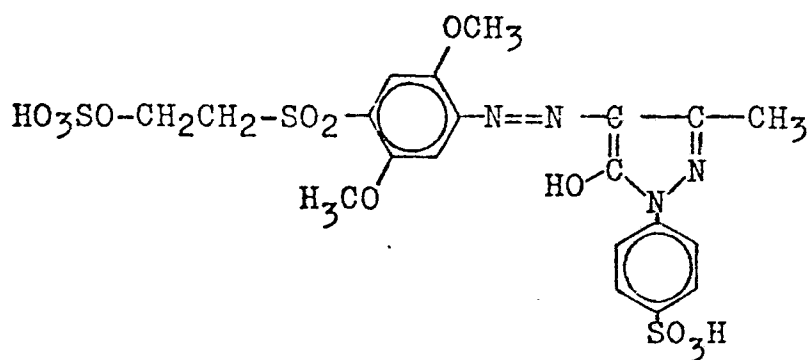
Es entsteht ein goldgelber Druck auf schwarzem Fond mit guten
30 Echtheiten.

Beispiel 12

Ein Gewebe aus hochnaßfesten Celluloseregeneratfasern wird, wie in Beispiel 11, mit einer Flotte geklotzt, die pro Liter 40 g der handelsüblichen Pulvereinstellung des Reaktivfarbstoffs der Formel

5

10



15

neben den dort beschriebenen anderen Zutaten enthält, und nach der anschließenden Trocknung mit einer Druckfarbe nachstehender Zusammensetzung bedruckt:

120 g der handelsüblichen Teigform des Küpenfarbstoffs der C.I. Nr. 73 360 werden in

20

150 g Wasser dispergiert und in 500 g einer Mischung aus 2 Teilen einer 5%igen wäßrigen Lösung eines Johannisbrotkernmehlglykolats und 1 Teil einer 10%igen wäßrigen Natrium-Stärkeglykolat-Lösung eingerührt.

25

Hierzu werden 100 g Formamidinsulfonsäure zugegeben. Mit 130 g Wasser oder Verdickung wird auf

1000 g komplettiert.

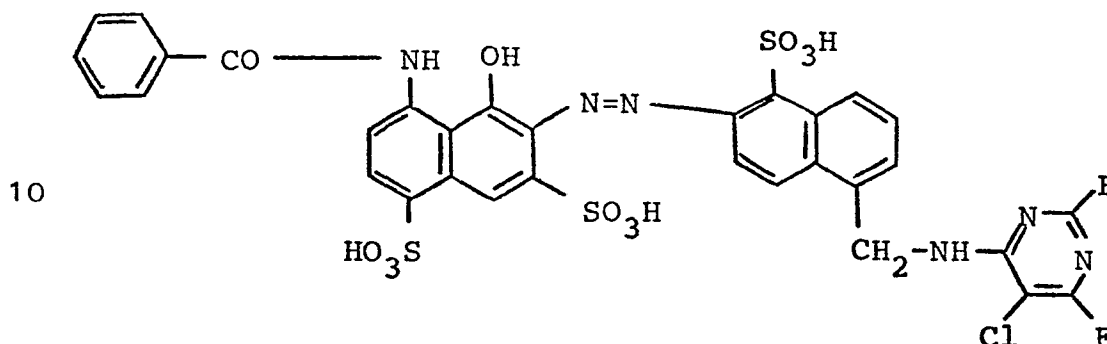
30 Die Weiterbehandlung des Gewebes erfolgt wie in Beispiel 11.

Man erhält einen rosafarbenen Druck auf goldgelbem Fond mit guten Echtheiten.

Beispiel 13

Ein Zellwollgewebe wird, entsprechend Beispiel 11, mit einer Flotte gepflatscht, die pro Liter

30 g der handelsüblichen Pulvereinstellung des Reaktivfarbstoffs der Formel



neben den in Beispiel 11 beschriebenen sonstigen
15 Ingredienzien enthält.

Das getrocknete Gewebe wird mit einer Druckfarbe bedruckt, die wie in Beispiel 11 aufgebaut ist, aber statt des dort genannten Farbstoffes

20 150 g der handelsüblichen Teigform des Küpenfarbstoffs der C.I. Nr. 68 420 enthält.

Das bedruckte und mild getrocknete Zellwollgewebe wird bei einer Flottenaufnahme von 90 % mit einer Flotte geklotzt, die pro Liter 100 g 32,5 %ige Natronlauge und
25 150 g Natriumcarbonat enthält, und anschließend 10 Sekunden im Sattdampf gedämpft.

Die Weiterbehandlung erfolgt wie in Beispiel 11.

Es resultiert ein gelber Druck auf brilliantem roten Fond
30 mit guten Echtheiten.

Patentansprüche

1. Zweiphasendruckverfahren zur Herstellung von Konver-
sionsartikeln mit Reaktiv- und Küpenfarbstoffen und
5 von Ätzreserveartikeln mit Reaktiv- und gegebenen-
falls Küpenfarbstoffen auf cellulosehaltigen Faser-
materialien, dadurch gekennzeichnet, daß man im
schwach sauren Medium den Reaktivfarbstoff bzw. eine
Mischung aus Reaktiv- und Küpenfarbstoff aufdruckt
10 oder -klotzt, mit einer neutralen, ein stabiles
Reduktionsmittel auf Basis einer Sulfinsäure und
gegebenenfalls einen Küpenfarbstoff enthaltenden
Paste überdruckt, nach einer Zwischentrocknung den
Druck mit einer wäßrigen, stark alkalischen Flotte
15 in Kontakt bringt und dämpft.
2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet,
daß das Reduktionsmittel Natrium-Formaldehydsulf-
oxylat ist.
20
3. Verfahren nach Anspruch 1 und 2, dadurch gekenn-
zeichnet, daß die alkalische Flotte einen Cyano-
bzw. Diacetyldioxim-Komplex des Eisens, Kupfers,
Chroms, Mangans, Kobalts oder Nickels enthält.
25
4. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet,
daß das Reduktionsmittel Formamidinsulfinsäure ist.
5. Verfahren nach Anspruch 1 bis 4, dadurch gekenn-
30 zeichnet, daß man 5 - 30 Sekunden mit Sattedampf
dämpft.



Europäisches
Patentamt

EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

0021432

Nummer der Anmeldung

EP 80 10 3620

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int.Cl. ³)
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	betrifft Anspruch	
	DE - A - 1 929 231 (HOECHST) * Seite 14, Ansprüche; Beispiel 1; Seite 5, Absatz 2; Seite 7, Absatz 2 *	1,2,5	D 06 P 5/15 5/12
	--		
	DE - A - 2 003 363 (CIBA) * Seite 17, Anspruch 1; Beispiele 1,2; Seite 7, 2. Hälfte - Seite 13, ganz *	1-3,5	
	--		
A	FR - A - 2 278 836 (UGINE KUHLMANN) * Seiten 19,20; Beispiel 10 *	1	RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (Int. Cl. ³)
	--		
A	RESEARCH DISCLOSURE, Band 174, Nr. 10, Oktober 1978, Seiten 19,20, Nr. 17405 Havant Hampshire, G.B. * Seite 20, rechte Spalte, 1. Hälfte: "Beispiel 2" *	1	D 06 P 5/15 5/12 3/66 3/60 5/13
	--		
A	BE - A - 669 571 (CIBA) * Seite 4, Zeilen 3,4 *	4	
	--		
A	TEXTIL-PRAXIS INTERNATIONAL, Band 31, Nr. 3, März 1976, Seiten 291-298 Leinfelden, DE. E. FEES: Der Atzdruck auf Cellulose, Zusammenhänge und Praktisches * Seiten 295-296, ganz; Seite 297, linke Spalte *	1	KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTE
	----		X: von besonderer Bedeutung A: technologischer Hintergrund O: nichtschriftliche Offenbarung P: Zwischenliteratur T: der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze E: kollidierende Anmeldung D: in der Anmeldung angeführtes Dokument L: aus andern Gründen angeführtes Dokument &: Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument
Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt.			
Recherchenort	Abschlußdatum der Recherche	Prüfer	
Den Haag	10-10-1980	DEKEIREL	