

⑫

**EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG**

⑳ Anmeldenummer: 85810022.5

⑤① Int. Cl. 4: **D 06 P 1/52**, D 06 P 1/613,  
D 06 P 3/66

㉑ Anmeldetag: 24.01.85

③① Priorität: 30.01.84 CH 415/84  
18.05.84 CH 2457/84

⑦① Anmelder: **CIBA-GEIGY AG, Postfach, CH-4002 Basel (CH)**

④③ Veröffentlichungstag der Anmeldung: 07.08.85  
Patentblatt 85/32

⑦② Erfinder: **Berendt, Hans-Ulrich, Langgartenweg 25, CH-4123 Allschwil (CH)**  
Erfinder: **Schäfer, Paul, Dr., Kornfeldstrasse 11, CH-4125 Riehen (CH)**

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

⑤④ **Verfahren zum Bedrucken von cellulosehaltigem Textilgut.**

⑤⑦ Textiles Cellulosematerial wird mit Reaktivfarbstoffen bedruckt. Der Druck erfolgt durch Aufbringen einer verschäumten, wässrigen Zubereitung auf das Cellulosematerial, die neben dem Farbstoff, Schaumbildner und ein Homopolymerisat oder Mischpolymerisat des Acrylamids oder Methacrylamids oder vorzugsweise ein Pflropolymerisat, welches aus einem Anlagerungsprodukt von einem Alkylenoxid, vorzugsweise Propylenoxid an einen mindestens dreiwertigen aliphatischen Alkohol, wie z.B. Glycerin, und Acrylamid oder Methacrylamid erhalten wird, enthält.

Das bedruckte Cellulosematerial wird dann zur Fixierung des Farbstoffes einer Hitzebehandlung, z.B. durch Dämpfen, unterworfen.

Mit dieser Schaumdruckfarbe wird ohne Verwendung von Verdickungen ein farbstarker, egalere und scharfstehender Farbdruck, der gleichzeitig einen ausgezeichneten Warengriff aufweist, erhalten.

**EP 0 151 091 A2**

CIBA-GEIGY AG  
Basel (Schweiz)

1-14750/1+2/-

Verfahren zum Bedrucken von cellulosehaltigem Textilgut

Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zum Bedrucken von cellulosehaltigem Textilgut mit Reaktivfarbstoffen mit Hilfe von Schaumdruckfarben.

Es ist bekannt, dass man Cellulosefasermaterialien mit Hilfe von verschäumten Druckfarbenkompositionen färben kann. Dabei werden als Farbkomponenten Pigmenten oder Pigmentpräparate eingesetzt, die stets mit Bindemitteln kombiniert werden. Diese Bindemittel enthaltenden Kompositionen haben den Nachteil, dass sie den Warengriff beeinträchtigen.

Beim Bedrucken mit Reaktivfarbstoffen hingegen werden in der Regel keine Binder eingesetzt. Es tritt daher keine Griffbeeinflussung auf. Um jedoch eine gute Standschärfe mit Reaktivfarbstoffen zu erreichen, sind grosse Mengen an Verdicker erforderlich. Der Nachteil der Verwendung der Verdicker ist, dass diese nach dem Drucken und Fixieren des Farbstoffes noch ausgewaschen werden müssen. Diese Nachwäsche braucht einen erheblichen maschinellen Aufwand und erhöht den Verbrauch an Energie, Wasser und diversen Chemikalien.

Es wurde nun gefunden, dass man unter Ausschluss der Verdicker die erwünschte Standschärfe erzielen kann, wenn man cellulosehaltiges Textilgut mit dem im weiteren dargelegten Verfahren bedruckt.

Gegenstand vorliegender Erfindung ist demnach ein Verfahren zum Bedrucken von cellulosehaltigem Textilgut mit Reaktivfarbstoffen durch Bedrucken des Textilgutes mit einer verschäum-

ten, wässrigen Zubereitung und Fixierung der Farbstoffe durch Hitzeeinwirkung, wobei die Zubereitung Farbstoffe, Schaumbildner und gegebenenfalls weitere Hilfsstoffe, wie z.B. Fixieralkalien enthält, dadurch gekennzeichnet, dass die Zubereitung zusätzlich ein Homopolymerisat oder Mischpolymerisat des Acrylamids oder Methacrylamids oder ein Pfropfpolymerisat, welches aus einem Anlagerungsprodukt von einem Alkylenoxid an einen mindestens dreiwertigen aliphatischen Alkohol mit 3 bis 10 Kohlenstoffatomen und Acrylamid oder Methacrylamid erhältlich ist, enthält. Dabei kann die Zubereitung auch Mischungen der genannten Polymerisate enthalten.

Die Einsatzmengen, in denen die erforderlichen Acrylsäureamid-Polymerisate allein oder als Gemisch den zu verschäumenden Zubereitungen zugesetzt werden, können sich, je nach Druckverfahren, zwischen 0,5 bis 20 g/l in Form wässriger Lösungen bewegen. So haben sich Mengen von 0,5 bis 20 g, vorteilhafterweise 0,5 bis 10 g und vorzugsweise 1 bis 5 g in Form von 2 bis 10%igen wässrigen Lösungen, je Liter unverschäumter Druckfarbe als vorteilhaft erwiesen.

Als erfindungsgemäss verwendete Polymerisate auf Basis von Acrylamid oder Methacrylamid kommen vorzugsweise die definitionsgemässen Pfropfpolymerisate in Betracht.

Bevorzugt sind Pfropfpolymerisate, welche durch Pfropfpolymerisation von Methacrylamid oder insbesondere Acrylamid auf ein Anlagerungsprodukt von 4 bis 100 Mol, vorzugsweise 40 bis 80 Mol Propylenoxid an 3 bis 6 Kohlenstoffatome aufweisende drei- bis sechswertige Alkanole erhältlich sind. Diese Alkanole können geradkettig oder verzweigt sein. Als Beispiele seien Glycerin, Trimethylolethan, Trimethylolpropan, Erythrit, Pentaerythrit, Mannit oder Sorbit genannt.

Weitere geeignete Pfropfpolymerisate sind diejenigen, die durch Aufpfropfen von Methacrylamid oder Acrylamid auf Anlagerungsprodukte von Gemischen aus Ethylenoxid und Propylenoxid oder auch von Ethylenoxid allein an die genannten mehrwertigen Alkohole hergestellt werden.

Als besonders geeignet haben sich vor allem Pfropfpolymerisate aus Acrylamid und Anlagerungsprodukte von 40 bis 80 Mol Propylenoxid an 1 Mol Glycerin erwiesen.

Die erfindungsgemäss verwendeten Pfropfpolymerisate enthalten vorteilhafterweise 2,5 bis 50 Gew.% des definierten Anlagerungsproduktes als Stammkette und 50 bis 97,5 Gew.% aufgepfropftes Methacrylamid oder vorzugsweise Acrylamid als Seitenketten.

Bevorzugt weisen die Pfropfpolymerisate 2,5 bis 30 Gew.% des definitionsgemässen Alkylenoxidadduktes und 70 bis 97,5 Gew.% aufgepfropftes Methacrylamid oder insbesondere Acrylamid auf. Noch bevorzugter beträgt der Amidanteil 80 bis 97,5 Gew.%, bezogen auf das Pfropfpolymerisat.

Unter diesen Produkten werden solche, die als Stammkette 4 bis 20 Gew.% des Anlagerungsproduktes von 40 bis 80 Mol Propylenoxid an 1 Mol Glycerin und 80 bis 96 Gew.% Acrylamid enthalten, besonders bevorzugt.

Die angegebenen Prozentsätze beziehen sich auf das gesamte Pfropfpolymerisat.

Die Herstellung der erfindungsgemäss verwendeten Pfropfpolymerisate erfolgt nach an sich bekannten Methoden, zweckmässig in der Weise, dass man (1) ein Anlagerungsprodukt von einem Alkylenoxid an einen mindestens dreiwertigen aliphatischen Alkohol von 3 bis 10 Kohlenstoffatomen mit (2) Acrylamid oder Methacrylamid und in Gegenwart von Katalysatoren, zweckmässig bei einer Temperatur von 40 bis 100°C polymerisiert. Man erhält somit vorwiegend Pfropfpolymerisate, in denen das Alkylenoxidaddukt die Stammkette bildet, die an einzelne Kohlenstoffatome das aufgepfropfte Acrylamid oder Methacrylamid in Form von Seitenketten enthält.

Als Katalysatoren werden zweckmässigerweise freie Radikale bildende organische oder vorzugsweise anorganische Initiatoren verwendet. Geeignete organische Initiatoren zur Durchführung der radikalischen Polymerisation sind z.B. symmetrische Peroxidcarbonate, Butylperoctoate,

Butylperbenzoate, Peracetate oder Peroxidicarbamate. Geeignete anorganische Initiatoren sind Wasserstoffsuperoxid, Perborate, Persulfate oder Peroxidisulfate.

Bevorzugter Initiator oder Aktivator ist Kaliumperoxidisulfat.

Diese Katalysatoren können in Mengen von 0,05 bis 5 Gewichtsprozent vorteilhafterweise 0,05 bis 2 Gewichtsprozent und vorzugsweise 0,1 bis 1 Gewichtsprozent, bezogen auf die Ausgangsprodukte, eingesetzt werden.

Die Pffropfpolymerisation wird vorteilhafterweise in inerter Atmosphäre, z.B. in einer Stickstoffatmosphäre durchgeführt.

Die Pffropfpolymerisate fallen als sehr viskose Masse an. Durch Lösen und Verdünnen mit Wasser kann man gelartige Produkte mit einem Trockengehalt von z.B. 0,5 bis 20 Gew.%, vorzugsweise 2 bis 20 Gew.% herstellen. Zur Konservierung und/oder Verbesserung der Lagerstabilität der erhaltenen wässrigen Pffropfpolymerisatlösungen können Konservierungsmittel, wie z.B. Chloracetamid, N-Hydroxymethylchloracetamid, Pentachlorphenolate, Alkalimetallnitrite, Triethanolamin oder vorzugsweise Hydrochinonmonomethylether oder auch antibakterielle Mittel, wie z.B. Natriumazid oder oberflächenaktive quaternäre Ammoniumverbindungen, die einen oder zwei Fettalkylreste aufweisen, zugesetzt werden. Vorteilhafterweise können auch Mischungen dieser Konservierungsmittel und keimtötenden Verbindungen eingesetzt werden.

Die besonders bevorzugten 2 bis 5 %igen Lösungen der erhaltenen Pffropfpolymerisate besitzen bei 25°C eine Viskosität von 3'000 bis 150'000, vorzugsweise 15'000 bis 120'000 und insbesondere 40'000 bis 80'000 mPas (milli Pascal Sekunde). Die zur Herstellung der Pffropfpolymerisate verwendeten Polyalkylenoxidaddukte weisen in der Regel ein Molekulargewicht von 400 bis 6000, vorzugsweise 3000 bis 4500 auf.

Zum Schaumdruck können anstelle der genannten Pffropfpolymerisate auch lineare oder verzweigte Polymere des Acrylsäureamids oder Methacrylsäureamids sowie Mischpolymerisate aus Acrylsäureamid

oder Methacrylsäureamid und weiteren ethylenisch-ungesättigten Monomeren, wie z.B. Acrylsäure, Methacrylsäure,  $\alpha$ -Halogenacrylsäure, 2-Hydroxyethylacrylsäure,  $\alpha$ -Cyanoacrylsäure, Crotonsäure, Vinyllessigsäure, Maleinsäure, Acrylnitril, Methacrylnitril, Vinylalkylether, (Methylvinylether, Isopropylvinylether), Vinylester (Vinylacetat), Styrol, Vinyltoluol, Vinylsulfonsäure, 2-Acrylamido-2-methylpropan-sulfonsäure oder Estern der genannten  $\alpha, \beta$ -ungesättigten Carbonsäuren und vor allem Halbestern der Maleinsäure mit Anlagerungsprodukten von 2 bis 15 Mol Ethylenoxid an Monoalkoholen mit 8 bis 22 Kohlenstoffatomen, verwendet werden. Das Gewichtsverhältnis des Acrylsäureamids zu den anderen Monomeren ist vorzugsweise von 9:1 bis 1:1.

Als Schaumbildner eignen sich in der Regel anionische oder nichtionogene Verbindungen mit oberflächenaktiven Eigenschaften, nachfolgend als Tenside bezeichnet. Die Tenside verringern die Oberflächenspannung von Lösungen und erleichtern und stabilisieren damit die Schaumbildung. Sowohl die anionischen als auch die nichtionogenen Tenside können als Einzelverbindungen, als Mischungen untereinander oder als Kombinationen aus anionischen und nichtionogenen Tensiden vorhanden sein.

Beispielsweise kommen als anionische Tenside in Frage:

- sulfatierte aliphatische Alkohole, deren Alkylkette 8 bis 18 Kohlenstoffatome aufweist, z.B. sulfatierter Laurylalkohol;
- sulfatierte ungesättigte Fettsäuren oder Fettsäureniederalkylester, die im Fettrest 8 bis 20 Kohlenstoffatome aufweisen, z.B. Rizinolsäure und solche Fettsäuren enthaltende Oele, z.B. Rizinusöl;
- Alkylsulfonate, deren Alkylkette 8 bis 20 Kohlenstoffatome enthält, z.B. Dodecylsulfonat oder Pentadecylsulfonat;
- Alkylarylsulfonate mit einer oder zwei geradkettigen oder verzweigten Alkylketten mit insgesamt mindestens 6 Kohlenstoffatomen, z.B. Dodecylbenzolsulfonate, Dibutyl-naphthalinsulfonate oder 3,7-Diisobutyl-naphthalinsulfonate;
- sulfonierte 1-Benzyl-2-alkylbenzimidazole mit 8 bis 22 Kohlenstoffatomen im Alkylrest;
- Sulfonate von Polycarbonsäureestern, z.B. Dioctylsulfosuccinate oder

Sulfosuccinamide;

- die als Seifen bezeichneten Alkalimetall-, Ammonium- oder Aminsalze von Fettsäuren mit 10 bis 20 Kohlenstoffatomen, z.B. Kolophoniumsalze;
- Ester von Polyalkoholen, insbesondere Mono- oder Diglyceride von Fettsäuren mit 12 bis 18 Kohlenstoffatomen, z.B. Monoglyceride der Laurin-, Stearin- oder Oelsäure, und
- die mit einer organischen Dicarbonsäure, wie z.B. Maleinsäure, Malonsäure oder Sulfobernsteinsäure, vorzugsweise jedoch mit einer anorganischen mehrbasischen Säure, wie z.B. o-Phosphorsäure oder insbesondere Schwefelsäure in einen sauren Ester übergeführten Anlageungsprodukte von 1 bis 60, vorzugsweise 2 bis 30 Mol, Aethylenoxid und/oder Propylenoxid an Fettamine, Fettamide, Fettsäuren oder Fettalkohole je mit 8 bis 22 Kohlenstoffatomen, an Alkylphenole mit 4 bis 16 Kohlenstoffatomen in der Alkylkette, o-Phenylphenol, Benzylphenol oder an drei- bis sechswertige Alkanole mit 3 bis 6 Kohlenstoffatomen.

Der Säurerest dieser anionischen Tenside liegt in der Regel in Salzform, d.h. z.B. als Alkalimetall-, Ammonium- oder Aminsalz vor. Beispiele für solche Salze sind Lithium-, Natrium-, Kalium-, Ammonium-, Trimethylamin-, Aethanolamin-, Diethanolamin- oder Triethanolaminsalze.

Gut geeignete anionische Tenside als Schaumbildner sind

- (1) saure Ester oder deren Salze eines Polyadduktes von 2 bis 15 Mol Ethylenoxid an 1 Mol Fettalkohol mit 8 bis 22 Kohlenstoffatomen oder an 1 Mol Alkylphenol mit 4 bis 12 Kohlenstoffatomen im Alkylrest;
- (2) Alkylsulfate, deren Alkylkette 8 bis 20 Kohlenstoffatome enthält z.B. Laurylsulfat;
- (3) Alkylphenylsulfonate mit 8 bis 18 Kohlenstoffatomen im Alkylrest; oder
- (4) Dialkyl-naphthalinsulfonate mit 3 bis 5 Kohlenstoffatomen pro Alkylrest.

Die Komponenten (1) bis (4) können allein oder als Mischungen untereinander als Schaumbildner verwendet werden.

Das nichtionogene Tensid ist vorteilhafterweise ein nichtionogenes Alkylenoxydanlagerungsprodukt von 1 bis 100 Mol Alkylenoxyd, z.B. Ethylenoxyd und/oder Propylenoxyd, an 1 Mol eines aliphatischen Monoalkohols mit mindestens 4 Kohlenstoffatomen, eines 3- bis 6-wertigen aliphatischen Alkohols, eines gegebenenfalls durch Alkyl oder Phenyl substituierten Phenols oder einer Fettsäure mit 8 bis 22 Kohlenstoffatomen.

Als nichtionogene Tenside seien beispielsweise genannt:

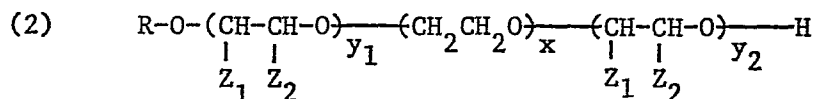
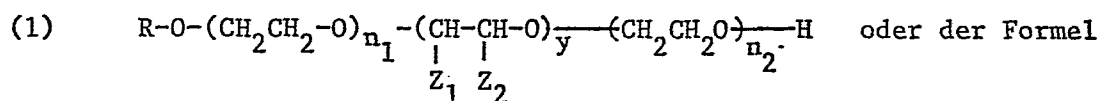
- Fettalkohole mit 8 bis 22 Kohlenstoffatomen, vor allem Cetylalkohol;
- Anlagerungsprodukte von vorzugsweise 2 bis 80 Mol Alkylenoxyden, insbesondere Ethylenoxyd, wobei einzelne Ethylenoxydeinheiten durch substituierte Epoxyde, wie Styroloxyd und/oder Propylenoxyd, ersetzt sein können, an höhere ungesättigte oder gesättigte Monoalkohole, Fettsäuren, Fettamine oder Fettamide mit 8 bis 22 Kohlenstoffatomen oder an Phenylphenol oder Alkylphenole, deren Alkylreste mindestens 4 Kohlenstoffatome aufweisen;
- Alkylenoxyd-, insbesondere Ethylenoxyd- und/oder Propylenoxyd-Kondensationsprodukte (Blockpolymerisate);
- Umsetzungsprodukte aus einer 8 bis 22 Kohlenstoffatome aufweisenden Fettsäure und einem primären oder sekundären, mindestens eine Hydroxyniederalkyl- oder Niederalkoxyniederalkylgruppe aufweisenden Amin oder Alkylenoxyd-Anlagerungsprodukte dieser hydroxyalkylgruppenhaltigen Umsetzungsprodukte, wobei die Umsetzung so erfolgt, dass das molekulare Mengenverhältnis zwischen Hydroxyalkylamin und Fettsäure 1:1 und grösser als 1, z.B. 1,1:1 bis 2:1 sein kann, und
- Anlagerungsprodukte von Propylenoxyd an einen drei- bis sechswertigen aliphatischen Alkohol von 3 bis 6 Kohlenstoffatomen, z.B. Glycerin

oder Pentaerythrit, wobei die Polypropylenoxydaddukte ein durchschnittliches Molekulargewicht von 250 bis 1800, vorzugsweise 400 bis 900, aufweisen.

Gut geeignete nichtionogene Tenside als Schaumbildner sind:

- (5) Anlagerungsprodukte von 2 bis 15 Mol Ethylenoxyd an 1 Mol eines aliphatischen Monoalkohols oder Fettsäure mit jeweils 8 bis 22 Kohlenstoffatomen oder an 1 Mol Alkylphenol mit insgesamt 4 bis 12 Kohlenstoffatomen im Alkylteil,
- (6) Fettsäuredialkanolamide mit 8 bis 22 Kohlenstoffatomen im Fettsäurerest und 2 bis 6 Kohlenstoffatomen im Alkanolteil.

Weitere gut geeignete nichtionogene Tenside sind Blockpolymerisate der Formel



worin R Wasserstoff, Alkyl oder Alkenyl mit höchstens 18 Kohlenstoffatomen, vorzugsweise 8 bis 16 Kohlenstoffatomen, o-Phenylphenyl oder Alkylphenyl mit 4 bis 12 Kohlenstoffatomen im Alkylteil, von  $Z_1$  und  $Z_2$  eines Wasserstoff und das andere Methyl,  $y_1$  1 bis 75, vorzugsweise 3 bis 50 und  $x$  1 bis 30 bedeuten und die Summe von  $n_1 + n_2$  3 bis 30, vorzugsweise 3 bis 15 und von  $y_1 + y_2$  2 bis 30, vorzugsweise 4 bis 20 beträgt und  $n_2$  und  $y_2$  auch 0 sein können.

Bevorzugte Blockpolymerisate der Formel (1) sind diejenigen, worin R Alkyl oder Alkenyl von 4 bis 18, vorzugsweise 8 bis 16 Kohlenstoffatomen,  $y_1$  1 bis 15, vorzugsweise 3 bis 15,  $n_1$  3 bis 15 und  $n_2$  0 bedeuten.

Besonders vorteilhafte Blockpolymerisate sind Fettalkoholpolyglykollmischether, insbesondere Anlagerungsprodukte von 3 bis 10 Äthylenoxid und 3 bis 10 Mol Propylenoxid an aliphatische Monoalkohole von 8 bis 16 Kohlenstoffatomen, vorzugsweise Alkanole von 8 bis 16 Kohlenstoffatomen.

Diese Blockpolymerisate sind vorteilhafterweise aus 10 bis 50 Gewichtsprozent sich von Äthylenoxid und 50 bis 90 Gewichtsprozent sich von Propylenoxid ableitenden Einheiten aufgebaut und besitzen ein Molekulargewicht von 250 bis 6000, insbesondere 350 bis 3000.

Als nichtionogene Tenside können ferner Siloxan-Oxyalkylen-Copolymerisate verwendet werden. Es handelt sich bei diesen Polymeren um Umsetzungsprodukte aus halogensubstituierten Organopolysiloxanen und Alkalimetallsalzen von Polyoxyalkylen, z.B. Polyäthylen- oder Polypropylen-glykolen. Derartige Verbindungen sind z.B. in der Europäischen Patentschrift 30 919 oder 49 832 beschrieben.

Bevorzugte Blockpolymerisate und Siloxan-Oxyalkylen-Copolymerisate, die als Schaumbildner oder Schaummoderator eingesetzt werden, haben zweckmässigerweise einen Trübungspunkt von 15 bis 70°C, vorzugsweise 25 bis 50°C. Der Trübungspunkt wird z.B. nach DIN 53 917 bestimmt.

Die erfindungsgemäss verwendeten Schaumbildner werden vorzugsweise in Form von Mischungen der obengenannten anionischen und/oder nichtionogenen Tenside eingesetzt.

Zusätzlich zu den genannten anionischen und/oder nichtionogenen Tensiden können die schaubildenden Mischungen quaternäre Ammoniumsalze enthalten. Letztere können z.B. durch Umsetzung aliphatischer Fettamine, deren Alkyl- oder Alkenylreste 8 bis 24 Kohlenstoffatome aufweisen, wie z.B. Dodecylamin, Hexadecylamin, Heptadecylamin, Octadecylamin, Talgfettamin, Behenylamin oder Oleylamin oder Di- und Triamine, wie z.B. Dodecylpropylen-diamin, Octadecylethylen-diamin und Octadecyldiethylentriamin mit 1 bis 35 Äquivalenten eines Alkylenoxides, z.B. Propylenoxid,

vor allem aber Ethylenoxid oder einem Gemisch aus Propylenoxid und Ethylenoxid und fakultativ zusätzlich mit 1 bis 2 Äquivalenten Styroloxid und durch anschließende Umsetzung mit üblichen Quaternisierungsmitteln, wie z.B. Methyl-, Ethyl- oder Benzylhalogenid, Diethylsulfat und vor allem Dimethylsulfat, Halogenhydrine, Halogen-carbonsäureamide, wie z.B. Chloracetamid, hergestellt werden.

Es können auch Gemische von diesen kationischen Hilfsstoffen zum Einsatz kommen.

Als besonders geeignete kationische Hilfsstoffe haben sich mit Dimethylsulfat, Diethylsulfat oder  $C_1$ - $C_2$ -Alkylhalogeniden, z.B. Methylchlorid oder -jodid quaternisierte Produkte von Anlagerungsprodukten von 2 bis 35 Mol Ethylenoxid und gegebenenfalls zusätzlich 1 Mol Styroloxid an Alkylamine oder Alkenylamine mit 12 bis 24 Kohlenstoffatomen oder deren Gemische erwiesen.

Bevorzugte Gemische von Schaumbildnern sind z.B. Kombinationen aus den Komponenten (1), (2), (3), (4), (5) und (6) und vor allem solche aus

- (A) Alkylsulfonaten mit 8 bis 10 Kohlenstoffatomen und Fettalkoholen mit 12 bis 22 Kohlenstoffatomen oder Anlagerungsprodukten von 1 bis 4 Mol Ethylenoxid an diese Fettalkohole,
- B) Anlagerungsprodukten von 2 bis 12 Mol Ethylenoxid an 1 Mol Alkylphenol mit 4 bis 12 Kohlenstoffatomen im Alkylteil, Natriumsalzen von Schwefelsäureestern von Fettalkohol-Ethylenoxidaddukten mit 10 bis 12 Kohlenstoffatomen im Alkoholteil und 2 bis 4 Ethylenoxid-einheiten, und Fettsäurediethanolamiden mit 8 bis 18 Kohlenstoffatomen im Fettsäurerest,
- (C) Anlagerungsprodukten von 1 bis 15 Mol Ethylenoxid an 1 Mol Fettalkohol mit 12 bis 22 Kohlenstoffatomen, Fettsäurediethanolamiden mit 8 bis 18 Kohlenstoffatomen im Fettsäurerest,

- (D) Natriumsalzen von Schwefelsäureestern von Fettalkoholethylenoxidaddukten mit 10 bis 22 Kohlenstoffatomen im Alkoholteil und 2 bis 4 Ethylenoxideinheiten, Fettsäurediethanolamiden mit 8 bis 18 Kohlenstoffatomen im Fettsäurerest und gegebenenfalls Anlagerungsprodukten von 1 bis 4 Mol Ethylenoxid an  $C_{12}$ - $C_{22}$ -Fettalkohole,
- (E) Natriumsalzen von Schwefelsäureestern von Fettalkoholethylenoxidaddukten mit 10 bis 22 Kohlenstoffatomen im Alkoholteil und 2 bis 4 Ethylenoxideinheiten, Fettsäurediethanolamiden mit 8 bis 18 Kohlenstoffatomen im Fettsäurerest, Alkylbenzolsulfonaten mit 8 bis 12 Kohlenstoffatomen im Alkylteil und gegebenenfalls zusätzlich dem Dinatriumsalz der 1-Benzyl-2- $C_{17}$ - $C_{18}$ -Alkylbenzimidazoldisulfonsäure,
- (F) einem Schwefelsäureester oder dessen Salze eines Anlagerungsproduktes von 2 bis 15 Mol Ethylenoxid an 1 Mol eines aliphatischen Monoalkohols mit 8 bis 18 Kohlenstoffatomen oder insbesondere an 1 Mol eines Alkylphenols mit 4 bis 12 Kohlenstoffatomen im Alkylrest, und einem Anlagerungsprodukt von 3 bis 10 Mol Ethylenoxid und 3 bis 10 Mol Propylenoxid an 1 Mol eines aliphatischen Monoalkohols mit 8 bis 16 Kohlenstoffatomen, oder
- (G) einem Schwefelsäureester oder dessen Salze (insbesondere Diethanolaminsalze), eines Anlagerungsproduktes von 2 bis 15 Mol Ethylenoxid an 1 Mol eines aliphatischen Monoalkohols mit 8 bis 18 Kohlenstoffatomen, einem Fettsäurediethanolamid mit 8 bis 18 Kohlenstoffatomen im Fettsäurerest, einem Dialkylnaphthalinsulfonat mit 3 bis 5 Kohlenstoffatomen pro Alkylrest und gegebenenfalls einem Anlagerungsprodukt von 2 bis 80 Mol Ethylenoxid an 1 Mol Fettalkohol mit 12 bis 22 Kohlenstoffatomen und/oder einem mit Dimethylsulfat quaternisierten Anlagerungsprodukt von 1 Mol Styroloxid und 10 bis 30 Mol Ethylenoxid an ein Fettamin mit 12 bis 22 Kohlenstoffatomen.

Die schaubildenden Mischungen können durch einfaches Verrühren der Komponenten mit Wasser hergestellt werden. Gewünschtenfalls können die Schaumbildner in Form einer oder mehrerer Mischungen den Behand-

lungsflotten zugesetzt werden. Dabei können die einzelnen Mischungen auch als Schaummoderator, Schaumstabilisator oder Netzmittel dienen.

Die Einsatzmengen, in denen die Schaumbildner, vorzugsweise in Form von Mischungen, den Behandlungsflotten zugesetzt werden, bewegen sich je nach Druckverfahren zwischen 0,5 und 200 g, vorzugsweise zwischen 1,5 bis 150 g, pro Liter zu verschäumender Behandlungsflotte.

Bei den im erfindungsgemässen Verfahren eingesetzten Farbstoffen handelt es sich um die üblicherweise zum Färben oder Bedrucken von Cellulose-Textilmaterialien verwendeten Reaktivfarbstoffe.

Unter Reaktivfarbstoffen werden die üblichen Farbstoffe verstanden, welche mit der Cellulose eine chemische Bindung eingehen, z.B. die in Colour Index, in Band 3 (3. Auflage, 1971) auf den Seiten 3391-3560 und in Band 6 (revidierte 3. Auflage, 1975) auf den Seiten 6268-6345 aufgeführten "Reactive Dyes".

Die Menge der Farbstoffe richtet sich in der Regel nach der gewünschten Farbstärke und beträgt zweckmässig 0,1 bis 300 g pro Liter Druckfarbe, vorteilhafterweise 0,1 bis 100 und vorzugsweise 5 bis 60 g/l Druckfarbe.

Bei Verwendung von Reaktivfarbstoffen enthalten die Zubereitungen in der Regel Fixieralkalien. Als alkalisch reagierende Verbindungen zur Fixierung der Reaktivfarbstoffe werden beispielsweise Natriumcarbonat, Natriumbicarbonat, Natriumhydroxid, Dinatriumphosphat, Trinatriumphosphat, Borax, wässriges

Ammoniak oder Alkalispender, wie z.B. Natriumtrichloracetat oder Natriumformiat eingesetzt. Als Alkali kann auch eine Mischung aus Wasserglas und einer 25%igen wässrigen Natriumkarbonatlösung verwendet werden.

Der pH-Wert der Alkali enthaltenden Druckfarben beträgt in der Regel 7,5 bis 13,2, vorzugsweise 8,5 bis 11,5.

Das erfindungsgemässe Verfahren eignet sich für das Bedrucken von Textilien, die aus Cellulose bestehen oder diese enthalten.

Als Cellulosematerial kommt solches aus regenerierter oder insbesondere natürlicher Cellulose in Betracht, wie z.B. Zellwolle, Viskoseseide, Hanf, Leinen, Jute oder vorzugsweise Baumwolle, sowie Fasermischungen z.B. solche aus Polyamid/Baumwolle oder insbesondere aus Polyester/Baumwolle, wobei der Polyesteranteil mit Dispersionsfarbstoffen gleichzeitig bedruckt werden kann.

Das Textilgut ist in jeglicher Form anwendbar, wie z.B. Garne, Garnstränge, Gewebe, Gewirke, Filze, vorzugsweise in Form von textilen Flächengebilden wie Gewebe oder Maschenware, die ganz oder teilweise aus nativer, regenerierter oder modifizierter Cellulose bestehen.

Die zu verschäumenden Druckfarben werden zweckmässigerweise durch Lösen des Farbstoffes und durch Zusatz des Acrylamidpolymerisates, der Schaumbildner und nötigenfalls von Alkali vorbereitet. Je nach dem verwendeten Farbstoff können die Druckfarben weitere übliche Zusätze, wie z.B. Elektrolyte, Glycerin, Harnstoff, Oxydationsmittel z.B. Nitrobenzolsulfonat oder Natriumchlorat, Sequestrierungsmittel oder je nach Druckfarbe auch Netmittel enthalten.

Der Zusatz von Verdickungsmitteln ist nicht notwendig.

Die Erzeugung der Schäume kann auf den handelsüblichen Verschäumungsvorrichtungen erfolgen, wobei die Schäume auch kontinuierlich hergestellt werden können.

Erfindungsgemäss haben sich Verschäumungsgrade, d.h. Volumenverhältnisse von unverschäumter zu verschäumter Zubereitung von 1:2 bis 1:100, vorzugsweise 1:4 bis 1:20 als geeignet erwiesen.

Die erfindungsgemäss eingesetzten Schäume zeichnen sich dadurch aus, dass sie dick, dicht und stabil sind, d.h. über längere Zeit haltbar und verwendbar sind. Vorzugsweise haben die erfindungsgemäss verwendeten Schäume Halbwertzeiten von 5 Minuten bis 24 Stunden, vorzugsweise 30 Minuten bis 6 Stunden. Die Blasendurchmesser in den Schäumen betragen etwa 1 bis 100  $\mu$ .

Die Schäume können nach verschiedensten Anwendungstechniken gleichmässig auf die Fasermaterialien aufgebracht werden. Als Beispiele einiger Möglichkeiten seien genannt: Hineinsaugen, Rollrakeln (ein- oder beidseitig), Hineinblasen, Hineinpressen oder Drucken. Die Aufbringung der Schaumfarbe kann mit den im Textildruck üblichen Maschinen, z.B. Rouleaux- oder Rotationsdruckmaschinen erfolgen. Vorteilhafterweise wird der Schaum mittels einer Siebdruckmaschine, vorzugsweise in einem geschlossenen System, appliziert. Derartige Systeme sind beispielsweise in den DE-OS'en 3 034 802 und 3 034 803 beschrieben.

Die Applikation der Schäume erfolgt zweckmässig bei einer Temperatur von 10 bis 90°C, in der Regel bei Raumtemperatur, d.h. etwa bei 15 bis 30°C. Bezogen auf das behandelte Gewebe beträgt der Schaumauftrag in der Regel 10 bis 120, insbesondere 15 bis 50 Gewichtsprozent.

Der Schaum kann aus einem Schaumbehälter, vorzugsweise mit verstellbarer Rakel, über eine Auftragswalze auf die Vorderseite des Gewebes gebracht werden. Bei Kontakt mit dem Gewebe wird der Schaum sofort entwässert. Gewünschtenfalls kann der Schaumauftrag auf der Rückseite des Gewebes wiederholt werden. In diesem Falle ist eine Zwischentrocknung zwischen dem Auftrag auf der Vorderseite und dem auf der Rückseite nicht erforderlich. Es ist auch möglich, auf Vorder- und Rückseite des Textiles unterschiedliche Druckschäume aufzubringen.

Vorzugsweise erfolgt der erfindungsgemässe Schaumauftrag dadurch, dass man zuerst die Behandlungsflotte in einer geeigneten Vorrichtung im geschlossenen System, z.B. unter Druck verschäumt und den erzeugten Schaum mittels Rohrleitungen zur Auftragsvorrichtung transportiert. Dann wird der Schaum, vorzugsweise durch ein Sieb oder einen siebartigen Zwischenträger, auf das textile Flächengebilde aufgetragen, worauf durch ein mechanisches Eindrücken, Einpressen oder Einrakeln der Schaum in die Ware eingesaugt wird. Als Sieb oder siebartiger Zwischenträger kann ein perforiertes Blech, ein Gitterwerk, Netzwerk, Drahtgewebe, Siebtrommel oder eine Siebschablone verwendet werden.

Durch die genannten Verfahrensweisen wird die Schaumstruktur unter Zerplatzen der Schaumbläschen zerstört, worauf sich der Schaum entwässert und das Textilmaterial gleichmässig benetzt wird.

Nach dem Schaumauftrag und der Entwässerung des Schaumes wird das bedruckte Textilgut einem Hitzebehandlungsprozess unterworfen, um die applizierten Farbstoffe zu fixieren.

Die Thermofixierstufe kann durch ein Warmverweilverfahren, einen Thermosolierprozess oder vorzugsweise durch ein Dämpfverfahren durchgeführt werden.

Beim Dämpfverfahren werden die mit dem Färbeschaum bedruckten Textilmaterialien zur Fixierung der Farbstoffe einer Behandlung in einem Dämpfer mit gegebenenfalls überhitzten Dampf, zweckmässigerweise bei einer Temperatur von 98 bis 210°C, vorteilhafterweise 100 bis 180°C und vorzugsweise 102 bis 120°C unterzogen.

Beim Warmverweilverfahren lässt man die Ware im feuchten Zustand z.B. 5 bis 120 Minuten lang, vorteilhafterweise bei Temperaturen von 85 bis 102°C verweilen. Hierbei kann die bedruckte Ware durch eine Infrarot-Behandlung auf 85 bis 102°C vorgeheizt werden. Bevorzugt beträgt die Verweiltemperatur 95 bis 100°C.

Die Fixierung der Farbstoffe durch den sogenannten Thermosolierprozess kann nach einer oder ohne Zwischentrocknung z.B. bei einer Temperatur von 100 bis 210°C erfolgen. Vorzugsweise erfolgt die Thermosolierung bei einer Temperatur von 120 bis 210°C, vorzugsweise 140 bis 180°C und nach einer Zwischentrocknung bei 80 bis 120°C der bedruckten Ware. Je nach der Temperatur kann die Thermosolierung 20 Sekunden bis 5 Minuten, vorzugsweise 30 Sekunden bis 4 Minuten dauern.

Im Anschluss an den Färbeprozess kann man das gefärbte cellulosehaltige Textilgut in üblicher Weise auswaschen, um nichtfixierten Farbstoff zu entfernen. Man behandelt dazu das Substrat beispielsweise bei 40°C bis Kochtemperatur in einer Lösung, die Seife oder synthetisches Waschmittel enthält. Anschliessend kann zur Verbesserung der Nassechtheiten eine Behandlung mit einem Fixiermittel erfolgen.

Man erhält mit dem erfindungsgemässen Verfahren egale und farbkraftige Farbdrucke, die sich durch Standschärfe, einen guten Warengriff und ausgezeichnetes Warenbild auszeichnen. Des weiteren werden die Gebrauchsechtheiten der gefärbten Ware, wie z.B. Lichtechtheit, Reibechtheit und Nassechtheiten durch den Einsatz des definierten Acrylsäureamid-Polymerisates nicht negativ beeinflusst.

Insbesondere können mittels des erfindungsgemässen Schaumauftrages Farbdrucke mit Reaktivfarbstoffen auf cellulosehaltigen Textilien unter Ausschluss der üblichen Verdickungsmittel, wie z.B. Alginate, Cellulosederivate, Stärkeether oder Kernmehlether wie Johannisbrotkernmehl, die in der Regel in grossen Mengen verwendet werden, erzielt werden. Erfindungsgemäss werden Farbdrucke mit ausgezeichneter Standschärfe schon bei Zusatz geringer Mengen der definitionsgemässen Acrylsäureamid-Polymerisate erhalten.

In den folgenden Herstellungsvorschriften und Beispielen beziehen sich Teile und Prozentansätze, wenn nichts anderes angegeben ist, jeweils auf das Gewicht.

Die Mengen beziehen sich bei den Farbstoffen auf handelsübliche, d.h. coupierte Ware und bei den Hilfsmitteln auf Reinsubstanz. Die fünfstelligen Colour-Index Nummern (C.I.) beziehen sich auf die 3. Auflage des Colour-Index.

#### Herstellungsvorschriften

Vorschrift 1: Eine Lösung von 22,5 g Acrylamid, 2,5 g eines Anlagerungsproduktes von 52 Mol Propylenoxid an 1 Mol Glycerin und 0,04 g Kaliumperoxidisulfat in 200 g Wasser wird unter Rühren und Ueberleiten von Stickstoff auf 50°C erwärmt und 3 Stunden bei dieser Temperatur gehalten. Hierauf lässt man eine Lösung von 0,03 g Kaliumperoxidisulfat in 40 g Wasser während 60 Minuten zutropfen und verdünnt die sehr viskose Lösung unter Zugabe von 300 ml Wasser während 30 Minuten. Alsdann wird die Reaktionsmischung 5 Stunden bei 50°C gehalten, anschliessend mit 0,6 g Hydrochinon-monomethylether und 0,12 g Natriumazid versetzt und unter Rühren auf Raumtemperatur abgekühlt. Man erhält 565 g eines Gels mit einem Polymergehalt von 4,4 %. Dieses Gel hat, gemessen bei 25°C, eine Viskosität von 112957 mPas.

Vorschrift 2: Eine Lösung von 71,25 g Acrylamid, 3,75 g eines Adduktes aus Propylenoxid und Glycerin mit einem durchschnittlichen Molekulargewicht von 4200 und 0,09 g Kaliumperoxidisulfat in 600 g Wasser wird vorgelegt und unter Rühren und Ueberleiten von Stickstoff auf 50°C erwärmt und 3 Stunden auf 50°C gehalten. Die Viskosität der

Lösung nimmt allmählich zu. Man lässt eine Lösung von 0,06 g Kaliumperoxidisulfat in 120 g Wasser während 60 Minuten zutropfen. Etwa 10 Minuten nach Beginn des Zutropfens wird die Viskosität der Lösung so gross, dass man während der folgenden 20 Minuten 600 g Wasser zufließen lassen muss. Nach beendetem Zutropfen der Kaliumperoxidisulfatlösung hält man die zunehmend viskoser werdende Lösung weitere 5 Stunden auf 50°C, wobei mit zusätzlichen 400 g Wasser in Portionen verdünnt wird. Man fügt 1,7 g Hydrochinon-monomethylether zu, kühlt unter Rühren auf Raumtemperatur, ab und erhält 1794 g eines frei fliessenden Gels mit einem Polymergehalt von 4,3 %. Dieses Gel hat, gemessen bei 25°C, eine Viskosität von 64202 mPas.

Vorschrift 3: Eine Lösung von 71,25 g Acrylamid, 3,75 g eines Adduktes aus Propylenoxid und Pentaerythrit mit einem durchschnittlichen Molekulargewicht von 3350 und 0,09 g Kaliumperoxidisulfat in 600 g Wasser wird unter Rühren und Ueberleiten von Stickstoff auf 50°C erwärmt und 3 Stunden auf 50°C gehalten. Die Viskosität der Lösung nimmt allmählich zu. Man lässt nun eine Lösung von 0,06 g Kaliumperoxidisulfat in 120 g Wasser während 60 Minuten zutropfen. Etwa 30 Minuten nach beendetem Zutropfen nimmt die Viskosität der Lösung zu. Man lässt deshalb während der folgenden 20 Minuten 600 g Wasser zufließen. Man hält dann die viskoser werdende Lösung weitere 4 Stunden auf 50°C, verdünnt danach mit zusätzlichen 400 g Wasser, fügt 3,4 g Triethanolamin zu, kühlt unter Rühren auf Raumtemperatur ab und erhält 1793 g eines noch fliessenden Gels mit einem Feststoffgehalt von 4,0 %. Dieses Gel hat, gemessen bei 25°C, eine Viskosität von 75300 mPas.

Vorschrift 4: Eine Lösung von 17,8 g Acrylamid, 0,94 g eines Anlageungsproduktes von 70 Mol Propylenoxid und 6 Mol Ethylenoxid an 1 Mol Glycerin und 0,025 g Kaliumperoxidisulfat in 250 g Wasser wird unter Rühren und Ueberleiten von Stickstoff auf 50°C erwärmt und 3 Stunden bei dieser Temperatur gehalten. Man erhöht die Temperatur der Lösung im Verlaufe von 20 Minuten auf 60 - 63°C bis die Viskosität deutlich zunimmt und kühlt danach auf 55°C ab. Man hält die zunehmend viskoser

werdende Lösung 5 Stunden auf 55°C. Alsdann versetzt man die viskose Lösung mit einer Lösung von 0,45 g Chloracetamid und 0,45 g Hydrochinonmonomethylether in 177 g Wasser und erhält 446 g eines Gels mit einem Pfropfpolymerisatgehalt von 4,2 %. Dieses Gel hat, gemessen bei 25°C, eine Viskosität von 96750 mPas.

Vorschrift 5: Ersetzt man in der Vorschrift 4 das angegebene Anlagerungsprodukt durch ein weiteres Anlagerungsprodukt von 53 Mol Propylenoxid an 1 Mol Trimethylolpropan, so erhält man 446 g eines Gels mit einem Pfropfpolymerisatgehalt von 4,2 %. Dieses Gel hat, gemessen bei 25°C, eine Viskosität von 19500 mPas.

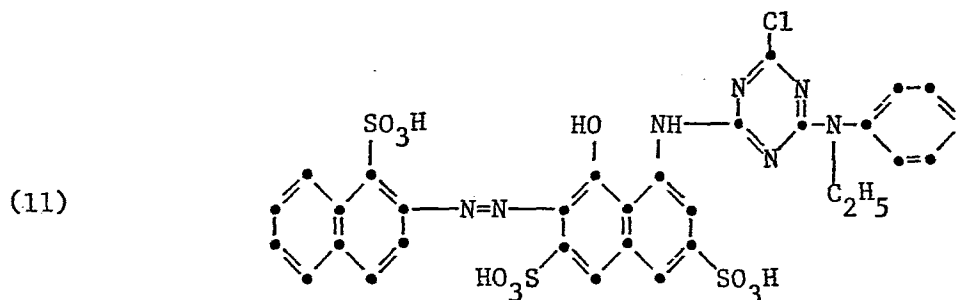
Vorschrift 6: Eine Lösung von 17,24 g Acrylamid, 4,31 g eines Anlagerungsproduktes von 70 Mol Propylenoxid an 1 Mol Glycerin und 0,035 g Kaliumperoxidisulfat in 200 g Wasser wird unter Rühren und Ueberleiten von Stickstoff auf 50°C erwärmt und 4 Stunden bei dieser Temperatur gehalten. Anschliessend wird die zunehmend viskoser werdende Lösung 5 Stunden auf 55°C erwärmt. Man versetzt das Gel mit einer Lösung von 0,4 g Chloracetamid und 0,4 g Hydrochinonmonomethyläther in 291 g Wasser und erhält 513 g eines Gels mit einem Polymergehalt von 4,2 %. Dieses Gel hat, gemessen bei 25°C, eine Viskosität von 25750 mPas.

Vorschrift 7: Eine Mischung von 15,1 g Acrylamid, 6,5 g eines Anlagerungsproduktes von 70 Mol Propylenoxid an 1 Mol Glycerin und 0,025 g Kaliumperoxidisulfat in 200 g Wasser wird unter Rühren und Ueberleiten von Stickstoff auf 50°C erwärmt und 3 Stunden bei dieser Temperatur gehalten. Anschliessend wird die zunehmend viskoser werdende Lösung 5 Stunden auf 55°C erwärmt. Man versetzt das Gel mit einer Lösung von 0,4 g Chloracetamid und 0,4 g Hydrochinonmonomethyläther in 291 g Wasser und erhält 512 g eines Gels mit einem Polymergehalt von 4,2 %. Dieses Gel hat, gemessen bei 25°C, eine Viskosität von 16300 mPas.

Vorschrift 8: Eine Mischung von 13 g Acrylamid, 8,7 g eines Anlagerungsproduktes von 70 Mol Propylenoxid an 1 Mol Glycerin und 0,015 g Kaliumperoxiddisulfat in 150 g Wasser wird unter Rühren und Ueberleiten von Stickstoff auf 50°C erwärmt und 4 Stunden bei dieser Temperatur gehalten. Anschliessend wird die zunehmend viskoser werdende Lösung 2 Stunden auf 65°C und weitere 3 Stunden auf 60°C erwärmt. Man versetzt das Gel mit einer Lösung von 0,4 g Chloracetamid und 0,4 g Hydrochinonmonomethyläther in 347 g Wasser und erhält 519 g eines Gels mit einem Polymergehalt von 4,2 %. Dieses Gel hat, gemessen bei 25°C, eine Viskosität von 15582 mPas.

Beispiel 1: Man stellt eine Druckfarbe her, die in 1 Liter Wasser folgende Zusätze enthält:

10 g eines Farbstoffes der Formel



50 g einer wässrigen Mischung, die 7,5 g eines Anlagerungsproduktes von 2 Mol Ethylenoxid an 1 Mol Cetylalkohol und 0,025 g Natriumlaurylsulfat enthält,

2 g des gemäss Vorschrift 2 hergestellten Pfropfpolymerisates,

10 g des Natriumsalzes von m-Nitrobenzolsulfonsäure,

60 g einer 25 %igen wässrigen Natriumcarbonatlösung und

150 g Harnstoff

enthält.

Hierauf wird die Druckfarbe in einem geschlossenen System über ein Schaumaggregat verschäumt. Der Verschäumungsgrad beträgt 1:8. Die Schaumhalbwertzeit ist 90 Minuten.



13 Teilen des mit Dimethylsulfat quaternisierten Anlagerungs-  
produktes von 1 Mol Styroloxid und 15 Mol Ethylenoxid an 1 Mol  
Oleylamin,

13 Teilen Dibutyl-naphthalinsulfonsäure und 7 Teilen des Anla-  
gerungsproduktes von 80 Mol Ethylenoxid an 1 Mol Oleylalkohol,

2 g des gemäss Vorschrift 2 hergestellten Ppropfpolymerisates,  
10 g des Natriumsalzes von m-Nitrobenzolsulfonsäure, und  
70 g einer 25 %igen wässerigen Natriumcarbonatlösung  
enthält.

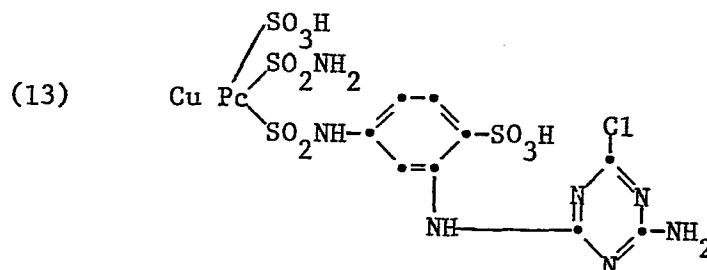
Hierauf wird die Druckfarbe in einem geschlossenen System über ein  
Schaumaggregat verschäumt. Der Verschäumungsgrad beträgt 1:40. Die  
Schaumhalbwertzeit ist 2 Stunden.

Dieser Schaum wird durch Rohrleitungen über eine Siebschablone auf ein  
Baumwollgewebe mit einem Druck von 0,40 bar gepresst. Alsdann wird  
das bedruckte Gewebe getrocknet, 8 Minuten bei 100°C gedämpft, an-  
schliessend wie üblich geseift und wieder getrocknet.

Man erhält einen farbstarke, egalene, und scharfstehende roten Druck  
mit einem ausgezeichneten Warengriff und guten Gebrauchsechtheiten.

Beispiel 3: Man stellt eine Druckfarbe her, die in 1 Liter Wasser fol-  
gende Zusätze enthält:

75 g eines Farbstoffes der Formel



100 g einer wässrigen Mischung, die 15,0 g eines Anlagerungsproduktes von 2 Mol Ethylenoxid an 1 Mol Cetylalkohol und 0,05 g Natriumlaurylsulfat enthält,

10 g des gemäss Vorschrift 4 hergestellten Pfropfpolymerisates,

10 g des Natriumsalzes von m-Nitrobenzolsulfonsäure,

80 g einer 25%igen wässrigen Natriumcarbonatlösung und

100 g Harnstoff

enthält.

Hierauf wird die Druckfarbe in einem geschlossenen System über ein Schaumaggregat verschäumt. Der Verschäumungsgrad beträgt 1:8.

Die Schaumhalbwertzeit ist < 2 Stunden.

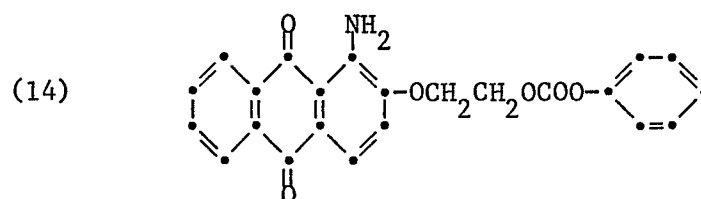
Dieser Schaum wird durch Rohrleitungen über eine Siebschablone auf ein Baumwollgewebe mit einem Druck von 0,20 bar gepresst. Alsdann wird das bedruckte Gewebe getrocknet, 4 Minuten bei 140°C gedämpft, anschliessend wie üblich gespült und wieder getrocknet.

Man erhält einen egalen, brillanten türkisblauen Druck mit guten Echtheiten.

Aehnlich gute Farbdruke werden erzielt, wenn anstelle des gemäss Vorschrift 4 hergestellten Pfropfpolymerisates gleiche Menge der gemäss Vorschriften 1 bis 3 und 5 bis 8 hergestellten Pfropfpolymerisate eingesetzt werden.

Beispiel 4: Man stellt eine Druckfarbe her, die in 1 Liter Wasser folgende Zusätze enthält:

10 g eines Farbstoffes der Formel



10 g des Farbstoffes der Formel (11),  
150 g einer wässrigen Mischung, die 22,5 g eines Anlagerungsproduktes  
von 2 Mol Ethylenoxid an 1 Mol Cetylalkohol und 0,075 g Natrium-  
laurylsulfat enthält,  
20 g des gemäss Vorschrift 2, hergestellten Ppropfpolymerisates,  
10 g m-Nitrobenzolsulfonsäure-Natriumsalz,  
8 g Natriumbicarbonat und  
50 g Harnstoff  
enthält.

Hierauf wird die Druckfarbe in einem geeigneten Schaumaggregat ver-  
schäumt, wobei der Verschäumungsgrad 1:6 beträgt.  
Der Schaum wird über eine Schablone auf ein Mischgewebe aus Baumwolle/  
Polyester (33/67) mit einer Rakel aufgedruckt. Alsdann wird das  
bedruckte Gewebe getrocknet, 8 Minuten bei 180°C gedämpft, anschlies-  
send wie üblich gespült, geseift und getrocknet.  
Man erhält einen egalten, brillanten roten Druck mit guten Echtheiten.

Beispiel 5: Man stellt eine Druckfarbe her, die in 1 Liter Wasser  
folgende Zusätze enthält:

100 g des Reaktivfarbstoffes Reactive Black 1 C.I 17916,  
100 g einer wässrigen Mischung, die 15,0 g eines Anlagerungsproduktes  
von 2 Mol Ethylenoxid an 1 Mol Cetylalkohol und 0,05 g Natrium-  
laurylsulfat enthält,  
10 g des gemäss Vorschrift 2 hergestellten Ppropfpolymerisates,  
10 g m-Nitrobenzolsulfonsäure-Natriumsalz,  
170 g einer 25%igen wässrigen Natriumcarbonatlösung und  
200 g Harnstoff  
enthält.

Hierauf wird die Druckfarbe in einem geschlossenen System über ein Schaumaggregat verschäumt. Der Verschäumungsgrad beträgt 1:7.

Die Schaumhalbwertzeit ist < 2 Stunden.

Dieser Schaum wird durch Rohrleitungen über eine Siebschablone auf ein Baumwollgewebe mit einem Druck von 0,20 bar gepresst. Alsdann wird das bedruckte Gewebe getrocknet, 4 Minuten bei 150°C thermofixiert, anschliessend wie üblich gespült und wieder getrocknet.

Man erhält einen egalenden, grauen Druck mit guten Echtheiten.

Patentansprüche

1. Verfahren zum Bedrucken von cellulosehaltigem Textilgut mit Reaktivfarbstoffen durch Bedrucken des Textilgutes mit einer verschäumten, wässrigen Zubereitung und Fixierung der Farbstoffe durch Hitzeeinwirkung, wobei die Zubereitung Farbstoffe, Schaumbildner und gegebenenfalls weitere Hilfsstoffe enthält, dadurch gekennzeichnet, dass die Zubereitung zusätzlich ein Homopolymerisat oder Mischpolymerisat des Acrylamids oder Methacrylamids oder ein Pfropfpolymerisat, welches aus einem Anlagerungsprodukt von einem Alkylenoxid an einen mindestens dreiwertigen aliphatischen Alkohol mit 3 bis 10 Kohlenstoffatomen und Acrylamid oder Methacrylamid erhältlich ist, enthält.
2. Verfahren gemäss Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass die Zubereitung das Polymerisat in einer Menge von 0,1 bis 20 g/l in Form einer wässrigen Lösung pro Liter unverschäumter Zubereitung enthält.
3. Verfahren gemäss einem der Ansprüche 1 und 2, dadurch gekennzeichnet, dass die Zubereitung das Polymerisat in einer Menge von 0,5 bis 10 g, vorzugsweise 1 bis 5 g in Form einer 2 bis 10 %igen wässrigen Lösung, pro Liter unverschäumter Zubereitung enthält.
4. Verfahren gemäss einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, dass die Zubereitung ein Pfropfpolymerisat, welches durch Pfropfpolymerisation von Acrylamid oder Methacrylamid auf ein Anlagerungsprodukt von 4 bis 100 Mol, vorzugsweise 40 bis 80 Mol Propylenoxid an ein 3 bis 6 Kohlenstoffatome aufweisendes drei- bis sechswertiges Alkanol erhältlich ist, enthält.

5. Verfahren gemäss einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, dass das Pffropfpolymerisat 2,5 bis 50 Gew.-% des Anlagerungsproduktes und 50 bis 97,5 Gew.-% des aufgepfropften Acrylamids oder Methacrylamids, bezogen auf das Pffropfpolymerisat, enthält
6. Verfahren gemäss Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, dass das Pffropfpolymerisat 2,5 bis 30 Gew.-% des Anlagerungsproduktes und 70 bis 97,5 Gew.-% des aufgepfropften Acrylamides oder Methacrylamids, bezogen auf das Pffropfpolymerisat, enthält.
7. Verfahren gemäss einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, dass das Pffropfpolymerisat aus Acrylamid und einem Anlagerungsprodukt von 40 bis 80 Mol Propylenoxid an 1 Mol Glycerin hergestellt worden ist.
8. Verfahren gemäss Anspruch 7, dadurch gekennzeichnet, dass das Pffropfpolymerisat 4 bis 20 Gew.-% des Anlagerungsproduktes von 40 bis 80 Mol Propylenoxid an 1 Mol Glycerin und 80 bis 96 Gew.-% aufgepfropftes Acrylamid, bezogen auf das Pffropfpolymerisat, enthält.
9. Verfahren gemäss einem der Ansprüche 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, dass die Zubereitung als Schaumbildner eine Mischung aus Alkylsulfonaten mit 8 bis 10 Kohlenstoffatomen und Fettalkoholen mit 12 - 22 Kohlenstoffatomen oder Anlagerungsprodukten von 1 bis 4 Mol Ethylenoxid an 1 Mol dieser Fettalkohole enthält.
10. Verfahren gemäss einem der Ansprüche 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, dass die Zubereitung als Schaumbildner eine Mischung aus Anlagerungsprodukten von 2 bis 12 Mol Ethylenoxid an 1 Mol Alkylphenol mit 4 bis 12 Kohlenstoffatomen im Alkylteil, Natriumsalzen von Schwefelsäureestern von Fettalkohol-Ethylenoxidaddukten mit 10 bis 12 Kohlenstoffatomen im Alkoholteil und 2 bis 4 Ethylenoxideinheiten und den Fettsäurediethanolamiden mit 8 bis 18 Kohlenstoffatomen im Fettsäurerest enthält.

11. Verfahren gemäss einem der Ansprüche 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, dass die Zubereitung als Schaumbildner eine Mischung aus Anlagerungsprodukten von 1 bis 15 Mol Ethylenoxid an 1 Mol Fettalkohol mit 12 bis 22 Kohlenstoffatomen, Fettsäurediethanolamiden mit 8 bis 18 Kohlenstoffatomen im Fettsäurerest, enthält.

12. Verfahren gemäss einem der Ansprüche 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, dass die Zubereitung als Schaumbildner eine Mischung aus Natriumsalzen von Schwefelsäureestern von Fettalkoholethylenoxidaddukten mit 10 bis 22 Kohlenstoffatomen im Alkoholteil und 2 bis 4 Ethylenoxideinheiten und Fettsäurediethanolamiden mit 8 bis 18 Kohlenstoffatomen im Fettsäurerest und gegebenenfalls Anlagerungsprodukte von 1 bis 4 Mol Ethylenoxid an  $C_{12}$ - $C_{22}$ -Fettalkohole enthält.

13. Verfahren gemäss einem der Ansprüche 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, dass die Zubereitung als Schaumbildner eine Mischung aus Natriumsalzen von Schwefelsäureestern von Fettalkoholethylenoxidaddukten mit 10 bis 22 Kohlenstoffatomen im Alkoholteil und 2 bis 4 Ethylenoxideinheiten, Fettsäurediethanolamiden mit 8 bis 18 Kohlenstoffatomen im Fettsäurerest, Alkylbenzolsulfonaten mit 8 bis 12 Kohlenstoffatomen im Alkylteil und gegebenenfalls zusätzlich dem Dinatriumsalz der 1-Benzyl-2- $C_{17}$ - $C_{18}$ -Alkylbenzimidazoldisulfonsäure enthält.

14. Verfahren gemäss einem der Ansprüche 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, dass die Zubereitung als Schaumbildner eine Mischung aus einem Schwefelsäureester oder dessen Salze eines Anlagerungsproduktes von 2 bis 15 Mol Ethylenoxid an 1 Mol eines aliphatischen Monoalkohols mit 8 bis 18 Kohlenstoffatomen oder insbesondere an 1 Mol eines Alkylphenols mit 4 bis 12 Kohlenstoffatomen im Alkylrest, und einem Anlagerungsprodukt von 3 bis 10 Mol Ethylenoxid und 3 bis 10 Mol Propylenoxid an einen aliphatischen Monoalkohol von 8 bis 16 Kohlenstoffatomen enthält.

15. Verfahren gemäss einem der Ansprüche 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, dass die Zubereitung als Schaumbildner eine Mischung aus einem Schwefelsäureester oder dessen Salze eines Anlagerungsproduktes von 2 bis 15 Mol Ethylenoxid an 1 Mol eines aliphatischen Monoalkohols mit 8 bis 18 Kohlenstoffatomen, einem Fettsäurediethanolamid mit 8 bis 18 Kohlenstoffatomen im Fettsäurerest, einem Dialkylnaphthalinsulfonat mit 3 bis 5 Kohlenstoffatomen pro Alkylrest und gegebenenfalls einem Anlagerungsprodukt von 2 bis 80 Mol Ethylenoxid an 1 Mol Fettalkohol mit 12 bis 22 Kohlenstoffatomen und/oder einem mit Dimethylsulfat quaternisierten Anlagerungsprodukt von 1 Mol Styroloxid und 10 bis 30 Mol Ethylenoxid an 1 Mol Fettamin mit 12 bis 22 Kohlenstoffatomen enthält.

16. Verfahren gemäss einem der Ansprüche 1 bis 15, dadurch gekennzeichnet, dass das Bedrucken mittels einer Siebdruckmaschine durchgeführt wird.

17. Verfahren gemäss Anspruch 16, dadurch gekennzeichnet, dass die Zubereitung auf ein Sieb oder siebartigen Zwischenträger aufgetragen wird und durch das Sieb oder den siebartigen Zwischenträger hindurch gepresst wird.

18. Verfahren gemäss einem der Ansprüche 1 bis 17, dadurch gekennzeichnet, dass die Fixierung der Farbstoffe durch Dämpfen erfolgt.

19. Verfahren gemäss einem der Ansprüche 1 bis 17, dadurch gekennzeichnet, dass die Fixierung der Farbstoffe nach dem Thermosol-Verfahren erfolgt.