

⑫

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

⑳ Anmeldenummer: **87810263.1**

㉑ Anmeldetag: **24.04.87**

㉒ Int. Cl.⁴: **D 06 P 3/66**

D 06 P 1/52, D 06 P 1/00,
C 08 G 61/00, C 08 G 65/00,
C 08 G 83/00

③① Priorität: **16.05.86 CH 1989/86**

④③ Veröffentlichungstag der Anmeldung:
19.11.87 Patentblatt 87/47

⑥④ Benannte Vertragsstaaten:
BE CH DE FR GB IT LI NL

⑦① Anmelder: **CIBA-GEIGY AG**
Klybeckstrasse 141
CH-4002 Basel (CH)

⑦② Erfinder: **Berendt, Hans-Ulrich**
Langgartenweg 25
CH-4123 Allschwil (CH)

Kuhn, Martin
Dorneckstrasse 83
CH-4143 Dornach (CH)

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

⑤⑦ Textiles Cellulosematerial wird mit Hilfe von Schaum mit Reaktivfarbstoffen bedruckt oder gefärbt. Der Schaumauftrag erfolgt durch Aufbringen einer verschäumten, wässrigen Zubereitung auf das Cellulosematerial, die neben Farbstoff und Fixieralkalien

(1) einen Schaumbildner

(2) ein Homopolymerisat oder Mischpolymerisat des Acrylamids oder Methacrylamids oder vorzugsweise ein Pfropfpolymerisat, 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, und

(3) ein betainartiges quaternäres Ammoniumsalz enthält, welches durch Kondensation

(A) eines sulfonierten, asymmetrischen Bernsteinsäurediesters, welcher als Estergruppen eine Halogenhydringruppe und eine veretherte Polyalkylenglykolgruppe aufweist, mit

(B) einem tertiären aminsubstituierten N-Alkylamid einer ethylenisch-ungesättigten aliphatischen Mono- oder Dicarbonsäure erhältlich ist.

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

unterworfen. Mit dieser sehr stabilen Zubereitung wird ohne Verwendung von Verdickungen, besonders Alginaten ein farbstarker, egalere und scharfsteher Farbdruk, der gleichzeitig einen ausgezeihneten Warengriff aufweist, erhalten.

Beschreibung

Verfahren zum Bedrucken oder Färben von cellulosehaltigem Textilgut

Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zum Bedrucken oder Färben von cellulosehaltigem Textilgut mit Reaktivfarbstoffen und mit Hilfe von Schaum.

Es ist bekannt, dass man Cellulosefasermaterialien mit Hilfe von verschäumten Druckfarbenkompositionen färben kann. Dabei werden als Farbkomponenten Pigmente 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 besonders Alginat erforderlich. Der Nachteil der Verwendung der Alginat ist, dass diese nach dem Drucken und Fixieren des Farbstoffes wieder ausgewaschen werden müssen. Diese Nachwäsche braucht einen erheblichen maschinellen Aufwand und erhöht den Verbrauch an Energie, Wasser und diversen Chemikalien.

In der EP-A-151091 oder US-A-4 604 099 wird eine Schaumdruckfarbe vorgeschlagen, die unter Ausschluss von Verdickern verwendet wird und eine gute Standschärfe ergibt. Diese Schaumdruckfarbe, die neben dem Farbstoff und dem Verschäumer Homopolymerisate, Mischpolymerisate oder Pfropfpolymerisate auf Basis von Acrylamid oder Methacryl amid enthält, besitzt im allgemeinen eine genügende Schaumstabilität. Bedingt durch gewisse Farbstoff-Formulierungen, hohe Scherkräfte und lange Verweilzeiten in der Applikationsanlage reicht jedoch die Schaumstabilität in manchen Fällen nicht aus.

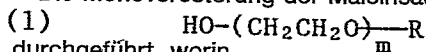
Es wurde nun gefunden, dass man die Schaumstabilität wesentlich verbessern kann, wenn man cellulosehaltiges Textilgut mit dem im weiteren dargelegten Verfahren bedruckt oder färbt.

Gegenstand vorliegender Erfindung ist demnach ein Verfahren zum Bedrucken oder Färben von cellulosehaltigem Textilgut mit Reaktivfarbstoffen durch Bedrucken oder Färben des Textilgutes mit einer verschäumten, wässrigen Zubereitung und Fixierung der Farbstoffe durch Hitzeeinwirkung, wobei die Zubereitung Reaktivfarbstoffe, Schaumbildner, Fixieralkalien, Homopolymerisate oder Mischpolymerisate des Acrylamids oder Methacrylamids oder Pfropfpolymerisate, welches aus einem Anlagerungsprodukt von einem Alkylendioxyd an einen mindestens dreiwertigen aliphatischen Alkohol mit 3 bis 10 Kohlenstoffatomen und Acrylamid oder Methacrylamid erhältlich sind, enthält, dadurch gekennzeichnet, dass die Zubereitung zusätzlich ein quaternäres Ammoniumsalz erhalten durch Kondensation (A) eines sulfonierten, asymmetrischen Bernsteinsäurediesters, welcher als Estergruppen eine Halogenhydringruppe und eine veretherte Polyalkylenglykolgruppe aufweist, mit (B) einem tertiären aminsubstituierten N-Alkylamid einer ethylenisch-ungesättigten aliphatischen Mono- oder Dicarbonsäure enthält.

Die Kondensation der Komponenten (A) und (B) erfolgt vorteilhafterweise bei einer Temperatur von 50 bis 100°C, wobei teilweise Spontanpolymerisation eintreten kann.

Der Bernsteinsäurediester (A) wird dadurch hergestellt, dass man Maleinsäure oder Maleinsäureanhydrid zuerst mit einem monoveretherten Polyalkylenglykol umsetzt und dann mit einem Epihalogenhydrin, wie z.B. Epibromhydrin, β -Methylepichlorhydrin oder vorzugsweise Epichlorhydrin zum gemischten Ester weiter kondensiert. Alsdann wird der Malonsäurediester mit Alkalidisulfiten, Alkalipyrosulfiten oder Alkalihydrogensulfiten zum Sulfosuccinat sulfitiert.

Die Monoveresterung der Maleinsäure wird zweckmässigerweise mit monoveretherten Diolen der Formel (1) durchgeführt, worin



R den Rest eines aliphatischen Monoalkohols mit 4 bis 24 Kohlenstoffatomen, vorzugsweise 8 bis 22 Kohlenstoffatomen darstellt und m 4 bis 120, vorzugsweise 8 bis 60, bedeutet.

Die Monoalkoholreste können geradkettig oder verzweigt sein. Sie leiten sich beispielsweise von Butanolen, Amylalkoholen, Neopentylalkohol, Hexanol, 2-Ethylbutanol, 2-Methylpentanol, 2-Ethylhexanol, Heptanol, 5-Methylheptan-3-ol, Octan-2-ol, Caprylalkohol, Trimethylnonylalkohol, Decanol, Laurylalkohol, Myristylalkohol, Cetylalkohol, Palmitylalkohol, Stearylalkohol, Arachidylalkohol oder Behenylalkohol ab.

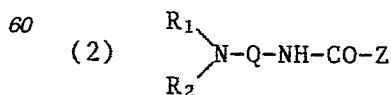
Geeignet sind auch ungesättigte aliphatische Monoalkohole, wie z.B. Crotylalkohol, Dodecenyalkohol, Hexadecenyalkohol oder Oleylalkohol.

Die Monoalkohole können einzeln oder als Gemische verwendet werden.

R bedeutet in Formel (1) vorzugsweise Alkyl mit 12 bis 22 Kohlenstoffatomen.

Unverethert weisen die zur Veresterung benötigten Polyethylenglykole vorzugsweise ein durchschnittliches Molekulargewicht von 350 bis 2600, besonders 660 bis 2300 auf.

Die zur Herstellung der quaternären Ammoniumsalze als Komponente (B) in Betracht kommenden tertiären aminsubstituierten N-Alkylamide entsprechen vorteilhafterweise der Formel



worin

R₁ und R₂ je einen Alkylrest mit 1 bis 5 Kohlenstoffatomen, wie z.B. Methyl, Ethyl, Propyl, Isopropyl, n-Butyl, Isobutyl, sek.-Butyl, n-Amyl oder Isoamyl,

Q Ethylen oder vorzugsweise Propylen und

Z-CO- den Säurerest einer ethylenisch ungesättigten aliphatischen Mono- oder Dicarbonsäure mit höchstens 10 Kohlenstoffatomen bedeuten. 5

Bei den ethylenisch-ungesättigten Monocarbonsäuren handelt es sich z.B. um die Acrylsäure, Methacrylsäure, α -Halogenacrylsäure, 2-Hydroxyethylacrylsäure, 2-Cyanoacrylsäure, Crotonsäure, Vinylensäure, Vinylpropionsäure, Allylessigsäure oder Allylhydroxypropionsäure.

Ethylenisch ungesättigte Dicarbonsäuren sind vorzugsweise Fumarsäure, Maleinsäure oder Itaconsäure, ferner die Mesaconsäure, Citraconsäure, Glutaconsäure oder Methylenmalonsäure. 10

Besonders bevorzugte Komponenten (B) entsprechen der Formel



worin

R₃ und R₄ jeweils Methyl, Ethyl oder Propyl und

R₅ Wasserstoff oder Methyl

bedeuten. 20

Komponente (B) kann auf übliche Weise durch Umsetzen eines N,N-disubstituierten Alkyldiamins mit einem Halogenid einer ethylenisch-ungesättigten aliphatischen Mono- oder Dicarbonsäure beispielsweise mit Acryloylchlorid oder Methacryloylchlorid hergestellt werden. 25

Die Einsatzmengen, in denen derartige quaternäre Ammoniumsalze allein oder als Gemisch den zu verschäumenden Zubereitungen zugesetzt werden, können sich, je nach Druck- oder Färbeverfahren von 1 bis 30 g/l in Form von 10 bis 25%igen wässrigen Lösungen bewegen. So haben sich Mengen von 3 bis 15 g in Form von 20 % wässrigen Lösungen, je Liter unverschäumter Zubereitung als vorteilhaft erwiesen.

Als erfindungsgemäss verwendete Polymerisate auf Basis von Acrylamid oder Methacrylamid kommen vorzugsweise die definitionsgemässen Acrylamid-Pfropfpolymerisate in Betracht. 30

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, Trimethylethan, Trimethylolpropan, Erythrit, Pentaerythrit, Mannit oder Sorbit genannt. 35

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. 40

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. 45

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. 50

Die Herstellung der erfindungsgemäss verwendeten Acrylamid-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. Einzelheiten zur Herstellung der Acrylamid-Pfropfpolymerisate sind z.B. in der Europäischen Patent-Veröffentlichung 151091 oder in der US-A-4'494'956 beschrieben. 55

Die Einsatzmengen, in denen die erforderlichen Acrylamid-Polymerisate allein oder als Gemisch den zu verschäumenden Zubereitungen zugesetzt werden, können sich, je nach Druck- oder Färbeverfahren, zwischen 0,5 bis 30 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 Zubereitung als vorteilhaft erwiesen. 60

Zum Schaumauftrag können anstelle der genannten Acrylamid-Pfropfpolymerisate auch lineare oder verzweigte Polymere des Acrylsäureamids oder Methacrylsäureamids sowie Mischpolymerisate aus 65

Acrylsäureamid oder Methacrylsäureamid und weiteren ethylenisch-ungesättigten Monomeren, wie z.B. Acrylsäure, Methacrylsäure, α -Halogenacrylsäure, 2-Hydroxyethylacrylsäure, α -Cyanoacrylsäure, Crotonsäure, Vinyllessigsäure, Maleinsäure, Acrylnitril, Methacrylnitril, Vinylalkylether, (Methylvinylether, Isopropylvinylether), Vinylester (Vinylacetat), Styrol, Vinyltoluol, Vinylsulfonsäure, 2-Acrylamido-2-methylpropansulfonsäure oder Estern der genannten α,β -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 Öle, z.B. Rizinusöl;
- 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 Ölsäure, und
- die mit einer organischen Dicarbonsäure, wie z.B. Maleinsäure, Malonsäure oder Sulfobemsteinsäure, vorzugsweise jedoch mit einer anorganischen mehrbasischen Säure, wie z.B. o-Phosphorsäure oder insbesondere Schwefelsäure in einen sauren Ester übergeführten Anlagerungsprodukte von 1 bis 60, vorzugsweise 2 bis 30 Mol, Ethylenoxid 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. als Alkalimetall-, Ammonium- oder Aminsatz vor. Beispiele für solche Salze sind Lithium-, Natrium-, Kalium-, Ammonium-, Trimethylamin-, Ethanolamin-, 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 Alkylenoxyd, 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 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 durchschnittli-

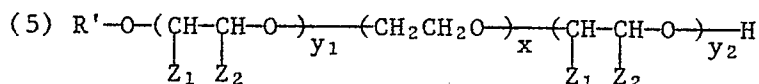
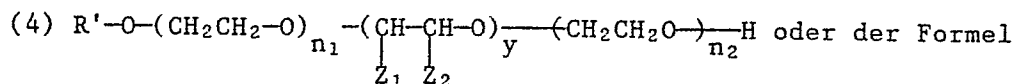
ches Molekulargewicht von 250 bis 1800, vorzugsweise 400 bis 900, aufweisen.

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, insbesondere das Anlagerungsprodukt von 2 Mol Ethylenoxyd an 1 Mol Cetylalkohol;

(6) Fettsäurealkanolamide 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 22 Kohlenstoffatomen, vorzugsweise 8 bis 16 Kohlenstoffatomen, o-Phenylphenyl oder Alkylphenyl mit 4 bis 12 Kohlenstoffatomen im Alkylteil, von Z₁ und Z₂ eines Wasserstoff und das andere Methyl, y 1 bis 75, vorzugsweise 3 bis 50 und x 1 bis 30 und die Summe von n₁ + n₂ 3 bis 50, vorzugsweise 3 bis 30 und von y₁ + y₂ 2 bis 30, vorzugsweise 4 bis 20 beträgt und n₂ und y₂ auch 0 sein können.

Bevorzugte Blockpolymerisate der Formel (4) sind diejenigen, worin R' Alkyl oder Alkenyl von 4 bis 18, vorzugsweise 8 bis 16 Kohlenstoffatomen, y 1 bis 30, vorzugsweise 3 bis 15, n₁ 3 bis 30 und n₂ 0 bedeuten.

Besonders vorteilhafte Blockpolymerisate sind Fettalkoholpolyglykolsäureester, insbesondere Anlagerungsprodukte von 3 bis 30 Mol Ethylenoxyd und 3 bis 30 Mol Propylenoxyd an aliphatische Monoalkohole von 8 bis 22 Kohlenstoffatomen, vorzugsweise Alkanole von 8 bis 16 Kohlenstoffatomen.

Diese Blockpolymerisate sind vorteilhafterweise aus 10 bis 50 Gewichtsprozent sich von Ethylenoxyd und 50 bis 90 Gewichtsprozent sich von Propylenoxyd ableitenden Einheiten aufgebaut und besitzen ein Molekulargewicht von 300 bis 7000, insbesondere 350 bis 3500.

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. Polyethylen- oder Polypropylenglykolen. 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 schaumbildenden Mischungen kationaktive 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. Dodecylpropyldiamin, Octadecylethyldiamin und Octadecyldiethylentriamin mit 1 bis 35 Äquivalenten eines Alkylenoxides, z.B. Propylenoxyd, vor allem aber Ethylenoxyd oder einem Gemisch aus Propylenoxyd und Ethylenoxyd 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, Halogencarbonsäureamide, wie z.B. Chloracetamid, hergestellt werden.

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

Als besonders geeignete kationaktive Hilfsstoffe haben sich mit Dimethylsulfat, Diethylsulfat oder C₁-C₂-Alkylhalogeniden, z.B. Methylchlorid oder -jodid quaternisierte Produkte von Anlagerungsprodukten von 2 bis 35 Mol Ethylenoxyd und gegebenenfalls zusätzlich 1 Mol Styroloxid an Alkylamine oder Alkenylamine mit 12 bis 24 Kohlenstoffatomen oder deren Gemisch 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 20 Kohlenstoffatomen und Fettalkoholen mit 12 bis 22 Kohlenstoffatomen oder Anlagerungsprodukten von 1 bis 4 Mol Ethylenoxyd an diese Fettalkohole,

(B) Anlagerungsprodukten von 2 bis 12 Mol Ethylenoxyd an 1 Mol Alkylphenol mit 4 bis 12 Kohlenstoffatomen im Alkylteil, Natriumsalzen von Schwefelsäureestern von Fettalkohol-Ethylenoxydaddukten mit 10 bis 22 Kohlenstoffatomen im Alkoholteil und 2 bis 4 Ethylenoxydeinheiten, und Fettsäurediethanolamiden mit 8 bis 18 Kohlenstoffatomen im Fettsäurerest,

(C) Anlagerungsprodukten von 1 bis 15 Mol Ethylenoxyd an 1 Mol Fettalkohol mit 12 bis 22

Kohlenstoffatomen und 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 C₁₂-C₂₂-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-C₁₇-C₁₈-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 Dialkyl-naphthalinsulfonat 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.

Die schaubildenden Mischungen können durch einfaches Verrühren der Komponenten mit Wasser hergestellt werden. Gewünschtenfalls können die Schaumbildner in Form einer oder mehrerer Mischungen den Behandlungsflotten 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 Zubereitungen zugesetzt werden, bewegen sich je nach Druck- oder Färbeverfahren zwischen 5 und 200 g, vorzugsweise zwischen 10 und 100 g, pro Liter zu verschäumender Behandlungszubereitung.

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 1 bis 400 g pro Liter Zubereitung, vorteilhafterweise 5 bis 300 und vorzugsweise 10 bis 200 g/l Zubereitung (Druckfarbe oder Färbeflotte).

Zur Fixierung der Reaktivfarbstoffe enthalten die Zubereitungen in der Regel Alkalien. Als alkalisch reagierende Verbindungen werden beispielsweise Natriumcarbonat, 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 Natriumcarbonatlösung verwendet werden.

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

Das erfindungsgemässe Verfahren eignet sich insbesondere 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, Viskose, Celluloseacetat, 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 oder gefärbt 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 oder Färbeflotten werden zweckmässigerweise durch Lösen des Farbstoffes und durch Zusatz der betainartigen quaternären Ammoniumsalze, der Acrylamidpolymerisate, der Schaumbildner und von Alkali vorbereitet. Je nach dem verwendeten Farbstoff können die Druckfarben oder Färbeflotten weitere übliche Zusätze, wie z.B. Elektrolyte, Glycerin, Harnstoff, Oxydationsmittel z.B. Nitrobenzolsulfonat oder Natriumchlorat, Sequestrierungsmittel oder je nach Druckfarbe oder Färbeflotte auch Netzmittel 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 Schäume, welche ein Litergewicht von 65 bis 350 g, vorzugsweise 150 bis 250 g, haben 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 eine Tropfenaustrittszeit (TAZ) von 30 Minuten bis 100 Stunden, vorzugsweise 1 bis 50 Stunden. Die Blasendurchmesser in den Schäumen betragen etwa 1 bis 150 μ .

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. Film- 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 Behandlungszubereitung 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 Flächegebilde 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 oder gefärbte Textilgut vorzugsweise getrocknet und dann einem Hitzebehandlungsprozess unterworfen, um die Färbungen zu vervollständigen (bzw. den Farbstoff zu fixieren).

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

Beim Dämpfverfahren werden die mit dem Färbeschäum bedruckten Textilmaterialien 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 100 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 Fertigstellung der Drucke oder Färbungen 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 farbkräftige Farbdrucke, die sich durch verbesserte Standschärfe, einen guten Warengriff und ausgezeichnetes Warenbild auszeichnen. Desweiteren werden die Gebrauchsechtheiten der gefärbten Ware, wie z.B. Lichtechtheit, Reibechtheit und Nassechtheiten durch den Einsatz der definierten betainartigen quaternären Ammoniumsalze und Acrylamid-Polymerisate 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. Beim Einsatz der definitionsgemässen betainartigen quaternären Ammoniumsalze mit den Acrylamidpolymerisaten wird eine gute Schaumstabilität erreicht, die mindestens 24 Stunden dauert.

In den folgenden Vorschriften, Herstellungs-Beispielen und Anwendungs-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 Anlagerungsproduktes 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 Pffropfpolymerisatgehalt 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 Pffropfpolymerisatgehalt 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 Kaliumperoxidisulfat 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.

Herstellungsbeispiele:

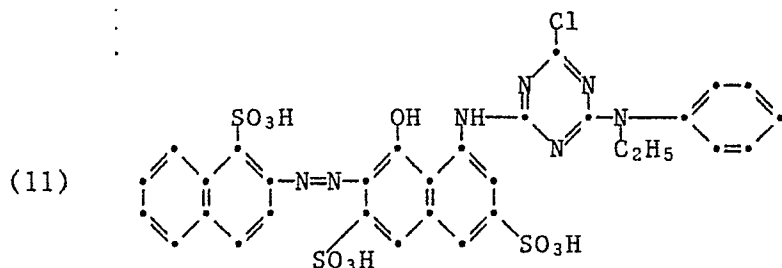
Beispiel 1: 488 g des Anlagerungsproduktes von 50 Mol Ethylenoxid an 1 Mol Stearylalkohol (Molekulargewicht 2440) und 19,6 g Maleinsäureanhydrid werden aufgeschmolzen und mit 0,01 ml Tri-n-butylamin versetzt. Hierauf wird die Reaktionsmischung 2 Stunden bei 80°C gerührt. Alsdann lässt man 20 g Epichlorhydrin eintropfen, worauf die Mischung weitere 1 1/2 Stunden bei 80°C gerührt wird. Danach wird das überschüssige Epichlorhydrin am Wasserstrahlvakuum entfernt und das Reaktionsprodukt auf Raumtemperatur abgekühlt. Hierauf gibt man 100 ml Wasser zu und lässt 18 g Natriumpyrosulfit in 30 ml Wasser zutropfen. Man heizt die neue Mischung auf 80°C, hält sie 1 Stunde bei dieser Temperatur, lässt ferner 34,5 g N-(Dimethylaminopropyl)-methacrylamid eintropfen und spült mit 10 ml Wasser nach. Man hält das Reaktionsgemisch 2 Stunden bei 80°C, wobei ein zähes Harz gebildet wird. Man setzt 2180 g Wasser zu, rührt 24 Stunden bei 50°C und man erhält eine klare hochviskose Lösung mit einem Feststoffgehalt von 20 %. Ausbeute: 2900 g, reduzierte Viskosität: 0,09 dl/g.

Verwendet man anstelle vom Anlagerungsprodukt von 50 Mol Ethylenoxid an Stearylalkohol ein Anlagerungsprodukt von 8 Mol oder 15 Mol Ethylenoxid an 1 Mol Stearylalkohol und anstelle von N-(Dimethylaminopropyl)-methacrylamid N-(Dimethylaminopropyl)-acrylamid so erhält man zwei weitere betainartige quaternäre Ammoniumsalze, welche auf Basis von Acrylamidderivaten sind.

Beispiel 2: 45,8 g des Anlagerungsproduktes von 15 Mol Ethylenoxid an 1 Mol eines linearen C₁₆-C₁₈-Alkohols (Alfol) (Molekulargewicht 917,3), 4,9 g Maleinsäureanhydrid, und 0,01 ml Tri-n-butylamin werden auf 70°C geheizt, worauf eine Schmelze entsteht, die noch 1 1/2 Stunden bei 70°C gehalten wird. Hierauf lässt man 5,0 g Epichlorhydrin zutropfen und rührt die Mischung weitere 3 Stunden bei 70°C. Danach wird das überschüssige Epichlorhydrin am Wasserstrahlvakuum entfernt. Alsdann lässt man 8,5 g N-(Dimethylaminopropyl)-methacrylamid zutropfen und rührt 30 Minuten bei 70°C. Man senkt die Temperatur auf 60°C, löst das entstandene Harz in 213 g Wasser und lässt anschliessend eine Lösung von 5,2 g Natriumpyrosulfit in 64,5 g Wasser zutropfen. Man rührt 30 Minuten lang, kühlt auf Raumtemperatur, setzt 0,2 g 2,2'-Azobis-(2-amidinopropan)-hydrochlorid zu, heizt wieder auf 60°C auf und hält 1 Stunde bei dieser Temperatur. Man erhält 386,5 g einer klaren gelben Lösung mit einem Feststoffgehalt von 20,5 %. Reduzierte Viskosität: 0,04 dl/g.

AnwendungsbeispieleBeispiel 1:

Man stellt eine Druckfarbe her, die in 1 Liter Wasser folgende Zusätze enthält:
90 g eines Farbstoffes der Formel



200 g einer wässrigen Mischung, die 30 g eines Anlagerungsproduktes von 2 Mol Ethylenoxid an 1 Mol Cetylalkohol und 0,1 g Natriumlaurylsulfat enthält,
20 g des gemäss Vorschrift 2 hergestellten Pfpolymerisates,
5 g des 20%igen, gemäss Beispiel 1 hergestellten quaternären Ammoniumsalzes,
10 g des Natriumsalzes von m-Nitrobenzolsulfonsäure,
100 g einer 25%igen wässrigen Natriumcarbonatlösung und
100 g Harnstoff
enthält.

Hierauf wird die Druckfarbe in einem geschlossenen System über ein Schaumaggregat verschäumt. Der Schaum hat ein Litergewicht von 192 g und eine Tropfenaustrittszeit von über 48 Stunden.

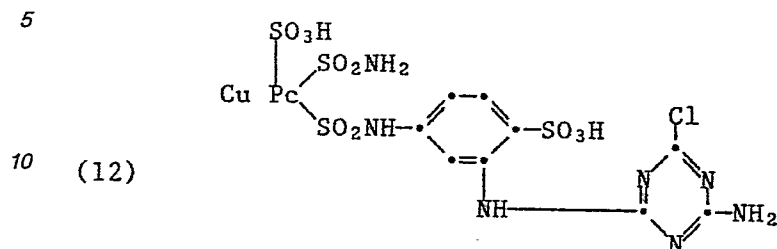
Dieser Schaum wird durch Rohrleitungen über eine Siebschablone auf ein Baumwollgewebe mit einem Druck von 2,5 bar gepresst. Alsdann wird das bedruckte Gewebe getrocknet, 8 Minuten bei 102°C gedämpft, anschliessend wie üblich geseift und getrocknet.

Man erhält einen farbstarken, egalenden und scharfstehenden roten Druck mit einem ausgezeichneten Warengriff und guten Gebrauchseigenschaften.

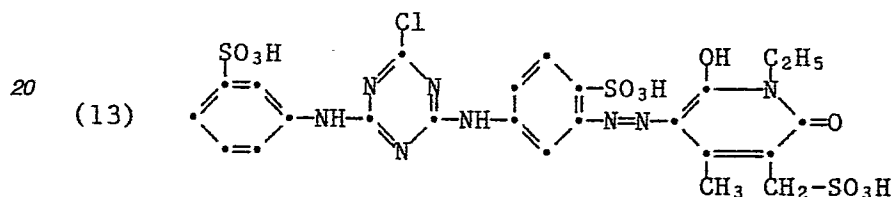
Ähnliche gute Farbdruke werden erzielt, wenn anstelle des gemäss Vorschrift 2 hergestellten Pfpolymerisates gleiche Mengen der gemäss Vorschriften 1 und 3 bis 8 hergestellten Pfpolymerisate sowie von Polyacrylamid in Form einer 4%igen wässrigen Lösung mit einer Viskosität von 28'000 cps, gemessen bei 25°C, eingesetzt werden.

Beispiel 2

Man stellt eine Druckfarbe her, die in 1 Liter Wasser folgende Zusätze enthält:
75 g eines Farbstoffes der Formel



15 5 g eines Farbstoffes der Formel



25 200 g einer wässrigen Mischung, die 30,0 g eines Anlagerungsproduktes von 2 Mol Ethylenoxid an 1 Mol Cetylalkohol und 0,1 g Natriumlaurylsulfat enthält,
20 g des gemäss Vorschrift 2 hergestellten Pfropfpolymerisates,
10 g des Natriumsalzes von m-Nitrobenzolsulfonsäure,
30 5 g des 20%igen, gemäss Beispiel 1 hergestellten quaternären Ammoniumsalzes,
100 g einer 25%igen wässrigen Natriumcarbonatlösung und
100 g Harnstoff
enthält

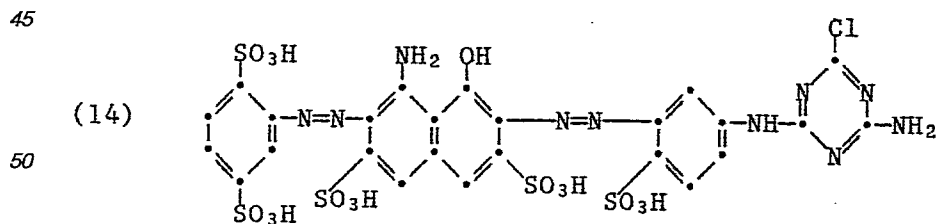
Hierauf wird die Druckfarbe in einem geschlossenen System über ein Schaumaggregat verschäumt. Der Schaum hat ein Litergewicht von 175 g. Tropfenaustrittzeit: 48 Stunden.

Dieser Schaum wird durch Rohrleitungen über eine Siebschablone auf ein Baumwollgewebe mit einem Druck von 2,5 bar gepresst. Alsdann wird das bedruckte Gewebe getrocknet, 8 Minuten bei 101°C gedämpft, anschliessend wie üblich gespült und wieder getrocknet.

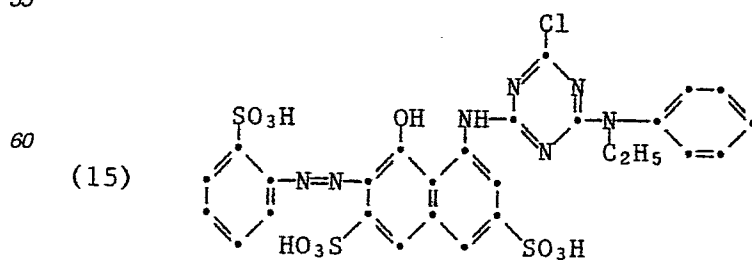
Man erhält einen egal, brillanten grünen Druck mit guten Echtheiten.

Beispiel 3

Man stellt eine Druckfarbe her, die in 1 Liter Wasser folgende Zusätze enthält:
100 g eines Farbstoffes der Formel



55 10 g eines Farbstoffes der Formel (15)



5 g des 20%igen, gemäss Beispiel 1 hergestellten quaternären Ammoniumsalzes,
 200 g einer wässrigen Mischung, die 30 g eines Anlagerungsproduktes von 2 Mol Ethylenoxid an 1 Mol
 Cetylalkohol und 0,1 g Natriumlaurylsulfat enthält,
 20 g des gemäss Vorschrift 2 hergestellten Ppropfpolymerisates,
 10 g m-Nitrobenzolsulfonsäure-Natriumsalz,
 100 g einer 25%igen wässrigen Natriumcarbonatlösung und
 100 g Harnstoff
 enthält

5

Hierauf wird die Druckfarbe in einem geschlossenen System über ein Schaumaggregat verschäumt. Der
 Schaum hat ein Litergewicht von 238 g. Tropfenaustrittzeit: 50 Stunden.

10

Dieser Schaum wird durch Rohrleitungen über eine Siebschablone auf ein Baumwollgewebe mit einem
 Druck von 2,5 bar gepresst. Alsdann wird das bedruckte Gewebe getrocknet, 8 Minuten bei 101°C gedämpft,
 anschliessend wie üblich geseift und wieder getrocknet.

Man erhält einen farbstarke, egal, und scharfsteheenden schwarzen Druck mit einem ausgezeichneten
 Warengriff und guten Gebrauchsechtheiten.

15

Beispiel 4:

Man stellt zwei separate Druckfarben her, die jeweils in 1 Liter Wasser folgende Zusätze enthalten:

Druckfarbe (A)

20

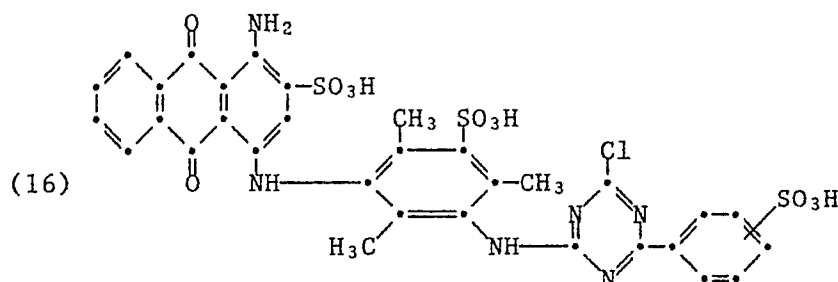
66 g des gelben Farbstoffes der Formel (13)
 150 g einer wässrigen Mischung, die 30 g eines Anlagerungsproduktes von 2 Mol Ethylenoxid an 1 Mol
 Cetylalkohol und 0,1 g Natriumlaurylsulfat enthält,
 50 g des gemäss Vorschrift 2 hergestellten Ppropfpolymerisates,
 5 g des 20%igen, gemäss Beispiel 1 hergestellten quaternären Ammoniumsalzes,
 10 g des Natriumsalzes von m-Nitrobenzolsulfonsäure,
 100 g einer 25%igen wässrigen Natriumcarbonatlösung und
 100 g Harnstoff.

25

Druckfarbe (B)

30

60 g des blauen Farbstoffes der Formel



35

40

150 g einer wässrigen Mischung, die 30 g eines Anlagerungsproduktes von 2 Mol Ethylenoxid an 1 Mol
 Cetylalkohol und 0,1 g Natriumlaurylsulfat enthält,
 50 g des gemäss Vorschrift 2 hergestellten Ppropfpolymerisates,
 5 g des 20%igen, gemäss Beispiel 1 hergestellten quaternären Ammoniumsalzes,
 10 g des Natriumsalzes von m-Nitrobenzolsulfonsäure,
 100 g einer 25%igen wässrigen Natriumcarbonatlösung und
 100 g Harnstoff

45

50

Hierauf werden beide Druckfarben separat je in einem geschlossenen System über ein Schaumaggregat
 verschäumt. Der Schaum der Druckfarbe (A) hat ein Litergewicht von 130 g und eine Tropfenaustrittzeit (TAZ)
 von 48 Stunden. Bei der Druckfarbe (B) weist der Schaum ein Litergewicht von 115 g und TAZ ist 48 Stunden.

Durch eine Duplex-Anlage werden Beide Schäume über eine entsprechende Siebschablone auf ein
 Baumwollgewebe mit einem Druck von 2,5 bar gepresst, wobei Druckfarbe (A) auf die Vorderseite und
 Druckfarbe (B) auf die Rückseite desselben Gewebes gedruckt werden. Alsdann wird das beidseitig
 bedruckte Gewebe getrocknet, 8 Minuten bei 101°C gedämpft, anschliessend wie üblich geseift und
 getrocknet. Der beidseitige Druck wird auch ohne Zwischentrocknung fertiggestellt.

55

Man erhält einen farbstarke, egal, und scharfsteheenden gelben und blauen Druck mit beidseitig
 ausgezeichnetem Warengriff und guten Gebrauchsechtheiten.

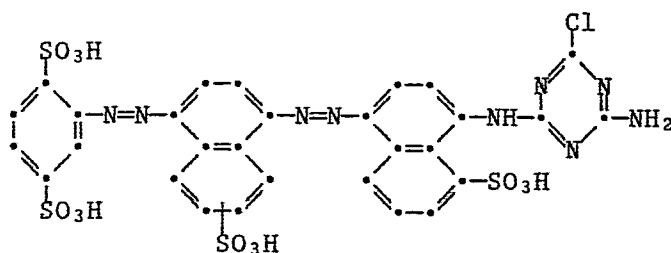
60

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

150 g eines Farbstoffes der Formel

65

(17)



in 50 %iger flüssiger Form,

150 g einer wässrigen Mischung, die 22,5 g eines Anlagerungsproduktes von 2 Mol Ethylenoxid an 1 Mol Cetylalkohol und 0,11 g Natriumlaurylsulfat enthält,

20 g des gemäss Vorschrift 2 hergestellten Pfropfpolymerisates,

3 g des 200%igen gemäss Beispiel 1 hergestellten quaternären Ammoniumsalzes,

10 g des Natriumsalzes von m-Nitrobenzolsulfonsäure,

100 g einer 25%igen wässrigen Natriumcarbonatlösung und

100 g Harnstoff

enthält

Hierauf wird die Druckfarbe in einem geschlossenen System über ein Schaumaggregat verschäumt. Der Schaum hat ein Litergewicht von 192 g und eine Tropfenaustrittszeit von über 48 Stunden.

Dieser Schaum wird durch Rohrleitungen über eine Siebschablone auf ein Baumwollgewebe mit einem Druck von 2,5 bar gepresst. Alsdann wird das bedruckte Gewebe getrocknet, 8 Minuten bei 102°C gedämpft, anschliessend wie üblich geseift und getrocknet.

Man erhält einen farbstarken, egalenden und scharfstehenden braunen Druck mit einem ausgezeichneten Warengriff und guten Gebrauchseigenschaften.

Ähnliche gute Farbdruke werden erzielt, wenn anstelle von Natriumlaurylsulfat

0,15 g des Adduktes aus 1 Mol 1-p-tert.-Octylphenol und 8 Mol Ethylenoxid oder

0,18 g Natrium-Dodecylbenzolsulfonat oder

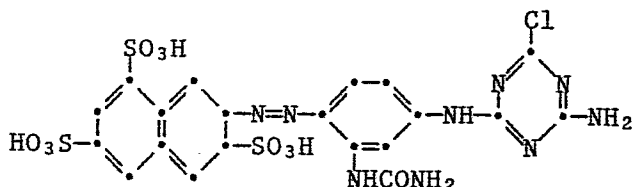
0,2 g Kokosfettsäurediethanolamid

eingesetzt werden.

Beispiel 6: Man stellt eine Druckfarbe her, die in 1 Liter Wasser folgende Zusätze enthält:

400 g eines Farbstoffgemisches aus den Farbstoffen der Formeln (14), (17) und (18)

(18)



jeweils in 40 % flüssiger Form und im Mischungsverhältnis 1:1:1,

150 g einer wässrigen Mischung, die 22,5 g eines Anlagerungsproduktes von 2 Mol Ethylenoxid an 1 Mol Cetylalkohol und 0,11 g Natriumlaurylsulfat enthält,

20 g des gemäss Vorschrift 2 hergestellten Pfropfpolymerisates,

7,5 g des gemäss Beispiel 2 hergestellten quaternären Ammoniumsalzes,

10 g des Natriumsalzes von m-Nitrobenzolsulfonsäure,

100 g einer 25%igen wässrigen Natriumcarbonatlösung und

100 g Harnstoff

enthält

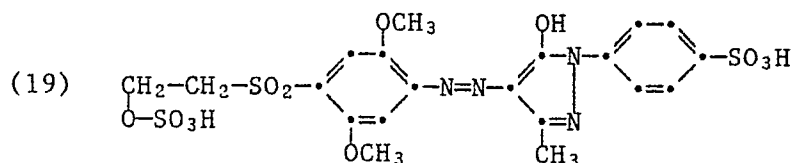
Hierauf wird die Druckfarbe in einem geschlossenen System über ein Schaumaggregat verschäumt. Der Schaum hat ein Litergewicht von 192 g und eine Tropfenaustrittszeit von über 48 Stunden.

Dieser Schaum wird durch Rohrleitungen über eine Siebschablone auf ein Baumwollgewebe mit einem Druck von 2,5 bar gepresst. Alsdann wird das bedruckte Gewebe getrocknet, 8 Minuten bei 102°C gedämpft, anschliessend wie üblich geseift und getrocknet.

Man erhält einen farbstarken, egalenden und scharfstehenden schwarzen Druck mit einem ausgezeichneten Warengriff und guten Gebrauchseigenschaften.

Beispiel 7: Man stellt eine Druckfarbe her, die in 1 Liter Wasser folgende Zusätze enthält:

240 g eines Farbstoffes der Formel



5

in 50 % flüssiger Form,

150 g einer wässrigen Mischung, die 22,5 g eines Anlagerungsproduktes von 2 Mol Ethylenoxid an 1 Mol Cetylalkohol und 0,11 g Natriumlaurylsulfat enthält,

10

20 g des gemäss Vorschrift 2 hergestellten Pfröpppolymerisates,

3 g des gemäss Beispiel 1 hergestellten quaternären Ammoniumsalzes und

50 g Harnstoff

enthält

15

Hierauf wird die Druckfarbe in einem geschlossenen System über ein Schaumaggregat verschäumt. Der Schaum hat ein Litergewicht von 169 g und eine Tropfenaustrittszeit von über 48 Stunden.

Dieser Schaum wird durch Rohrleitungen über eine Siebschablone auf ein Baumwollgewebe mit einem Druck von 2,5 bar gepresst, bedruckt und getrocknet. Danach wird das bedruckte Gewebe in einen Foulard mit einer Flotte die im Liter

20

100 g Kochsalz

150 g Soda

70 g Pottasche und

50 g NaOH 36° Bé enthält,

behandelt (Flottenaufnahme 80%) und anschliessend 8 Minuten bei 102°C gedämpft, wie üblich geseift und getrocknet.

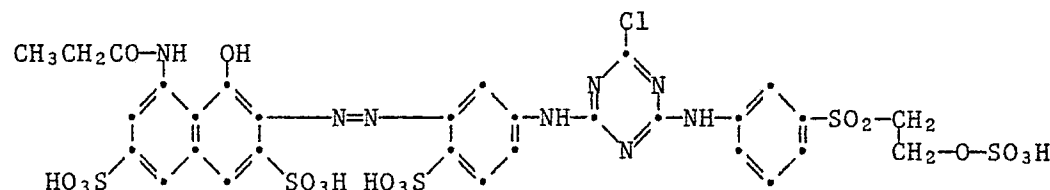
25

Man erhält einen farbstarke, egalen gelben Druck mit einem ausgezeichneten Warengriff und guten Gebrauchsechtheiten.

Beispiel 8: Man stellt eine Druckfarbe her, die in 1 Liter Wasser folgende Zusätze enthält:

40 g eines Farbstoffes der Formel

30



35

in 50 % flüssiger Form,

150 g einer wässrigen Mischung, die 22,5 g eines Anlagerungsproduktes von 2 Mol Ethylenoxid an 1 Mol Cetylalkohol und 0,11 g Natriumlaurylsulfat enthält,

20 g des gemäss Vorschrift 2 hergestellten Pfröpppolymerisates,

3 g des gemäss Beispiel 1 hergestellten quaternären Ammoniumsalzes und

50 g Harnstoff

enthält.

40

Hierauf wird die Druckfarbe in einem geschlossenen System über ein Schaumaggregat verschäumt. Der Schaum hat ein Litergewicht von 200 g und eine Tropfenaustrittszeit von über 48 Stunden.

Dieser Schaum wird durch Rohrleitungen über eine Siebschablone auf ein Baumwollgewebe mit einem Druck von 2,5 bar gepresst. Alsdann wird das bedruckte Gewebe getrocknet, 8 Minuten bei 102°C gedämpft, anschliessend wie üblich geseift und getrocknet.

50

Man erhält einen farbstarke, egalen und scharfstehenden roten Druck mit einem ausgezeichneten Warengriff und guten Gebrauchsechtheiten.

55

Patentansprüche

1. Verfahren zum Bedrucken oder Färben von cellulosehaltigem Textilgut mit Reaktivfarbstoffen durch Bedrucken oder Färben des Textilgutes mit einer verschäumten, wässrigen Zubereitung und Fixierung der Farbstoffe durch Hitzeeinwirkung, wobei die Zubereitung Reaktivfarbstoffe, Schaumbildner, Fixieralkalien, Homopolymerisate oder Mischpolymerisate des Acrylamids oder Methacrylamids oder Pfröpppolymerisate, welches aus einem Anlagerungsprodukt von einem Alkylenoxid an einen mindestens dreiwertigen aliphatischen Alkohol mit 3 bis 10 Kohlenstoffatomen und Acrylamid oder Methacrylamid

60

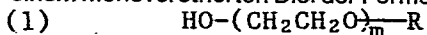
65

erhältlich sind, enthält, dadurch gekennzeichnet, dass die Zubereitung zusätzlich ein quaternäres Ammoniumsalz erhalten durch Kondensation

(A) eines sulfonierten, asymmetrischen Bernsteinsäurediesters, welcher als Estergruppen eine Halogenhydringruppe und eine veretherte Polyalkylenglykolgruppe aufweist, mit

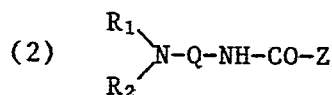
(B) einem tertiären aminsubstituierten N-Alkylamid einer ethylenisch-ungesättigten aliphatischen Mono- oder Dicarbonsäure enthält.

2. Verfahren gemäss Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass der Bernsteinsäurediester (A) mit einem monoveretherten Diol der Formel



worin R den Rest eines aliphatischen Monoalkohols mit 4 bis 24 Kohlenstoffatomen, vorzugsweise 8 bis 22 Kohlenstoffatomen und m 4 bis 120 bedeuten, erhalten worden ist.

3. Verfahren gemäss einem der Ansprüche 1 und 2, dadurch gekennzeichnet, dass die Komponente (B) ein tertiäres aminsubstituiertes N-Alkylamid der Formel



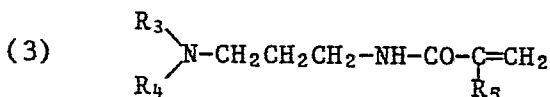
worin

R₁ und R₂ je einen Alkylrest mit 1 bis 5 Kohlenstoffatomen,

Q Ethylen oder Propylen und

Z-CO- den Säurerest einer ethylenisch ungesättigten aliphatischen Mono- oder Dicarbonsäure mit höchstens 10 Kohlenstoffatomen bedeuten, ist.

4. Verfahren gemäss einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, dass die Komponente (B) ein tertiäres aminsubstituiertes N-Alkylamid der Formel (3)



worin

R₃ und R₄ jeweils Methyl, Ethyl oder Propyl und

R₅ Wasserstoff oder Methyl

bedeuten, ist

5. Verfahren gemäss einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, dass die Zubereitung ein Pfropfpolymerisat, welches durch Pfropfpolymerisation von Acrylamid oder Methacrylamid auf ein Anlagerungsprodukt von 40 bis 80 Mol Propylenoxid an ein 3 bis 6 Kohlenstoffatome aufweisendes dreibis sechswertiges Alkanol erhältlich ist, enthält.

6. Verfahren gemäss Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, dass das Pfropfpolymerisat 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 Pfropfpolymerisat, enthält.

7. Verfahren gemäss einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, dass die Zubereitung als Schaumbildner eine Mischung aus Alkylsulfonaten mit 8 bis 10 Kohlenstoffatomen und Fettalkoholen mit 12 bis 22 Kohlenstoffatomen oder Anlagerungsprodukten von 1 bis 4 Mol Ethylenoxid an 1 Mol dieser Fettalkohole enthält.

8. Verfahren gemäss einem der Ansprüche 1 bis 6, 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 und Fettsäurediethanolamiden mit 8 bis 18 Kohlenstoffatomen im Fettsäurerest, enthält.

9. Verfahren gemäss einem der Ansprüche 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, dass das Bedrucken mittels einer Siebdruckmaschine durchgeführt wird.

10. Verfahren gemäss Anspruch 9, dadurch gekennzeichnet, dass die Zubereitung auf ein Sieb oder siebartigen Zwischenträger aufgetragen wird und durch das Sieb oder den siebartigen Zwischenträger hindurch gepresst wird.

11. Verfahren gemäss einem der Ansprüche 1 bis 10, dadurch gekennzeichnet, dass die Fixierung der Farbstoffe durch Dämpfen erfolgt.

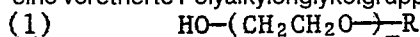
12. Verfahren gemäss einem der Ansprüche 1 bis 11, dadurch gekennzeichnet, dass die Fixierung der Farbstoffe nach dem Thermosol-Verfahren erfolgt.

13. Quaternäres Ammoniumsalz, welches durch Kondensation

(A) eines sulfonierten, asymmetrischen Bernsteinsäurediesters, welcher als Estergruppen eine Halogenhydringruppe und eine veretherte Polyalkylenglykolgruppe aufweist, mit

(B) einem tertiären aminsubstituierten N-Alkylamid einer ethylenisch-ungesättigten aliphatischen Mono- oder Dicarbonsäure erhältlich ist.

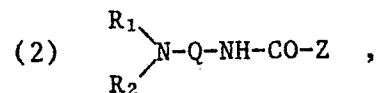
14. Ammoniumsalz gemäss Anspruch 13, dadurch gekennzeichnet, dass der Bernsteinsäurediester (A) eine veretherte Polyalkylenglykolgruppe aufweist, die sich von einem monoveretherten Diol der Formel



worin R den Rest eines aliphatischen Monoalkohols mit 4 bis 24 Kohlenstoffatomen, vorzugsweise 8 bis 22 Kohlenstoffatomen und m 4 bis 120 bedeuten, ableitet.

15. Ammoniumsalz gemäss Anspruch 16, dadurch gekennzeichnet, dass in Formel (1) R einen Alkylrest mit 12 bis 22 Kohlenstoffatomen bedeutet.

16. Ammoniumsalz gemäss einem der Ansprüche 13 bis 15, dadurch gekennzeichnet, dass die Komponente (B) ein N-substituiertes Amid der Formel



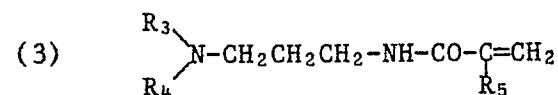
worin

R₁ und R₂ je einen Alkylrest mit 1 bis 5 Kohlenstoffatomen,

Q Ethylen oder Propylen und

Z-CO- den Säurerest einer ethylenisch ungesättigten aliphatischen Mono- oder Dicarbonsäure mit höchstens 10 Kohlenstoffatomen bedeuten, ist.

17. Ammoniumsalz gemäss einem der Ansprüche 13 bis 16, dadurch gekennzeichnet, dass die Komponente (B) ein N-substituiertes Amid der Formel



worin

R₃ und R₄ jeweils Methyl, Ethyl oder Propyl und

R₅ Wasserstoff oder Methyl

bedeuten, ist.

18. Ammoniumsalz gemäss einem der Ansprüche 13 bis 17, dadurch gekennzeichnet, dass es das Kondensationsprodukt aus einem sulfonierten Bernsteinsäurediester, welcher mit einem Anlagerungsprodukt von 50 Mol Ethylenoxid an 1 Mol Stearylalkohol und Epichlorhydrin verestert ist, und N-(Dimethylaminopropyl)-methacrylamid ist.