

CH 673 923 B5



SCHWEIZERISCHE EIDGENOSSENSCHAFT
BUNDESAMT FÜR GEISTIGES EIGENTUM

⑪ CH 673 923 B5

⑤① Int. Cl.⁵: D 06 M 13/244
B 01 F 17/02
B 01 F 17/14
D 06 P 3/60

Erfindungspatent für die Schweiz und Liechtenstein
Schweizerisch-liechtensteinischer Patentschutzvertrag vom 22. Dezember 1978

⑫ **PATENTSCHRIFT** B5

Die technischen Unterlagen stimmen überein mit der beigehefteten Auslegeschrift Nr. 673 923 G

⑳ Gesuchsnummer: 4111/84

㉔ Anmeldungsdatum: 28.08.1984

㉓ Priorität(en): 01.09.1983 DE 3331565

㉒ Gesuch bekanntgemacht: 30.04.1990

㉒ Auslegeschrift veröffentlicht: 30.04.1990

㉒ Patent erteilt: 31.10.1990

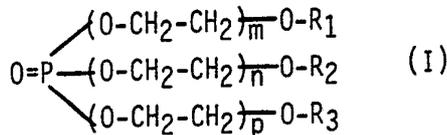
㉒ Patentschrift veröffentlicht: 31.10.1990

㉒ Inhaber:
Sandoz AG, Basel

㉒ Erfinder:
Canela, José, Dr., Therwil

⑤④ **Verfahren zur Behandlung von Cellulosextilmaterial in Gegenwart von Netzmitteln.**

⑤⑦ Tensidkombinationen, die (a) ein sekundäres hochmolekulares, hydrophiles n-Paraffinsulfonat mit mindestens 12 Kohlenstoffatomen und (b) einen Orthophosphorsäuretriester der Formel



worin R₁, R₂ und R₃ je unabhängig voneinander C₃₋₆-Alkyl und m, n und p je unabhängig voneinander 0 oder 1 bedeuten, im Gewichtsverhältnis a/b = 1,4:1 bis 4,0:1
und gegebenenfalls (c) einen Silikonentschäumer und/oder (d) Wasser enthalten, werden als Netzmittel bei der Behandlung von Cellulosextilmaterial in wässrigem Medium verwendet.



SCHWEIZERISCHE EIDGENOSSENSCHAFT
BUNDESAMT FÜR GEISTIGES EIGENTUM

⑪ CH 673 923 G A3

⑤ Int. Cl.⁵: D 06 M 13/244
B 01 F 17/02
B 01 F 17/14
D 06 P 3/60

Patentgesuch für die Schweiz und Liechtenstein

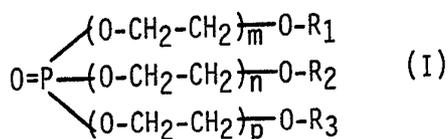
Schweizerisch-liechtensteinischer Patentschutzvertrag vom 22. Dezember 1978

⑫ **AUSLEGESCHRIFT** A3

<p>⑲ Gesuchsnummer: 4111/84</p> <p>⑳ Anmeldungsdatum: 28.08.1984</p> <p>⑳ Priorität(en): 01.09.1983 DE 3331565</p> <p>④② Gesuch bekanntgemacht: 30.04.1990</p> <p>④④ Auslegeschrift veröffentlicht: 30.04.1990</p>	<p>⑦① Patentbewerber: Sandoz AG, Basel</p> <p>⑦② Erfinder: Canela, José, Dr., Therwil</p> <p>⑤⑥ Recherchenbericht siehe Rückseite</p>
--	---

⑤④ **Verfahren zur Behandlung von Cellulosextilmaterial in Gegenwart von Netzmitteln.**

⑤⑦ Tensidkombinationen, die (a) ein sekundäres hochmolekulares, hydrophiles n-Paraffinsulfonat mit mindestens 12 Kohlenstoffatomen und (b) einen Orthophosphorsäuretriester der Formel



worin R₁, R₂ und R₃ je unabhängig voneinander C₃₋₆-Alkyl und m, n und p je unabhängig voneinander 0 oder 1 bedeuten, im Gewichtsverhältnis a/b = 1,4:1 bis 4,0:1

und gegebenenfalls (c) einen Silikonentschäumer und/oder (d) Wasser enthalten, werden als Netzmittel bei der Behandlung von Cellulosextilmaterial in wässrigem Medium verwendet.

RÉPUBLIQUE FRANÇAISE

INSTITUT NATIONAL

de la

PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE

RAPPORT DE RECHERCHE

établi sur la base des dernières revendications
déposées avant le commencement de la rechercheN° d'enregistrement
national

FR 84 13 238

FA 349 038

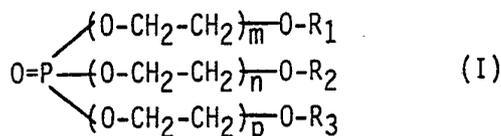
Catégorie VOIR AU VERSO	DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS avec indication, en cas de besoin, des parties pertinentes	Revendication(s) concernée(s) de la demande examinée
X	FR-A-1 396 294 (HOECHST) * Résumé, points 1,2; page 4, colonne de gauche, lignes 31-51, colonne de droite, lignes 26-58; page 5, colonne de gauche, lignes 1-23 *	1-10, 12,16, 17,19- 23
X	FR-A-1 457 005 (HOECHST) * Résumé, points 1,3,4; page 2, colonne de droite, lignes 4-7, 52-57; page 3, colonne de droite, pages 6-13 *	1-4,8- 10,12, 16,17, 19-22
A	FR-A-1 554 186 (HOECHST) * Résumé; page 1, colonne de droite, dernière ligne - page 2, colonne de gauche, en entier *	1,22
A	FR-A-1 534 471 (HOECHST) * Exemple 8 *	22,23
A	CH-A- 236 679 (SANDOZ) * Revendications I,II; exemples 1-8 *	1,22
Domaines techniques recherchés (INT CL ⁴) D06M ,D06P		
Date d'achèvement de la recherche 06-12-1985 Examineur		

PATENTANSPRÜCHE

1. Verfahren zum Behandeln von Cellulosextilmaterial in wässrigem Medium in Gegenwart von anionaktiven und nichtionogenen Netzmitteln, dadurch gekennzeichnet, dass man als anionaktives Netzmittel

a) ein sekundäres hochmolekulares, hydrophiles n-Paraffinsulfonat mit mindestens 12 Kohlenstoffatomen und als nichtionogenes Netzmittel

b) einen Orthophosphorsäuretriester der Formel



worin R_1 , R_2 und R_3 je unabhängig voneinander C_{3-6} -Alkyl und m , n und p je unabhängig voneinander 0 oder 1 bedeuten,

im Gewichtsverhältnis $a/b = 1,4 : 1$ bis $4,0 : 1$, einsetzt.

2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass man zusätzlich

c) einen Entschäumer auf Silikonbasis einsetzt.

3. Verfahren nach Ansprüchen 1–2, dadurch gekennzeichnet, dass die Behandlung ein Färbeverfahren ist.

4. Verfahren nach Ansprüchen 1–3, dadurch gekennzeichnet, dass die wässrige Behandlungsflotte einen hohen Elektrolytgehalt aufweist.

5. Verfahren nach Ansprüchen 3 und 4, dadurch gekennzeichnet, dass man mit Direkt- oder Reaktivfarbstoffen in Gegenwart anorganischer Salze färbt und der Gehalt an anorganischen Salzen in der Behandlungsflotte mindestens das 5-fache des verwendeten Farbstoffes beträgt.

6. Verfahren nach Ansprüchen 1–5, dadurch gekennzeichnet, dass man Netzmittelpräparate einsetzt, die einen Gehalt an den Komponenten (a) und (b) wie im Anspruch 1 definiert aufweisen, wobei in Komponente (b) $m = n = p = 1$ bedeuten, und die gegebenenfalls zusätzlich (c) wie im Anspruch 2 definiert und/oder (d) Wasser enthalten.

7. Netzmittelpräparate gekennzeichnet durch einen Gehalt an den Komponenten (a) und (b) wie im Anspruch 1 definiert, wobei in Komponente (b) $m = n = p = 1$ bedeuten.

8. Netzmittelpräparate nach Anspruch 7, dadurch gekennzeichnet, dass sie einen Entschäumer (c) wie im Anspruch 2 definiert und/oder (d) Wasser enthalten.

9. Die nach den Verfahren gemäss Ansprüchen 1–6 behandelten Materialien.

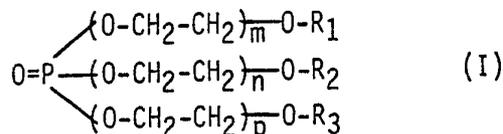
BESCHREIBUNG

Bei der Behandlung von Cellulosextilmaterial in wässrigem Medium werden meistens relativ elektrolytenreiche Flotten und/oder relativ scharfe insbesondere alkalische pH-Bedingungen verwendet; es wird auch gewünscht solche Verfahren unter Verwendung von Netzmitteln besser und zügiger zu gestalten; dabei tritt aber das Problem auf, dass die gängigen Netzmittel oft in ihrer Wirksamkeit unter solchen Elektrolyt- und/oder pH-Bedingungen z. T. versagen und daher nicht zuverlässig eingesetzt werden können. Es wurde nun gefunden, dass unter Einsatz einer bestimmten Kombination bestimmter anionaktiver und nichtionogener Tenside als Netzmittel das Cellulosextilmaterial gut in wässrigem Medium behandelt werden kann, wobei sowohl Netzmittel als auch Behandlungsmittel optimal ihre Wirkung entfalten.

Ein erster Gegenstand der Erfindung ist also ein Verfahren zum Behandeln von Cellulosextilmaterial in wässrigem Medium in Gegenwart von anionaktiven und nichtionogenen Netzmitteln, das dadurch gekennzeichnet ist, dass man als anionaktives Netzmittel

a) ein sekundäres hochmolekulares, hydrophiles n-Paraffinsulfonat mit mindestens 12 Kohlenstoffatomen und als nichtionogenes Netzmittel

b) einen Orthophosphorsäuretriester der Formel.



worin R_1 , R_2 und R_3 je unabhängig voneinander C_{3-6} -Alkyl und m , n und p je unabhängig voneinander 0 oder 1 bedeuten,

im Gewichtsverhältnis $a/b = 1,4 : 1$ bis $4,0 : 1$, einsetzt.

Die sekundären, hochmolekularen, hydrophilen n-Paraffinsulfonate sind im allgemeinen bekannt und z. B. in Linfield «Anionic Surfactants», Vol. 7, part II, Seiten 330–334, beschrieben; sie können nach üblichen Sulfonierungsmethoden hergestellt werden, am einfachsten durch Sulfoxidation von n-Alkanen bzw. n-Alkangemischen, vorteilhaft mit 12–20 Kohlenstoffatomen, oder deren Sulfochlorierung und anschließende Hydrolyse. Die erhaltenen technischen Gemische enthalten im allgemeinen >85% Monosulfonat, etwa 10% Di- und Polysulfonate, <1% nicht sulfoniertes Paraffin und gegebenenfalls Alkalimetallsulfate (bei Alkalimetallsulfonaten) und können direkt eingesetzt werden. Die sekundären Monosulfonate der entsprechenden n-Paraffine sind meistens Gemische und können z. B. durch die relativen, in deuterisiertem Wasser gemessenen NMR-Integralwerte der primär, sekundär und tertiär kohlenstoffgebundenen Wasserstoffe gekennzeichnet werden. Die H-NMR-Integralverhältnisse für die erfindungsgemäss einzusetzenden Paraffinsulfonate (a) sind vorzugsweise wie folgt:

$$-CH_2-/-CH_3 = 2,5 \text{ bis } 6,5$$

$$-CH_3/-CH- = 3,3 \text{ bis } 10,0$$

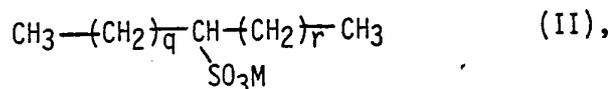
$$-CH_2-/-CH- = 19,0 \text{ bis } 30,0.$$

(Signal von $-CH_3$ bei ca. 0,90 ppm,

Signal von $-CH_2-$ bei ca. 1,35 ppm,

Signal von $-CH-$ bei ca. 2,70 ppm)

Die einzusetzenden Paraffinsulfonate (a) entsprechen vorzugsweise der folgenden durchschnittlichen Formel

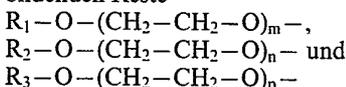


worin die Summe $q + r = 9$ bis 17 ist und M ein einwertiges, farbloses Kation bedeutet.

Vorzugsweise werden sekundäre n-Paraffinsulfonate (a) eingesetzt, die eine durchschnittliche Kohlenwasserstoffkettenlänge von 13 bis 17 Kohlenstoffatomen aufweisen bzw. Sulfonate der Formel (II), worin $q + r$ vorzugsweise 10 bis 14 beträgt.

Das Kation der Sulfonate kann ein übliches, farbloses, einwertiges Kation sein, z. B. ein Alkalimetallkation (Lithium, Natrium, Kalium) oder ein Ammoniumkation (unsubstituiertes Ammonium oder z. B. Mono-, Di oder Triäthanol- oder -isopropanolammonium); am einfachsten ist das Kation bzw. M Natrium.

In den Phosphorsäuretriestern der Formel (I) können die Alkylreste R_1 , R_2 und R_3 linear oder verzweigt sein, z. B. n-Propyl, Isopropyl, n-Butyl, Isobutyl, tert. Butyl, n-Amyl, Isoamyl oder n-Hexyl, wovon die C_4 -Alkylreste bevorzugt sind, insbesondere n-Butyl. Die Indices m , n und p können untereinander gleich oder verschieden sein, sind aber vorzugsweise untereinander gleich und stehen vorzugsweise je für 1; auch die Reste R_1 , R_2 und R_3 können untereinander gleich oder verschieden sein und sind auch vorzugsweise untereinander gleich; besonders bevorzugt haben die 3 esterbildenden Reste



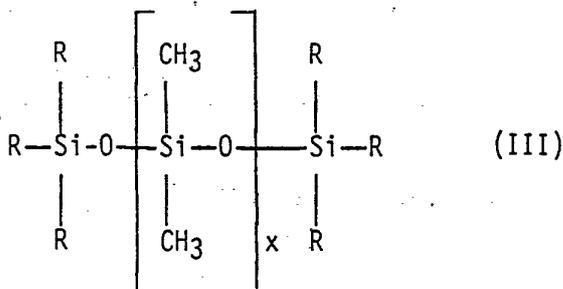
untereinander die gleiche Bedeutung; bevorzugte Triester der Formel (I) sind Tri-n-propylphosphat, Tri-n-butylphosphat, Tri-(n-butoxyäthyl)-phosphat und Tri-n-amyolphosphat, wovon insbesondere das Tributoxyäthylphosphat bevorzugt ist.

Das Gewichtsverhältnis der Komponente (a) zur Komponente (b) liegt im Bereich von 1,4 : 1 bis 4,0 : 1, wovon der Bereich von 1,7 : 1 bis 3 : 1 besonders bevorzugt ist.

Die erfindungsgemäss einzusetzenden Tenside werden vorteilhaft in Gegenwart von Entschäumern eingesetzt und besonders vorteilhaft wird

(c) ein Entschäumer auf Silikonbasis eingesetzt.

Entschäumer auf Silikonbasis, insbesondere Silikone und Silikonöle sind in der Technik allgemein bekannt und in der Fachliteratur zahlreich beschrieben; vornehmlich können Organopolysiloxane (gegebenenfalls mit Hydroxyl an den Enden blockiert) wie beispielsweise Polydimethylsiloxane, Polymethylphenylsiloxane und Polymethylwasserstoffsiloxane mit mittleren Molekulargewichten von etwa 1000 bis 100 000, vorzugsweise von 5000 bis 40 000 eingesetzt werden. Insbesondere kommen Alkylpolysiloxane, die bei 25 °C eine Viskosität von mindestens 0,7 Cp aufweisen, in Betracht; der Alkylrest kann 1 bis 6 Kohlenstoffatome enthalten. Bevorzugt sind beispielsweise die Methylsiloxane, die bei 25 °C eine Viskosität von 50 bis 15 000, vorzugsweise von 100 bis 1000 Cp besitzen. Vorzugsweise in Betracht kommende Methylpolysiloxane können durch die Formel-



wiedergegeben werden, worin R für Methyl oder Methoxy steht und x eine ganze Zahl grösser als 1, z. B. eine solche im Wert von 50 bis 1200 oder mehr, bedeutet. Gegebenenfalls

können die Polymethyl- und/oder Polyphenylmethylsiloxane auch Blockpolymere sein, die Si—O sauerstoffgebundene und/oder Si—C kohlenstoffgebundene Oxäthylen- und/oder Oxypropyleneinheiten enthalten. Es handelt sich in der Regel um bekannte Handelsprodukte, die neben dem Silikonöl gegebenenfalls noch übliche Zusätze, wie z. B. kolloidale Kieselsäure oder Emulgatoren auf Polyäthylenglykolbasis enthalten können. Bevorzugt sind die höhermolekularen Silikonöle. Man setzt sie vorzugsweise in verhältnismässig kleinen Mengen ein, um z. B. Eigeneffekte der Silikonöle (Hydrophobie) zu vermeiden [siehe auch H. Reuther, «Chemische Technik», 5 (1953), Seite 89; US-PS 2 632 736; GB-PS 689 306 und DDR-Patent 5966]. Die Konzentration Entschäumer (c), bezogen auf die Komponenten (a) + (b), beträgt vorteilhaft bis zu 35 Gew.%, vorzugsweise 3 bis 15 Gew.%.
5
10
15

Die einzusetzenden Tenside werden vorteilhaft in Präparationen formuliert, die (a) und (b) und gegebenenfalls zusätzlich den Entschäumer (c) enthalten. Diese Präparate können wasserfrei oder auch wasserhaltig sein. Für konzentrierte Präparationen ist der Wassergehalt vorzugsweise möglichst niedrig, vorteilhaft wie es einem Trockenstoffgehalt von 33—100%, vorzugsweise 48—100%, insbesondere 50—70% entspricht. Ein besonderer Gegenstand der Erfindung sind solche Präparate, worin im Tensid (b) $m = n = p = 1$ ist.
20
25

Die mengenmässige Zusammensetzung der Netzmittelpräparationen ist vorteilhaft wie folgt:

Sulfonat (a) 1,4—4 Teile,
30 Orthophosphorsäuretriestern (b) 1 Teil,
Silikonentschäumer 8c) 0—35 Gew.% der Gesamtmenge von (a) + (b),
Wasser (d) soviel wie für einen Trockenstoffgehalt von 33—100% erforderlich.
35

Bevorzugte Tensidpräparationen enthalten die Komponenten (a), (b), (c) und (d) in folgendem Gewichtsverhältnis:
40 (a) 1,7—3 Teile,
(b) 1 Teil,
(c) 3—15 Gew.% von (a) + (b),
(d) soviel wie für einen Trockenstoffgehalt von 48—100%, vorzugsweise von 50—70%, erforderlich.
45

Die Tensidpräparationen, insbesondere die konzentrierten obenerwähnten Präparationen können pastenartig bis gelartig sein, wenn sie wasserfrei oder wasserarm sind, oder mehr oder weniger dickflüssig bis dünnflüssig, wenn sie relativ viel Wasser enthalten.

Die oben definierte Kombination von Tensiden (a) und (b) eignet sich als Netzmittel für Cellulose-Textilmaterial bei beliebigen Behandlungen in wässrigem Medium, und zwar sowohl bei Vorbehandlungen (z. B. Entschlichten, Abkochen, Avivage) als auch beim Veredeln, wobei hier unter Veredlung alle Behandlungen des Textilmaterials verstanden werden, die das Textilmaterial permanent verändern (Färben, optisches Aufhellen und permanentes Ausrüsten, wie z. B. die permanente Ausrüstung mit Antistatika, mit Griffmitteln und die Avivage) und bei der Nachbehandlung, wobei hier als Nachbehandlung jede nicht-permanente Ausrüstung und weitere Nachbehandlung des Textilmaterials verstanden wird (z. B. die nicht-permanente Ausrüstung mit Gleitmitteln, mit Griffmitteln oder mit Antistatika für die Konfektionierung). Vorteilhaft wird die erfindungsgemässe Behandlung mit den oben definierten Netzmitteln in elektrolythaltigen, wässrigen Flotten vorgenommen, insbesondere bei starken pH-Schwankungen und/oder unter extremen pH-Bedingungen, namentlich im pH-Bereich von 4° Bé H₂SO₄ bis 4° Bé NaOH, und/oder in Gegenwart hoher Salzkonzentrationen insbesondere hoher Konzentrationen anorganischer Salze (z. B. Glaubersalz, Borax, Natrium- oder
50
55
60
65

Kaliumcarbonat oder -bicarbonat, Natriumchlorid). Scharfe Elektrolytbedingungen kommen im wesentlichen insbesondere beim Veredeln von Cellulosextilmaterial vor und können je nach Art der Veredlung, Beschaffenheit des Cellulosesubstrates und Flottenverhältnis variieren. Die Behandlung des Textilmaterials kann nach beliebigen üblichen Methoden durchgeführt werden, z. B. nach Auszieh- oder Foulardierverfahren, insbesondere nach Ausziehverfahren. Das Ausziehverfahren kann kontinuierlich oder diskontinuierlich erfolgen z. B. im Fass, in der Haspelkufe oder in Düsenfärbeapparaten. Als Veredlungsbehandlungen des Cellulosextilmaterials kommen vorzugsweise das optische Aufhellen und das Färben mit entsprechenden Aufhellern und Farbstoffen, insbesondere mit Direktfarbstoffen, Küpenfarbstoffen, Schwefelfarbstoffen und vor allem mit Reaktivfarbstoffen in Betracht. Als optische Aufheller kommen beliebige Celluloseaufheller in Betracht, insbesondere solche der Bis-(triazinylamino)-stilbendisulfonsäurereihe. Als Schwefel-, Küpen-, Direkt- und Reaktivfarbstoffe kommen im allgemeinen beliebige Farbstoffe dieser Kategorien in Betracht wie sie für entsprechende Cellulosesubstrate verwendet werden und z. B. im Colour Index (3. Ausgabe) jeweils als «Sulphur Dyes», «Vat Dyes», «Direct Dyes» und «Reactive Dyes» definiert sind. Vorzugsweise werden die oben definierten Netzmittel bei Färbeverfahren eingesetzt, bei denen die wässrige Auszieh- oder Klotzflotte einen hohen Elektrolytgehalt aufweist; in den Klotzflotten ist der hohe Elektrolytgehalt schon durch die relativ hohe Konzentration an anionischen Farbstoffen gegeben, welche einerseits selber meistens in Salzform vorliegen und andererseits oft mit anorganischen Salzen z. B. Glaubersalz oder Kochsalz coupiert sind (z. B. bis zu einem Farbstoffgehalt von 30 bis 90 Gew.%) oder noch von der Herstellung bereits im Presskuchen salzhaltig sein können (meistens NaCl etwa 2 bis 15 Gew.%); bei Ausziehverfahren und bei kombinierten Verfahren (z. B. Klotzen + Jigger) ist der hohe Elektrolytgehalt vor allem dadurch gegeben, dass bei der Verwendung von anionischen Cellulosefarbstoffen, insbesondere Direkt- und Reaktivfarbstoffen, anorganische Salze (z. B. Glaubersalz oder Kochsalz) zusätzlich als Aufziehhilfsmittel verwendet werden, wobei die Konzentration solcher zusätzlich zugegebener anorganischer Salze ein Mehrfaches der Farbstoffkonzentration ausmacht; beim Färben mit Reaktivfarbstoffen werden zusätzlich Basen verwendet (z. B. Natrium- oder Kaliumcarbonat und/oder -hydroxyd), die den Elektrolytgehalt der wässrigen Flotten weiter erhöhen. Die Farbstoffkonzentration in den Auszieh- und Klotzflotten kann wie üblich in einem weiten Bereich variieren, z. B. zwischen 0,001% und 10% bezogen auf das trockene Substratgewicht je nach gewünschter Farbtiefe; das Flottenverhältnis im Ausziehverfahren kann auch in einem weiten Bereich variieren, z. B. von 1 : 3 bis 1 : 100 je nach Beschaffenheit des Substrates und gewählter Färbemethode und -apparatur, vorteilhaft im Bereich von 1 : 5 bis 1 : 50, vorzugsweise 1 : 5 bis 1 : 30; die aufgenommene Flottenmenge beim Klotzverfahren (Trockengewichtszunahme) beträgt vorteilhaft 50 bis 100% vorzugsweise 70 bis 85%. Die bei Ausziehfarbeverfahren, insbesondere mit Direkt- und Reaktivfarbstoffen, zugegebene Menge anorganischer wasserlöslicher Salze (Aufziehhilfsmittel) beträgt vorteilhaft mindestens das Fünffache des eingesetzten Farbstoffes und liegt, je nach Farbstoffkonzentration und Flottenlänge, vorteilhaft im Bereich von 10 bis 120 g/l vorzugsweise 30 bis 80 g/l. Die bei Reaktivfärbungen eingesetzte Menge Base ist zweckmässig mindestens so hoch gewählt, dass sie zur Reaktion der reaktiven Farbstoffe mit dem Cellulosesubstrat ausreicht, bzw. sie ist mindestens äquimolar zum eingesetzten Reaktivfarbstoff und ausreichend um einen alkalischen pH (vorzugsweise 8,5 bis 13,5)

beizubehalten; vorteilhaft werden 2 bis 40 g/l Base (Alkalimetallcarbonat und/oder -hydroxyd) in der Ausziehflotte oder auch in der Klotzflotte (bzw. im Jigger) eingesetzt.

Vorteilhaft werden die oben definierten Netzmittel bei wässrigen Behandlungsflotten eingesetzt, worin die zusätzlich zu den Farbstoffen zugegebenen Elektrolyten (insbesondere anorganische Elektrolyten) gewichtsmässig mindestens das 5-fache des eigentlichen Farbstoffes ausmachen insbesondere, worin die gesamte Elektrolytkonzentration mindestens 45 g/l, vorzugsweise mindestens 55 g/l beträgt. Besonders bevorzugt werden die Netzmittel beim Auszieh- und Klotzfärben von Cellulosextilmaterial mit Reaktivfarbstoffen eingesetzt.

Das Netzmittel [(a) + (b) + gegebenenfalls (c) und/oder (d)] wird vorteilhaft in solchen Konzentrationen eingesetzt, dass die Konzentration von [(a) + (b)] < 6 g/l, vorzugsweise 0,05 bis 4 g/l, insbesondere 0,1 bis 2,5 g/l ist.

Das Cellulosematerial kann übliches, vegetables, gegebenenfalls modifiziertes Fasermaterial sein, z. B. Baumwolle, Leinen, Hanf, Jute, Rayon oder Viskose und kann in einer beliebigen Bearbeitungsform vorliegen, wie sie üblicherweise für entsprechende Behandlungsverfahren verwendet wird, z. B. als Fäden, Garn, Zwirn, Strähne, Spulen, Vielse, Gewebe, Gewirke oder Halbfertig- oder Fertigware.

Die Behandlung der Cellulosextilmaterialien wird durch das Netzmittel nicht beeinträchtigt. Die optischen Aufhellungen haben ein optimales Weiss; die Färbungen haben eine optimale Tiefe, Echtheit und Egalität, wie sie den jeweils eingesetzten Farbstoffen entsprechen und, besonders in Anwesenheit der Komponente (c), wird unerwünschtes Schäumen weitgehend verhindert.

In den folgenden Beispielen bedeuten die Teile Gewichtsteile und die Prozente Gewichtsprozente; die Temperaturen sind in Celsiusgraden angegeben.

Beispiel 1

In einem Rührkolben werden 137,20 Teile Hostapur SAS (ein 60%iges sekundäres Natriumparaffinsulfonat der Firma HOECHST) vorgelegt; man erwärmt auf 35 – 40° und gibt 60,12 Teile entmineralisiertes Wasser zu. Unter Rühren werden nun 41,17 Teile Tri-n-butoxyäthyl-phosphat zugetropft. Sobald das Produkt gut homogen durchgerührt ist, werden noch 11,5 Teile Antischaummittel SLM 54 269 (ein Silikonentschäumer der Firma WACKER Chemie A. G.) unter milder Scherkraft eingerührt. Das Produkt wird unter leichtem Rühren abgekühlt und ausgeladen. Das so hergestellte Präparat (I) liegt bei Raumtemperatur in Form eines Gels mit 54% Trockenstoffgehalt vor.

Die Integralverhältnisse von Hostapur SAS im NMR dieses Produktes liegen bei:

$$-\text{CH}_2-/-\text{CH}_3 = 2,96$$

$$-\text{CH}_3/-\text{CH}- = 9,70$$

|

$$-\text{CH}_2-/-\text{CH}- = 28,70$$

|

Beispiel 2

Unter gleichen Bedingungen, wie im Beispiel 1, werden 39,52% des im Beispiel 1 erwähnten Natriumparaffinsulfonates mit 9,88% Tri-n-butoxyäthyl-phosphat, 4,6% des Silikonentschäumers und 46% Wasser formuliert. Dieses Präparat (II) ist auch gelartig und enthält 54% Trockenstoff.

Beispiel 3

Wie Beispiel 1, aber statt 41,17 Teile Tri-n-butoxyäthylphosphat, setzt man 41,17 Teile Tri-n-butylphosphat ein.

Es wird das Präparat (III) mit 54% Trockenstoffgehalt erhalten.

Beispiel 4

In einem Rührkessel werden 55,98 Teile eines durch Sulfochlorierung eines C₁₂₋₂₀-Paraffins und anschliessender Verseifung erhaltenen sekundären Natriumparaffinsulfonates, welches im NMR-Spektrum folgende Verhältnisse aufweist:

$$-\text{CH}_2-/-\text{CH}_3 = 6,09$$

$$-\text{CH}_3/-\text{CH}- = 3,43$$

|

$$-\text{CH}_2-/-\text{CH}- = 20,93$$

|

mit 28 Teilen Tri-n-butoxyäthylphosphat bei 30° intensiv vermischt. Anschliessend gibt man 7,82 Teile des Silikonentschäumers von Beispiel 1 zu, rührt die Mischung 30 Minuten und verdünnt dann unter weiterem Rühren mit 78,2 Teilen Wasser.

Es resultiert ein stabiles Präparat (IV) mit 54% Trockenstoff.

Beispiel 5

In einem Rührkolben werden 103,41 Teile des im Beispiel 4 beschriebenen Paraffinsulfonates in 82,95 Teile Wasser gelöst. Bei 40° gibt man 38,30 Teile Tri-n-butylphosphat dazu und rührt 30 Minuten. Man lässt die Mischung unter leichtem Rühren bis auf 30° abkühlen, worauf man 12,32 Teile eines Silikonentschäumers (Rhodorsil 424 der Fa. Rhône-Poulenc) zusetzt und weitere 30 Minuten verrührt.

Man erhält 237 Teile eines Präparates (V) mit 65% Trockenstoff.

Applikationsbeispiel A

Gbleichtes Baumwollcretonne wird im Flottenverhältnis von 1 : 20 mit 4% (bezogen auf das Substrat) C. I. Reac-

tive Green 12 (bestehend aus etwa 40% Farbstoff + etwa 60% Salzcoupage), wobei die wässrige Flotte zusätzlich 80 g/l Natriumchlorid und 0,5 g/l des Präparates (I) gemäss Beispiel 1 enthält, 10 Minuten bei 30° behandelt; anschliessend wird das Färbebad auf 80° erwärmt und, nach Zugabe von 20 g/l Natriumcarbonat, bis zur Kochtemperatur erwärmt und es wird eine Stunde bei Kochtemperatur weitergefärbt; alsdann wird auf 60° abgekühlt, gespült, geseift, noch gespült und getrocknet. Das Baumwollgewebe ist gut und egal gefärbt und während des gesamten Färbeverfahrens ist die Schaumbildung minim.

Auf analoge Weise wie im Beispiel A beschrieben können andere Reaktivfarbstoffe eingesetzt werden, z. B. C. I. Reactive Yellow 58, C. I. Reactive Red 56 oder C. I. Reactive Blue 8 oder deren Gemische oder C. I. Reactive Red 17, bzw. die Präparate (II), (III), (IV) oder (V).

Applikationsbeispiel B

Ein Satingewebe aus 100%iger mercerisierter Baumwolle wird mit einer wässrigen Klotzflotte, die 10 g/l C. I. Reactive Red 159 (bestehend aus etwa 50% Farbstoff und 50% Glaubersalzcoupage) und 2 g/l des Präparates (III) gemäss Beispiel 3 enthält, bis zu einer Trockengewichtszunahme von 80% in einem Durchgang geklotzt und anschliessend in einem Jigger, der 400% (bezogen auf das Substrat) einer wässrigen Lösung von 50 g/l Glaubersalz calc. enthält, weiterbehandelt; nach zwei Passagen werden der Flotte im Jigger 10 g/l Soda zugegeben und nach zwei weiteren Passagen werden nochmals 10 g/l Soda der Flotte im Jigger zugegeben. Dann wird 60 Minuten lang im Jigger bei 40° weiterbehandelt. Darauf wird heiss im Überlauf gespült, mit 1 g/l Natriumtripolyphosphat während zwei Passagen geseift, dann heiss und kalt gespült und schliesslich getrocknet. Man erhält eine gleichmässige und gut durchgefärbte, brillante, rote Färbung.

Analog wie im Beispiel B beschrieben werden die Präparate (I), (II), (IV) und (V) der Beispiel 1, 2, 4 bzw. 5 eingesetzt.