

**NORGE**



**STYRET  
FOR DET INDUSTRIELLE  
RETTSVERN**

**Patent nr. 124435**

int. Cl. D 06 m 1/08 kl. 8k-2

Patentsøknad nr.	401/68	Inngitt	1.2.1968
Løpedag	-		
Søknaden alment tilgjengelig fra			3.8.1968
Søknaden utlagt og utlegningskrift utgitt			17.4.1972
Patent meddelt	27.7.1972		
Prioritet begjært fra:	2.2.1967 Tyskland,		
	nr. F 51 418		

---

Farbwerke Hoechst Aktiengesellschaft vormals  
Meister Lucius & Brüning,  
Postfach 80 03 20- 6230 Frankfurt (Main), Tyskland.

Oppfinnere: Franz Landauer, Liederbacher Str. 7, Frankfurt/Main,  
Claus Beermann, Am Forsthaus Gravenbruch 53,  
Neu-Isenburg, Martin Reuter, Kinsleystr. 1,  
Kronborg/Taunus, Karl Heinz Lebkücher, Germanenstr.  
19, Hofheim/Taunus og Herbert Kiesling, Spechtstr.  
15, Schwalbach/Taunus, Tyskland.

Fullmektig: Bryns Patentkontor A/S

Fuktemiddel for alkaliske tekstilbehandlingsbad.

Oppfinnelsen vedrører fuktemiddel til alkaliske tekstil-  
behandlingsbad, spesielt for merceriserings- og lutbehandlingsbad  
inneholdende alkylsulfonsyre eller deres alkalimetallsalter med  
maksimalt 7 karbonatomer pr. sulfonsyregruppe og lavere alkyldialka-  
nolaminer idet fuktemiddelet er karakterisert ved at det dessuten  
inneholder eventuelt delvis forsåpede fosforsyreestre av alkoholer  
med 4-8 karbonatomer i en mengde på 1-15% referert til summen av  
mengden av sulfonsyre eller sulfonat og alkyldialkanolaminer.

Det er allerede fra DAS 1.014.067 kjent at man som fukte-  
midler for merceriserings- og lutningsbad anvender høyeremolekylære  
alifatiske sulfonsyrer, som inneholder mer enn en sulfonsyregruppe  
pr. molekyl.

Fra tysk patent nr. 955.857 er det videre kjent at man for merceriseringslut som fuktemiddel kan anvende blandinger av alkylsulfonater med 5-10 karbonatomer i alkylresten og alkylsulfater, hvis alkylrest inneholder 10-16 karbonatomer. Som hjelpeopløsningsmiddel kan det da for forbedring av sulfonatenes oppløselighet i merceriseringsluten dessuten tilsettes mindre mengder av alifatiske alkoholer, aminer, alkylolaminer, eteralkoholer eller naftensyrer.

Det ble nå funnet at man som meget virksomme og også uten oppvarming klart oppløselige fuktemidler for anvendelse i alkaliske bad, slik de anvendes ved mercerisering eller lutninger, anvender blandinger av a) alifatiske sulfonsyrer som gjennomsnittlig på maksimalt 7 karbonatomer inneholder en sulfonsyregruppe eller deres alkalialter, b) lavere alkyl-dialkanolaminer og c) delvis forsåpede fosforsyreestere av alifatiske alkoholer av midlere molekylvekt som skumdemper.

Fordelene ved fuktemiddelblandingen ifølge oppfinnelsen fremgår f.eks. av de nedenfor oppførte tabeller.

Spesielt gunstig for den tekniske anvendelse av blandingen ifølge oppfinnelsen virker da de sterkt forbedrede krympeverdier. Ved medianvendelse av fosforsyreestere lar det seg praktisk talt oppnå skumfrie merceriseringsbad. Dette er en spesiell fordel ved arbeider på garnmerceriseringsmaskiner. De under anvendelse av blandingen ifølge oppfinnelsen fremstilte merceriserings- eller lutningsbad kan dessuten tilsettes andre overflateaktive forbindelser eller merceriseringsmidler, som eksempelvis etylenoksyd-kondensasjonsprodukter eller kresoler. Hvis det synes ønskelig kan det dessuten tilsettes i og for seg kjente hjelpemidler, som f.eks. lavere alkoholer.

Som utgangsmateriale for fremstillingen av alkylsulfonsyrene, som på maksimalt 7 karbonatomer skal inneholde en sulfonsyregruppe, egner det seg mettede alifatiske hydrokarboner, som f.eks. en lettbensin med kokeområde 30-80°C eller alifatiske eller sykloalifatiske hydrokarboner med 10 til 20 karbonatomer, som kan være forgrenet. Spesielt fordelaktige er imidlertid rettlinjede hydrokarboner med 10-20 karbonatomer, slik de f.eks. ble dannet ved molekylarsikt-skillefremgangsmåten: Molekylarsikter er f.eks. bestemte syntetiske zeoliter, hvis krystallgitter har mellomrom av definerte dimensjoner, som på sin side er tilgjengelig over porer av en bestemt vidde. Disse porer tillater f.eks. en indre adsorpsjon av n-parafiner under utelukkelse av ikke normale komponenter. I et

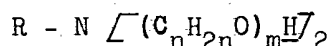
separat trinn desorberes deretter n-parafinene og samles. Man kan også adskille n-parafinene etter den såkalte urinstoff-fremgangsmåten.

Den ovenfor nevnte molekylarsiktfremgangsmåten beskrives f.eks. i publikasjonen av J.J. Griesmer, H.B. Rhodes og K. Kiyonaga "Erdöl und Kohle, Erdgas, Petrochemie", 13. årgang (1960), side 650, i publikasjonen av CH.K. Hersh "Molekular Sieves", New York 1961 og i tidsskriftet "Ind. Engng. Chem.", 54 (1962), nr. 5, side 13 og "Erdöl und Kohle", 12 (1959), side 406.

Urinstoff-fremgangsmåten forklares i en artikkel av E. Weingärtner i tidsskriftet "Erdöl und Kohle, Erdgas, Petrochemie" 14 (1961), side 910.

Ifølge oppfinnelsen innføres i de lavere hydrokarboner, som f.eks. en lettbensin, som har en midlere molekylvekt på ca. 60, minst en sulfogruppe, i de høyere hydrokarboner, som eksempelvis en n-parafinolje av midlere molekylvekt 215 minst 2 sulfonsyregrupper. De sulfonsure alkalialter fremstilles av disse hydrokarboner fordelaktig ved sulfoklorering ifølge Reed-fremgangsmåten og etterfølgende alkalisk forsåpning, men det anvendes også tiourinstoff-fremgangsmåten av Sprague og Johnson eller metoden av Johnson og Douglas såvel som oksydasjonen av alkylsulfider med klor (sml F. Asinger "Chemie und Technologie der Paraffinkohlenstoffe" (1956) Berlin, sidene 395, 423-424). Det kan også finne anvendelse av andre metoder for innføring av sulfonsyregruppene, som sulfoksydasjonen.

De lavere alkyldialkanolaminer tilsvarer den generelle formel



hvor R betyr en alkylrest med 2-5 karbonatomer og m et tall på 1-2 og n 2 eller 3. Alkyldialkanolaminene skal fortrinnsvis være vannoppløselige. Det kan eksempelvis anvendes n-propyl-dietanolamin, isoamyl-dietanolamin, etyl-bis- $\left[ \text{2-hydroksyisopropyl} \right]$ amin, n-butyl-bis- $\left[ \text{2-hydroksypropyl} \right]$ -amin eller fortrinnsvis butyl- eller isobutylamin, som ble omsatt med 2 til 2,5 mol etylenoksyd.

Som fosforsyreestere som videre skal tilsettes, anvendes slike av alkoholer av midlere molekylvekt med 4-8 karbonatomer, f.eks. trioktylfosfat, spesielt tributylfosfatet og triisobutylfosfatet. Disse fosforsyreestere bibeholder også ved en partiell forsåpning deres virkning.

Vektforholdet mellom alkylsulfonater og alkyldialkanolaminer skal utgjøre 1 : 0,3 til 1 : 5, fortrinnsvis 1 : 0,8 til 1 : 2. Tilsetningen av fosforsyreestere utgjør 1-15%, referert til

summan av sulfonater og alkyldialkanolaminer, fortrinnsvis 2-6%.

Fuktemiddelblandingen ifølge oppfinnelsen er oppløselig såvel i fortynnet som også i høykonsentrert alkalilut, som den f.eks. anvendes til mercerisering eller lutning av cellulosefibrer, og også uten oppvarming.

#### Eksempel 1.

##### Sulfoklorering:

I 54 g av en ifølge en molekylarsiktfremgangsmåte fremstilt rettlinjert alkan av midlere molekylvekt 216 innføres ved 50°C under bestråling med UV-lys i løpet av 10 timer 120 g svoveldioksyd og 91 g klor. Etter utblåsning inneholder den tykkoljede sulfoklorid 17,9% forsåpbart klor. Utbyttet utgjør 128 g. Det ble ved analyse funnet: S: 15,1%, Cl: 28,3%, dvs. produktet tilsvarende formelen  $(\text{CH}_2)_{15}(\text{SO}_2)_{2,5}\text{Cl}_{4,1}$ .

##### Forsåpning:

Til 158 g av en 33,4%-ig natronlut lar man det tildryppe ved 50-70°C 116 g av ovennevnte sulfoklorid. Deretter etteromrøres det etter 1 time ved 60-70°C, avkjøles og deretter frasuges utskilt kokesalt. Den klare vandige oppløsning er da 46,3%-ig av sulfonat. Innstilling av merceriseringsfuktemiddel:

##### Oppløsning A.

Til 40 g av sulfonatoppløsningen settes under omrøring 16,7 g isobutyldietanolamin og 1,4 g triisobutylfosfat. Man får 58 g av en klar oppløsning med et innhold på 61% av fukteaktivt stoff.

I stedet for isobutyldietanolaminene kan det med samme resultat også anvendes den samme mengde av et omsetningsprodukt av isobutylamin med 2,3 mol etylenoksyd.

##### Oppløsning B.

Til 40 g sulfonatoppløsning fra ovennevnte forsåpning setter man dessuten under omrøring 16,7 g isobutyldietanolamin såvel som 1,6 g tributylfosfat og 5,5 g n-butanol. Man får 63 g av en klar oppløsning som inneholder 55% fukteaktive stoffer.

En likeledes god fuktemiddelblanding fås når man, i stedet for isobutyldietanolamin anvender den samme mengde n-butyl-dietanolamin.

Sammenlikningsforsøk til oppløsning A og B.

##### Oppløsning C.

43 g av et handelsvanlig alkylmonosulfonat (hvis hydrokarbonkjede består av ca. 16 karbonatomer og som inneholder 77%

vaskeaktivt stoff) oppløses i 53 g vann. Hertil settes deretter 37,5 g isobutyldietanolamin og 8 g triisobutylfosfat. Oppløsningen inneholder da 50% fukteaktivt stoff.

Fukteverdiene av dette sammenlikningsforsøk sammenliknes i følgende tabell I med oppløsningen A og B ifølge oppfinnelsen. Videre medprøves dessuten isobutyldietanolamin.

Fukteverdibestemmelsen gjennomføres i et bad på 300 g natriumhydroksyd ifølge DIN 53.901. Ved anvendelse av 5 g aktivt stoff pr. liter fremkommer de i tabell I oppførte fuktetider.

Tabell I.

	Fuktetid (i sek.)
Oppløsning A	46
Oppløsning B	60
Alkanpolysulfonat (fra eksempel 1)	300
Oppløsning C	300
Isobutyldietanolamin	74

Resultatene viser at kombinasjonen ifølge oppfinnelsen har overraskende gode fukteverdier.

Eksempel 2.

230 g av et lettbensinfulfoklorid, som ble fremstillet ifølge Reed-fremgangsmåten ved sulfoklorering av en lettbensin (av kokeområde 30-80°C og en midlere molekylvekt på 70) og som inneholder 16,9% svovel og 20,9% klor, og dermed omtrent på en kjede av 6 karbonatomer har en SO<sub>2</sub>Cl-gruppe, ble ved 50-60°C tildryppet i en oppløsning av 104 g etsnatron i 1 liter vann i løpet av 1 time. Etter 1 times etteromrøring var reaksjonen avsluttet. Oppløsningen inneholder etter frafiltrering av litt harpiksaktige forurensninger 30% sulfonat. Innstilling av merceriseringsmiddelopløsning (= oppløsning D):

70,5 g av ovennevnte lettbensinsulfonatopløsning (inneholdende 21,2 g sulfonat) blandes under omrøring med 37,5 g butyldietanolamin, 26 g vann og 8 g triisobutylfosfat. Den klare oppløsning inneholder da 42% fukteaktivt stoff.

Denne merceriseringsfuktemiddelinnstilling er klar oppløselig i merceriseringsbad på 300 g natriumhydroksyd pr. liter. Lettbensinsulfonat alene (dvs. uten tilsetninger) skummer i disse bad opp etter meget kort tid, er altså ubrukbart.

I følgende tabell II sammenliknes krympeverdien av produktene ifølge oppfinnelsen fra eksempel 1 (= oppløsningen A og B) og eksempel 2 (= oppløsning D) med

**124435**

- 1) alkanopolysulfonat fra eksempel 1,
- 2) en blanding av handelsvanlig alkylmonosulfonat med isobutyldi-  
etanolamin (oppløsning C).

Av tabell II sees at ved god oppløselighet av produktene i det sterkt alkaliske bad fåes ved kombinasjonen ifølge oppfinnelsen overraskende gode krympeverdier.

Tabell II.

Krympeverdier målt i bad på 300 g natriumhydroksyd/liter ifølge den i Praktikum der Textilveredling, Otto Meehels, side 24, (1949), Springer-Verlag, Berlin-Göttingen-Heidelberg, angitte metode.

Krympning (i % ved 150°C) etter

	g WAS/l	30 sek.	60 sek.	120 sek.	180 sek.	240 sek.
Oppløsning A	2	3,4	7,8	11,8	13,0	13,8
	3	6,8	11,8	13,8	14,4	14,6
	5	9,6	12,4	13,8	14,2	14,4
Oppløsning B	2	4,6	9,4	12,6	13,4	13,6
	3	8,0	12,0	13,4	13,6	13,6
	5	9,4	12,8	13,6	13,8	13,8
Oppløsning D	2,5	6,0	10,8	12,8	13,0	13,2
	5	8,6	11,6	12,4	13,0	13,5
Alkanpolysulfonat (ifølge eksempel 1)	5	1,6	4,2	8,4	11,2	13,2
Oppløsning C	5	5,4	8,6	11,4	-	12,8

124435

124435

8

P a t e n t k r a v :

Fuktemiddel til alkaliske tekstilbehandlingsbad, spesielt til merceriserings- og lutbehandlingsbad, inneholdende alkylsulfonsyrer eller deres alkalimetallsalter med maksimalt 7 karbonatomer pr. sulfonsyregruppe og lavere alkyl-dialkanolaminer, k a r a k t e r i - s e r t ved at midlet dessuten inneholder eventuelt delvis forsåpede fosforsyreestre av alkoholer med 4-8 karbonatomer i en mengde på 1-15%, referert til summen av mengdene av sulfonsyre eller sulfonat og alkyldialkanolaminer.

Anførte publikasjoner:

Tysk patent nr. 719.432

Tysk utl. skrift nr. 1.042.045