


 12

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG


 Anmeldenummer: 80104312.6


 Anmeldetag: 23.07.80


 Int. Cl.³: **D 06 P 1/22**
D 06 P 1/30, D 06 P 3/66
D 06 P 1/667, D 06 P 1/62
D 06 P 1/613


 Priorität: 28.07.79 DE 2930756


 Veröffentlichungstag der Anmeldung:
 04.02.81 Patentblatt 81/5


 Benannte Vertragsstaaten:
 AT CH DE FR GB IT LI NL


 Anmelder: CASSELLA Aktiengesellschaft
 Hanauer Landstrasse 526
 D-6000 Frankfurt am Main 61(DE)


 Erfinder: Engelhardt, Friedrich, Dr.
 Hünfelder Strasse 20
 D-6000 Frankfurt am Main 61(DE)


 Erfinder: Keil, Karl Heinz, Dr.
 Konrad Adenauer Strasse 26
 D-6050 Offenbach/Main(DE)


 Erfinder: Weckler, Gerhard, Dr.
 Billtalstrasse 36
 D-6231 Sulzbach/Ts.(DE)

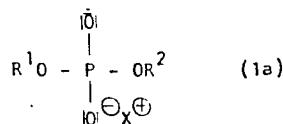

 Erfinder: Sternberger, Klaus
 Georg Opper Strasse 12
 D-6368 Bad Vilbel 4(DE)


 Vertreter: Urbach, Hans-Georg, Dr. et al,
 Hanauer Landstrasse 526
 D-6000 Frankfurt am Main 61(DE)

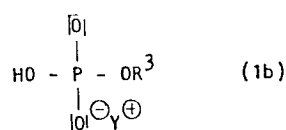

 Klotzhilfsmittel, Verfahren zu seiner Herstellung und Verfahren zum Färben von Cellulosefasern bzw. Gemischen von Cellulosefasern zusammen mit Synthesefasern mit Schwefel-, Schwefelküpen-, Küpen- und Reaktivfarbstoffen.


 Das Klotzhilfsmittel zum Färben von Cellulosefasern mit Schwefel-, Schwefelküpen- oder Reaktivfarbstoffen besteht aus einer wäßrigen Lösung oder Dispersion mit einem Gehalt von

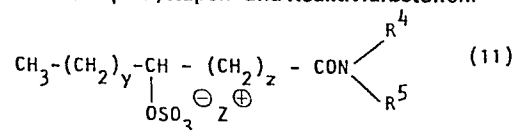
a) 20 bis 50 Gewichtsprozent eines Gemisches aus 50 bis 100 Gewichtsprozent einer Verbindung der allgemeinen Formel Ia



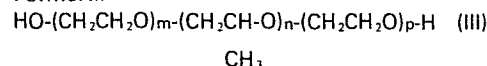
und 50 bis 0 Gewichtsprozent einer Verbindung der allgemeinen Formel Ib



b) b Gewichtsprozent einer Verbindung der allgemeinen Formel II



c) c Gewichtsprozent einer Verbindung der allgemeinen Formel III



wobei b eine Zahl von 0 bis 5, c eine Zahl von 0 bis 5 bedeutet und b und c so gewählt werden, daß (b + c) eine Zahl von 1 bis 10 bedeutet, und wobei R¹, R², R³ einen aliphatischen Rest mit 5 bis 12 C-Atomen oder einen araliphatischen Rest mit 7 bis 13 C-Atomen, XO, YO, ZO ein Alkalimetall- oder Ammoniumkation oder ein Kation eines Alkyl- oder Hydroxyalkylamins, R⁴ einen aliphatischen Rest mit 1 bis 8 C-Atomen, eine Phenylgruppe, Alkylphenylgruppe oder Phenylalkylgruppe mit jeweils 1 bis 4 C-Atomen im Alkylrest, R⁵ Wasserstoff oder R⁴, y, z ganze Zahlen von 6 bis 8, n eine Zahl von 15 bis 35, (m + p) eine Zahl von 2 bis 120 bedeuten und n und (m + p) so gewählt werden, daß

$$\begin{aligned}
 (m + p) \cdot 44 \\
 (m + p) \cdot 44 + n \cdot 58
 \end{aligned}
 = 0,1 \text{ bis } 0,8 \text{ ist.}$$

EP 0 023 341 A2

Ref. 3151
Dr.Eu/Ll/St

Klotzhilfsmittel, Verfahren zu seiner Herstellung und
Verfahren zum Färben von Cellulosefasern bzw. Gemischen
von Cellulosefasern zusammen mit Synthefasern mit
Schwefel-, Schwefelküpen-, Küpen- und Reaktivfarbstoffen

Die Entwicklung halbkontinuierlicher und vollkontinuierlicher Färbeverfahren, bei denen Stückware aus Geweben und/oder Gewirken, Garne oder Kammzug gefärbt wird, hat in den letzten Jahren zunehmend an Bedeutung gewonnen. Mit diesen Verfahren gelingt es, große Metragen unter beträchtlicher Kosteneinsparung im gleichen Farbton einzufärben. Die Schwierigkeit bei der Durchführung solcher Färbeverfahren besteht darin, das zu färbende Material am Anfang und am Ende sowie von Kante zu Kante mit gleicher Farbtiefe und gleicher Egalität anzufärben. Um eine derartige einwandfreie Färbung bei halbkontinuierlichen und vollkontinuierlichen Färbeverfahren zu erhalten, muß man mit sorgfältig durch Abkochen und Bleichen vorbehandeltem Material arbeiten, was jedoch mit einem erheblichen Zeit- und Kostenaufwand verbunden ist.

Die kontinuierlichen Färbeverfahren bestehen aus drei Verfahrensschritten: Klotzen, Fixieren und Waschen. Bei dem ersten Verfahrensschritt, dem Klotzen, wird die vorbehandelte Ware in eine konzentrierte Klotzflotte, die Farbstoff und Hilfsmittel enthält, eingetaucht. Dieser Vorgang wird bevorzugt im Temperaturbereich von 10 bis 20°C, also bei Raumtemperatur, ausgeführt. Da bei den hohen Warengeschwindigkeiten die Verweilzeit der Ware in der Klotzflotte nur bei wenigen Sekunden liegt, muß die Ware ein schnelles und gleichmäßiges Aufnahmevermögen für

den Farbstoff besitzen. Auf das Klotzen folgt die Farbstoff-Fixierung, wobei der Farbstoff durch eine Hitzebehandlung mit Heißluft, Dampf oder Kontakthitze auf der zu färbenden Ware fixiert wird. Als letzter Schritt wird der nicht fixierte Farbstoff durch einen oder mehrere Waschprozesse aus dem Textilmaterial entfernt.

Es hat nicht an Versuchen gefehlt, durch den Einsatz von speziellen Hilfsmitteln bei den kontinuierlichen Färbeverfahren das gefärbte Textilmaterial in gleicher Farbtiefe und gleicher Egalität bezüglich der Kanten und Enden zu erhalten. Vor allem für das Färben von unbehandelter Rohware im kontinuierlichen Färbeverfahren besteht ein technisches Bedürfnis, wobei durch den Zusatz von Hilfsmitteln eine egale und kanten- und endengleiche Metrage ohne weitere zeitraubende Vorbehandlung erhalten werden soll.

So werden heute vielfach Hilfsmittel auf der Basis der Alkalisalze von Alkansulfonaten mit einer Kettenlänge von 10 bis 20 C-Atomen und mehr als einer Sulfonsäuregruppe im Molekül eingesetzt. Beim Einsatz dieser Verbindungen in kontinuierlichen Färbeverfahren zeigen sich bei den heute üblichen hohen Warengeschwindigkeiten jedoch schwerwiegende Nachteile dieser Verbindungsklasse, weil sich in den stark elektrolythaltigen Färbeflotten und im pH-Bereich über 8 zu viel Schaum entwickelt. Um mit diesen Verbindungen zu einwandfreien Färbungen zu kommen, ist es daher unbedingt erforderlich, zusätzliche Entschäumer in die Färbeflotte einzubringen. Die Anwendung von Entschäumern bringt jedoch anwendungstechnisch die Gefahr ihrer ungleichmäßigen Verteilung in der Flotte mit sich, und daher ist in der Regel eine Fleckenbildung auf der Ware nicht auszuschließen. Gleichzeitig ist die Anwendung von Entschäumern mit zusätzlichen Kosten und der Gefahr der Abwasserbelastung verbunden, die bei der Anwendung von Entschäumern auf der Basis von Silikonen erheblich ist.

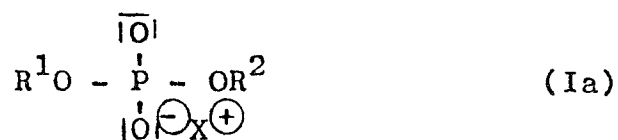
Neben den oben beschriebenen Verbindungen kommen auch die Ester einwertiger Alkanole mit einer verzweigten oder unverzweigten Kette mit 5 bis 8 C-Atomen in Form der technischen Ge-

mische aus den Mono- und Diestern der Orthophosphorsäure zum Einsatz. Diese Produkte haben jedoch ebenfalls entscheidende Nachteile, da auch sie in den wasserglashaltigen Flotten im pH-Bereich über 9 beim Färben mit Reaktivfarbstoffen noch zu viel Schaum entwickeln. Die Schaumentwicklung bzw. die Schaumstabilität wirkt sich ungünstig auf die Egalität der Färbungen aus und kann zu Fleckenbildung Anlaß geben. Außerdem sind die Netzzeiten in den hydrosulfithaltigen und elektrolythaltigen Flotten bei Schwefel- und Küpenfarbstoffen noch nicht ausreichend.

Überraschenderweise wurde nun gefunden, daß durch die Verwendung des erfindungsgemäßen Klotzhilfsmittels die bisher auftretenden Nachteile beseitigt werden.

Das erfindungsgemäße Klotzhilfsmittel zum Färben von Cellulosefasern oder von Cellulosefaser-Synthesefaser-Gemischen mit Schwefel-, Schwefelküpen-, Küpen- oder Reaktivfarbstoffen besteht aus einer wäßrigen Lösung oder Dispersion mit einem Gehalt von

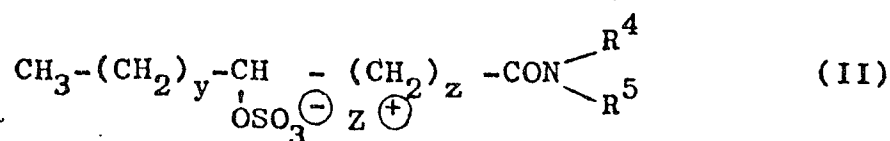
a) 20 bis 50 Gewichtsprozent eines Gemisches aus 50 bis 100 Gewichtsprozent einer Verbindung der allgemeinen Formel Ia



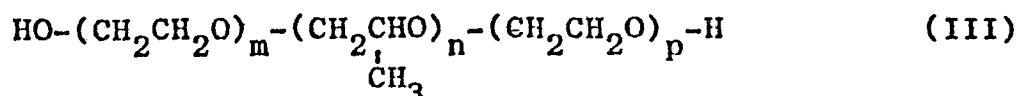
und 50 bis 0 Gewichtsprozent einer Verbindung der allgemeinen Formel Ib



b) b Gewichtsprozent einer Verbindung der allgemeinen Formel II



c) c Gewichtsprozent einer Verbindung der allgemeinen Formel III



wobei

b eine Zahl von 0 bis 5,

c eine Zahl von 0 bis 5 bedeutet und b und c so gewählt

werden, daß (b+c) eine Zahl von 1 bis 10 bedeutet, und wobei

R^1 , R^2 , R^3 einen aliphatischen Rest mit 5 bis 12 C-Atomen

oder einen araliphatischen Rest mit 7 bis 13 C-Atomen,

X^+ , Y^+ , Z^+ ein Alkalimetall- oder Ammoniumkation oder ein

Kation eines Alkyl- oder Hydroxyalkylamins,

R^4 einen aliphatischen Rest mit 1 bis 8 C-Atomen, eine

Phenylgruppe, Alkylphenylgruppe oder Phenylalkylgruppe

mit jeweils 1 bis 4 C-Atomen im Alkylrest,

R^5 Wasserstoff oder R^4 ,

y, z ganze Zahlen von 6 bis 8, wobei vorzugsweise (y + z) = 15,

n eine Zahl von 15 bis 35,

(m+p) eine Zahl von 2 bis 120 bedeuten, und n und (m+p) so ge-

wählt werden, daß $\frac{(m+p) \cdot 44}{(m+p) \cdot 44 + n \cdot 58} = 0,1 \text{ bis } 0,8$ ist.

Die Verbindungen der allgemeinen Formel I stellen Salze von Orthophosphorsäure-diestern und die Verbindungen der allgemeinen Formel Ib stellen Salze von Orthophosphorsäure-monoestern dar. Der Anteil des Diesters Ia in dem Gemisch der Verbindungen Ia und Ib muß mindestens 50 Gewichtsprozent betragen, vorzugsweise sollte der Diestergehalt im Gemisch mehr als 70 Gewichtsprozent betragen. Es ist selbstverständlich auch möglich, nur einen Diester der allgemeinen Formel Ia (Gehalt des Diesters im Gemisch = 100 Gewichtsprozent, Gehalt des Monoesters im Gemisch = 0 Gewichtsprozent) zu verwenden. Gemische von Verbindungen Ia mit Verbindungen Ib, die mindestens 50 Gewichtsprozent des Diesters Ia enthalten, sind als technische Produkte erhältlich, bei denen $\text{R}^1=\text{R}^2=\text{R}^3$ und $\text{X}^+=\text{Y}^+$ ist. Diese technischen Produkte können noch 0 bis 15 Gewichtsprozent des für die Veresterung benutzten Alkanols (R^1OH) enthalten, was jedoch für die Herstellung des erfindungsgemäßen Klotz-

hilfsmittels nicht stört.

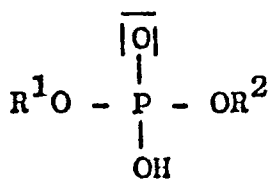
R^1 , R^2 und R^3 bedeuten insbesondere Alkylreste, vorzugsweise verzweigte Alkylreste mit 7 bis 10 C-Atomen, wie z.B. Isooctyl, Isononyl und Isodecyl. Sofern R^1 , R^2 , R^3 für einen araliphatischen Rest stehen, ist der Benzylrest bevorzugt.

Der für R^4 stehende aliphatische Rest ist insbesondere ein Alkylrest mit 1 bis 5 C-Atomen. Beispiele für eine für R^4 stehende Alkylphenylgruppe sind: 1-, 2- oder 3-Methyl-, Äthyl- oder n-Butyl-phenyl. Steht R^4 für eine Phenalkylgruppe, dann ist die Benzylgruppe bevorzugt.

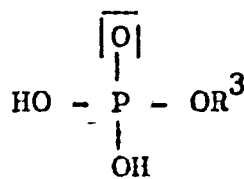
X^+ , Y^+ und Z^+ können neben einem Alkalimetallkation oder dem Ammoniumkation auch ein Monoalkyl-, Dialkyl- oder Trialkylammoniumkation mit 1 bis 4 C-Atomen in den einzelnen Alkylresten oder ein Mono-hydroxyalkyl-dialkyl-, Di-hydroxyalkyl-monoalkyl- oder Tri-hydroxyalkyl-ammoniumkation mit 1 bis 4 C-Atomen in den einzelnen Alkylresten bedeuten. Vorzugsweise stehen X^+ , Y^+ und Z^+ für Na^+ , K^+ , NH_4^+ , Trimethylammonium und Triäthanolammonium. In vielen Fällen ist $X^+ = Y^+ = Z^+$.

Vertreter der Verbindungen Ia, Ib, II und III sind Handelsprodukte. Die Verbindungen III sind Blockmischpolymerisate von Äthylen- und Propylenoxyd, wobei m und p im statistischen Sinne gleich sind. Vorzugsweise werden solche Verbindungen III eingesetzt, bei denen
$$\frac{(m+p) \cdot 44}{(m+p) \cdot 44 + n \cdot 58} = 0,1 \text{ bis } 0,4 \text{ ist, d.h.}$$
 bei denen der Gewichtsanteil des Äthylenoxyds 10 bis 40 Gewichtsprozent beträgt.

Die erfindungsgemäßen Klotzhilfsmittel können in einfacher Weise dadurch hergestellt werden, daß das Verbindungsgemisch (Ia + Ib), die Verbindung II und/oder III in den angegebenen Gewichtsverhältnissen in Wasser eingerührt wird. Anstelle der Diestersalze der allgemeinen Formel Ia bzw. der Monoestersalze der allgemeinen Formel Ib können auch die freien Diestersäuren bzw. Monoestersäuren der allgemeinen Formel Ic bzw. Id



Ic



Id

zur Herstellung des Klotzhilfsmittels benutzt werden. Der pH-Wert der erhaltenen Lösung oder Dispersion wird dann mit Alkalimetallhydroxyden, Ammoniak oder organischen Aminen auf Werte über 7, vorzugsweise auf Werte von 7 bis 8, eingestellt. Zur Einstellung des pH-Wertes werden vorzugsweise Natron- oder Kalilauge, wäßrige Ammoniaklösung oder Triäthanolamin benutzt.

Das erfindungsgemäße Klotzhilfsmittel wird zum Färben von Cellulosefasern oder von Cellulose-Synthesefaser-Gemischen mit Schwefel-, Schwefelküpen-, Küpen- oder Reaktivfarbstoffen nach kontinuierlichen, halbkontinuierlichen oder diskontinuierlichen Färbeverfahren in Mengen von 1 bis 40 g/l Färbeflotte, vorzugsweise in Mengen von 1 bis 15 g/l Färbeflotte, eingesetzt. In der Regel wird dabei mit Flottenverhältnissen zwischen 1 : 2 bis 1 : 30, vorzugsweise zwischen 1 : 2 bis 1 : 12, gefärbt. Das erfindungsgemäße Färbeverfahren kann selbstverständlich auch so durchgeführt werden, daß nicht das anwendungsfertige Klotzhilfsmittel, sondern die unter a), b) und c) aufgeführten Wirkstoffe in Mengen von insgesamt 0,2 bis 24 g/l, vorzugsweise 0,2 bis 9 g/l, der Färbeflotte zugefügt werden. Dabei werden von den unter a) aufgeführten Wirkstoffen 83,5 bis 95 Gewichtsprozent, von den unter b) aufgeführten Wirkstoffen 0 bis 8,25 Gewichtsprozent, von den unter c) aufgeführten Wirkstoffen 0 bis 8,25 Gewichtsprozent benötigt, wobei die Werte für b) und c) so gewählt werden, daß die Summe der unter b) + c) aufgeführten Wirkstoffe 5 bis 16,5 Gewichtsprozent beträgt.

Die erfindungsgemäßen Klotzhilfsmittel für das Färben mit Schwefel-, Schwefelküpen- und Küpenfarbstoffen enthalten vorzugsweise keine der unter c) aufgeführten Verbindungen III.

Die erfindungsgemäßen Klotzhilfsmittel für das Färben mit Reaktivfarbstoffen enthalten vorzugsweise keine der unter b) aufgeführten Verbindungen II.

Der eigentliche Färbevorgang wird auch bei Färbeverfahren mit langen Flottenverhältnissen nach Zusatz des erfindungsgemäßen Klotzhilfsmittels oder der oben erwähnten Wirkstoffkombination zu der Färbeflotte wie üblich durchgeführt. Das Färben kann z.B. nach dem Küpen-Klotz-Dampf-, (Pad-Steam-), Williams-Unit-, Kaltverweil-, Pad-Jig- oder Pad-Roll-Verfahren erfolgen. Beim Färben nach kontinuierlichen Verfahren kann dabei mit oder ohne Zwischentrocknung nach dem Klotzen gearbeitet werden.

Alle bekannten Modifikationen der Schwefelfarbstoffe können verwendet werden. Geeignete Schwefelfarbstoffe sind z.B. folgende: C.I. Sulphur Blue 1, C.I. Leuco Sulphur Blue 1, C.I. Sulphur Blue 3, C.I. Leuco Sulphur Blue 3, C.I. Sulphur Blue 4, C.I. Solubilised Sulphur Blue 4, C.I. Sulphur Blue 5, C.I. Leuco Sulphur Blue 5, C.I. Solubilised Sulphur Blue 5, C.I. Sulphur Blue 7, C.I. Leuco Sulphur Blue 7, C.I. Solubilised Sulphur Blue 7, C.I. Sulphur Blue 10, C.I. Solubilised Sulphur Blue 10, C.I. Sulphur Blue 15, C.I. Leuco Sulphur Blue 15, C.I. Solubilised Sulphur Blue 15, C.I. Sulphur Yellow 2, C.I. Leuco Sulphur Yellow 2, C.I. Solubilised Sulphur Yellow 2, C.I. Sulphur Yellow 4, C.I. Leuco Sulphur Yellow 4, C.I. Solubilised Sulphur Yellow 4, C.I. Leuco Sulphur Yellow 7, C.I. Sulphur Yellow 9, C.I. Leuco Sulphur Yellow 9, C.I. Sulphur Green 2, C.I. Leuco Sulphur Green 2, C.I. Solubilised Sulphur Green 2, C.I. Sulphur Green 3, C.I. Leuco Sulphur Green 3, C.I. Solubilised Sulphur Green 3, C.I. Sulphur Green 5, C.I. Sulphur Brown 5, C.I. Leuco Sulphur Brown 5, C.I. Solubilised Sulphur Brown 5, C.I. Sulphur Brown 10, C.I. Leuco Sulphur Brown 10, C.I. Sulphur Brown 16, C.I. Solubilised Sulphur Brown 16, C.I. Sulphur Brown 51, C.I. Solubilised Sulphur Brown 51, C.I. Sulphur Black 8, C.I. Sulphur Red 3, C.I. Solubilised Sulphur Red 3, C.I. Sulphur Red 7, C.I. Solubilised Sulphur Red 7.

Geeignete Schwefelküpenfarbstoffe sind z.B. C.I. Vat Blue 42, C.I. Reduced Vat Blue 42, C.I. Vat Blue 43, C.I. Reduced Vat Blue 43, C.I. Vat Blue 44, C.I. Vat Blue 45, C.I. Vat Blue 47, C.I. Vat Blue 49, C.I. Vat Blue 50, C.I. Sulphur Black 10, C.I. Leuco Sulphur Black 10.

Geeignete Küpenfarbstoffe sind z.B. C.I. Vat Orange 7, C.I. Vat Red 13, C.I. Vat Red 14, C.I. Vat Red 15, C.I. Vat Brown 1, C.I. Vat Brown 3, C.I. Vat Blue 13, C.I. Vat Blue 16, C.I. Vat Violet 1, C.I. Vat Blue 4:1.

Geeignete Reaktivfarbstoffe sind z.B. C.I. Reactive Yellow 17, C.I. Reactive Orange 7, C.I. Reactive Orange 16, C.I. Reactive Red 22, C.I. Reactive Red 23, C.I. Reactive Blue 5, C.I. Reactive Blue 19, C.I. Reactive Violet 4, C.I. Reactive Violet 5.

Als textile Materialien können vorbehandelte, wie auch nicht vorbehandelte cellulosefaserhaltige Materialien oder Materialien aus Cellulosefaser-Synthesefaser-Mischungen verwendet werden. Dabei kommen vor allem Mischungen wie Baumwolle/Polyester, Zellwolle/Polyester, Baumwolle/Polyamin, Polyamid/Zellwolle in Frage.

Durch das erfindungsgemäße Färbeverfahren bzw. durch Verwendung des erfindungsgemäßen Klotzhilfsmittels werden einwandfreie Färbungen mit gleicher Farbtiefe von Kante zu Kante und Anfang zu Ende erreicht. Die durch die erfindungsgemäße Wirkstoffkombination erzielte synergistische Verkürzung der Netzzeiten und die Verminderung des Schaumvolumens ist aus den nachfolgenden Tabellen ersichtlich.

In den Tabellen und Beispielen angegebene Prozente sind Gewichtsprozente, Teile sind Gewichtsteile, sofern nichts anderes angegeben. Ferner bedeuten: Flotte 1: Eine Färbeflotte zum Färben mit Schwefel-, Schwefelküpen- und Küpenfarbstoffen nach dem Pad-Steam-Verfahren, die im Liter 50 g NaOH 32° Bé und 40 g NaHSO₃ enthält.

Flotte 2: Eine Färbeflotte zum Färben mit Schwefel-, Schwefelküpen- und Küpenfarbstoffen nach dem Pad-Steam-Verfahren, die im Liter 50 g NaOH 32°Bé, 40 g NaHSO₃ und 20 g NaCl enthält.

Flotte 3: Eine Flotte zum Färben mit Reaktivfarbstoffen, die im Liter 125 g Wasserglas, 30 g NaOH 38°Bé und 20 g Na₂SO₄ enthält.

Flotte 4: Eine Flotte zum Färben mit Reaktivfarbstoffen, die im Liter 125 g Wasserglas, 30 g NaOH 38°Bé, 20 g Na₂SO₄ und 100 g Harnstoff enthält.

Flotte 5: Eine Flotte zum Färben mit Reaktivfarbstoffen, die im Liter 20 g NaOH 38°Bé, 30 g NaCl und 20 g Na₂SO₄ enthält.

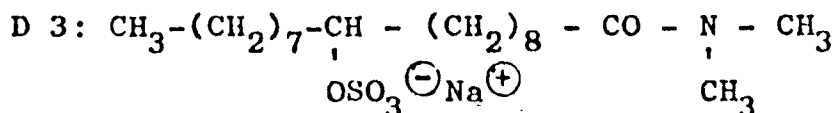
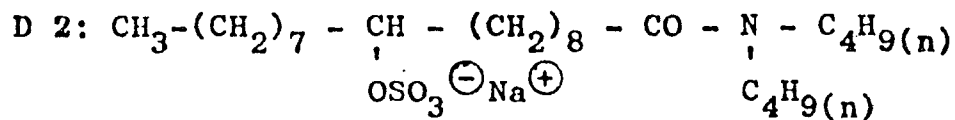
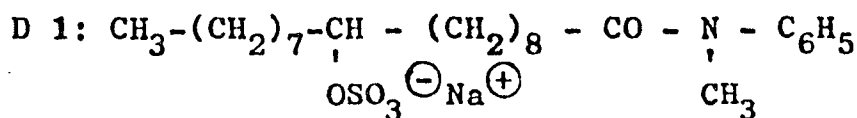
Flotte 6: Eine Flotte zum Färben mit Reaktivfarbstoffen, die im Liter 20 g NaOH 38°Bé, 30 g NaCl, 20 g Na₂SO₄ und 100 g Harnstoff enthält.

A 1: Mono-benzyl-phosphat-triäthanolaminsalz.

A 2: Di-benzyl-phosphat-triäthanolaminsalz.

A 3: Di-(2-äthyl-hexyl)-phosphat-kaliumsalz.

A 4: Mono-(2-äthyl-hexyl)-phosphat-kaliumsalz.



C 1: Ein Äthylenoxyd-Propylenoxyd-Block-Copolymerisat mit einem Molgewicht unter 2000 und mit einem Äthylenoxydanteil von 10 Gewichtsprozent (Verbindung III mit $\frac{44(m+p)}{44(m+p)+58n}=0,1$).

C 2: Ein Äthylenoxyd-Propylenoxyd-Block-Copolymerisat mit einem Molgewicht unter 3500 und mit einem Äthylenoxyd-anteil von 40 Gewichtsprozent (Verbindung III mit

$$\frac{44(m+p)}{44(m+p) + 58 n} = 0,4 \text{).}$$

Die Netzzeiten wurden unter Verwendung der in der DIN-Vorschrift 53901 beschriebenen Methode bestimmt; die Schaumwerte wurden nach der Methode der DIN-Vorschrift 53902 bestimmt.

In den Tabellen I bis IV sind erfindungsgemäße Klotzhilfsmittel unter der Nr. 1 und in Tabelle V unter den Nr. V/1, V/4 bis 6 angegeben. Wie aus den Tabellen IV und V ferner zu ersehen ist, liefern die erfindungsgemäßen Klotzhilfsmittel erstaunlich stabile Klotzflotten für Schwefel-, Schwefelküpen- und Küpenfarbstoffe. Die Tatsache, daß die ionogenen Hilfsmittel in der erfindungsgemäßen Kombination nicht ausflockend wirken, obwohl die Flotte stark alkalisch ist und einen hohen Elektrolytgehalt aufweist, war überraschend.

In den nachfolgenden Beispielen wird die Anwendung erfindungsgemäßer Klotzhilfsmittel näher erläutert.

Beispiel 1:

Ein schwierig durchzufärbender Roh-Baumwollmoleskin und ein Roh-Zeltplanstoff werden mit einer Flotte geklotzt, die 30 g/l Hydron-Blau R f. Sol (Vat Blue, C.I. 53630), 50 ml/l Natronlauge 32°Bé, 40 g/l Hydrosulfit sowie 4 g/l einer Hilfsmittelzubereitung, die aus 16 Teilen Mono-(2-äthylhexyl)phosphat und 24 Teilen Di-(2-äthylhexyl)phosphat, jeweils als Kaliumsalze und 2,5 Teilen des 10-Hydroxy-octadecanecarbonsäure-di-n-butylamids als Na⁺-Salz des Schwefelsäurehalbesters enthält.

Die Klotztemperatur beträgt ca. 20°C. Die Flottenaufnahme des verwendeten Zweiwalzenfoulards beträgt bei dem Baumwollmoleskin 55 % und bei dem Baumwollzeltstoff 47 %. Nach dem Klotzen, Dämpfen und Fertigstellen der Färbungen auf

Tabelle I/II Netzzeiten in Sekunden bei 10 g Wirksubstanz / 1 Liter Flotte

Nr.	Hilfsmittel- zubereitung	Flotte 1	Flotte 2	Flotte 3	Flotte 4	Flotte 5	Flotte 6
I/1	5 % A 4 35 % A 3 5 % C 2 Rest Wasser	10	11	20	25	4	15
I/2	5 % A 4 35 % A 3 Rest Wasser	22	17	40	60	10	44
I/3	100 % D 2	70	114	76	131	52	55
I/4	100 % C 2	00	00	00	00	00	00
II/1	5 % A 1 35 % A 2 5 % C 1 Rest Wasser	8	10	20	28	6	12
II/2	5 % A 1 35 % A 2 Rest Wasser	28	19	40	60	20	50
II/3	35 % D 1 Rest Wasser	90	140	85	150	70	72
II/4	100 % C 1	00	00	00	00	00	00

Tabelle III Netzzeiten in Sekunden bei 4 g Wirksubstanz / 1 Liter Flotte

Nr.	Hilfsmittel- zubereitung	Flotte 1	Flotte 2	Flotte 3	Flotte 4	Flotte 5	Flotte 6
1	16 % A 4 24 % A 3 5 % C 1 Rest Wasser	11	15	30	43	14	24
2	16 % A 4 24 % A 3 Rest Wasser	16	20	36	53	19	32
3	100 % D 2	70	114	76	131	52	55
4	100 % C 1	00	00	00	00	00	00

Tabelle IV / V

Schaumwerte in ml, gemessen am Anfang (a),
 nach 1 Minute (b), bzw. nach 3 Minuten (c),
 bei Hilfsmittelzubereitungen IV bei 6 g Wirksubstanz/1 Liter
 Färbeflotte und bei Hilfsmittelzubereitungen V bei 4 g
 Wirksubstanz/ 1 Liter Färbeflotte.

Nr. Hilfsmittel- zubereitung	Flotte 2	Flotte 4	Stabilität der Flotte 2 in An- wesenheit eines Schwefelfarbstoffes	
IV/1	20 % A 1 20 % A 2 1 % D 2 2,5 % C 1 Rest Wasser	a) 0 b) 0	a) 10 b) 0	40 Stunden
IV/2	20 % A 1 20 % A 2 5 % C 1 Rest Wasser	a) 15 b) 0	a) 15 b) 0	1,5 Stunden
IV/3	20 % A 1 20 % A 2 Rest Wasser	a) 50 b) 0	a) 270 c) 0	16 Stunden
V/1	20 % A 4 20 % A 3 1 % D 3 4 % C 1 Rest Wasser	a) 0 b) 0	a) 100 b) 10	24 Stunden
V/2	20 % A 4 20 % A 3 5 % C 1 Rest Wasser	a) 10 b) 0	a) 70 b) 0	1 Stunde
V/3	20 % A 4 20 % A 3 Rest Wasser	a) 20 b) 0	a) 230 b) 150	12 Stunden

Tabelle V Fortsetzung

Nr.	Hilfsmittel- zubereitung	Flotte 2	Stabilität der Flotte 2 in Anwesenheit eines Schwefelfarbstoffs
V/4	10 % A 4 20 % A 3 2,5 % D 2 Rest Wasser	a) 10 b) 0	12 Stunden
V/5	10 % A 4 20 % A 3 0,5 % D 2 2 % C 1	a) 5 b) 0	24 Stunden
V/6	10 % A 4 20 % A 3 1 % D 2 4 % C 1	a) 0 b) 0	24 Stunden

einer Breitwaschmaschine durch Spülen, Oxydieren und nochmaliges Spülen erhält man gut durchgefärbte Färbungen mit ruhigem Warenbild.

Beispiel 2

Der Roh-Baumwollmoleskin des Beispiels 1 wird mit einer Flotte, die 25 g/l Indanthren-Gelb F 2 GC Colloisol (Vat Yellow 33) und 4 g/l eines Klotzhilfsmittels aus 5 Teilen Mono-(2-äthylhexyl)phosphat, 35 Teilen Di-(2-äthylhexyl)-phosphat, jeweils als Kalium-Salze, und 5 Teilen eines Äthylenoxyd/Propylenoxyd-Copolymerisats mit einem Molgewicht unter 2000 und mit einem Äthylenoxydgehalt von 10 % enthält, geklotzt, dann bei 120 bis 140 °C auf der Hotflue getrocknet, in einem Chemikaliennentrog mit einer Flotte mit 60 ml/l Natronlauge 38°Bé und 30 g/l Hydrosulfit getränkt, gedämpft und auf einer Breitwaschmaschine durch Spülen, Oxydieren, kochendes Seifen und nochmaliges Spülen fertiggestellt. Es wird eine einwandfreie Färbung erhalten.

Beispiel 3

Ein Roh-Zeltplanstoff wird mit einer Flotte, die 80 g/l Cassulfon-Lichtbraun GGL flüssig (Solubilised Sulphur Brown 51, C.I. 53328) und 4 g/l eines Klotzhilfsmittels aus 16 Teilen Mono-(2-äthylhexyl)phosphat, 24 Teilen Di-(2-äthylhexyl)phosphat jeweils als Triäthanolaminsalz und 5 Teilen des Natriumsalzes des Schwefelsäurehalbesters des 10-Hydroxyoctadecansäure-N-methylanilids enthält, foulardiert, dann bei 120 bis 140°C auf der Hotflue getrocknet, in einem Chemikaliennentrog mit einer Flotte getränkt, die 12 g /l Soda, 40 ml/l Sulfhydrat F 150 (Handelsprodukt der Cassella AG, Frankfurt/Main - 61) und 3 ml/l Stabilisal S flüssig (Handelsprodukt der Cassella AG, Frankfurt/Main-61) enthält, gedämpft und auf einer Breitwaschmaschine durch Spülen, Oxydieren und nochmaliges Spülen fertiggestellt. Es wird eine einwandfreie Färbung erhalten.

Beispiel 4

Ein Roh-Zeltplanstoff wird mit einer Flotte, die 30 g/l Indocarbon CL für Sol (Sulphur Black 11, C.I. 53290) und 4 g/l eines Klotzhilfsmittels aus 5 Teilen Mono-(2-äthylhexyl)phosphat, 35 Teilen Di-(2-äthylhexyl)phosphat jeweils als Kaliumsalz, 0,5 Teilen des Natriumsalzes des Schwefelsäurehalbesters des 10-Hydroxyoctadecancarbonsäure-di-n-butylamids und 2 Teilen eines Äthylenoxyd/Propylenoxyd-Copolymerisats mit einem Molgewicht unter 3500 und mit einem Äthylenoxyd-Gewichtsanteil von 40 % enthält, geklotzt, ohne oder nach Trocknung auf der Hotflue im Jigger mit Natronlauge und Hydrosulfit entwickelt und durch Spülen und Oxydieren fertiggestellt. Es wird eine einwandfreie Färbung erhalten.

Beispiel 5

Ein Roh-Baumwollmoleskin wird mit einer Flotte, die 25 g/l Indanthren-Brillantorange RK Colloisol (Vat Orange 3, C.I. 59300) und 4 g/l eines Klotzhilfsmittels aus 16 Teilen Mono-(2-äthylhexyl)phosphat, 24 Teilen Di-(2-äthylhexyl)phosphat jeweils als Natriumsalz, 1 Teil des Natriumsalzes des Schwefelsäurehalbesters des 10-Hydroxyoctadecancarbonsäure-di-n-butylamids und 4 Teilen eines Äthylenoxyd/Propylenoxyd-Copolymerisats mit einem Molgewicht unter 2000 und mit einem Gewichtsanteil von 10 % Äthylenoxyd enthält, geklotzt und wie im Beispiel 4 angegeben weiterverarbeitet. Es wird eine einwandfreie Färbung erhalten.

Beispiel 6

Ein Roh-Baumwollmoleskin wird mit einer Flotte, die 40 g/l Hydrosol-Lichtbraun GGL und 4 g/l eines Klotzhilfsmittels aus 20 Teilen Mono-benzyl-phosphat, 20 Teilen Di-benzyl-phosphat, jeweils als Triäthanolaminsalz, 2,5 Teilen des Natriumsalzes des Schwefelsäurehalbesters des 10-Hydroxyoctadecancarbonsäure-di-n-butylamids enthält, geklotzt, ohne oder nach der Trocknung auf der Hotflue im Jigger mit Soda, Sulfhydrat F 150 und Stabilisal S flüssig entwickelt und durch Spülen und Oxydieren fertiggestellt. Es wird eine einwandfreie Färbung erhalten.

Beispiel 7

Ein Baumwollgarn wird mit einer Flotte, die 1,5 % Indanthren-Rotbraun RR Colloisol (Vat Brown 45, C.I. 59500), 10 ml/l Natronlauge 38°Bé, 4 g/l Hydrosulfit und 10 g/l NaCl und 1 g/l eines Klotzhilfsmittels aus 16 Teilen Mono-(2-Äthylhexyl)phosphat, 24 Teilen Di-(2-Äthylhexyl)phosphat, jeweils als Kaliumsalz, und 5 Teilen eines Äthylenoxyd/Propylenoxyd Copolymerisats mit einem Molgewicht unter 2000 und mit einem Äthylenoxydgehalt von 10 % bei 50°C gefärbt und durch Oxydation und kochendes Seifen fertiggestellt. Man erhält egale und gut durchgefärbte Baumwollgarne.

Beispiel 8

Baumwollgarn wird bei 70°C mit einer Flotte gefärbt, die 1 % Hydron-Blau RB Pulver, hochkonzentriert, (Vat Blue 43, C.I. 53630) und 1 g/l eines Klotzhilfsmittels, bestehend aus 16 Teilen Mono-(2-Äthylhexyl)phosphat, 24 Teilen Di-(2-Äthylhexyl)phosphat, jeweils als Kaliumsalz, und 2,5 Teilen des Natriumsalzes des Schwefelsäurehalbesters des 10-Hydroxyoctadecancarbonsäure-di-n-butylamids sowie die im Beispiel 7 angegebenen Chemikalien enthält. Fertiggestellt wird wie im Beispiel 7.

Beispiel 9

Baumwollgarn wird in einer Flotte, die 6 % Immedial Carbon CMR hochkonz. Körner (Sulphur Black 1, C.I. 53185), 7 g/l Soda, 10 ml/l Sulphydrat F 150 (Handelsprodukt der Cassella AG, Frankfurt/Main-61), 2 ml/l Stabilisal S flüssig (Handelsprodukt der Cassella AG, Frankfurt/Main-61), 10 g/l Kochsalz und 1 g/l eines Klotzhilfsmittels, hergestellt aus 20 Teilen des Mono-(isononyl)phosphats, 20 Teilen des Di-(isononyl)phosphats, jeweils als Kaliumsalz, und 4,0 Teilen des 10-Hydroxyoctadecancarbonsäure-N-butylamids, enthält, bei 90°C gefärbt und durch Oxydation und Spülen fertiggestellt. Man erhält ein einwandfrei durchgefärbtes Baumwollgarn.

Beispiel 10

Pflegeleichter Baumwollkörper wird mit einer Flotte, die 60 g/l Remazol Rot B (Reaktiv Red 22, C.I. 14824), 35 ml/l Natronlauge 38°Bé, 95 ml/l Natriumwasserglas 38°Bé und 4 g/l eines Klotzhilfsmittels aus 5 Teilen Mono-(2-Äthylhexyl)-phosphat Kaliumsalz, 3,5 Teilen Di-(2-Äthylhexyl)phosphat Kaliumsalz, 0,5 Teilen des Natriumsalzes des Schwefelsäurehalbesters des 10-Hydroxyoctadecancarbonsäure-di-n-butylamids und 2 Teilen eines Äthylenoxyd/Propylenoxyd-Copolymerisats mit einem Molgewicht unter 3500 und mit einem Gewichtsanteil an Äthylenoxyd von 40 % enthält, bei 20 bis 25°C auf einem Foulard geklotzt, aufgedockt und 4 Stunden verweilen gelassen. Anschließend erfolgt die übliche Fertigstellung durch Spülen bei 70°C, kochendes Seifen sowie nochmaliges heißes und kaltes Spülen. Es wird eine gut durchgefärbte einwandfreie Färbung erhalten.

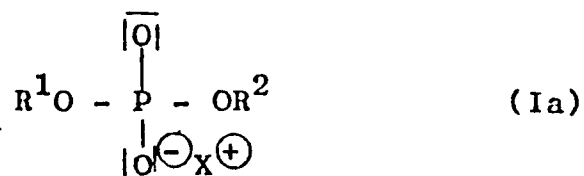
Beispiel 11

Pflegeleichter Baumwolltrikotstoff wird mit einer Flotte, die 30 g/l Remazol Goldgelb G (Reaktiv Yellow 17, C.I. 18852), 14 ml/l Natronlauge 38°Bé, 30 g/l Kochsalz und 6 g/l eines Klotzhilfsmittels, hergestellt aus 16 Teilen Mono-(2-Äthylhexyl)phosphat Kaliumsalz, 24 Teilen Di-(2-Äthylhexyl)phosphat Kaliumsalz und 5 Teilen eines Äthylenoxyd/Propylenoxyd-Copolymerisats mit einem Molgewicht unter 2000 und mit einem Äthylenoxydanteil von 10 %, enthält, auf einem Foulard geklotzt, aufgedockt und 12 Stunden verweilen gelassen. Anschließend wird kalt gespült, mit Essigsäure bei 40°C neutralisiert, heiß gespült, kochend geseift und durch kaltes und heißes Spülen fertiggestellt. Man erhält eine Färbung mit einwandfreiem Warenbild.

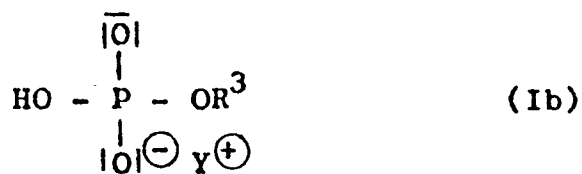
P a t e n t a n s p r ü c h e

1. Klotzhilfsmittel zum Färben von Cellulosefasern oder von Cellulosefaser-Synthesefaser-Gemischen mit Schwefel-, Schwefelküpen-, Küpen- oder Reaktivfarbstoffen bestehend aus einer wäßrigen Lösung oder Dispersion mit einem Gehalt von

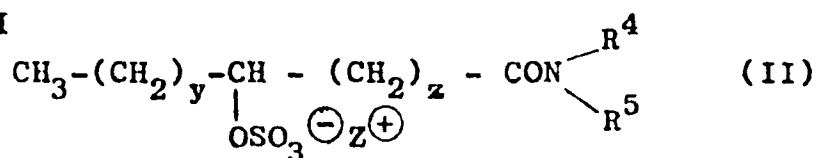
a) 20 bis 50 Gewichtsprozent eines Gemisches aus 50 bis 100 Gewichtsprozent einer Verbindung der allgemeinen Formel Ia



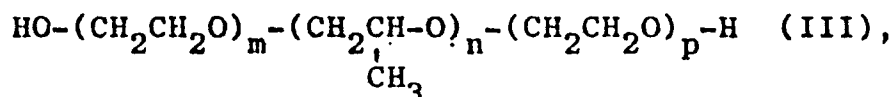
und 50 bis 0 Gewichtsprozent einer Verbindung der allgemeinen Formel Ib



b) b Gewichtsprozent einer Verbindung der allgemeinen Formel II



c) c Gewichtsprozent einer Verbindung der allgemeinen Formel III



wobei b eine Zahl von 0 bis 5, c eine Zahl von 0 bis 5 bedeutet und b und c so gewählt werden, daß (b+c) eine Zahl von 1 bis 10 bedeutet, und wobei R^1 , R^2 , R^3 einen aliphatischen Rest mit 5 bis 12 C-Atomen oder einen araliphatischen Rest mit 7 bis 13 C-Atomen, $\text{X}^{\oplus}$, $\text{Y}^{\oplus}$, $\text{Z}^{\oplus}$ ein Alkalimetall- oder Ammoniumkation oder ein Kation eines Alkyl- oder Hydroxyalkylamins, R^4 einen aliphatischen Rest mit 1 bis 8 C-Atomen, eine Phenylgruppe, Alkylphenylgruppe oder Phenylalkylgruppe mit jeweils 1 bis 4 C-Atomen im Alkylrest, R^5 Wasserstoff oder R^4 , y, z ganze Zahlen

von 6 bis 8, n eine Zahl von 15 bis 35, (m + p) eine Zahl von 2 bis 120 bedeuten und n und (m + p) so gewählt werden, daß $\frac{(m+p) \cdot 44}{(m+p) \cdot 44 + n \cdot 58} = 0,1 \text{ bis } 0,8$ ist.

2. Klotzhilfsmittel nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß in dem Gemisch der Verbindungen Ia und Ib mindestens 70 Gewichtsprozent der Verbindung Ia vorhanden sind.

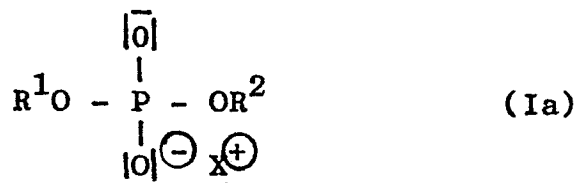
3. Klotzhilfsmittel nach den Ansprüchen 1 und 2, dadurch gekennzeichnet, daß es eine Verbindung der allgemeinen Formel III enthält, für die $\frac{44 \cdot (m+p)}{44(m+p) + 58 n} = 0,1 \text{ bis } 0,4$ ist.

4. Klotzhilfsmittel nach den Ansprüchen 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß R¹, R² oder R³ einen verzweigten Alkylrest mit 7 bis 10 C-Atomen bedeuten.

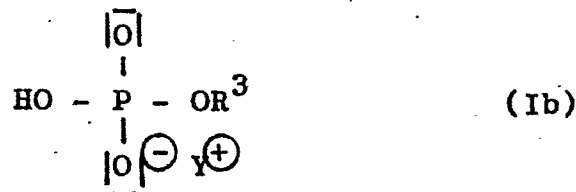
5. Klotzhilfsmittel nach den Ansprüchen 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß (y + z) = 15 ist.

6. Verfahren zur Herstellung eines Klotzhilfsmittels zum Färben von Cellulosefasern oder von Cellulosefaser-Synthesefaser-Gemischen mit Schwefel-, Schwefelküpen-, Küpen- oder Reaktivfarbstoffen, bestehend aus einer wäßrigen Lösung oder Dispersion, dadurch gekennzeichnet, daß zur Herstellung von je 100 Gewichtsteilen Lösung oder Dispersion

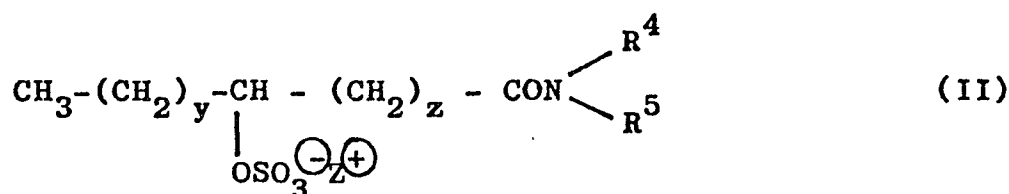
a) a Gewichtsteile eines Gemisches aus 50 bis 100, vorzugsweise 70 bis 100 Gewichtsprozent einer Verbindung der allgemeinen Formel Ia



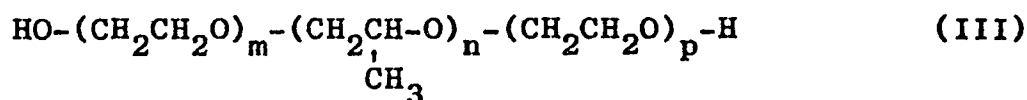
und 50 bis 0, vorzugsweise 30 bis 0 Gewichtsprozent einer Verbindung der allgemeinen Formel Ib



b) b Gewichtsteile einer Verbindung der allgemeinen Formel II

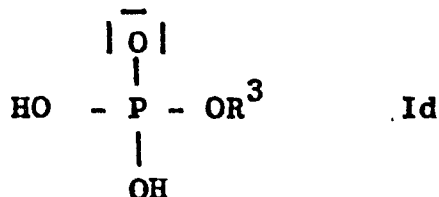
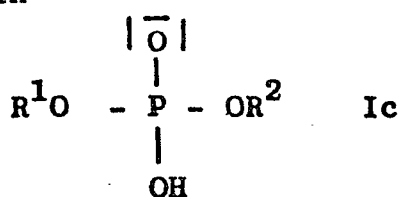


c) c Gewichtsteile einer Verbindung der allgemeinen Formel III



wobei a eine Zahl von 20 bis 50, b eine Zahl von 0 bis 5, c eine Zahl von 0 bis 5 bedeutet und b und c so gewählt werden, daß (b + c) eine Zahl von 1 bis 10 bedeutet, und wobei R^1 , R^2 , R^3 einen aliphatischen Rest mit 5 bis 12 C-Atomen oder einen araliphatischen Rest mit 7 bis 13 C-Atomen, $\text{X}^{\oplus}$, $\text{Y}^{\oplus}$, $\text{Z}^{\oplus}$ ein Alkalimetall- oder Ammoniumkation oder ein Kation eines Alkyl- oder Hydroxyalkylamins, R^4 einen aliphatischen Rest mit 1 bis 8 C-Atomen, eine Phenylgruppe, Alkylphenylgruppe oder Phenylalkylgruppe mit jeweils 1 bis 4 C-Atomen im Alkylrest, R^5 Wasserstoff oder R^4 , y, z ganze Zahlen von 6 bis 8, n eine Zahl von 15 bis 35, (m + p) eine Zahl von 2 bis 120 bedeuten und n und (m + p) so gewählt werden, daß
$$\frac{(m+p) \cdot 44}{(m+p) \cdot 44 + n \cdot 58} = 0,1 \text{ bis } 0,8 \text{ ist, in } 100-(a + b + c)$$
 Gewichtsteile Wasser eingerührt werden.

7. Verfahren nach Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet, daß anstelle der Verbindung Ia und/oder Ib Verbindungen der Formeln



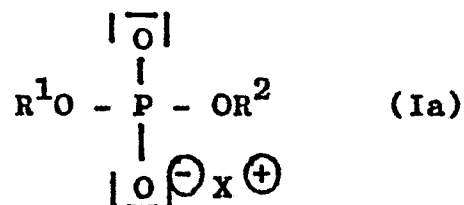
eingesetzt werden und der pH-Wert der erhaltenen Lösung oder Dispersion auf Werte über 7, vorzugsweise auf Werte von 7 bis 8 eingestellt wird.

8. Verfahren zum Färben von Cellulosefasern oder von Cellulosefaser-Synthesefaser-Gemischen mit Schwefel-, Schwefelküpen-, Küpen- oder Reaktivfarbstoffen, dadurch gekennzeichnet, daß der Klotzflotte ein Klotzhilfsmittel nach den Ansprüchen 1 bis 5 oder ein nach den Ansprüchen 6 oder 7 hergestelltes Klotzhilfsmittel in Mengen von 1 bis 40 g/l zugesetzt und wie üblich gefärbt und fertiggestellt wird.

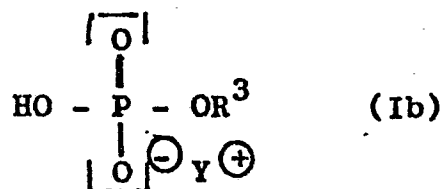
9. Verfahren nach Anspruch 8, dadurch gekennzeichnet, daß der Klotzflotte das Klotzhilfsmittel in Mengen von 1 bis 15 g/l zugesetzt wird.

10. Verfahren zum Färben von Cellulosefasern oder von Cellulosefaser-Synthesefaser-Gemischen mit Schwefel-, Schwefelküpen-, Küpen- oder Reaktivfarbstoffen, dadurch gekennzeichnet, daß der Klotzflotte ein Wirkstoffgemisch in Mengen von 0,2 bis 24 g/l, vorzugsweise 0,2 bis 9 g/l zugesetzt wird, das

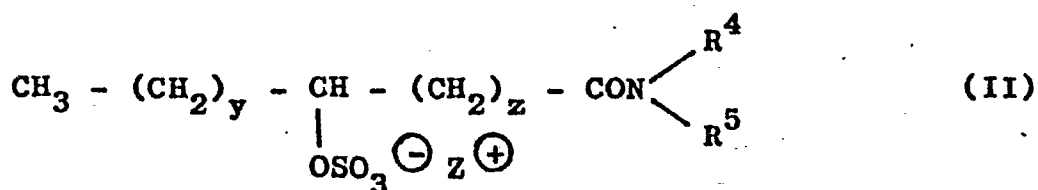
a) zu 83,5 bis 95 Gewichtsprozent aus einem Gemisch aus 50 bis 100 Gewichtsprozent einer Verbindung der allgemeinen Formel Ia



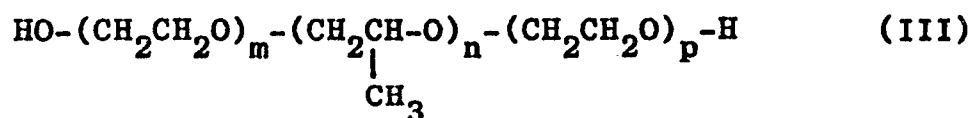
und 50 bis 0 Gewichtsprozent einer Verbindung der allgemeinen Formel Ib



b) zu b = 0 bis 8,25 Gewichtsprozent einer Verbindung der allgemeinen Formel II



c) zu c = 0 bis 8,25 Gewichtsprozent einer Verbindung der allgemeinen Formel III



wobei b und c so gewählt werden, daß (b + c) eine Zahl von 5 bis 16,5 bedeutet, und wobei R¹, R², R³ einen aliphatischen Rest mit 5 bis 12 C-Atomen oder einen araliphatischen Rest mit 7 bis 13 C-Atomen, X[⊕], Y[⊕], Z[⊕] ein Alkalimetall- oder Ammoniumkation oder ein Kation eines Alkyl- oder Hydroxyalkylamins, R⁴ einen aliphatischen Rest mit 1 bis 8 C-Atomen, eine Phenylgruppe, Alkylphenylgruppe oder Phenylalkylgruppe mit jeweils 1 bis 4 C-Atomen im Alkylrest, R⁵ Wasserstoff oder R⁴, y, z ganze Zahlen von 6 bis 8, n eine Zahl von 15 bis 35, (m + p) eine Zahl von 2 bis 120 bedeuten und n und (m + p) so gewählt werden, daß $\frac{(m+p) \cdot 44}{(m+p) \cdot 44 + n \cdot 58} = 0,1 \text{ bis } 0,8$ ist, besteht und wie üblich gefärbt und fertiggestellt wird.