

 12

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

 21 Anmeldenummer: **81102903.2**

 51 Int. Cl.³: **D 06 L 3/02**

 22 Anmeldetag: **15.04.81**

 30 Priorität: **25.04.80 DE 3015958**

 43 Veröffentlichungstag der Anmeldung:
04.11.81 Patentblatt 81/44

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

 71 Anmelder: **HOECHST AKTIENGESELLSCHAFT**
Postfach 80 03 20
D-6230 Frankfurt/Main 80(DE)

 72 Erfinder: **Smerz, Otto, Dr.**
Philipp-Kremer-Strasse 13
D-6233 Kelkheim (Taunus)(DE)

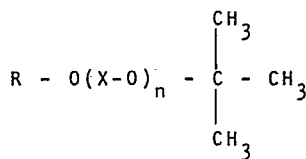
 72 Erfinder: **Martini, Thomas, Dr.**
Am Schellberg 42
D-623 Bad Soden am Taunus(DE)

 72 Erfinder: **Billenstein, Siegfried, Dr.**
Samerbergweg 8
D-8261 Burgkirchen/Alz(DE)

 72 Erfinder: **Adrian, Klaus**
Rauenthaler Weg 18
D-6000 Frankfurt am Main 71(DE)

 54 Verwendung von Alkylpolyglykol-tert.-butyläther als Bleichhilfsmittel und dieses Hilfsmittel enthaltende Bleichbäder.

 57 Verwendung von Verbindungen der Formel



worin R C₆-C₂₂-Alkyl, C₆-C₂₂-Alkenyl oder C₆-C₂₂-Alkylaryl, n eine Zahl von 5 bis 50 und X Ethylen oder Propylen bedeutet, wobei die Ätherkette (X-O)_n vollständig aus Ethoxieinheiten besteht oder aber höchstens n/5 Isopropoxieinheiten aufweist, als Hilfsmittel in alkalischen Peroxidbleichbädern.

EP 0 039 002 A2

Verwendung von Alkylpolyglykol-tert.-butyläther als
Bleichhilfsmittel und dieses Hilfsmittel enthaltende
Bleichbäder

Bekanntlich werden alkalische Peroxidbleichbäder, wie sie zum Bleichen von Cellulose dienen, gegen allzu rasche Zersetzung des Bades durch Zugabe von Stabilisatoren geschützt. Außerdem enthalten die Bleichflotten noch Netzmittel an-

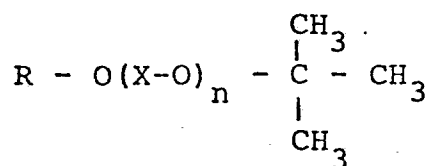
5 ionischer oder nichtionischer Art wie z.B. Alkansulfonate oder Alkylbenzolsulfonate oder Anlagerungsprodukte von Ethylen- oder Propylenoxid an Verbindungen mit aktivem Wasserstoff, wie z.B. Alkohole oder Phenole. Diese Netz-

10 mittel sollen eine gleichmäßige und schnelle Benetzung der Ware gewährleisten. Bei schnell laufenden Apparaten mit Haspelkufen oder Jigger ist aber beim Einsatz anionischer und nichtionischer Netzmittel mit Schaumbildung zu rechnen, was zu erheblichen praktischen Schwierigkeiten führen kann. Um dies zu vermeiden, setzt man den Bleich-

15 flotten Entschäumer zu, die natürlich alkalistabil, temperaturstabil und peroxidstabil sein müssen. Bleichrezepturen enthalten somit immer eine Fülle von Einzelkomponenten und es stellt sich die Aufgabe, Substanzen zu finden, die alle genannten Forderungen gleichzeitig erfüllen.

20 Es wurde nun gefunden, daß sich Alkylpolyglykol-tert.-butyläther als Stabilisatoren in alkalischen Peroxidbleichbädern eignen und daß diese Verbindungen gleichzeitig als schaumarmes bis schaumfreies Netzmittel wirken.

25 Gegenstand der Erfindung ist daher die Verwendung von Verbindungen der allgemeinen Formel



30

worin R C₆-C₂₂-Alkyl, C₆-C₂₂-Alkenyl oder C₆-C₂₂-Alkylaryl, n eine Zahl von 5 bis 50 und X Äthylen oder Propylen be-

deutet, wobei die Ätherkette $(X-O)_n$ vollständig aus Äth-
ox~~id~~einheiten besteht oder aber höchstens $n/5$ Isopropoxi-
einheiten aufweist, als Hilfsmittel in alkalischen Peroxid-
bleichbädern.

5

Die Verbindungen der obigen Formel sind aus der DE-OS
25 56 499 bekannt. Bevorzugt sind solche Verbindungen, bei
denen R C_8-C_{18} -Alkyl, C_8-C_{18} -Alkenyl und C_8-C_{18} -Alkylaryl
bedeutet. Die Alkyl- bzw. Alkenylgruppen können geradkettig
10 oder verzweigt sein. Als Aryl ist die Phenylgruppe bevor-
zugt.

15

Das Bleichbad hat die übliche Zusammensetzung und enthält
als bleichendes Agens Wasserstoffperoxid oder Verbindungen,
die in wässriger Lösung Wasserstoffperoxid bilden. Der pH-
Wert der Bleichbehälter wird mit Alkali wie Natriumhydro-
xid oder Natriumcarbonat auf 9 bis 14, vorzugsweise 11 bis
13 eingestellt. Zu diesem Bleichbad gibt man 0,5 bis 5,
vorzugsweise 0,5 bis 3 g/l des Hilfsmittels der obigen

20

Formel. Beim Bleichen in kurzer Flotte, wo die Konzentra-
tion an Wasserstoffperoxid etwa 10 bis 20 mal höher ist
als bei der Bleiche in langer Flotte verwendet man höhere
Mengen des Hilfsmittels bis ca. 20 g/l. Die Verbindungen
der obigen Formel können einzeln oder in Mischung mitein-
25 ander, wasserfrei oder in Form wässriger Zubereitungen
eingesetzt werden. Selbstverständlich ist es auch möglich,
zusätzlich herkömmliche Stabilisier-, Netz- und Antischaum-
mittel mitzuverwenden.

25

30

Die Schaumfreiheit der Alkylpolyglykol-tert.-butyläther
ist besonders dann gegeben, wenn die Temperatur des Bleich-
bades über dem Trübungspunkt dieser Hilfsmittel liegt, so
daß dieses Hilfsmittel ganz oder teilweise ausgetrübt ist.
Verwendet man die Verbindungen der obigen Formel unterhalb
ihres Trübungspunkts, so erreicht man zwar eine gewisse
35 Schaumarmut, aber keine vollständige Schaumfreiheit. Dem-
entsprechend liegt die bevorzugte Temperatur zum Bleichen
bei ca. 60 bis 100°C. Der Trübungspunkt der oben beschrie-

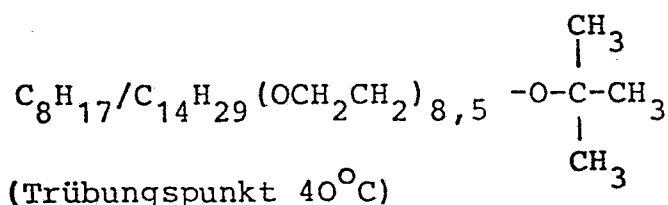
35

nen Hilfsmittel kann durch Zugabe von oxethylierten Alkylphenolen variiert, z.B. heraufgesetzt werden. Der Anteil dieser oxethylierten Alkylphenole, wobei Nonylphenol mit 5 bis 50 Ethylenoxideinheiten bevorzugt ist, kann bis zu 5 ca. 95 Gew. % betragen bezogen auf die Summe von Alkylpolyglykol-tert.-butyläther und Alkylphenol-oxalkylat.

In den folgenden, die Erfindung erläuternden Beispielen wird*der Peroxidabbau bis zu einer Dauer von 2 Stunden verfolgt. Von praktischer Bedeutung sind Bleichzeiten zwischen 10 und 30 Minuten. Das zu bleichende Cellulosematerial kann aus Baumwolle, Leinen, Nessel, Jute, Regeneratcellulose sowie aus Mischungen von Cellulose mit Synthesefasern bestehen. Nach dem Bleichvorgang wird das Bleichgut gespült und getrocknet. Anschließend werden Weißgrad, Saugfähigkeit und Polymerisationsgrad als Wirksamkeitskriterien bestimmt. Die Stabilisatorwirkung der Alkylpolyglykol-tert.-butyläther wird durch titrimetrische Bestimmung des Peroxidgehaltes während des Bleichvorganges erfaßt. Das Schaumverhalten der Bleichflotten wird bei 80°C bestimmt. Um eine möglichst starke Flottenbewegung zu erzeugen, wird in Labortests die Bleichflotte im Kreislauf durch ein senkrechtes Rohr gepumpt. Nach Austritt aus dem Rohr fällt der Flottenstrahl 30 cm auf die in einem kalibrierten heizbaren Gefäß sich befindende Flotte, wobei die Höhe der nach einer Minute gebildeten Schaummenge gemessen und der zeitliche Abbau des Schaumes verfolgt wird.
* unter anderem

Beispiel 1

- 30 Stuhlrohe Baumwolltrikotware wurde auf einer Haspelkufe im Flottenverhältnis 1:20 mit einer Bleichflotte I der folgenden Zusammensetzung gebleicht:
4 ml/l Wasserstoffperoxid (35 %ig),
1 g/l Ätznatron
35 1 g/l der Verbindung der Formel



Die Bleichflotte wurde in 30 Minuten auf 90°C erhitzt und 120 Minuten auf dieser Temperatur gehalten. Das Wasser der Bleichflotte war eine Mischung aus Leitungswasser und E-Wasser im Verhältnis 1:1 mit einer deutschen Härte von ca. 10°. Der Verbrauch an Peroxid wurde titrimetrisch mit Kaliumpermanganat alle 15 Minuten bestimmt. Nach Be-

- 5
10 Zum Vergleich wurde unter den gleichen Bedingungen mit einer bisher üblichen Bleichflotte II der folgenden Zusammensetzung gebleicht:

4 ml/l Wasserstoffperoxid (35 %ig),
15 1 g/l Ätznatron
1 g/l eines Stabilisators auf Basis Ethylendiamin-tetra-essigsäure-Mg-di-Na-Salz
1 g/l sek. Alkansulfonat als Netzmittel

- 20 Dabei wurden folgende Ergebnisse erhalten:

		Peroxidgehalt nach					gemessene Schaummenge in cm nach			
		30	45	60	90	120 Min.	30 Sek.	60 Sek.	120 Sek.	
25	Bleichflotte I	77,8	71,1	63,3	55,6	48,9	0	0	0	
	" II	58,9	52,2	47,8	40,9	36,7	21	20	19	
30		Weißgrad ¹⁾		polymerisie- ²⁾		Saughöhe ³⁾		in cm nach		
				rungsgrad						
							10	30	60	120 Sek.
	Bleichflotte I	86,4		1900		2,6	3,4	4,1	5,0	
	II	86,4		1870		2,0	3,2	4,0	4,9	

35

- 1) bestimmt mit Elrepho (Zeiss), Filter R 46; der Ausgangs-weißgrad der benutzten Trikotware betrug 56,3 %.
- 2) Polymerisationsgrad der Rohware: 2400
bestimmt mit Cu EN in Ubbelohde-Viskosimeter

3) Die Saughöhe der behandelten Ware wurde bestimmt, indem man Streifen von 2 cm Breite und 20 cm Länge der an der Luft getrockneten Ware in eine 2,5 %ige Lösung des Farbstoffs Patentblau V eintaucht und die Steighöhe in Abhängigkeit vor der Zeit bestimmt.

Die oben angegebenen Werte zeigen eindeutig, daß die erfindungsgemäße Bleiche mit dem Alkylpolyglykol-tert.-butyl-äther die bessere Wirkung gibt im Vergleich zu einer Bleichflotte herkömmlicher Zusammensetzung.

Die gleichen Ergebnisse erhält man, wenn man als Hilfsmittel die gleiche Verbindung wie oben aber mit einem Gehalt von 6,5 Oxethylenheiten und einem Trübungspunkt von 30° C einsetzt.

Beispiel 2

Peroxidbreitbleiche (Padroll-Verfahren)

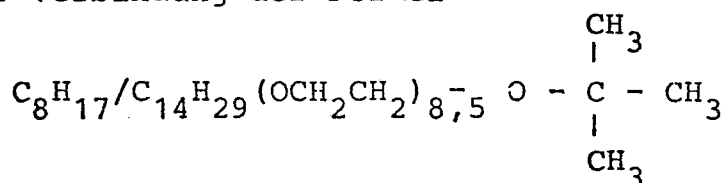
Entschlichtetes Baumwollgewebe wurde bei einer Flottenaufnahme von 90 % jeweils mit einer Bleichflotte I bzw. II der unten angegebenen Zusammensetzung geklotzt und mit direktem Dampf während 30 Minuten auf 90°C erhitzt. Anschließend wurde 2 mal bei 60° und 2 mal kalt gespült.

Bleichflotte I:

30 g/l Wasserstoffperoxid (35 %ig)

8 g/l Ätznatron

3 g/l der Verbindung der Formel



Bleichflotte II:

30 g/l Wasserstoffperoxid (35 %ig)

4 g/l Ätznatron

8 ml/l Wasserglas 33° Bé

5 g/l eines sek. alkansulfonathaltigen Netzmittels

Die Flotte 1 ist schaumfrei, während die Flotte 2 sehr stark schäumt. Mit beiden Bleichflotten wurden folgende Ergebnisse erhalten:

5		Weißgrad	Polymerisa- tionsgrad	Saughöhe nach				Sek.
				30	60	120	180	
	Bleich- flotte I	86,5	1675	3,2	4,1	5,3	6,1	
	" II	86,5	1680	2,9	3,1	5,1	6,0	

10 Bei praktisch gleichen Werten für den Weißgrad, den Polymerisationsgrad und die Saugfähigkeit hat die Bleichflotte I den Vorteil, daß sie nicht schäumt.

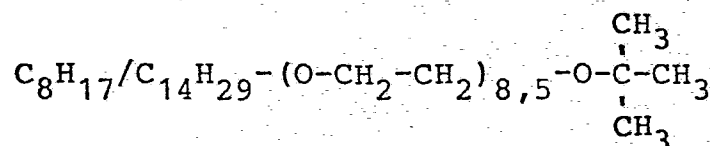
15 Beispiel 3

Eine Bleichflotte enthaltend 50 ml/l Wasserstoffperoxid, 18,75 g/l Ätznatron und 6 g/l eines Gemischs aus 84 % des in Beispiel 1 benutzten Alkylpolyglykol-tert.-butylesters und 16 % eines oxethylierten Nonylphenols mit 23 Einheiten Ethylenoxid wurde über eine Zeit von 72 Stunden auf den Gehalt an Peroxid untersucht. Das Wasser dieser Bleichflotte bestand aus einem Gemisch aus E-Wasser und Leitungswasser im Verhältnis 1:1. Dabei konnte eine Reduzierung des Gehalts an Peroxid um 10 % beobachtet werden. Die Bleichflotte, jedoch ohne Zusatz des Alkylpolyglykol-tert.-butyläthers zeigt im gleichen Zeitraum einen Verlust an Peroxid von insgesamt 25 %.

Beispiel 4

30 a) Entschlichtetes Baumwollgewebe wird in eine Flotte (E - Wasser : Stadtwasser = 1 : 1) bestehend aus 50 ml/l H_2O_2 35 proz., 20 g/l Ätznatron und 5 g/l eines handelsüblichen Netzmittels auf Basis sek. Alkansulfonat sowie 3 g/l des Produkts der Formel

35



eingetaucht und auf eine Flottenaufnahme von 100 % zwischen Walzen abgequetscht. Der Vorgang wurde wiederholt und das getränkte Gewebe wird in Polyethylenschutzfolien 16 Stunden bei Raumtemperatur gelagert. Anschließend wird 5 das Gewebe im Verhältnis 1 : 20 mit heißem Wasser gewaschen und Weißgrad, Saughöhe und Polymerisationsgrad bestimmt.

b) Wie unter a) wurde mit folgender Rezeptur gearbeitet.

50 ml/lt H_2O_2 35 proz.

10 20 g/lt Ätznatron

5 g eines handelsüblichen Netzmittels auf Basis sek. Alkansulfonat sowie

5 g/lt eines handelsüblichen Stabilisators auf Basis Aminomethylenphosphonsäure.

15 Folgende Resultate wurden erzielt

	Weißgrad	Saughöhe nach	Polymerisationsgrad
		5 Min. in cm	

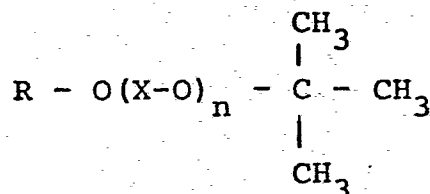
Bsp. a)	83.6	7.2	1870
---------	------	-----	------

20 Bsp. b)	83.8	6.4	1840
------------	------	-----	------

Der Ausgangspolymerisationsgrad betrug 2300. Obwohl bei Versuch a) Stabilisator und Netzmittel durch eine einzige Komponente ersetzt sind, wird praktisch der gleiche Weißgrad 25 erhalten.

Patentansprüche:

1. Verwendung von Verbindungen der Formel



5

worin R C₆-C₂₂-Alkyl, C₆-C₂₂-Alkenyl oder C₆-C₂₂-Alkyl-aryl, n eine Zahl von 5 bis 50 und X Ethylen oder Propylen bedeutet, wobei die Ätherkette (X-O)_n vollständig aus Ethoxieinheiten besteht oder aber höchstens n/5

10 Isopropoxieinheiten aufweist, als Hilfsmittel in alkalischen Peroxidbleichbädern.

2. Verwendung von Verbindungen nach Anspruch 1 als Hilfsmittel in alkalischen Peroxidbleichbädern, wobei R

15

C₈-C₁₈-Alkyl, C₈-C₁₈-Alkenyl oder C₈-C₁₈-Alkylaryl bedeutet.

3. Alkalische Peroxidbleichbäder, enthaltend ein Hilfsmittel nach Anspruch 1 und 2.