

12

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

21 Anmeldenummer: 83102402.1

51 Int. Cl.³: **D 06 M 1/06**
C 02 F 5/10

22 Anmeldetag: 11.03.83

30 Priorität: 19.03.82 DE 3210004

43 Veröffentlichungstag der Anmeldung:
19.10.83 Patentblatt 83/42

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

71 Anmelder: BASF Aktiengesellschaft
Carl-Bosch-Strasse 38
D-6700 Ludwigshafen(DE)

72 Erfinder: Streit, Werner, Dr.
Im Woogtal 11
D-6719 Bobenheim(DE)

72 Erfinder: Lorenz, Klaus, Dr.
Ludwig-Uhland-Strasse 16
D-6520 Worms 1(DE)

72 Erfinder: Leppert, Norbert
Friedrich-Profit-Strasse 15
D-6720 Speyer(DE)

54 Mittel zum Auflösen von unlöslichen Eisen(III)-Verbindungen in hochalkalischen Textilbehandlungsflotten.

57 Mittel zur Auflösung unlöslicher Eisen(III)-Verbindungen in wäßrigen, pH-Werten von 10 und mehr aufweisenden Textilbehandlungsbädern auf der Grundlage von Reduktionsmitteln und Komplexbildnern, gekennzeichnet durch folgende Zusammensetzung:

- a) 4 bis 65 Gew.% mindestens einer wasserlöslichen Hydroxycarbonylverbindung oder eines sich davon herleitenden N- oder O-Acetals als Reduktionsmittel,
- b) 10 bis 80 Gew.% mindestens eines bei pH-Werten von 10 und mehr Fe⁺⁺-Ionen komplexierenden Komplexbildners und
- c) die Mischung auf 100% ergänzende Menge an Wasser.

Mittel zum Auflösen von unlöslichen Eisen(III)-Verbindungen
in hochalkalischen Textilbehandlungsflotten

Bei der Vorbehandlung von Baumwolle oder sonstigem cellulosehaltigem Textilgut tritt häufig das Problem auf, daß sich, da diese Behandlungsschritte in hochalkalischem Medium, d.h. bei pH-Werten von 10 und mehr, ablaufen, Eisen(III)-hydroxid oder Fe_2O_3 auf dem Gewebe niederschlagen und Rostflecken bilden. Rostflecken entstehen außerdem noch auf dem Gewebe fabrikationsbedingt durch Metallabrieb beim Weben oder durch Metallbänder der Verpackung. Diese Niederschläge - im folgenden der Einfachheit halber "Rost" genannt - können bei der folgenden Peroxid-Bleiche zu starken Katalytschäden, d.h. Löchern in den Geweben, führen.

Es ist bekannt, daß sich im alkalischen Medium zweiwertiges Eisen leichter in höherer Konzentration komplexieren läßt als das dreiwertige Eisen. Erklären läßt sich dies mit dem äußerst niedrigen Löslichkeitsprodukt des Eisen(III)-hydroxids. Das Löslichkeitsprodukt von $\text{Fe}(\text{OH})_2$ ist nur im Quadrat und nicht wie bei $\text{Fe}(\text{OH})_3$ in der dritten Potenz von der OH-Ionenkonzentration abhängig.

Deshalb hat man bisher den Textilbehandlungsflotten anorganische Reduktionsmittel zugesetzt.

Aus der DE-AS 10 42 165 (Beispiel 2) ist als Rostentfernungsmittel für Textilgut z.B. eine Mischung aus Natriumdithionit, Triethanolamin, Natriumcitrat, anionischem Netzmittel und einem Weichceresin bekannt.

Aus der DE-AS 27 35 816 ist ein Verfahren zum Bleichen und Entschlichten von cellulosehaltigem Textilgut bekannt, bei dem man als Schwermetall-, also auch Eisenkomplexbildner Zn/P

eine Mischung aus Natriumdithionit, einer Aminopolycarbonsäure, wie Ethylendiamintetraessigsäure, und einem Puffer einsetzt.

- 5 Nachteilig bei diesen Methoden ist einmal die unvermeidliche Bildung von Sulfiten, die ins Abwasser gelangen, was bekanntlich eine starke Umweltbelastung darstellt, und zum anderen die noch nicht ausreichend starke Wirkung auch bei hohen pH-Werten von 10 und darüber.

10

Das Ziel der Erfindung bestand darin, ein Mittel zu entwickeln, das auch bei hohen pH-Werten, wie sie bei alkalischen Vorbehandlungsprozessen in der Textilindustrie notwendig sind, Eisen(III)-Verbindungen reduziert und die
15 entstehende Eisen(II)-Verbindung sofort in einen stabilen, löslichen Eisen-Komplex überführt, der auch durch Luft in der Vorbehandlungsflotte und bei längerem Stehen nicht unlöslich wird. Ein weiteres Ziel war ein Mittel zu dem genannten Zweck, durch das keine schädlichen Produkte in
20 das Abwasser gelangen.

Diese Ziele wurden mit Mitteln erreicht, wie sie in den Patentansprüchen 1 und 2 definiert sind.

- 25 Es hat sich herausgestellt, daß wasserlösliche Hydroxycarbonylverbindungen oder deren N- oder O-Acetale bei pH-Werten von 10 und mehr ein Redoxpotential besitzen, das ausreicht, dreiwertiges zu zweiwertigem Eisen zu reduzieren.

30

Die Hydroxycarbonylverbindung (Komponente a) kann einen Aldehyd oder ein Keton darstellen, Voraussetzung ist nur, daß sie unter den herrschenden Prozeßbedingungen wasserlöslich ist und in α -Stellung zur Carbonylfunktion eine
35 Hydroxylgruppe trägt. Die Carbonylgruppe kann auch N- oder

5 O-acetalisiert sein. Zu diesen Verbindungen zählen z.B. Glykolaldehyd, Glycerinaldehyd, Dihydroxyaceton, Hydroxyaceton und ihre einfachen O- und N-Acetale, sodann Mono-saccharide, wie Glucose, Galactose, Tylose, Fructose, die in ihrer Halbacetalform vorliegen oder auch mit Aminen wie Diethanolamin umgesetzt sein können (N-Acetal), sodann die acetalartig (glucosidisch) verbundenen Di- und Poly-saccharide, soweit letztere wasserlöslich sind, wie Saccharose und Stärke. Bevorzugt, weil sie besonders leicht erhältlich sind, setzt man Glucose oder Fructose sowie deren Umsetzungsprodukte mit Aminen, wie Diethanolamin, als Komponente a) ein.

15 Die Komponente b) ist der Komplexbildner. Hierzu gehören alle Verbindungen, die in der Lage sind, bei pH-Werten von 10 und mehr Fe^{++} -Ionen im nennenswerten Maße stabil komplex zu binden und dadurch Ausfällungen von $\text{Fe}(\text{OH})_2$ zu verhindern.

20 Zu diesen Verbindungen gehören z.B. Gluconsäure, Sorbit, Triethanolamin, Hydroxyethandiphosphonsäure oder 2- bis 10-fach alkoxylierte Polyalkylenpolyamine, vorzugsweise 2- bis 10-fach ethoxyliertes oder propoxyliertes Polyethylenimin mit 2 bis 6 wiederkehrenden Ethylenimin-Einheiten.

25 Andere wohlbekannte Komplexbildner, wie Aminopolycarbonsäuren, sind bei diesen pH-Bedingungen nicht mehr genügend wirksam.

30 Die Komponente a) ist in den Zubereitungen zu 4 bis 65, vorzugsweise 10 bis 35 Gew.%, die Komponente b) zu 10 bis 80, vorzugsweise 25 bis 60 Gew.%, enthalten - der Rest ist Wasser.

Neben den erfindungsgemäßen Mitteln können noch Dispergiermittel zu bis zu 25 Gew.% - bezogen auf die Zubereitung - verwendet werden, und es seien hier vor allem Polyacrylsäure, Copolymerisate der Acrylsäure und Maleinsäure, Polymaleinsäure oder Maleinsäureanhydrid/Vinylether-Copolymerisate genannt.

Die Mittel werden vor allem in der Vorbehandlung von aus Cellulose bestehenden oder Cellulose enthaltendem Textilgut eingesetzt. Die alkalischen Behandlungsflotten enthalten neben den sonstigen üblichen Bestandteilen - bezogen auf die Flotte, wenn man ein Flottenverhältnis von 1:1 zugrundelegt - 0,2 bis 15, vorzugsweise 0,3 bis 12 Gew.% an den erfindungsgemäßen Mitteln.

15

Die nun folgenden Beispiele erläutern die Erfindung.

Das Auflösungsvermögen der Mischungen für Eisenhydroxidniederschläge wurde getestet, indem man in einer Natronlauge bestimmter Konzentration eine definierte Menge Eisenhydroxidniederschlag erzeugte. Dies geschah durch Zusatz von 1 bis 10 ml einer 10%igen Lösung von $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ in Wasser. Der Niederschlag wurde anschließend noch 60 Minuten bei 50°C stehen gelassen. Danach wurden die beanspruchten Mischungen bei 80 bis 90°C den Natronlauge-lösungen zugesetzt und die Zeit registriert bis der Niederschlag aufgelöst war.

20
25

Beispiel 1

30

Es wurde eine Mischung hergestellt aus:

37,5 % Gluconsäure 50%ig in H_2O
12,5 % Glucosemonohydrat
35 50 % Triethanolamin

In 200 ml einer 10%igen Natronlauge wurde mit 4 ml der 10%igen $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ -Lösung ein Eisenhydroxidniederschlag (~ 159 mg) erzeugt. Er konnte durch Zusatz von 1,0 g der Mischung 1 in 30 Minuten bei 80°C aufgelöst werden. Bei Zusatz von 2 g der Mischung war der Niederschlag innerhalb von 4 Minuten gelöst. Wurde die Konzentration der Natronlauge auf 5 % erniedrigt, so wurde die gleiche Menge $\text{Fe}(\text{OH})_3$ -Niederschlag erst durch Zusatz von 1,25 g der Mischung 1 nach 30 Minuten bei 80°C aufgelöst.

10

Natronlauge Konzentration in %	Auflösezeit Min.	Zusatzmenge von Mischung 1 in g/200 ml
10	30	1,0
10	4	2,0
5	30	1,25
5	3,5	2,5

15

Beispiel 2

20

Mischung aus

63 % Gluconsäure 50%ig

13 % Ethylendiamin umgesetzt mit 4 Mol Propylenoxid

25 24 % Hydroxyaceton 70%ig in H_2O

In 200 ml 8- und 4%iger Natronlauge wurden mit 2 ml der 10%igen $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ -Lösung 79 mg $\text{Fe}(\text{OH})_3$ -Niederschlag erzeugt. Auflöseversuch bei 90°C .

30

35

	Natronlauge Konzentration in %	Auflösezeit in Min.	Zusatzmenge von Mischung 2 in g/200 ml
5	8	15	2,5
	8	5	3,2
	4	15	2,9
	4	5	4,0

10 Beispiel 3

Mischung aus

- 34 % Gluconsäure 50%ig in H_2O
- 15 8 % Ethylendiamin umgesetzt mit 4 Mol Propylenoxid
- 8 % Diethylentriamin umgesetzt mit 5 Mol Ethylenoxid
- 24 % Dextrose
- 26 % Polyacrylsäure 50%ig in H_2O (K-Wert 10 bis 13)
- 20 In 200 ml 6- und 3%iger Natronlauge wurden mit 1,5 ml der 10%igen $FeCl_3 \cdot 6H_2O$ -Lösung 59 mg $Fe(OH)_3$ -Niederschlag erzeugt.

Auflöseversuche bei $90^\circ C$:

25

	Natronlauge Konzentration in %	Auflösezeit in Min.	Zusatzmenge von Mischung 3 in g/200 ml
30	6	15	2,9
	6	5	4,0
	3	20	3,0
	3	7,5	4,0

35

Beispiel 4

Mischung aus

- 5 37,5 % Gluconsäure 50%ig
 22,5 % Umsetzungsprodukt Glucose mit Diethanolamin (s.u.)
 40 % Triethanolamin

10 Das Eisenhydroxidauflösevermögen wurde wie in Beispiel 1
 getestet; der verdünnten Lauge (200 ml) wurden 2,5 ml
 10%ige $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ -Lösung zugesetzt.

	Konzentration der Natronlauge in %	Mischungs- zusatz in g pro 200 ml	Auflösezeit in Min.
15	4	1,5	17
	8	1,5	14
	12	1,5	12

- 20 Das Ablösevermögen und Auflösevermögen der Mischungen für
 Rost auf Baumwollgewebe wurde ebenfalls getestet. Dazu
 wurde Baumwollnessel mit Wasser, das durch Zusatz von
 Natronlauge auf pH 9,5 gestellt worden war, getränkt und
 danach abgequetscht. Auf das feuchte Gewebestück wurde an
 25 drei Stellen jeweils 1 Tropfen (20 Tropfen = 1 ml) 5%iges
 $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ aufgetragen. Danach wurde das Gewebe nochmals
 mit alkalisch gestelltem Wasser besprüht und bei Raum-
 temperatur mindestens 48 Std. getrocknet. Auf dem Gewebe
 waren Rostflecken von etwa 2 cm Durchmesser entstanden.

30

Beispiel 5

35 Das rostfleckenhaltige Gewebe wurde in langer Flotte
 (Flottenverhältnis 1:40) in 6%ige und 10%ige Natronlauge

von 85°C eingebracht. Den Laugen waren vorher in einer Konzentration von 3 g/l Netzmittel zugegeben worden. Bei einem Zusatz von 5 g/der Mischung aus Beispiel 1 pro Liter Lauge waren in beiden Fällen sämtliche Rostflecken entfernt; ähnliche Ergebnisse erhielt man in 12%iger Natronlauge.

	Natronlauge Konzentration in %	Auflösezeit in Min.	Zusatzmenge von Mischung 1 in g/l
10	4	6,5	5
	6	5,5	5
	10	5,2	5,8
	12	2	8

15

Beispiel 6

Das rostfleckenhaltige Gewebe wurde mit einer Flotte getränkt, die aus 8%iger Natronlauge bestand und der 4 g/l Netzmittel und 70 g/l der Mischung aus Beispiel 2 zugesetzt worden waren. Anschließend wurde abgequetscht bis zu einer Flottenaufnahme von 100 %.

Das feuchte Gewebe wurde im Dämpfer bei 103°C eine Minute behandelt und anschließend bei 50°C 90 sek. lang ausgewaschen. Sämtliche Rostflecken waren entfernt.

30

35

Ac

Patentansprüche

1. Wäßrige Zubereitung zur Auflösung unlöslicher Eisen(III)-Verbindungen in wäßrigen, pH-Werte von 10 und mehr aufweisenden Textilbehandlungsbädern auf der Grundlage von Reduktionsmitteln und Komplexbildnern, gekennzeichnet durch folgende Zusammensetzung:
- a) 4 bis 65 Gew.% mindestens einer wasserlöslichen Hydroxycarbonylverbindung oder eines sich davon herleitenden N- oder O-Acetals als Reduktionsmittel,
- b) 10 bis 80 Gew.% mindestens eines bei pH-Werten von 10 und mehr Fe^{++} -Ionen komplexierenden Komplexbildners und
- c) die Mischung auf 100 % ergänzende Menge an Wasser.
2. Mittel nach Anspruch 1, enthaltend als Komponenten
- a) Hydroxyaceton, Glucose, Saccharose oder deren N- oder O-Acetale und
- b) Gluconsäure, Sorbit, Hydroxyethandiphosphonsäure, Triethanolamin oder mit 2 bis 10 Mol Ethylenoxid umgesetztes Polyalkylenpolyamin.
3. Wäßrige, einen pH-Wert von 10 oder mehr aufweisende Behandlungsflotte für aus Cellulose bestehendes oder Cellulose enthaltendes Textilgut, enthaltend, wenn man ein Flottenverhältnis von 1:1 zugrundelegt, 0,2 bis 15 Gew.% - bezogen auf die Flotte - an Mitteln gemäß Anspruch 1 oder 2.



Europäisches
Patentamt

EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

0091564

Nummer der Anmeldung

EP 83 10 2402

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betrifft Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int. Cl. 9)
A	FR-A-2 114 929 (BENCKISER) * Ansprüche *	1	D 06 M 1/06 C 02 F 5/10
A	FR-A-2 376 824 (MONSANTO EUROPE) * Ansprüche; Seite 2, Zeilen 17-26 *	1	
A	DE-A-2 851 842 (PROTEX) * Ansprüche *	1	
A	GB-A- 909 596 (PFISTER) * Ansprüche *	1	
D,A	DE-A-2 735 816 (BASF) * Ansprüche *	1	
			RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (Int. Cl. 9)
			D 06 M C 02 F
Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt.			
Recherchenort DEN HAAG		Abschlußdatum der Recherche 01-08-1983	Prüfer HELLEMANS W. J. R.
KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTEN X : von besonderer Bedeutung allein betrachtet Y : von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer anderen Veröffentlichung derselben Kategorie A : technologischer Hintergrund O : nichtschriftliche Offenbarung P : Zwischenliteratur T : der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze E : älteres Patentdokument, das jedoch erst am oder nach dem Anmeldedatum veröffentlicht worden ist D : in der Anmeldung angeführtes Dokument L : aus andern Gründen angeführtes Dokument & : Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument			