



Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets

Veröffentlichungsnummer: **0 094 656**
B1

(12)

EUROPÄISCHE PATENTSCHRIFT

(45) Veröffentlichungstag der Patentschrift:
13.08.86

(51) Int. Cl.: **D 06 L 1/14, D 06 L 3/02**

(21) Anmeldenummer: **83104775.8**

(22) Anmeldetag: **14.05.83**

(54) **Verfahren zum gleichzeitigen Entschlichten und Bleichen von Textilmaterial aus Cellulosefasern.**

(30) Priorität: **19.05.82 DE 3218889**

(43) Veröffentlichungstag der Anmeldung:
23.11.83 Patentblatt 83/47

(45) Bekanntmachung des Hinweises auf die Patenterteilung:
13.08.86 Patentblatt 86/33

(84) Benannte Vertragsstaaten:
DE

(56) Entgegenhaltungen:
DE-A-2 038 485
GB-A-1 502 560
US-A-3 840 466
US-A-4 116 878

**CHEMICAL ABSTRACTS, Band 92, Nr. 12, März 1980,
Seite 65, Nr. 95589k, Columbus, Ohio, US**
**CHEMICAL ABSTRACTS, Band 95, Nr. 6, August
1981, Seite 69, Nr. 44634a, Columbus, Ohio, US, V.I.**
**LEBEDEVA u.a.: "Accelerated method for the
bleaching of cotton fabrics"**
**CHEMICAL ABSTRACTS, Band 80, Nr. 2, 14. Januar
1974, Seite 84, Nr. 4864j, Columbus, Ohio, US**

(73) Patentinhaber: **HOECHST AKTIENGESELLSCHAFT,
Postfach 80 03 20, D-6230 Frankfurt am Main 80
(DE)**

(72) Erfinder: **Rösch, Günter, Hohlweg 12, D-6232 Bad
Soden am Taunus (DE)**
Erfinder: **Sauer, Gerhard, Rotebergstrasse 37,
D-6233 Kelkheim (Taunus) (DE)**

EP 0 094 656 B1

Anmerkung: Innerhalb von neun Monaten nach der Bekanntmachung des Hinweises auf die Erteilung des europäischen Patents im Europäischen Patentblatt kann jedermann beim Europäischen Patentamt gegen das erteilte europäische Patent Einspruch einlegen. Der Einspruch ist schriftlich einzureichen und zu begründen. Er gilt erst als eingelegt, wenn die Einspruchsgebühr entrichtet worden ist (Art. 99(1) Europäisches Patentübereinkommen).

Beschreibung

Das Entschlichten und Bleichen von Geweben mit Cellulosefasern erfolgt meist kontinuierlich in mehreren Prozessstufen. Zunächst wird die vor dem Webprozeß aufgebrachte Stärke (Schlichte) entfernt, beispielsweise mit Enzymen (Amylasen). An diesem Prozeß schließt sich im allgemeinen eine Behandlung mit Alkali an. Dabei wird das Gewebe mit Lösungen imprägniert, die neben Natronlauge noch Tenside und gegebenenfalls Komplexbildner enthalten können. Das Gewebe wird nachfolgend bis zu 60 Minuten gedämpft. Steht kein geeigneter Dämpfer zur Verfügung, so kann die Einwirkung auch bei Raumtemperatur über mehrere Stunden erfolgen. Anschließend werden das Alkali und die Verunreinigungen der Baumwolle durch heißes Waschen und Spülen entfernt.

Als weitere Stufe folgt das Bleichen mit Wasserstoffperoxid. Hierbei wird das Gewebe mit einer Bleichflotte imprägniert, die neben Wasserstoffperoxid noch Alkali in Form von Natronlauge enthält. Die Natronlauge ist zur Aktivierung des Wasserstoffperoxids erforderlich und man arbeitet zur Erzielung einer guten Gleichwirkung bei pH-Werten von über 10, vorzugsweise über pH 12. Um keine unkontrollierte Sauerstoffabspaltung (durch katalytische Zersetzung des Wasserstoffperoxids) zu erhalten, was zu einer Schädigung des Gewebes führen kann, ist der Zusatz sogenannter Stabilisatoren erforderlich. Der verbreitetste Stabilisator ist Wasserglas (Natriumsilikat), das aufgrund seiner puffernden Wirkung den Sauerstoff kontrolliert in Freiheit setzt und außerdem durch Einbau von Schwermetallionen in seine Molekülkette eine katalytische Zersetzung verhindert. Nachteilig ist hierbei, daß Natriumsilikat vom Gewebe schwer entfernbar ist und dadurch oft zu einem unangenehmen, sandigen Griff des Gewebes führt. Weiterhin kann es leicht zu Ablagerungen von Silikatresten auf den Maschinenteilen wie Walzen, Apparatewänden etc. kommen. Deshalb ist man bestrebt, Wasserglas durch andere, meist organische Stabilisatoren z.B. auf Basis von Salzen der Äthylendiamintetraessigsäure, zu ersetzen. Allerdings fehlt diesen Stabilisatoren zumeist die puffernde Wirkung des Natriumsilikats, so daß die Sauerstoffabgabe weniger kontrolliert erfolgt und dadurch die Bleicheffekte schlechter sind. Bei dieser geschilderten Folge von Verfahrensstufen erhält man neben einer hohen Bleichwirkung auch eine einwandfreie Entschlichtung.

Aus Gründen der Rationalisierung ist man allerdings bestrebt, diesen 3-stufigen Prozeß abzukürzen, indem man z.B. auf die separate Entschlichtung verzichtet. Durch die Wasserstoffperoxidbleiche, bekommt man einen teilweisen oxidativen Aufschluß der Stärke und diese Teilentschlichtung reicht für bestimmte Artikel, z.B. Weißwaren, die nachfolgend nur noch appretiert werden, aus. Als weitere oxidative Entschlichtungsmittel kommen auch die Peroxidisulfate (wie Ammonium-, Kalium-, Natriumpersulfate) in Betracht. Ein Zusatz zu den Bleichflotten ist allerdings nicht möglich, da ein zu starker Faserangriff zu verzeichnen ist. Man setzt sie vielmehr in der Alkalistufe ein und erreicht einen Entschlichtungsgrad, der auch eine spätere Verwendung der so behandelten Gewebe in der Färberei zuläßt.

Zur weiteren Verkürzung des Verfahrens wäre es nun erstrebenswert, die erforderliche Entschlichtung in der Bleichstufe durchführen zu können und gleichzeitig auf eine separate, vorgeschaltete Alkalibehandlung nach Möglichkeit zu verzichten.

Es wurde nun ein reines einstufiges Verfahren gefunden, das ein gleichzeitiges Entschlichten und Bleichen in einer Flotte ermöglicht. Dieses Verfahren besteht darin, daß man das Textilmaterial mit einer Flotte behandelt, die in 1 Liter Wasser

- a) 1 bis 10, vorzugsweise 1 bis 3 g eines Peroxid-Aktivators
- b) 10 bis 80, vorzugsweise 15 bis 60 ml Wasserstoffperoxid,
- c) 1 bis 10, vorzugsweise 3 bis 6 g Harnstoff
- d) 1 bis 10, vorzugsweise 3 bis 6 g eines Tensids und eine schwach alkalisch reagierende Verbindung in einer solchen Menge enthält, daß der pH-Wert der Flotte 7 bis 8 beträgt.

Das erfindungsgemäße Verfahren wird nach den für die Bleiche üblichen Verfahren durchgeführt, beispielsweise in Form einer Heiß- oder Kaltbleiche. Im ersten Fall wird das Gewebe mit einer Flotte der oben beschriebenen Zusammensetzung imprägniert, auf eine Flottenaufnahme von ca. 60 bis 120 Gew.-% abgequetscht und dann mit Dampf auf eine Temperatur von ca. 40 bis 140, vorzugsweise 80 bis 105°C aufgeheizt. Die Behandlungsdauer richtet sich dabei nach der jeweiligen Temperatur und kann zwischen etwa 2 Minuten und mehreren Stunden liegen. Bei der Kaltbleiche läßt man die imprägnierte Ware bei Raumtemperatur verweilen und zwar für 8 bis zu 24 Stunden, vorzugsweise 12 bis 18 Stunden, je nach dem erforderlichen Entschlichtungs- und Bleichgrad. In beiden Fällen wird die Ware abschließend gewaschen und getrocknet.

Schließlich kann man das Gewebe auch kontinuierlich in einer langen Flotte der oben angegebenen Zusammensetzung behandeln, beispielsweise bei einem Flottenverhältnis von ca. 1:10. Die Temperatur des Bades beträgt dabei ca. 50 bis 95°, vorzugsweise 60 bis 85°C und die Behandlungsdauer ca. 10 bis 40 Minuten. Zur Aufrechterhaltung einer gleichmäßigen Konzentration der Chemikalien in der Flotte imprägniert man zweckmäßigerweise die einlaufende Warenbahn vorher in der oben beschriebenen Weise.

Das für das erfindungsgemäße Verfahren benötigte Wasserstoffperoxid wird vorzugsweise in Form der handelsüblichen wässrigen 35 %igen Lösung eingesetzt. Auf diese Konzentration beziehen sich die oben angegebenen Grenzwerte von 10 bzw. 80 ml für Wasserstoffperoxid. Als Tensid kommen alle Produkte infrage, die dem Fachmann unter diesem Begriff geläufig sind. Vorzugsweise werden handelsübliche Tenside aus den folgenden Gruppen genommen: sek. Alkansulfonate, Alkylphenol-

sulfonate, Nonylphenoloxethylate und Fettalkoholoxethylate. Diese Tenside dienen zur besseren Benetzung der Ware mit der Flotte. Als schwach alkalisch reagierende Verbindungen werden insbesondere Natriumbicarbonat und Triethanolamin genommen. Diese Substanzen werden der Bleich- und Entschlichtungsflotte in einer solchen Menge zugegeben, daß in der Flotte ein pH-Wert von 7 bis 8 erreicht wird. Durch diesen niedrigen pH-Bereich im Vergleich zu einer üblichen Bleiche, die in einem stark alkalischen Bad durchgeführt wird, ist es auch möglich, der Flotte übliche enzymatische Entschlichtungsmittel zuzusetzen, die nur in einem pH-Bereich von 6,5 bis 7,5 wirksam sind. Ein solcher fakultativer Zusatz von enzymatischen Entschlichtungsmitteln empfiehlt sich besonders bei hartnäckig zu entfernenden Schichten. Weiterhin ist es auch möglich, der Flotte übliche oxidative Entschlichtungsmittel zuzugeben, wie etwa Ammonium-, Kalium- oder Natriumperoxidisulfat.

Als Peroxid-Aktivatoren kommen alle für diesen Zweck bereits bekannte Verbindungen in Frage, wie etwa acylierte Hydroxylamine, Acylamine und acylierte Heterocyclen (s. Text. Praxis Intern. 1974, S. 1392 ff.). Besonders bevorzugte Acylverbindungen sind Tetraacetyläthylendiamin und Tetraacetylglykoloril. Das erfindungsgemäße Verfahren erlaubt ein gleichzeitiges Entschlichten und Bleichen in einem Bad, wodurch sich eine wesentliche Vereinfachung ergibt im Vergleich zu der herkömmlichen Arbeitsweise mit je einem separaten Bleich- und Entschlichtungsbad. Es ist aber durchaus auch möglich, zuvor das Gewebe noch separat in einem Alkalibad vorzubehandeln. Ein weiterer wesentlicher Vorteil des hier beschriebenen Verfahrens besteht darin, daß man nur im schwach alkalischen Bereich arbeitet. Dadurch vermeidet man die Gefahr einer Schädigung der Fasern durch Abbau, wie sie bei der üblichen Bleiche im stark alkalischen Bereich auftreten kann. Außerdem kann man auf eine sonst übliche Stabilisierung des Bleichbades verzichten und vermeidet so die eingangs erwähnten Nachteile, die mit der Verwendung von Wasserglas als Stabilisierungsmittel verbunden sind.

Beispiel 1:

Ein Baumwollbatist wurde nach dem Sengen imprägniert mit einer Flotte, die
 30 ml/l Wasserstoffperoxid (35 Gew.%)
 2 g/l Natriumbicarbonat
 3 g/l Harnstoff
 5 g/l Nonylphenoloxäthylat mit 10 AeO
 3 g/l Tetraacetyläthylendiamin

enthält. Die Flottenaufnahme betrug 70 Gew.-%.

Nach dem Imprägnieren wurde das Gewebe auf 100°C aufgeheizt und 20 Minuten bei dieser Temperatur in einem Speichergerät gelagert. Anschließend wurde auf einer kontinuierlichen Waschmaschine 2× bei 90°C, 2× bei 60°C und 2× kalt gewaschen bzw. gespült. Das Material wies folgende Daten auf:

		Rohware:	
	Weißgrad	85%	61%
	Entschlichtungsgrad nach "Tegewa"	7	1
	Durchschnittspolymerisationsgrad (DP-Grad)	2420	2780

Beispiel 2:

Ein Hemdenstoff aus Polyester/Baumwolle 50:50 wurde mit folgender Bleichlösung imprägniert:
 50 ml/l Wasserstoffperoxid (35 Gew.-%)
 2 ml/l Triäthanolamin
 3 g/l Harnstoff
 5 ml/l Tensid (90% Alkansulfonat 30 %ig + 10% Nonylphenolpolyglykoläther mit 8 AeO)
 3 g/l Tetraacetyläthylendiamin
 1 g/l Kaliumpersulfat

Die Flottenaufnahme betrug 70%.

Nach dem Imprägnieren wurde das Gewebe auf einer Docke aufgewickelt und 16 Stunden bei Raumtemperatur verweilen gelassen. Anschließend wurde auf 2 Einheiten einer 6 käftigen Waschmaschine kontinuierlich ausgewaschen unter Zusatz von 3 ml/l Natronlauge 50% und 3 ml/l der oben angegebenen Tensid-Mischung. In 2 weiteren Kästen wurde bei 60°C und 2× kalt gespült.

Das Gewebe zeigte folgende Werte:

		Rohware:	
	Weißgrad (R 46)	87%	67%
	Entschlichtungsgrad	9	1
	DP-Grad	2530	2890

Beispiel 3:

In einem Unterflottenspeicher wurden 8000 m Baumwollcord wie folgt behandelt:

Imprägnieren mit Behandlungsflotte im Netztrog (Abquetscheffekt 75%);

Verweilen in der Flotte im Verweilgerät;

5 Auswaschen auf einer Wascheinheit bei Kochtemperatur;

Spülen auf 2 Wascheinheiten bei 60 bzw. 25°C;

Abquetschen und Trocknen.

Die Behandlungsflotte im Netztrog und im Verweilgerät hatte folgende Zusammensetzung:

10 30 ml/l Wasserstoffperoxid (35 Gew.%)

3 g/l Natriumbicarbonat

3 g/l Harnstoff

3 g/l Tensid (Alkylbenzolsulfonat 70 %ig)

3 g/l Tetraacetylthyldiamin

Die Verweilzeit im Flottenspeicher betrug 25 Minuten bei 85°C.

15 Nach dem Auswaschen, Spülen und Trocknen wies das Gewebe folgende Werte auf:

		Rohware:
	Weißgrad (R 46)	84% 58%
20	Entschlichtungsgrad	7 1—2
	DP-Grad	2320 2845

Beispiel 4:

25 Ein Baumwollnessel wurde nach dem Sengen, ohne zu entschlichten, mit einer Flotte imprägniert, die 40 g/l Ätznatron und 5 g/l Tensid (Alkansulfonat 60%) enthielt. Die Flottenaufnahme betrug 85%. Nach dem Imprägnieren wurde das Gewebe mit Dampf auf 100°C gebracht und 20 Minuten bei dieser Temperatur belassen. Anschließend wurde in einer Waschmaschine kontinuierlich gewaschen (2× bei 90°C, 2× bei 60°C, 2× kalt). Das Gewebe zeigte nach dieser Behandlung einen Entschlichtungsgrad nach "Tegewa"-Skala von

30 1 (1=keine Entschlichtungswirkung, 9=volle Entschlichtung). Die Prüfung auf Alkali war negativ.

Nachfolgend wurde das Gewebe ohne Zwischentrocknung imprägniert mit folgender Flotte:

60 ml/l Wasserstoffperoxid (35 Gew.-%)

1 g/l Triethanolamin

3 g/l Harnstoff

35 3 g/l Tetraacetylolykoluril

3 g/l Alkansulfonat 60 %ig.

Der Abquetscheffekt betrug 90%, der Flottenaustausch während der Imprägnierung war mit 85% ermittelt worden.

40 Nach dem Imprägnieren wurde das Material ebenfalls mit Dampf auf 100°C gebracht und 30 Minuten bei dieser Temperatur belassen. Anschließend wurde in der oben angegebenen Weise gewaschen und gespült.

Die Ware wies nach der Behandlung folgende Eigenschaften auf:

45		Rohware	Alkalistufe	Bleichstufe+ Entschlichtung
	Weißgrad (R 46)	56%	61%	87%
	Entschlichtungsgrad "Tegewa"	1	1	6
50	Durchschnittspolymerisationsgrad (DP)	2850	2410	2180

Beispiel 5:

55 Die gleiche Ware wurde in der oben angegebenen Weise behandelt mit dem Unterschied, daß der Bleichstufe noch zusätzlich

2 g/l Bakterienamylase (15 000 Efront-Einheiten)

zugewetzt wurden.

Bei sonst gleichen Ergebnissen stieg der Entschlichtungsgrad auf 9 an.

60

65

Patentansprüche

1. Verfahren zum gleichzeitigen Entschlichten und Bleichen von Textilmaterial mit Cellulosefasern dadurch gekennzeichnet, daß man das Textilmaterial mit einer Flotte behandelt, die in 1 Liter Wasser

- 5 a) 1 bis 10 g Peroxid-Aktivator,
b) 10 bis 80 ml Wasserstoffperoxid,
c) 1 bis 10 g Harnstoff
d) 1 bis 10 g eines Tensids und eine schwach alkalisch reagierende Verbindung in einer solchen Menge enthält, daß der pH-Wert der Flotte 7 bis 8 beträgt.

2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man das Textilmaterial mit einer solchen

- 10 Flotte behandelt, die
a) 1 bis 3 g Tetraacetylenethylenediamin,
b) 15 bis 60 ml Wasserstoffperoxid,
c) 3 bis 6 g Harnstoff und
d) 3 bis 6 g Tensid

15 enthält.

3. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man das Textilmaterial mit einer Flotte behandelt, die als Tensid ein sek. Alkansulfonat, Alkylphenolsulfonat, Nonylphenoloxethylat oder Fettalkoholoxethylat und als schwach alkalisch reagierende Verbindung Natriumbicarbonat oder Triethanolamin enthält.

20 4. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man der Flotte ein enzymatisches Entschlichtungsmittel zugibt.

Revendications

25 1. Procédé de désencollage et de blanchiment simultanés de matériaux textiles contenant des fibres cellulosiques caractérisé en ce qu'on traite le matériau textile avec un bain qui contient dans 1 litre d'eau:

- a) de 1 à 10 g d'activateur peroxydique,
b) de 10 à 80 ml de peroxyde d'hydrogène,
30 c) de 1 à 10 g d'urée,
d) de 1 à 10 g d'un agent tensio-actif et un composé donnant lieu à une réaction faiblement alcaline en une quantité telle que le pH du bain soit compris entre 7 et 8.

2. Procédé selon la revendication 1 caractérisé en ce qu'on traite le matériau textile avec un bain qui contient:

- a) de 1 à 3 g de tétraacétyléthylènediamine,
35 b) de 15 à 60 ml de peroxyde d'hydrogène,
c) de 3 à 6 g d'urée et
d) de 3 à 6 g d'agent tensio-actif.

3. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce qu'on traite le matériau textile avec un bain qui contient comme agent tensio-actif un alcanesulfonate secondaire, un alkylphénolsulfonate, un nonylphénoloxéthylate ou un oxéthylate d'alcool gras et comme composé donnant lieu à une réaction faiblement alcaline du bicarbonate de sodium ou la triéthanolamine.

4. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce qu'on ajoute au bain un agent de désencollage enzymatique.

Claims

45 1. A process for the simultaneous desizing and bleaching of textile material comprising cellulose fibers, characterized in that the textile material is treated with a liquor containing per liter of water

- a) from 1 to 10 grams of a peroxide activator,
50 b) from 10 to 80 ml of hydrogen peroxide,
c) from 1 to 10 grams of urea,
d) from 1 to 10 grams of a surfactant and a compound of weakly alkaline reaction in such an amount that the pH of the liquor is 7 to 8.

2. The process as claimed in Claim 1, characterized in that the textile material is treated with a liquor

- 55 containing
a) from 1 to 3 g of tetraacetyl ethylenediamine
b) from 15 to 60 ml of hydrogen peroxide,
c) from 3 to 6 g of urea and
d) from 3 to 6 g of surfactant.

3. The process as claimed in Claim 1, characterized in that the textile material is treated with a liquor containing as surfactant a sec.-alkanesulfonate, alkylphenolsulfonate, nonylphenoloxethylate or fatty alcohol oxethylate, and as compound having a weakly alkaline reaction sodium bicarbonate or triethanolamine.

4. The process as claimed in Claim 1, characterized in that an enzymatic desizing agent is added to the

65 liquor.