

⑫

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

⑰ Anmeldenummer: **84115524.5**

⑤① Int. Cl.⁴: **D 06 L 1/14**

⑱ Anmeldetag: **15.12.84**

⑳ Priorität: **13.01.84 DE 3400989**

④③ Veröffentlichungstag der Anmeldung:
14.08.85 Patentblatt 85/33

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

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

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

⑦② Erfinder: **Witt, Linda**
Rheinauer Ring 51
D-6800 Mannheim 81(DE)

⑦② Erfinder: **Angstmann, Heinz-Dieter**
Hohenzollernstrasse 106
D-6700 Ludwigshafen(DE)

⑦② Erfinder: **Blanckenhorn, Rolf**
Elbinger Weg 15
D-6700 Ludwigshafen(DE)

⑦② Erfinder: **Fikentscher, Rolf, Dr. Chem.**
Von-Stephan-Strasse 27
D-6700 Ludwigshafen(DE)

⑥④ **Verfahren zum Entschlichten von Baumwolle und baumwollhaltigen Geweben.**

⑥⑦ Verfahren zum Entschlichten von Baumwolle und baumwollhaltigen Geweben in stark alkalischer wäßriger Lösung mit Alkalihypochlorit, bei dem man dem wäßrigen Bad 0,5 bis 8,0 g/l eines in wäßriger alkalischer Lösung löslichen tertiären Hydroxyalkylamins, eines oxethylierten und/oder oxpropylierten Ethylendiamins, eines oxethylierten Polyethylenimins oder Malonsäure, Cyanursäure eines Cyanursäurederivates, eines Harnstoffderivates, Cyanoguanidin, Oxazolidon, Pyrrolidon, N-Methylpyrrolidon oder N-Methylimidazol oder ihre Mischungen als Aktivator für das Hypochlorit zusetzt, und die Verwendung von Aktivator für Hypochlorit bei der Entschlichtung von Baumwolle und baumwollhaltigen Geweben in stark alkalischen wäßrigen Lösungen.

0151284

Verfahren zum Entschlichten von Baumwolle und baumwollhaltigen Geweben

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zum Entschlichten von Baumwolle oder baumwollhaltigen Geweben in stark alkalischen Lösungen mit Alkalihypochlorit in Gegenwart eines Aktivators für das Hypochlorit und die Verwendung von Aktivatoren für Hypochlorit bei der Entschlichtung in stark alkalischen wäßrigen Lösungen.

Um Baumwollgewebe und Baumwoll-Polyester-Mischgewebe problemlos weben zu können, werden die Kettfäden geschlichtet. Dabei verwendet man in der Praxis meist stärkehaltige Schlichtemittel, die auch häufig mit halbsynthetischen Schlichtemitteln, wie Carboxymethylcellulose und synthetischen Schlichtemitteln, z.B. Polyvinylalkohol oder Polyacrylate, abgemischt werden. Die Entschlichtung der Gewebe erfolgt durch Abbau der Stärke und anschließendes Auswaschen der Abbauprodukte. Der Stärkeabbau kann beispielsweise enzymatisch oder oxidativ im alkalischen oder sodaalkalischen Medium mit Persulfaten und Bromit erfolgen.

Die oxidative Entschlichtung von Baumwolle und baumwollhaltigen Geweben in Gegenwart von Hypochlorit in alkalischen Lösungen ist grundsätzlich bekannt. Nachteilig daran ist, daß der Abbau von nativer Stärke mit Hypochloritlösungen bei Normaltemperatur nicht möglich ist (vgl. K. Frinken, Textilbetrieb, 1974, 92 (4), Seite 47 bis 49, insbesondere Seite 47, linke Spalte, 1. Absatz) und bei höheren Temperaturen zunehmende Faserschädigungen auftreten.

Darüber hinaus ist bekannt, Hypochlorit zum Bleichen für entschlichtetes Gewebe zu verwenden. Bei diesem Bleichvorgang wird in der Regel ein pH-Wert von 11 bis 12 eingehalten und, um Faserschädigungen bei diesen pH-Werten, bei denen das Hypochlorit in Anhängigkeit vom pH-Wert aktiv ist, zu vermeiden, müssen möglichst kurze Verweilzeiten eingehalten werden.

Aus diesem Grunde gibt es bisher für die Praxis mit Alkalihypochlorit noch kein befriedigendes technisches Entschlichtungsverfahren.

Es wurde nun gefunden ein Verfahren zum Entschlichten von Baumwolle und baumwollhaltigen Geweben in stark alkalischer wäßriger Lösung mit Alkalihypochlorit, das dadurch gekennzeichnet ist, daß man dem wäßrigen Bad 0,5 bis 8,0 g/l eines in wäßriger alkalischer Lösung löslichen tertiären Hydroxyalkylamins, eines oxethylierten und/oder oxpropylierten Ethylen-D/P

0151284

diamins, eines oxethylierten Polyethylenimins oder Cyanursäure, Cyanoguanidin, Oxazolidon, Pyrrolidon, N-Methylpyrrolidon oder N-Methylimidazol als Aktivator für das Hypochlorit zusetzt.

- 05 Das erfindungsgemäße Entschlichtungsverfahren wird im stark alkalischen Bereich, entsprechend einem Gehalt von 15 bis 150 g, bevorzugt 25 bis 70 g Natriumhydroxid /l Wasser und bei Raumtemperaturen, zweckmäßig bei Temperaturen von 10 bis 55°C mit einer Menge Alkalihypochlorit, insbesondere Natriumhypochlorit, die 2 bis 8 g, bevorzugt 2 bis 4 g Aktivchlor entspricht, durchgeführt.

Die Verweilzeit beträgt 2 bis 24 Stunden und hängt natürlich von der Temperatur und der verwendeten Menge an Aktivchlor ab. In vorteilhafter Weise wird bei der erfindungsgemäßen Entschlichtung gleichzeitig ein Bleicheffekt erzeugt

Unter baumwollhaltigem Gewebe sollen Gewebemischungen von wenigstens 30 % Baumwolle, insbesondere Baumwolle mit Polyester, verstanden werden.

- 20 Als erfindungsgemäß zu verwendende, in der stark alkalischen wäßrigen Lösung lösliche Aktivatoren kommen im einzelnen in Betracht: tertiäre Trishydroxyalkylamine mit 2 oder 3 Kohlenstoffatomen im Alkyl, wie Triethanolamin, Bis-hydroxyethyl-hydroxypropylamin, Trishydroxypropylamin, oxethylierte und/oder oxpropylierte Ethylendiamine mit insgesamt 4 bis 10 Ethylenoxid- und/oder Propylenoxid-Einheiten, wie N,N'-Tetrahydroxyethyl-ethylendiamin, N,N'-Tetrahydroxypropyl-ethylendiamin, Harnstoffderivate, wie N,N'-Tetramethylharnstoff, N,N'-Tetrahydroxiethylharnstoff, N,N'-Dimethylethylenharnstoff, N,N'-Bis-hydroxiethyl-ethylenharnstoff, Propylenharnstoff, N,N'-Dimethylpropylenharnstoff und N,N'-Bis-hydroxiethyl-propylenharnstoff, oxethylierte Polyethylenimine mit 2 bis 50 Ethylenimineinheiten, deren Imino- und Aminogruppen mit 1 bis 5 Ethylenoxideinheiten alkyliert sind, wie (Pentahydroxiethyl)-diethylentriamin oder Hexahydroxiethyl)tetraethylenpentamin
- 35 Cyanursäurederivate, wie Trishydroxiethyl- und Trishydroxipropylmelamin sowie 2,4,6-Trishydroxylamin-triazin.

- Als Aktivatoren sind besonders bevorzugt die Cyanursäure, Oxazolidon-2, N-Methylpyrrolidon-2 und N-Methylimidazol.

Die bevorzugten Mengen Aktivator für das Hypochlorit sind 3 bis 5 g/l.

0151284

Die erfindungsgemäßen Zusätze wirken in überraschender und in nicht vorhersehbarer Weise als Aktivatoren für das Hypochlorit, das in dem stark alkalischen wäßrigen Medium normalerweise deaktiviert ist. Diese Zusätze bewirken für das Gewebe eine nur relativ kurze Verweilzeit bei
05 der oxidativen Einwirkung des Hypochlorits. Das Risiko einer Gewebeschädigung wird deutlich verringert. Gleichzeitig wird das Gewebe gebleicht und die Samenschalenreste der Baumwolle werden größtenteils mit entfernt.

10 Gegenüber der enzymatischen Entschlichtung, die in der Regel auch als Verweilverfahren bei Temperaturen oberhalb 50°C durchgeführt wird, kann das neue Verfahren mit gutem Effekt bei Raumtemperatur, ca. 20°C, energiesparend durchgeführt werden. Die Bleichwirkung und die Entfernung von Samenschalen der Baumwolle ohne zusätzliche Heißbehandlung sind die
15 besonders hervorzuhebenden Vorteile im Vergleich zu der enzymatischen Entschlichtung.

Bei der oxidativen Entschlichtung mit Persulfat wird bei einer Durchführung als Verweilverfahren bei Raumtemperaturen kein deutlicher Bleich-
20 effekt erzielt. Die Entfernung der Baumwollsamenschalen ist unzureichend. Die oxidative Entschlichtung mit Persulfaten wird deshalb in der Praxis als Heißbehandlung durchgeführt.

Als weiterer Vorteil sei noch herausgestellt, daß nach dem erfindungsgemäßen Entschlichtungsverfahren bei dem behandelten Gewebe, um ein
25 Vollweiß zu erreichen, nur noch eine milde Bleiche mit Wasserstoffperoxid erforderlich ist, wobei nur etwa ein Drittel bis ein Viertel der sonst üblichen Menge an Wasserstoffperoxid verwendet zu werden braucht.

30 Im Übrigen können bei dem erfindungsgemäßen Entschlichtungsverfahren in an sich bekannter Weise Netzmittel, Waschmittel und andere übliche Hilfsmittel, die natürlich stabil gegenüber Hypochlorit sein müssen, zugesetzt werden. Diese Zusätze sind dem Fachmann bekannt und dienen in der Regel dazu, das Entschlichtungsverfahren in seinem Ablauf sicherer zu gestalten. Dazu zählt auch der Einsatz von Sequestrier- und Dispergiermitteln
35 beim Auswaschen der Gewebe.

Hypobromit wird wegen seiner geringen Stabilität, die Lösungen können nur bei etwa 0°C aufbewahrt werden, in der Technik nicht eingesetzt. Die
40 Lösungen disproportionieren schon bei Raumtemperatur mäßig schnell (Cotton/Wilkinson, Anorganische Chemie, Verlag Chemie, Weinheim 1967, Seite 531 bis 534).

0151284

Beispiele und Vergleichsbeispiele

Die aktivierende Wirkung der Zusätze auf eine stark alkalische Hypochlorit-Lösung wurde über die zeitliche Abnahme des Aktivchlorgehalts der
 05 Lösungen ermittelt. Der jeweilige Gehalt an Aktivchlor wurde titrimetrisch mit Natriumthiosulfat bestimmt.

Tabelle: Aktivierende Wirkung

10	Aktivator-Zusatz in g/l	Prozentgehalt Aktivchlor des Ausgangswertes nach			
		1 Stunde	3 Stunden	5 Stunden	24 Stunden
	ohne Zusatz	99	98	95	93
	Triethanolamin 1	86	73	65	57
15	Propylenharnstoff 3	20	10	-	-
	Malonsäure 5	91	84	76	10
	Cyanursäure 3	94	91	82	76
	Oxazolidon 3	90	73	64	10
	Cyanguanidin 5	85	71	54	21
20	1-Methylpyrrolidon 3	91	85	80	55
	1-Methylimidazol 3	88	75	70	45
	NH-(CH ₂ -CH ₂ -NH) ₃ -C ₃ H ₆ OH C ₃ H ₆ OH 2	67	48	27	5
25	Trishydroxiethyl- melamin 3	54	41	39	38
	Trishydroxiethyl- melamin 3	46	31	29	25
30	2,4,6-Trishydroxil- amin-triazin 3	78	75	70	47

Testbedingungen: 20°C, 5 g/l Aktivchlor, 40 g/l NaOH

Die Tabelle zeigt, daß mit der Stärke der Aktivierung der Aktivchlorgehalt
 35 abnimmt

Die alkalischen Hypochlorit-Lösungen werden zum Entschlichten von Baumwollgeweben aus Polyester/Baumwollmischgeweben eingesetzt. Die Gewebestücke werden mit Entschlichtungsflotte getränkt, auf 100 % Flottenaufnahme
 40 abgequetscht und verweilen gelassen. Nach der Behandlung werden die Gewebe in allen Fällen gleich ausgewaschen. Von diesen Gewebestücken werden der Weißgrad, die Entschlichtung (nach Tegewa-Skala) und auch der DP-Wert (durchschnittlicher Polymerisationsgrad) der Cellulose bestimmt.

0151284Beispiel 1

Gewebe: Polyester-/Baumwollmischgewebe (65/35)

Schlichte: modifizierte Stärke,

05 Weißgrad der Rohware 67,8,Schalen pro 100 cm²: 52,

DP-Wert: 2190

Zusammensetzung der Entschlichtungsflotte:

10 40 g/l NaOH, 5 g/l Aktivchlor, 3 g/l Nonylphenyloxethylat, 2 g/l Netzmittel (Phosphorsäureester).

Verweiltemperatur: 45°C.

1. A.

15

Verweilzeit zeit in Std.	Aktivatorzusatz in g/l	Weißgrad	Tegewa	Restschalen	DP-Wert	
20	3	ohne Zusatz	82,9	8	20	1310
		Cyanursäure 3	82,5	9	23	1710
		Cyanursäure 5	82,6	9	21	1750
25	5	ohne Zusatz	82,8	9	11	1291
		Cyanursäure 3	82,8	9	13	1796
		" 5	83,0	9	10	1744

1. B.

Gewebe gemäß 1. A., Aktivchlorgehalt der Entschlichtungsflotte auf 3 g/l reduziert.

30 Verweilzeit: 5 Stunden

Verweiltemperatur: 45°C

Aktivatorzusatz in g/l	Weißgrad	Tegewa	Restschalen	DP-Wert
35 ohne Zusatz	81,9	8	9	1356
Oxazolidon 3	81,7	9	10	1796
" 5	81,5	9	12	1944

Die Ergebnisse von 1. A. und 1. B. zeigen, daß ohne Aktivator die Baumwolle deutlich geschädigt wird und Gewebe mit solchen niederen DP-Werten normalerweise nicht mehr verwendbar sind.

40

Beispiel 2

Gewebe:

Baumwollnessel, mit Stärke geschlichtet, Weißgrad 56,8, Schalen pro
 05 100 cm²: 158, DP-Wert: 2350

Zusammensetzung der Entschlichtungsflotte:

40 g/l NaOH, 3,2 g/l Aktivchlor, 3 g/l Nonylphenoloxethylat, 1 g/l Netz-
 mittel (Phosphorsäureester)

10 Verweilzeit: 5 Stunden,
 Verweiltemperatur: 45°C.

	Aktivatorzusatz in g/l	Weißgrad	Tegewa	Restschalen	DP-Wert
15	ohne Zusatz	70,1	5	62	1856
	Oxazolidon 3	67,8	6	80	2296
	" 5	67,0	7	78	2310

Die zahlenmäßigen Ergebnisse belegen die besondere Wirksamkeit von
 20 Oxazolidon.

Zum Vergleich wird ein Versuch gemäß Beispiel 2 ohne Hypochlorid-
 zusatz und ohne Katalysator durchgeführt.

25	Weißgrad	Tegewa	Restschalen	DP-Wert
	63,1	4-5	110	2305

Die Zahlenwerte zeigen, daß Alkali allein im Hinblick auf Weißgrad und
 Schalenentfernung unbefriedigende Resultate bringt, so daß eine
 30 stärkere Peroxidbleiche erforderlich ist.

Beispiel 3

Gewebe gemäß Beispiel 2.

35 Zusammensetzung der Entschlichtungsflotte:

60 g/l NaOH, 4 g/l Aktivchlor, 3 g/l Nonylphenoethoxyat, 2 g/l Netz-
 mittel.

Verweilzeit: 16 Stunden

Verweiltemperatur: 22°C

40

	Aktivatorzusatz in g/l	Weißgrad	Tegewa	Restschalen	DP-Wert
	ohne Zusatz	66,7	6-7	90	2056
05	Gemisch aus Triethanolamin und Cyanursäure (1 + 1)	66,5	6-7	67	2191

Beispiel 4

10

Gewebe und Versuchsbedingungen gemäß Beispiel 3.- Beim Auswaschen werden 2 g/l Sequestriermittel (carboxylgruppenhaltiges Copolymer) zugesetzt.

	Aktivatorzusatz in g/l	Weißgrad	Tegewa	Restschalen	DP-Wert
15	ohne Zusatz	70,5	6-7	68	2005
	1-Methylpyrrolidon 3	71,8	6-7	72	2196
	1-Methylimidazol 3	72,4	6-7	78	2104

20 Anschließend werden die Gewebestücke mit Wasserstoffperoxid gebleicht,

Bleichrezept:

5 g/l Stabilisator, 10 g/l NaOH, 5 g/l Netz-Waschmittel, 5 ml/l H₂O₂
35 %ige wäßrige Lösung,

25 Flottenaufnahme: 100 %

Dämpfzeit: 10 Minuten

Bleichtemperatur: 100 bis 102°C

	Aktivatorzusatz in g/l	Weißgrad	Tegewa	Restschalen	DP-Wert
30	ohne Zusatz	81,7	9	4	1689
	1-Methylpyrrolidon 3	82,7	9	5	1847
	1-Methylimidazol 3	83,1	9	3	1826

35 Aus den Ergebnissen geht hervor, daß man mit relativ wenig Wasserstoffperoxid auskommt.

Beispiel 5

40 Gewebe:

Baumwoll/Polyester Hemdenpopeline (50/50);

Weißgrad: 65,8

Schalen pro 100 cm² : 40;

DP-Wert: 3012

0151284

Zusammensetzung der Entschlichtungsflotte:

25 g/l NaOH; 2 g/l Aktivchlor; 5 g/l Netz- und Waschmittel

Verweilzeit: 16 Stunden,

Verweiltemperatur: 20°C

05 Flottenaufnahme: 100 %

	Aktivatorzusatz in g/l	Weißgrad	Tegewa	Restschalen	DP-Wert
	ohne Zusatz	72,7	5	6	2291
10	Cyanursäure 3	70,2	5	7	2739
	Methylpyrrolidon 3	70,8	5	8	2830

Beispiel 6

15 Gewebe:

Baumwollinlett, Weißgrad 55,8

DP-Wert: 2980, Schalen pro 200 cm² : 27

20 Zusammensetzung der Entschlichtungsflotte:

140 g/l NaOH, 5 g/l Aktivchlor, 3 g/l Waschmittel, 5 g/l Laugler-Netzmittel.

Verweilzeit: 16 Stunden

25 Verweiltemperatur: 45°C

Flottenaufnahme: 80 %

	Aktivatorzusatz in g/l	Weißgrad	Tegewa	Restschalen	DP-Wert
30	ohne Zusatz	68,1	6-7	5	2314
	N-Methylpyrrolidon 3	66,8	6-7	4	2490
	Oxazolidon 3	67,1	6-7	5	2510

Vergleichsbeispiel I

35

Das Gewebe gemäß Beispiel 4 wird enzymatisch entschlichtet.

Zusammensetzung:

5 g/l enzymatisches Entschlichtungsmittel

40 2 g/l Kochsalz

3 g/l Nonylphenoloxethylat

Verweilzeit: 3 Stunden

Verweiltemperatur: 75°C

0151284

Weißgrad	Tegewa	Restschalen	DP-Wert
59,0	5-6	150	2330

05 Anschließend wird das Gewebe gebleicht gemäß Beispiel 4, wobei jedoch die 4-fach Menge an Wasserstoffperoxid im Vergleich zu Beispiel 4 verwendet wird.

Weißgrad	Tegewa	Restschalen	DP-Wert
80,5	7	34	1980

10

Unterzieht man das enzymatisch entschlichtete Gewebe noch einer Abkochstufe (40 g/l NaOH, 1 g/l Netzmittel, 10 Minuten bei 100°C) und bleicht das Gewebe nach dem obigen Rezept (mit 20 ml/l H₂O₂ 35 %ig) so erhält man folgenden Effekt:

15

Weißgrad	Tegewa	Restschalen	DP-Wert
83,0	9	7	1890

Vergleichsbeispiel II

20

Oxidative Entschlichtung mit K₂S₂O₈.

Das Gewebe aus Beispiel 2 oder Beispiel 4 wird mit folgender Entschlichtungsflotte behandelt:

25

40 g/l NaOH
 2 g/l K₂S₂O₈
 5 g/l Netz-/Waschmittel
 2 g/l Sequestrieremittel

30

Verweilzeit: 10 Minuten
 Verweiltemperatur: 100 bis 102°C
 Flottenaufnahme: 100 %

35 Nach dem Auswaschen werden folgende Effekte gemessen:

Weißgrad	Tegewa	Restschalen	DP-Wert
60,3	6-7	105	2120

40 Nach einer Wasserstoffperoxid-Bleiche gemäß Beispiel I wurden an dem Gewebe folgende Werte gemessen:

0151284

<u>Weißgrad</u>	<u>Tegewa</u>	<u>Restschalen</u>	<u>DP-Wert</u>
81,6	9	4	1810

05 Aus den Vergleichsbeispielen geht hervor, daß bei enzymatischer Entschlichtung für ein schalenfreies weißes Gewebe eine Abkochung und eine verstärkte Peroxidbleiche notwendig sind, auch bei oxydativer Entschlichtung mit Persulfat ist eine verstärkte Peroxidbleiche notwendig, um auf die gleichen Effekte zu kommen.

0151284

Patentansprüche

1. Verfahren zum Entschlichten von Baumwolle und baumwollhaltigen Geweben in stark alkalischer wäßriger Lösung mit Alkalihypochlorit, dadurch gekennzeichnet, daß man dem wäßrigen Bad 0,5 bis 8,0 g/l eines in wäßriger alkalischer Lösung löslichen tertiären Hydroxyalkylamins, eines oxethylierten und/oder oxpropylierten Ethylendiamins, eines oxethylierten Polyethylenimins oder Malonsäure, Cyanursäure eines Cyanursäurederivates, eines Harnstoffderivates, Cyanoguanidin, Oxazolidon, Pyrrolidon, N-Methylpyrrolidon oder N-Methylimidazol oder ihre Mischungen als Aktivator für das Hypochlorit zusetzt.
2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man als Aktivator für das Hypochlorit Cyanursäure, Oxazolidon-2, N-Methylpyrrolidon-2 oder N-Methylimidazol zusetzt.
3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß man den Aktivator für das Hypochlorit dem wäßrigen Bad in einer Menge von 3 bis 5 g/l zusetzt.
4. Verwendung von in stark alkalischen wäßrigen Lösungen löslichen tertiären Hydroxyalkylaminen, oxethylierten und/oder oxpropylierten Ethylendiaminen, oxethylierten Polyethyleniminen, Cyanursäure, Cyanoguanidin, Oxazolidon, Pyrrolidon, N-Methylpyrrolidon oder N-Methylimidazol als Aktivator für Hypochlorit bei der Entschlichtung von Baumwolle und baumwollhaltigen Geweben in stark alkalischen wäßrigen Lösungen mit Alkalihypochlorit in einer Menge von 0,5 bis 8,0 g/l.
5. Verwendung von Cyanursäure, Oxazolidon-2, N-Methylpyrrolidon-2 oder N-Methylimidazol als Aktivator für Hypochlorit bei der Entschlichtung nach Anspruch 4.