

**12**

**EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG**

**21** Anmeldenummer: 85104913.0

**61** Int. Cl.<sup>4</sup>: D 06 L 3/06

**22** Anmeldetag: 23.04.85

**30** Priorität: 16.05.84 DE 3418109

**43** Veröffentlichungstag der Anmeldung:  
18.12.85 Patentblatt 85/51

**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: Bassing, Dieter  
Stockholmer Weg 11  
D-6700 Ludwigshafen(DE)

**72** Erfinder: Gebert, Karlheinz, Dr.  
Ahornstrasse 13  
D-6805 Heddesheim(DE)

**72** Erfinder: Klippel, Friedrich  
Stockholmer Weg 7  
D-6700 Ludwigshafen(DE)

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

**54** Verfahren zum Bleichen von baumwollhaltigen Geweben mit Hypochlorit bei höheren Temperaturen.

**57** Die Erfindung betrifft ein Verfahren zum Bleichen von baumwollhaltigen Geweben mit Hypochlorit in alkalisch wäßrigen Flotten bei höheren Temperaturen, das dadurch gekennzeichnet ist, daß die Bleiche bei Temperaturen von 80 bis 110°C innerhalb von 30 Sekunden bis 25 Minuten in Gegenwart einer wasserlöslichen Polyhydroxyverbindung als leicht oxidierbare Substanz in einer Menge von 0,5 bis 20 g/l durchgeführt wird.

**EP 0 164 534 A2**

Verfahren zum Bleichen von baumwollhaltigen Geweben mit Hypochlorit bei höheren Temperaturen

---

- 05 Baumwollgewebe und baumwollhaltige Mischgewebe werden in der Textilindustrie überwiegend mit Wasserstoffperoxid oder aber auch mit Hypochlorit gebleicht. Unter Umständen werden auch beide Bleichverfahren nacheinander angewandt.
- 10 Die Hypochloritbleiche wird in der Regel bei Raumtemperaturen von 20 bis 25°C und einem pH-Wert von 9,5 bis 12 durchgeführt. Die Dauer der Behandlung schwankt dabei etwa zwischen 20 Minuten und mehreren Stunden, je nach der Menge des eingesetzten Aktivchlors.
- 15 Es ist dem Fachmann bekannt, daß Hypochlorit je nach den Bedingungen mehr oder weniger schädigend auf Baumwollfasern wirkt. So geht beispielsweise aus dem Handbuch der Textilhilfsmittel von Chwala/Angerer, Verlag Chemie, Weinheim-New York, 1977, Seiten 343/344 klar hervor, daß bei der technischen Textilbleiche mit Natriumhypochlorit bei Temperaturen von höchstens
- 20 35°C und innerhalb eines pH-Bereichs von 9,5 bis 12 gearbeitet werden muß, um die Faserschädigungen möglichst gering zu halten. Erhöhung der Temperatur um 10°C bewirkt zwar Verdoppelung der Bleichgeschwindigkeit, aber auch stärkere Faserschädigung.
- 25 Weiterhin wird ausgeführt, daß für Weißware aus Baumwolle die Hypochloritbleiche mit einer anschließenden Wasserstoffperoxidbleiche kombiniert werden kann, um einen besonderen Weißgrad und hohe Saugfähigkeit zu erhalten. Die alkalische Peroxidlösung entfernt dabei zunächst auf reduktivem Wege die restliche unterchlorige Säure, die aus Begleitsubstanzen der
- 30 Baumwolle gebildeten Chloramine, um dann ihre eigentliche Bleichwirkung zu entfalten. Dabei sind Faserschutzmittel unbedingt erforderlich.
- Eine strenge Überwachung der Bleichbedingungen für eine einwandfreie Chlorbleiche, d.h. pH von 9 bis 11,5, Temperatur der Bleichbäder nicht
- 35 höher als 20°C, laufende Kontrolle des Alkaligehalts und des Bleichmittelverbrauchs wird ebenso im Lehrbuch der Textilchemie einschließlich der textilchemischen Technologie, Springer-Verlag, Berlin, Göttingen, Heidelberg, 1963, S. 65-77, empfohlen.
- 40 Eigene Versuche haben ergeben, daß man entschlichtetes Baumwollgewebe im sodaalkalischen Bereich bei einem pH-Wert von 10 bis 13 in einer Kurzzeitreaktion von etwa 30 Sekunden bis 20 Minuten bei Temperaturen von 90 bis 105°C zwar gut bleichen kann, aber damit in Übereinstimmung mit dem Stand der Technik eine deutliche Schädigung der Fasern verbunden ist, wie ein

stark erniedrigter DP-Wert (durchschnittlicher Polymerisationsgrad der Cellulosemoleküle der Baumwolle) zeigt.

05 Aufgabe der Erfindung ist es, ein Bleichverfahren mit Hypochlorit aufzuzeigen, das bei höheren Temperaturen durchgeführt werden kann.

10 Es wurde nun gefunden, ein Verfahren zum Bleichen von baumwollhaltigen Geweben mit Hypochlorit in alkalisch wässrigen Flotten bei höheren Temperaturen, das dadurch gekennzeichnet ist, daß die Bleiche bei Temperaturen von 80 bis 110°C innerhalb von 30 Sekunden bis 25 Minuten in Gegenwart einer wasserlöslichen Polyhydroxyverbindung als leicht oxidierbare Substanz in einer Menge von 0,5 bis 20 g/l durchgeführt wird.

15 Die Erfindung liegt in der Kombination von Hypochlorit oder Hypochlorit abgebenden Verbindungen mit einer leicht oxidierbaren Substanz und der nicht vorhersehbare Effekt liegt insbesondere darin, daß bei höheren Alkalikonzentrationen, beispielsweise von 8 bis 60 g/l Natriumhydroxid, als bisher üblich gearbeitet werden kann, ohne daß die Fasern geschädigt werden und ohne daß der Bleicheffekt verlorengeht.

20 Unter, baumwollhaltigem Gewebe soll reine Baumwolle und insbesondere Polyester-mischgewebe mit einem Baumwollanteil von mindestens 20 % verstanden werden. Selbstverständlich sind auch die entsprechenden Garne mit eingeschlossen.

25 Als Hypochlorit werden Alkalihypochlorit, insbesondere Natriumhypochlorit, und auch Hypochlorit abspaltende Verbindungen, wie Dichlor- und Trichlorisocyanurat, verwendet. Dabei enthalten die Bleichflotten 1 bis 8, bevorzugt 2 bis 6 g Aktivchlor/l bzw. die Menge, die diese Menge Aktivchlor freisetzen kann.

Die alkalisch-wässrigen Flotten nach dem erfindungsgemäßen Bleichverfahren weisen zweckmäßigerweise einen pH-Wert von wenigstens 10 auf.

35 Dieser pH-Bereich wird zweckmäßigerweise eingestellt durch den Zusatz von Alkalihydroxid, insbesondere Natriumhydroxid, in der Regel in einer Menge von 8 bis 60 g/l, bevorzugt 10 bis 25 g/l. Daneben enthalten die Flotten gegebenenfalls 5 bis 15 g/l Alkalicarbonat, bevorzugt Natriumcarbonat.

40 Die gesamte Flotte beträgt in der Regel vorteilhaft etwa 100 Gew.%, bezogen auf das Gewicht des Gewebes.

Ein besonderes Kennzeichen des erfindungsgemäßen Verfahrens besteht darin, daß es bei Temperaturen von 80 bis 110°C durchgeführt wird. Der bevorzugte Temperaturbereich liegt bei Temperaturen von 90 bis 103°C.

05 Ein anderes besonderes Kennzeichen ist die Durchführung des Bleichverfahrens in Gegenwart einer wasserlöslichen Polyhydroxyverbindung, die in der Kälte und bei Raumtemperaturen gegenüber Hypochlorit stabil und in der Hitze leicht oxidierbar ist, d.h. mit dem Hypochlorit schneller als dieses mit den Celluloseeinheiten der Baumwolle reagiert.

10

Hierfür sind in hervorragender Weise Polyhydroxyverbindungen mit einer  $\alpha$ -Hydroxycarbonylgruppe aus der Reihe der Mono-, Di- und Oligosaccharide und der Reihe der  $\alpha$ -Hydroxycarbonsäuren und ihrer Derivate geeignet.

15 Im einzelnen seien genannt Saccharose, Lactose, Maltose, Glukose, Pentose, Galactose, Mannose, Arabinose, Sorbose, Erythrose sowie Hydroxyaceton und Glukose-6-phosphat und weiterhin Glukonsäure, Glukonolacton, Glukoheptonsäure und Ascorbinsäure.

20 Weiterhin können Polyole, wie Mannit, Sorbit, Glucit, Glycerin und Polyglycerin sowie Mucochlorsäure verwendet werden.

Als erfindungsgemäß zu verwendende Polyhydroxyverbindungen sind besonders bevorzugt Glucose, Rohrzucker und Hydroxyaceton.

25

Die Polyhydroxyverbindungen werden den Bleichflotten in einer Menge von 0,5 bis 20 g/l, bevorzugt 1,5 bis 10 g/l zugesetzt.

30 Der Begriff leicht oxidierbar soll die Abstufungen umfassen in der Kälte gegenüber Hypochlorit relativ stabil und ansteigendes Redoxpotential mit steigender Alkalikonzentration und steigender Temperatur. Nur durch dieses Zusammenspiel kann in dem erfindungsgemäßen Temperaturbereich, der bisher für ein technisches Textilbleichverfahren nicht zugänglich war, gearbeitet werden.

35

Ein besonders hervorzuhebender Vorteil ist, daß bei dem erfindungsgemäßen Bleichverfahren das Aktivchlor eine sehr kurze Halbwertszeit aufweist. In der Regel ist innerhalb des erfindungsgemäßen Temperaturbereichs nach einer Minute alles Aktivchlor verbraucht und auch auf dem Gewebe nicht

40 mehr nachweisbar.

Demnach wird das erfindungsgemäße Verfahren in vorteilhafter Weise innerhalb von 30 Sekunden bis 25 Minuten, bevorzugt 1 bis 5 Minuten durchgeführt.

- 05 Gegenüber einer Peroxidbleiche hat die kurze Halbwertszeit den Vorteil, daß beispielsweise bei Maschinenstillständen keine Schädigung des Gewebes durch eine längere Oxidationszeit auftreten kann, gegenüber Peroxiden entfällt der Aufwand von Stabilisierungsmaßnahmen, wie sie bei Peroxiden üblichen sind, und hervorzuheben ist eine wesentlich geringere Empfind-
- 10 lichkeit gegenüber von Verunreinigungen mit Schwermetall.

Im übrigen sind die für das erfindungsgemäße Verfahren einzuhaltenden Bedingungen dem Fachmann bekannt:

- 15 Als Vorrichtung für die Ausführung sind die üblichen Dämpfaggregate zweckmäßig.

- Für die Bleichflotten kommen die üblichen Zusätze in Betracht, wie Zusatz von Tensiden als Netz- und Waschmittel, zweckmäßig in einer Menge von 3,0
- 20 bis 10 g/l und von denen Alkylphenoethoxylate mit 5 bis 10 Ethylenoxid-einheiten und Fettalkoholethoxylate mit etwa gleichem Ethoxyierungsgrad besonders genannt seien.

- Andere Zusätze betreffen beispielsweise wegen der Wasserhärte oxydations-
- 25 stabile Sequestriermittel, die zusätzliche eine Erhöhung des Weißgrades bewirken können. Dafür ist die Hydroxyethandiphosphonsäure besonders geeignet.

#### Beispiele

30

Die Gewebestücke sind in allen Beispielen enzymatisch entschlichtet und danach ausgewaschen worden. Als nächster Vorbehandlungsschritt folgt eine alkalische Abkochung (Bedingungen: 40 g/l NaOH, 10 g/l Abkochhilfsmittel, Flottenaufnahme: 100 %, Zeit und Temperatur: 10 Minuten bei 100°C).

35

Die Gewebestücke wurden dann mit Bleichflotte getränkt und bis zu einer Flottenaufnahme von 100 % abgequetscht.

- Nach der Bleichreaktion in einem Heißaggregat wurden sie mit Wasser ausge-
- 40 waschen. Waschbedingungen: zweimal 2 Minuten bei 95°C, zweimal 2 Minuten bei 35°C.

Beispiel 1

05 Polyester/Baumwollgewebe (50/50), entschlichtet und abgekocht mit einem Tegewa-Wert von 7 bis 8, einem Weißgrad von 71,5 (Elrepho-Einheiten) und einem DP-Wert von 2100.

Bleichflotte: 10 g Natriumhydroxid/l, 5 g/l Tensid, 2,5 g/l Aktivchlor in Form von Natriumhypochlorit.

10 Behandlungszeit: 2 Minuten bei 100°C.

Ergebnis:

	Zusatz g/l	-	2,5 Glucose	5,0 Rohrzucker
15	Weißgrad	82,9	81,9	81,7
	DP-Wert	1610	2060	2000

Beispiel 2

20 Entschlichteter Baumwollnessel mit einem Tegewa-Wert von 9, einem Weißgrad von 67,5 und einem DP-Wert von 2050.

Bleichflotte: 10 g Natriumhydroxid/l, 5 g/l Tensid, 3,0 g/l Aktivchlor in Form von Dichlorisocyanat.

25

Behandlungszeit: 2 Minuten bei 103°C.

Ergebnis:

30	Zusatz g/l	-	2,0 Glucose	4,0 Glucose
	DP-Wert	1260	1860	1790
	Weißgrad	86,1	85,9	84,2

Beispiel 3

35

Entschlichteter und abgekochter Baumwollkörper mit einem Tegewa-Wert von 8, einem Weißgrad von 69,0 und einem DP-Wert 2410.

40 Bleichflotte gemäß Beispiel 2 mit 3 g/l Aktivchlor in Form von Trichlorisocyanurat.

Behandlungszeit: 3 Minuten bei 100°C.

Ergebnis:

	Zusatz g/l	-	4,0 Glucose
	Weißgrad	86,8	85,3
05	DP-Wert	1080	1790

Beispiel 4

Baumwoll-Hemdenpopeline entschlichtet (Tegewa-Wert 7-8) und abgekocht,  
 10 mit einem Weißgrad von 70,5 und einem DP-Wert von 2500.

Bleichflotte: 8,5 g/l NaOH, 5 g/l Tensid, 2,5 g/l Aktivchlor in Form von  
 Natriumhypochlorit, 3,5 g/l Glucose.

15 a) Behandlungszeit: 3 Minuten bei 102°C.

Ergebnis:

Weißgrad: 82,8  
 DP-Wert: 2120

20

b) Behandlungszeit: 10 Minuten bei 102°C.

Ergebnis:

Weißgrad: 82,0  
 DP-Wert: 2080

25

Beispiel 5

Baumwoll-Regenmantelpopeline entschlichtet (Tegewa-Wert: 6-7), abgekocht,  
 30 mit einem Weißgrad von 68 und einem DP-Wert von 2220.

Bleichflotte: 15 g/l NaOH, 7 g/l Tensid, 4 g/l Aktivchlor in Form von  
 Chlorlauge, 6 g/l Maltose.

35 Behandlungszeit: 90 Sekunden bei 103°C.

Ergebnis:

Weißgrad: 80,5  
 DP-Wert: 1890

40

Beispiel 6

Baumwollnessel entschlichtet (Tegewa-Wert: 7), abgekocht, mit einem Weißgrad von 69 und einem DP-Wert von 2320.

05

Bleichflotte: 10 g/l NaOH, 7 g/l Tensid, 3 g/l Aktivchlor in Form von Chlorbleichlauge.

Behandlungszeit: 1 Minute bei 101°C.

10

Ergebnis:

Zusatz g/l	Ø	2,0 Hydroxiaceton	2,0 Ascorbinsäure	1,5 Mucochlorsäure
Weißgrad	83,1	80,8	81,3	79,2
15 DP-Wert	1270	1780	1850	1760

Aus den vorliegenden zahlenmäßigen Angaben geht hervor, daß eine erfindungsgemäße Heißbleiche mit Hypochlorit bezüglich der Weißgraderhöhung ausgezeichnete Ergebnisse liefert. Dabei liegt die Faserschädigung, ausgedrückt durch die Abnahme des DP-Wertes, im Rahmen dessen, wie es von Peroxidbleichen bekannt ist. Die DP-Werte in den Vergleichsversuchen ohne Zusatz von einer Polyhydroxyverbindung bestätigen eine deutliche Faserschädigung, die in der Praxis nicht hingenommen werden kann.

25

D

Patentansprüche

- 05 1. Verfahren zum Bleichen von Baumwolle und baumwollhaltigen Geweben mit Hypochlorit in alkalisch wäßrigen Flotten bei höheren Temperaturen, dadurch gekennzeichnet, daß man die Bleiche bei Temperaturen von 80 bis 110°C innerhalb von 30 Sekunden bis 25 Minuten in Gegenwart einer wasserlöslichen Polyhydroxyverbindung als leicht oxidierbare Substanz in einer Menge von 0,5 bis 20 g/l durchführt.
- 10 2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet daß als Polyhydroxyverbindung Glucose, Rohrzucker oder Hydroxyaceton zugesetzt wird.

15

20

25

30

35

40

i