

(19)



Europäisches Patentamt  
European Patent Office  
Office européen des brevets

(11) Veröffentlichungsnummer:

**0 378 800  
A2**

(12)

## EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

(21) Anmeldenummer: **89122694.6**

(51) Int. Cl.<sup>5</sup>: **D06M 11/38**

(22) Anmeldetag: **08.12.89**

(30) Priorität: **16.12.88 DE 3842342**

(43) Veröffentlichungstag der Anmeldung:  
**25.07.90 Patentblatt 90/30**

(84) Benannte Vertragsstaaten:  
**AT BE CH DE ES FR GB GR IT LI LU NL SE**

(71) Anmelder: **Henkel Kommanditgesellschaft auf  
Aktien  
Henkelstrasse 67  
D-4000 Düsseldorf 13(DE)**

(72) Erfinder: **Paasch, Stefan, Dr.  
Lindener Strasse 9 H  
D-3340 Wolfenbüttel(DE)  
Erfinder: Nickel, Dieter, Dr.  
Königsbergerstrasse 9  
D-4300 Essen 1(DE)**

(54) **Verfahren zur alkalischen Reinigung von cellulosehaltigen Fasermaterialien.**

(57) Es wird ein Verfahren zur alkalischen Reinigung cellulosehaltiger Fasermaterialien sowie die Verwendung von Phasentransferkatalysatoren in der Alkalistufe zur Reinigung cellulosehaltiger Fasermaterialien beschrieben.

**EP 0 378 800 A2**

## Verfahren zur alkalischen Reinigung von cellulosehaltigen Fasermaterialien

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur alkalischen Reinigung von cellulosehaltigen Fasermaterialien sowie die Verwendung von Phasentransferkatalysatoren in der Alkalistufe zur Reinigung von cellulosehaltigen Fasermaterialien.

Baumwolle enthält natürliche Verunreinigungen, beispielsweise Wachse, wachsartige Substanzen, Proteine, Samenschalen, Fruchtkapseln und Pektine, sowie Verunreinigungen, die im Zuge der Verarbeitung als Fremdsubstanzen aufgebracht wurden, beispielsweise Schlichten und Erntehilfen. Es ist die Aufgabe der Vorbehandlung, diese Stoffe möglichst vollständig von den Fasermaterialien zu entfernen, die cellulosehaltigen Fasermaterialien für die nachfolgenden Veredlungsprozesse hydrophiler zu machen und ihnen eine erhöhte Saugfähigkeit zu verleihen. Der Vorbehandlungsprozeß, mit dem diese Effekte erzielt werden, wird als Alkalistufe bezeichnet. Da der Schmelzbereich der Wachse, insbesondere des Baumwollwachses zwischen 75 und 85 °C liegt, wird die Alkalistufe üblicherweise bei Temperaturen zwischen 90 und 140 °C ohne Druck (Abkochen) oder unter Druck (Beuchen) mit 1,5 bis 12 gewichtsprozentiger Natronlauge in Gegenwart von Netz- und/oder Dispergiermitteln durchgeführt (Chwalla/Anger: "Handbuch der Textilhilfsmittel", Kapitel 3.9, Verlag Chemie Weinheim 1977). Durch Variation von Temperatur, Zeit und Alkalikonzentration ist es möglich, die Alkalistufe dem vorliegenden Material und dem Maschinentyp anzupassen. Beim Pad Roll-Verfahren wird nach dem Tränken mit den Flotten bei Temperaturen zwischen 30 und 70 °C zwischen Rollenpressen auf ein Gewichtsverhältnis Flotte : Gewebe zwischen beispielsweise 0,7 und 1,2 abgepreßt und mit Wasserdampf, gegebenenfalls unter Druck auf 95 bis 100 °C aufgeheizt. Nach 1- bis 3stündigem Verweilen bei dieser Temperatur wird bei 90 bis 100 °C ausgewaschen. Beim Warmverweilverfahren liegt die Verweiltemperatur zwischen 40 und 60 °C. Um jedoch gut abgekochte Baumwollware zu bekommen, ist im Vergleich zum Pad Roll-Verfahren eine längere Behandlungsdauer von bis zu 10 Stunden und eine höhere Einsatzmenge an Alkali erforderlich.

Mit den hohen Arbeitstemperaturen der Alkalistufe ist jedoch ein erheblicher Energieverbrauch verbunden. Die Aufgabe der Erfindung bestand daher in der Entwicklung eines Verfahrens, das die Durchführung der alkalischen Behandlung cellulosehaltiger Fasermaterialien bei niedrigen Temperaturen ohne Verlängerung der Behandlungsdauer und ohne Verschlechterung der Qualität der Fasermaterialien ermöglicht.

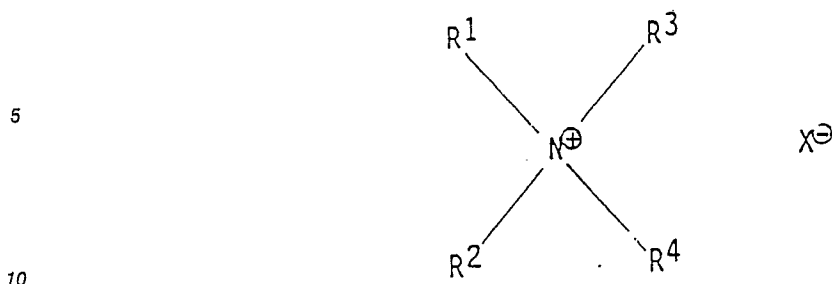
Überraschenderweise wurde gefunden, daß die Verseifung von Baumwollwachs, dessen Solubilisierung sowie die Solubilisierung anhaftender Begleitstoffe wie Schlichten in Gegenwart von Phasentransferkatalysatoren beschleunigt wird, wodurch das Auswaschen cellulosehaltiger Fasermaterialien bei niedrigeren Temperaturen durchgeführt werden kann, ohne die Behandlungsdauer zu verlängern und ohne Verschlechterung der Qualität der Fasermaterialien.

Gegenstand der Erfindung ist dementsprechend ein Verfahren zur alkalischen Reinigung von Cellulosefasern, welches dadurch gekennzeichnet ist, daß man cellulosehaltige Fasermaterialien mit alkalischen Flotten, die pro Liter Flotte 15 bis 150 g Alkali, 1 bis 10 g Aktivsubstanz Phasentransferkatalysatoren und 0 bis 5 g Alkyl- und/oder Alkenylalkohole mit 1 bis 18 C-Atomen enthalten, bei Temperaturen zwischen 30 und 70 °C benetzt, anschließend abgequetscht und nach 10 bis 200 minütigem Verweilen bei Temperaturen zwischen 90 und 105 °C bei Temperaturen zwischen 30 und 90 °C wäscht.

Vorzugsweise werden die cellulosehaltigen Fasermaterialien mit alkalischen Flotten, die pro Liter Flotte 2 bis 7 g Aktivsubstanz Phasentransferkatalysatoren und 0 bis 2 g Alkyl- und/oder Alkenylalkohole mit 6 bis 12 C-Atomen enthalten, benetzt.

Weiterer Erfindungsgegenstand ist die Verwendung von 1 bis 10 g Aktivsubstanz Phasentransferkatalysatoren pro Liter Flotte und 0 bis 5 g Alkyl- und/oder Alkenylalkohole mit 1 bis 18 C-Atomen pro Liter Flotte in der Alkalistufe zur Reinigung von cellulosehaltigen Fasermaterialien.

Als Phasentransferkatalysatoren eignen sich quartäre Ammoniumverbindungen, planar gebaute makrocyclische Polyether, sogenannte Kronenether (Römpfs Chemie-Lexikon, 8. Auflage, S. 2258, Franck'sche Verlagshandlung Stuttgart 1983) und/oder Kryptate (Römpfs Chemielexikon, 8. Auflage, S. 2261, Franck'sche Verlagshandlung Stuttgart 1983). Vorzugsweise werden quartäre Ammoniumverbindungen und insbesondere solche der allgemeinen Formel I



in der die Reste R<sup>1</sup> und R<sup>2</sup> Methyl, R<sup>3</sup> einen gerad- oder verzweigt-kettigen, cyclischen oder nichtcyclischen Alkyl- oder Alkenylrest mit 6 bis 22 C-Atomen, R<sup>4</sup> einen gerad- oder verzweigt-kettigen Alkyl- oder Alkenylrest mit 1 bis 14 C-Atomen oder einen Benzylrest und X ein Halogen-, Sulfat-, Lactat-, Acetat- oder Citrat-anion bedeutet, eingesetzt. Quartäre Ammoniumverbindungen werden nach bekannten großtechnischen Verfahren hergestellt, indem beispielsweise tertiäre Amine mit einem oder zwei langkettigen Alkyl- und/oder Alkenylresten mit Alkylierungsreagentien wie Methylchlorid, Methylbromid, Dimethylsulfat oder Benzylchlorid umgesetzt werden (Winnacker/Küchler: "Chemische Technologie" 4. Aufl., Band 7, S. 126 bis 128, Carl Hanser Verlag, München 1986).

Es kann vorteilhaft sein, die Phasentransferkatalysatoren zusammen mit Alkyl- und/oder Alkenylalkoholen mit 1 bis 18 C-Atomen, vorzugsweise mit 6 bis 12 C-Atomen einzusetzen. Alkyl- und/oder Alkenylalkohole können gerad- und/oder verzweigt-kettig, natürlichen und/oder synthetischen Ursprungs sein. Ethanol, Butanol, Pentanol, Hexanol, Octanol, Decanol, Dodecanol, Hexadecanol, Octadecanol und/oder Octadecenol sind Beispiele für erfindungsgemäß einzusetzende Alkyl- und/oder Alkenylalkohole.

Cellulosehaltige Fasermaterialien wie Baumwolle und/oder Jute, werden zunächst mit alkalischen Flotten, die pro Liter 15 bis 150 g Alkali, beispielsweise NaOH und/oder KOH, 1 bis 10 g Aktivsubstanz Phasentransferkatalysatoren und 0 bis 5 g Alkyl- und/oder Alkenylalkohole mit 1 bis 18 C-Atomen enthalten, auf beispielsweise einer Benz Labor-Kontinueanlage bei Temperaturen zwischen 30 und 70 °C benetzt. Nach dem Abquetschen läßt man die auf beispielsweise Kaulen gewickelten Fasermaterialien 10 bis 200 Minuten bei Temperaturen zwischen 90 und 105 °C rotierend verweilen. Anschließend werden die Fasermaterialien bei Temperaturen zwischen 30 und 90 °C gewaschen.

Aufgrund der hohen Penetrationsgeschwindigkeiten, d.h. der hohen Verseifungsraten, die beim Einsatz Phasentransferkatalysatorhaltiger Alkaliflotten erzielt werden, kann die zum Waschen der cellulosehaltigen Fasermaterialien benötigte Temperatur deutlich gesenkt werden und/oder wird die Gesamtzeit der Alkalistufe deutlich reduziert. Mit dem erfindungsgemäßen Verfahren lassen sich Wachse und/oder wachsartige Substanzen aus cellulosehaltigen Fasermaterialien bei Temperaturen zwischen 30 und 90 °C weitgehend durch Auswaschen entfernen. Es werden Fasermaterialien mit guter Saugfähigkeit erhalten.

#### Beispiele

##### Bestimmung der Verseifungsgeschwindigkeit von Baumwollwachs

Zur Bestimmung der Verseifungsgeschwindigkeit wurden Penetrationsmessungen durchgeführt. Hierzu wurden mit Baumwollwachs gefüllte Glaskapillare in Natronlauge, die quartäre Ammoniumverbindungen enthielt, getaucht. Die Lösungen befanden sich jeweils in einem Reagenzglas, welches in ein temperierbares Wasserbad eintauchte. Die Penetrationshöhe in den Kapillaren, die durch eine dunkle Verfärbung des Waxes gekennzeichnet ist, wurde mit Hilfe eines Kathetometers auf 1/100 mm genau bestimmt. Die Tabellen 1 und 2 enthalten die Ergebnisse der Penetrationsmessungen. Wenn nicht anders angegeben, wurden Lösungen mit 60 g/l NaOH und 5 g/l Aktivsubstanz quartäre Ammoniumverbindung eingesetzt.

Tabelle 1

| Relative Penetration (NaOH ohne Zusätze = 1), gemessen bei 70 °C |               |                      |
|------------------------------------------------------------------|---------------|----------------------|
| Phasentransferkatalysator                                        | Zusatz        | relative Penetration |
| Bardac 20 <sup>1)</sup>                                          | Octanol 2 g/l | 2,4                  |
| Dimethyldidecylammoniumchlorid                                   |               | 1,75                 |
| Dimethyldioctylammoniumchlorid                                   |               | 2,2                  |
| Cyclododecyl-dimethyl-n-hexylammoniumchlorid                     |               | 1,9                  |
| Cyclododecyl-dimethyl-n-octylammoniumchlorid                     |               | 2,4                  |
| Dodigen 1611 <sup>2)</sup>                                       |               | 1,5                  |
| Dodigen 1611                                                     |               | 2                    |
| Dehyquart LDB <sup>3)</sup>                                      |               | 1,4                  |

<sup>1)</sup> 25 Gew.-% Dimethyldidecylammoniumchlorid, 25 Gew.-%

Dimethyldioctylammoniumchlorid, 50 Gew.-% Dimethyloctyldidecylammoniumchlorid, Hersteller: Lonza

<sup>2)</sup> Alkyldimethylbenzylammoniumchlorid (70 Gew.-% C<sub>12</sub>, 30 Gew.-% C<sub>14</sub>), Hersteller: Hoechst AG

<sup>3)</sup> Dimethyl-C<sub>12-14</sub>-alkylbenzylammoniumchlorid, Hersteller: Henkel-KGaA

Tabelle 2

| Penetration nach 24 Stunden, gemessen bei 50 °C |                   |
|-------------------------------------------------|-------------------|
| Phasentransferkatalysator                       | Penetration in mm |
| -                                               | 0                 |
| Bardac 20 <sup>1)</sup>                         | 0,95              |
| Dimethyldidecylammoniumchlorid                  | 1,6               |
| Dimethyldioctylammoniumchlorid                  | 1,8               |
| Cyclododecyl-dimethyl-n-hexylammoniumchlorid    | 1,2               |
| Cyclododecyl-dimethyl-n-octylammoniumchlorid    | 1,1               |

<sup>1)</sup> 25 Gew.-% Dimethyldidecylammoniumchlorid, 25 Gew.-%

Dimethyldioctylammoniumchlorid, 50 Gew.-%

Dimethyloctyldidecylammoniumchlorid, Hersteller: Lonza

#### Anwendungsbeispiel

Entschlichtetes Baumwollnesselgewebe wurde auf einer Benzlabor-Kontinueanlage mit verschiedenen alkalihaltigen Flotten bei 70 °C imprägniert. Der Abquetscheffekt lag in allen Fällen bei 90 %. Nach einer Verweilzeit von 50 Minuten bei 102 °C in gesättigter Wasserdampfatosphäre wurden die Gewebe bei 50, 70 oder 90 °C gewaschen. In Tabelle 3 sind die prozentualen Abnahmen der Baumwollwachsanschmutzungen nach dem Waschen angegeben.

Tabelle 3

| Prozentuale Abnahmen der Baumwollwachsanschmutzung von Baumwollnessel mit 0,26 Gew.-% Wachsanteil |                                                                        |       |       |
|---------------------------------------------------------------------------------------------------|------------------------------------------------------------------------|-------|-------|
| Flotte enthaltend pro 1                                                                           | prozentuale Abnahme der Baumwollwachsanschmutzung nach dem Waschen bei |       |       |
|                                                                                                   | 50 °C                                                                  | 70 °C | 90 °C |
| 30 g NaOH                                                                                         | 23 %                                                                   | 31 %  | 38 %  |
| 30 g NaOH + 5 g Dimethyldioctylammoniumchlorid                                                    | 50 %                                                                   | 54 %  | 58 %  |

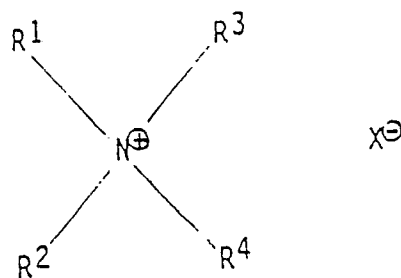
### Ansprüche

1. Verfahren zur alkalischen Reinigung von cellulosehaltigen Fasermaterialien, dadurch gekennzeichnet, daß man cellulosehaltige Fasermaterialien mit alkalischen Flotten, enthaltend pro Liter Flotte 15 bis 150 g Alkali, 1 bis 10 g Aktivsubstanz phasentransferkatalysatoren und 0 bis 5 g Alkyl- und/oder Alkenylalkohole mit 1 bis 18 C-Atomen, bei Temperaturen zwischen 30 und 70 °C benetzt, anschließend abquetscht und nach 10 bis 200 minütigem Verweilen bei Temperaturen zwischen 90 und 105 °C bei Temperaturen zwischen 30 und 90 °C wäscht.

2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die alkalischen Flotten pro Liter 2 bis 7 g Aktivsubstanz Phasentransferkatalysatoren und 0 bis 2 g Alkyl- und/oder Alkenylalkohole mit 6 bis 12 C-Atomen enthalten.

3. Verfahren nach einem oder beiden der Ansprüche 1 bis 2, dadurch gekennzeichnet, daß als Phasentransferkatalysatoren quartäre Ammoniumverbindungen eingesetzt werden.

4. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß quartäre Ammoniumverbindungen der allgemeinen Formel I



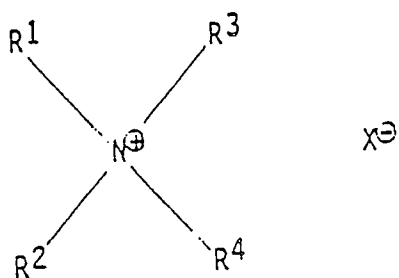
in der die Reste R<sup>1</sup> und R<sup>2</sup> Methyl, R<sup>3</sup> einen gerad- oder verzweigt-kettigen, cyclischen oder nichtcyclischen Alkyl- oder Alkenylrest mit 6 bis 22 C-Atomen, R<sup>4</sup> einen gerad- oder verzweigt-kettigen Alkyl- oder Alkenylrest mit 1 bis 14 C-Atomen oder einen Benzylrest und X ein Halogen-, Sulfat-, Lactat-, Acetat- oder Citrat-anion bedeuten, eingesetzt werden.

5. Verwendung von 1 bis 10 g Aktivsubstanz Phasentransferkatalysatoren pro 1 Flotte und 0 bis 5 g Alkyl- und/oder Alkenylalkohole mit 1 bis 18 C-Atomen pro 1 Flotte in der Alkalistufe zur Reinigung von cellulosehaltigen Fasermaterialien.

6. Verwendung nach Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, daß pro 1 Flotte 2 bis 7 g Aktivsubstanz Phasentransferkatalysatoren und 0 bis 2 g Alkyl- und/oder Alkenylalkohole mit 6 bis 12 C-Atomen verwendet werden.

7. Verwendung nach einem oder beiden der Ansprüche 5 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß quartäre Ammoniumverbindungen als Phasentransferkatalysatoren verwendet werden.

8. Verwendung nach einem oder mehreren der Ansprüche 5 bis 7, dadurch gekennzeichnet, daß quartäre Ammoniumverbindungen der allgemeinen Formel I



in der die beste R<sup>1</sup> und R<sup>2</sup> Methyl, R<sup>3</sup> einen gerad- oder verzweigt-kettigen, cyclischen oder nichtcyclischen Alkyl- oder Alkenylrest mit 6 bis 22 C-Atomen, R<sup>4</sup> einen gerad- oder verzweigt-kettigen Alkyl- oder Alkenylrest mit 1 bis 14 C-Atomen oder einen Benzylrest und X ein Halogen-, Sulfat-, Lactat-, Acetat- oder Citrat-anion bedeuten, verwendet werden.