



⑫ **EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG**

⑳ Anmeldenummer : **94890191.3**

⑤① Int. Cl.⁶ : **D06L 3/10, C11D 11/00**

㉔ Anmeldetag : **22.11.94**

③① Priorität : **23.11.93 AT 2378/93**

④③ Veröffentlichungstag der Anmeldung :
24.05.95 Patentblatt 95/21

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

⑦① Anmelder : **DEGUSSA AUSTRIA GmbH**
Marahilfer Gürtel 39
A-1150 Wien (AT)

⑦② Erfinder : **Olip, Vinzenz, Dipl.-Ing.**
Schächtestrasse 30
A-9500 Villach (AT)

⑦④ Vertreter : **Pfeifer, Otto, Dipl.-Ing.**
Patentanwälte Schütz und Partner,
Fleischmannngasse 9
A-1040 Wien (AT)

⑤④ **Verfahren zum Bleichen von Textilartikeln.**

⑤⑦ Es wird ein Verfahren zum Bleichen von textilen Materialien, die ganz oder teilweise aus cellulosischen Materialien bestehen, insbesondere in Denim-gewebter Form, durch Behandlung in alkalisch-wässrigem Medium bei erhöhter Temperatur beschrieben, worin als Bleichmittel eine Kombination aus Formamidinsulfinsäure und Kohlenhydraten mit der allgemeinen Bruttoformel $C_nH_{2n}O_n$ im Gewichtsverhältnis 80 : 20 bis 99 : 1 eingesetzt wird.

Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zur Bleiche von Textilartikeln, insbesondere Denim-Artikeln bzw. Kettkörpern bestehend aus Indigo-gefärbter Kette und weißem Schuß, mit Reduktionsmitteln.

Inspiziert von moderner Verfahrenstechnik und angetrieben vom Willen zu moderegelter Textilerstellung durch Waschen, Bleichen und Färben hat es nie an Versuchen zur Variation der Denim-Artikel gefehlt. Denim ist eine Webtechnik, bei der die Kette aus einem mit Indigo-Kontinue-gefärbten Garn und der Schuß aus einem weißen Garn besteht. Blue Denim, ein häufig eingesetztes Gewebe für die Erzeugung von Blue Jeans, ist zum Beispiel ein dreibindiger Kettkörper ($K \frac{2s}{1}$), der an der Gewebeerseite über-

wiegend die mit Indigo blau gefärbte Kette zeigt. Im Gegensatz ist auf der Gewebeunterseite der überwiegend weiß gefärbte Schuß sichtbar.

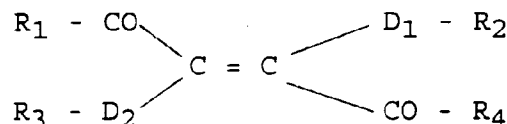
Es wurde deshalb von Industriegewäschern immer wieder versucht, durch ausgefallene Technologien eine Ätzung in mechanischer (stone wash-) oder in chemischer (snow wash-) Form vorzunehmen. Ein typisches Verfahren von Industriegewäschereien zur Herstellung modischer Jeans-Artikel im Stone wash-Verfahren läuft wie folgt ab:

Die fertig konfektionierten Teile werden auf die linke Seite gedreht und vorgewaschen bzw. entschlichtet. Die Teile werden dann aus der Waschmaschine genommen, auf die rechte Seite gedreht und mit Kalksandsteinen (Bimssteinen) im Verhältnis 1:3 (1 kg Ware:3 kg Steine) gewaschen. Die Ware wird dann aus der Maschine genommen, entsteint und mit Natriumhypochlorit (je nach gewünschter Nuance) gebleicht (Peter, M.; Ruetz, H.K., Grundlagen der Textilveredlung, 13. Aufl., Deutscher Fachverlag 1989, Seiten 80-81).

Im Sprachgebrauch der Textilveredlung fällt diese Art der Fertigwarenaufbereitung unter den Begriff "Fully fashioned"-Ausrüstung.

Gemäß DE-A1-38 33 194 wird beim Färben von textilen Materialien, die aus Cellulosefasern bestehen oder Cellulosefasern in Mischung mit Synthesefasern enthalten, mit Küpenfarbstoffen in alkalisch-wässrigem Medium in Anwesenheit von Reduktionsmitteln und gegebenenfalls weiterer üblicher Hilfsstoffe bei Temperaturen von beispielsweise 45-60°C gearbeitet. Anschließend stellt man die Färbungen dadurch fertig, daß man das textile Material spült, oxidiert und seift.

Das Bauprinzip der indigoiden Farbstoffe läßt sich mehrheitlich nach folgender Formel beschreiben.



$D_1=D_2=NH$ = indigoider Farbstoff im engeren Sinn

$D_1=D_2=S$ = thioindigoider Farbstoff

R_1 bis R_4 = Strukturelemente

Der Einbau dieser Strukturelemente R, D und CO in heterocyclische Ringe führt zu stabilen, technisch nutzbaren Farbstoffen, wie dem klassischen Indigo, das im Colour Index unter der Bezeichnung C.I. Vat Blue 1 oder C.I. Pigment Blue 66 registriert und im Handel erhältlich ist.

Die zahlreichen Vertreter indigoider Farbstoffe sind als sogenannte Küpenfarbstoffe, seltener als Pigmente, im Handel. Besonders bewährt haben sich auch die durch direkte Halogenierung von Indigo erhältlichen Farbstoffe, wie C.I. Vat Blue 41, C.I. Vat Blue 5, C.I. Vat Blue 37, C.I. Vat Blue 35, C.I. Vat Blue 48 oder C.I. Acid Blue 74. Grünstichige Blautöne entstehen, wenn zum Beispiel Indigo chloriert wird oder wenn Hypochlorit zur Bleiche verwendet wird.

Küpenfarbstoffe sind praktisch unlöslich in Wasser und müssen vor dem Färben durch Reduktion in alkalischer Lösung wasserlöslich gemacht werden. Das entstandene Reaktionsprodukt, auch Leukobase oder Küpensalz genannt, zieht auf das Substrat auf und kann nun zum Farbstoff rückoxidiert werden. Küpenfarbstoffe enthalten also Strukturelemente, die das Molekül in oxidierten Form wasserunlöslich und in reduzierter Form, die reversibel erhalten werden kann, wasserlöslich machen.

Üblich war bisher die Entfernung dieser Küpenfarbstoffe von Denim-Artikeln durch Verwendung von Hypochlorit oder Bleichlauge. Aufgrund der Verordnung des Bundesministers für Land- und Forstwirtschaft über die Begrenzung von Abwasseremissionen aus Textilveredelungs- und -behandlungsbetrieben, Bundesgesetzblatt Nr. 612 vom 24. September 1992, muß z.B. gemäß § 33a Wasserrechtsgesetz (WRG) Hypochlorit vermieden werden. Der Gehalt an freiem Chlor, berechnet als Cl_2 , im Abwasser dieser Betriebe darf 0,2 mg/l, und absorbierbare organisch gebundene Halogene (AOX), berechnet als Cl, dürfen 0,5 mg/l nicht überschreiten. Bei der konventionellen Erzeugung von stone-washed Denim werden beträchtliche Mengen an Aktivchlor in der Bleichflotte zurückgelassen. Durch Chlorierung der Küpenfarbstoffe entstehen organische Moleküle, die mit den Waschflotten ausgetragen und im Abwasser als AOX bestimmt werden.

Die Verwendung von Hypochloritlauge hat weiters den Nachteil, daß einige Küpenfarbstoffe ein grünstichiges Blau ergeben, wenn das Farbstoffmolekül chloriert wird.

Übliche, in der Textilfärbung gebräuchliche Me-

thoden können bei der Bleiche von Denim-Artikeln nicht angewendet werden. Bei der Färbung liegt das Ziel darin, eine möglichst gleichmäßige Färbung und ein egales Aufziehen des Farbstoffes auf die Faser zu erhalten. Bisher konnte mit Reduktionsmitteln und auch Reduktionsmittelmischungen wohl der Küpenfarbstoff als Leukobase wasserlöslich gemacht werden. Der Farbstoff zieht aber gleichzeitig auf die Faser auf. Als gebräuchliche Reduktionsmittel werden Natriumdithionit, Hydroxymethansulfinsäure, Thioharnstoffdioxid (Formamidinsulfinsäure) oder auch Mischungen dieser Verbindungen beschrieben. Zu starke Reduktionsmittel können nicht eingesetzt werden, weil der Farbstoff überreduziert und zerstört werden kann (DE-A1-20 11 387). Gemäß DE-A1-38 33 194 werden weiters alpha-Hydroxycarbonylverbindungen in Betracht gezogen, um eine Überreduktion zu vermeiden.

Beim Bleichen von Denim-Artikeln liegt hingegen das Ziel darin, den Farbstoff von der Indigo-gefärbten Kette abzuziehen und ein Aufziehen auf den weißen Schußfaden (Färben) zu verhindern. Der Farbton soll heller werden, aber in der Farbtiefe nicht verändert werden. AOX und Aktivchlor im Abwasser müssen verhindert werden.

Aufgabe der Erfindung ist es daher, die vorab angeführten Nachteile zu vermeiden, gleichmäßig aufgehellte Denim-Artikel herzustellen, ohne den weißen Schußfaden anzufärben und die Farbtiefe zu verändern. Chlor und chlororganische Verbindungen im Abwasser sollen verhindert werden.

Das erfindungsgemäße Verfahren besteht darin, das Gewebe bei erhöhten Temperaturen einem wäßrigen Bad auszusetzen, das eine Reduktionsmittelmischung, ein Alkalihydroxid und vorzugsweise einen oberflächenaktiven Stoff enthält. Die vorab angeführten Nachteile, wie die Bildung von Aktivchlor und absorbierbaren organischen Halogenen, eine Überreduktion der Farbstoffe und zu hohe CSB-Lasten im Abwasser, werden solcherart vermieden.

Die bekanntesten Reduktionsmittel, die bei der Küpenfärbung von Cellulosefasern eingesetzt werden, sind Natriumdithionit, Formamidinsulfinsäure (Thioharnstoffdioxid) und Hydroxyaceton.

So ist beispielsweise aus der DE-A1-20 11 387 bekannt, bei der Küpenfärbung von Cellulosefasern enthaltenden Textilien Formamidinsulfinsäure als Reduktionsmittel zu verwenden. Wie aus dieser Patentschrift außerdem bekannt ist, kann die Reduktion der Küpenfarbstoffe zusätzlich in Gegenwart von Glucose vorgenommen werden, um zu verhindern, daß empfindliche Farbstoffe "überreduziert" werden. Die Egalität der Küpenfärbungen wird als verbesserungswürdig beschrieben.

In der DE-A1 38 33 194 wird die Aufgabe, textile Materialien aus Cellulosefasern mit Küpenfarbstoffen zu färben, dadurch gelöst, daß man als Reduktionsmittelmischungen Kombinationen aus den Kompo-

nenten

A) Natriumdithionit und/oder Formamidinsulfinsäure und

B) alpha-Hydroxycarbonylverbindungen im Gewichtsverhältnis 1:1 bis 1:15 einsetzt und die Färbung bei pH-Werten von mindestens 13 sowie bei Temperaturen oberhalb von 75°C durchführt.

Überraschend wurde nun gefunden, daß die Bleiche von Denim-Artikeln mit Reduktionsmitteln durchgeführt werden kann. Die Bleiche der Denim-Artikel kann beispielsweise bei Flottenverhältnissen von 1:1 bis 1:40, vorzugsweise 1:5 bis 1:7, erfolgen.

Erfindungsgemäß erfolgt die Entfernung der Farbstoffe im wäßrigen Medium bei pH-Werten von 10-13, vorzugsweise bei etwa 12,5, unter Verwendung von Reduktionsmittelmischungen und bei Temperaturen über 50°C. Als Reduktionsmittelmischungen kommen Mischungen von Formamidinsulfinsäure (Thioharnstoffdioxid) mit Kohlenhydraten mit der allgemeinen Bruttoformel $C_nH_{2n}O_n$ in Betracht. Geeignete Kohlenhydrate sind z.B. Monosaccharide, Disaccharide, Oligosaccharide und Polysaccharide, beispielsweise Glucose, Saccharose, Stärke, Melasse oder Pektin. Aus der Gruppe dieser Reduktionsmittel kommt vorzugsweise Saccharose in Betracht. Es ist selbstverständlich auch möglich, Mischungen mehrerer Kohlenhydrate als zweite Komponente der erfindungsgemäß einzusetzenden Kombination zu verwenden, z.B. Mischungen aus Saccharose und Glucose.

Das Gewichtsverhältnis Formamidinsulfinsäure zur zweiten Komponente kann vorteilhaft 80:20 bis 99:1 betragen. Der pH-Wert wird vorzugsweise durch Zugabe von NaOH eingestellt. Auch andere Basen wie z.B. KOH können eingesetzt werden.

Die Denim-Artikel werden nach dem Entsteinen in frisches Wasser gegeben und die Temperatur wird auf über 50°C erhöht. Ab 75°C wird eine vorbereitete Lösung, bestehend aus Formamidinsulfinsäure und zweiter Komponente, Natronlauge und Textilhilfsmittel (Dispergator, Netzmittel), in die Waschmaschine dosiert. Unter Bewegung der Flotte und der Artikel werden die Küpenfarbstoffe löslich gemacht und von der Faser (Indigo-gefärbte Kette) abgelöst. Die Bleichzeit beträgt 1 bis 30 Minuten, vorzugsweise 15 Minuten. Die Reduktionsmittel-Mischungen werden in Mengen von 0,5 bis 10%, vorzugsweise 2 bzw. 4%, je nach gewünschter Helligkeit angewendet. Die Flotte wird nach dieser Behandlung abgelassen und die Denim-Artikel werden mit Wasser bei 40°C gespült. Dem zweiten Spülbad werden 2 g/l Essigsäure konz. und 1 g/l Wasserstoffperoxid zugefügt. Anschließend werden die Denim-Artikel geschleudert und getrocknet.

Das erfindungsgemäße Verfahren kann selbstverständlich auch in Anwesenheit üblicher Textilhilfsmittel wie Netzer, Dispergiermittel, Tenside usw. durchgeführt werden.

Die Vorteile des erfindungsgemäßen Verfahrens liegen darin, daß die Denim-Artikel sehr reproduzierbar gebleicht werden können. Der Farbstoff wird von der Indigo-gefärbten Kette reaktiv abgelöst. Die Konzentration des Reduktionsmittels Formamidinsulfinsäure kann derart gewählt werden, daß ein Anfärben des weißen Schußfadens verhindert wird. Entgegen einer üblichen Färbung wird erfindungsgemäß ein Gewebeteil (Kette) kontrolliert entfärbt, ohne daß gleichzeitig der andere Gewebeteil (Schuß) angefärbt wird. Das Abwasser ist frei von Chlor und AOX. Die Abwasserbelastung ist deutlich geringer als bei Verwendung von Natriumhypochlorit. Mit geringen Mitteln läßt sich der Küpenfarbstoff aus dem Abwasser wiedergewinnen.

Folgende Beispiele sollen die Erfindung erläutern, ohne dieselbe einzuschränken:

Beispiel 1:

Ansatz der Bleichlösung:

In einen Behälter mit Rührwerk werden 5 l Wasser, 25°C, zugegeben, in dem unter Rühren 60 g Ätznatron, 38 g Formamidinsulfinsäure und 2 g Saccharose gelöst werden.

Durchführung der Bleiche:

4 kg stone-washed Denim-Artikel (Blue Jeans) und 20 l Wasser werden auf 75°C erwärmt. Nach Erreichen der Temperatur wird die Bleichlösung zugegeben. Nach 15 Minuten Bewegung in der Waschmaschine wird die Flotte abgelassen und bei ca. 40°C werden die Denim-Artikel gespült. Dem zweiten Spülbad werden 2 g/l Essigsäure und 1 g/l Wasserstoffperoxid 35%ig hinzugefügt. Anschließend werden die Artikel geschleudert und getrocknet. Der pH-Wert der Flotte ist von 13 auf 12,3 abgesunken. Am Rohstoff wurde ein Weißgehalt (Filter R 457) von 8,8 und ein Gelbwert von -98,5 gemessen. Die gebleichten Denim-Artikel hatten einen durchschnittlichen Weißgrad von 19,4 (Filter R 457) und einen Gelbwert von -66,5. Die Kette ist deutlich aufgehellt und der Schuß ist rein weiß. Die Bleichflotte hat einen CSB-Wert von 7280 mg O₂/l und ist frei von absorbierbaren organischen Halogenen (AOX).

Beispiel 2:

Ansatz der Bleichlösung:

In ca. 7 l Wasser werden 720 g Natronlauge 50%ig unter Rühren und 228 g Formamidinsulfinsäure und 12 g Saccharose aufgelöst.

Durchführung der Bleiche:

6 kg stone-washed Denim-Artikel und 30 l Wasser werden auf 80°C erwärmt. Nach Zugabe der Bleichlösung und 15 Minuten Bewegung in der Waschmaschine wird die Flotte abgelassen. Aus der Flotte wird durch Zugabe von Säure und Wasserstoff-

peroxid der Küpenfarbstoff in die wasserunlösliche Form gebracht und durch Filtration wiedergewonnen. Die Flotte hat eine hellgelbe Farbe und einen CSB-Wert von 5000 mg O₂/l. AOX ist nicht nachweisbar. Die Denim-Artikel werden wie im Beispiel 1 gewaschen, gespült und getrocknet.

Die gebleichten Denim-Artikel hatten einen Weißgrad von 43,7 (Rohstoff 8,8), gemessen mit einem Weißgrad-Meßgerät (Filter R 457), und einen Gelbwert von -24,0 (Rohstoff -98,5).

Diese Helligkeit ist vergleichbar mit einem abgebleichten Denim-Artikel, der mit Natriumhypochlorit behandelt wurde. Vergleichend ergab die Analyse des Abwassers nach einer Bleiche mit Natriumhypochlorit einen CSB-Wert von 18600 mg O₂/l.

Patentansprüche

1. Verfahren zum Bleichen von textilen Materialien, die ganz oder teilweise aus cellulosischen Materialien bestehen, insbesondere in Denim-gewebter Form, durch Behandlung in alkalisch-wäßrigem Medium bei erhöhter Temperatur, dadurch gekennzeichnet, daß als Bleichmittel eine Kombination aus Formamidinsulfinsäure und Kohlenhydraten mit der allgemeinen Bruttoformel C_nH_{2n}O_n im Gewichtsverhältnis 80:20 bis 99:1 eingesetzt wird.
2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß als Kohlenhydrat mit der allgemeinen Bruttoformel C_nH_{2n}O_n reduzierend wirkende Monosaccharide eingesetzt werden.
3. Verfahren nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, daß als reduzierend wirkendes Monosaccharid Glucose eingesetzt wird.
4. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß als Kohlenhydrat Oligosaccharide eingesetzt werden.
5. Verfahren nach Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, daß als Oligosaccharid Saccharose eingesetzt wird.
6. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Bleiche bei Flottenverhältnissen von 1:1 bis 1:40 vorgenommen wird.
7. Verfahren nach Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet, daß die Bleiche bei einem Flottenverhältnis von 1:5 bis 1:7 vorgenommen wird.



Europäisches
Patentamt

EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

Nummer der Anmeldung
EP 94 89 0191

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betrifft Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int.Cl.6)
X	DATABASE WPI Week 8302, Derwent Publications Ltd., London, GB; AN 83-02911K & JP-A-57 191 382 (MITSUI TOATSU CHEM.) 25. November 1982 * Zusammenfassung * ---	1,2	D06L3/10 C11D11/00
A	DE-A-21 65 154 (PEROXID-CHEMIE) * Anspruch 2 * ---	1	
A	EP-A-0 175 272 (BASF) * Anspruch 1 * ---	1	
A	EP-A-0 364 752 (BASF) * Spalte 2, Zeile 37 - Spalte 3, Zeile 20 * ---	1	
D	& DE-A-38 33 194 (BASF) ---		
P,A	EP-A-0 583 745 (HOECHST) * Anspruch 11 * ---	1	RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (Int.Cl.6)
A	DE-A-31 13 732 (BASF) * Seite 9, Zeile 20 - Zeile 31 * -----	1	D06L C11D
Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt			
Recherchenort DEN HAAG		Abschlußdatum der Recherche 9. Januar 1995	Prüfer Van Bellingen, I
KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTE X : von besonderer Bedeutung allein betrachtet Y : von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer anderen Veröffentlichung derselben Kategorie A : technologischer Hintergrund O : mündliche 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	

EPO FORM 1500 (12.92) (P04/001)