

(19)



Europäisches Patentamt

European Patent Office

Office européen des brevets



(11)

EP 0 699 247 B1

(12)

EUROPÄISCHE PATENTSCHRIFT

(45) Veröffentlichungstag und Bekanntmachung des Hinweises auf die Patenterteilung:

21.04.1999 Patentblatt 1999/16

(51) Int Cl.⁶: **D06L 3/02, D06L 1/14**

(86) Internationale Anmeldenummer:

PCT/EP94/01507

(21) Anmeldenummer: **94917611.9**

(87) Internationale Veröffentlichungsnummer:

(22) Anmeldetag: **10.05.1994**

WO 94/28228 (08.12.1994 Gazette 1994/27)

(54) **VERFAHREN ZUR KONTINUIERLICHEN VORBEHANDLUNG VON CELLULOSEHALTIGEM TEXTILGUT**

METHOD FOR THE CONTINUOUS PRETREATMENT OF CELLULOSE-CONTAINING TEXTILE MATERIAL

PROCEDE DE PRETRAITEMENT EN CONTINU D'UN MATERIAU TEXTILE CONTENANT DE LA CELLULOSE

(84) Benannte Vertragsstaaten:

AT BE CH DE DK ES FR GB IT LI NL PT SE

(30) Priorität: **21.05.1993 DE 4317060**

(43) Veröffentlichungstag der Anmeldung:

06.03.1996 Patentblatt 1996/10

(73) Patentinhaber: **BASF AKTIENGESELLSCHAFT**

67056 Ludwigshafen (DE)

(72) Erfinder:

- **ANGSTMANN, Heinz-Dieter**
D-67063 Ludwigshafen (DE)

- **BASSING, Dieter**

D-67069 Ludwigshafen (DE)

- **FREYBERG, Peter**

D-67063 Ludwigshafen (DE)

(56) Entgegenhaltungen:

EP-A- 0 055 975

EP-A- 0 114 788

GB-A- 2 002 831

US-A- 2 960 383

- **DATABASE WPI Section Ch, Derwent Publications Ltd., London, GB; Class E17, AN 71-50269S & JP,B,46 026 425 (KANEKAFUCHI SPINNING CO L)**

Anmerkung: Innerhalb von neun Monaten nach der Bekanntmachung des Hinweises auf die Erteilung des europäischen Patents 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).

EP 0 699 247 B1

Beschreibung

[0001] Die vorliegende Erfindung betrifft ein verbessertes Verfahren zur kontinuierlichen Vorbehandlung von cellulosehaltigem Textilgut, welches aus

(a) einem Vorreinigungsschritt, bei dem das hierbei verwendete Behandlungsbad übliche Tenside und sonstige übliche Hilfsmittel und übliche Enzyme als Entschlichtungsmittel enthält und einen pH-Wert von 5 bis 11 aufweist, und nach Auswaschen und Spülen

(b) einem Bleichschritt mit Wasserstoffperoxid in alkalischwäßriger Flotte, welche übliche Tenside und sonstige übliche Hilfsmittel enthält,

besteht.

[0002] Üblicherweise erfolgt bei Geweben eine dreistufige Vorbehandlung, bestehend aus Entschlichtung, Abkochung und Bleiche. Jeder dieser drei Behandlungsschritte ist dabei unterteilt in einen Imprägnierschritt, bei dem die Behandlungsflotte auf das Textilgut aufgebracht wird, eine Verweilstufe, bei der die auf das Textilgut aufgebrachten Chemikalien und Hilfsmittel reagieren können, und eine Auswaschstufe.

[0003] Mit dem vorliegenden Vorbehandlungsverfahren kann wesentlich rationeller gearbeitet werden. Es genügt bereits eine Vorreinigung, bei der die Behandlungsflotte (Imprägnierflotte), die bestimmte Zusätze enthält, auf das Textilgut aufgebracht und sofort anschließend - ohne Verweilzeit - ausgewaschen wird, sowie direkt folgend die Bleiche, um gute Bleichergebnisse bei hoher Warenschonung zu erreichen. Besonders gute Bleichergebnisse resultieren insbesondere dann, wenn bei der Imprägnierung mit der Bleichflotte mit einem erhöhten Flottenauftrag gearbeitet wird. Solche guten Resultate, die weitgehend denen der üblichen dreistufigen Vorbehandlung entsprechen, waren nicht zu erwarten.

[0004] Enthält die Vorreinigungsflotte bei (a) nicht die nachfolgend genannten Zusätze, ergeben sich ungenügende Bleichergebnisse. Bei schwer entfernbaren, nicht wasserlöslichen Stärkeschichten auf dem Gewebe kann in manchen Fällen der Entschlichtungseffekt nicht ausreichen. Deshalb erfolgt beim vorliegenden Vorbehandlungsverfahren die Zugabe der nachfolgend genannten Zusätze direkt in die Entschlichtungsflotte, die die stärkeabbauenden Enzyme enthält.

[0005] Bei allen genannten Verfahrensweisen resultieren überraschend gute Bleichergebnisse, die mit denen einer üblichen dreistufigen Arbeitsweise mindestens vergleichbar sind.

[0006] Das Naturprodukt Baumwolle enthält neben der Hauptkomponente Cellulose noch bis zu 10 Gew.-% natürliche Verunreinigungen, die je nach Herkunft, Provenienz, Wachstumsbedingungen und Reifezustand bei der Ernte erheblich schwanken können. Solche natürlichen Begleitstoffe der Baumwolle sind insbesondere Proteine, Pektin, Wachsester und Wachsalkohole, Hemicellulose, Ligninsubstanzen, Harze, farbige Pigmente, organische Säuren und Mineralsalze mit den Kationen von Ca, Mg, Na, K, Fe, Mn, Cu und Al und den Anionen Carbonat, Phosphat, Sulfat, Chlorid und Silikat.

[0007] Diese Verunreinigungen machen die Rohbaumwolle vollständig wasserabstoßend und verleihen ihr einen harten, unakzeptablen Griff sowie ein gelblich-bräunliches Aussehen und würden beim Bleichen, Färben oder Drucken zu erheblichen Störungen führen. Sie müssen deshalb vorher möglichst vollständig entfernt werden.

[0008] Neben diesen natürlichen Begleitsubstanzen müssen auch die während des Wachstums und bei den Verarbeitungsstufen, absichtlich oder unabsichtlich, aufgebrachten Substanzen in die Betrachtung einbezogen werden. Hierbei muß unterschieden werden zwischen Substanzen, die bei Wachstum und Ernte (z.B. Blatt- und Stengelreste, Entlaubungsmittel, Insektizide, Fungizide), bei der Garnherstellung und -verarbeitung (z.B. Spinnpräparationen, Metallabrieb, Rostflecken), bei der Herstellung von Maschenware und bei der Gewebeherstellung aufgebracht werden.

[0009] Beim Webvorgang müssen die Kettfäden durch sie umhüllende Polymerfilme vor mechanischer Beschädigung geschützt werden. Neben den dazu aufgebrachten Schichten unterschiedlichster Konstitution und Löslichkeit (z.B. Stärke, Stärkeether, Stärkeester, Carboxymethylstärke, Carboxymethylcellulose, Methylcellulose, Polyvinylalkohol, Polyacrylate) werden zur optimalen Verarbeitung zusätzlich noch Schlichtehilfsmittel (z.B. tierische Fette, teilweise emulgiert, synthetische Wachse, Paraffine) benötigt.

[0010] Alle genannten natürlichen und verarbeitungsbedingten Begleitsubstanzen sehr verschiedener chemischer Konstitutionen können sich auf der Baumwollfaser befinden. Sie alle wirken sich im wesentlichen negativ auf die Veredlungsstufen Bleichen, Färben und Drucken aus und können sich bei mangelhafter Entfernung störend bemerkbar machen durch z.B. mangelhafte Hydrophilie, ungenügende Bleicheffekte, Warenschädigungen bei der Bleiche, Ausfällungen in den Behandlungsflotten, Walzenbeläge, braune Stippen von den Samenschalen, unegale Färbungen oder Drucke oder schlechte Farbechtheiten.

[0011] Aufgabe der Vorbehandlung ist es, das Textilgut so vorzubereiten, daß störende Begleitstoffe möglichst weitgehend und vor allem gleichmäßig entfernt werden, ohne daß dabei die freigelegte saubere Baumwolle, die α -Cellu-

lose, zu stark geschädigt wird. Wegen der Unterschiedlichkeit dieser Substanzen sowohl in der physikalischen Erscheinungsform als auch in der bereits genannten chemischen Konstitution kann dies nicht durch einen einfachen Auswaschprozeß gelingen.

[0012] Bei der klassischen kontinuierlichen Gewebeprevorbehandlung werden zur optimalen Entfernung der Verunreinigungen üblicherweise drei Verfahrensstufen angewandt: Entschlichten - Alkalisches Abkochen - Bleichen. Dabei wird beim Entschlichten der Abbau und die Entfernung der Schlichte und eine Vorreinigung, beim Abkochen die weitgehende Entfernung von Faserbegleitstoffen, ein Quellen der Cellulose und ein Anquellen der Samenschalen und beim Bleichen die Zerstörung farbiger Begleitstoffe und der Samenschalen und ein guter Bleicheffekt angestrebt.

[0013] Maschenware, die durch Wirken oder Stricken hergestellt wird, ist normalerweise nicht geschlichtet und benötigt daher - im Unterschied zum Gewebe - keinen Entschlichtungsschritt.

[0014] Aufgabe der vorliegenden Erfindung war es, bei rationellerer Arbeitsweise bessere Bleicheffekte zu erzielen als bei einer Vorbehandlung nach dem Stand der Technik.

[0015] Demgemäß wurde das eingangs definierte Verfahren gefunden, welches dadurch gekennzeichnet ist, daß das Behandlungsbad bei (a) zusätzlich 1 bis 10 Gew.-%, vorzugsweise 2 bis 6 Gew.-%, bezogen auf das Gewicht des Textilgutes,

(i) eines wasserlöslichen Polymerisates, welches aus 40 bis 100 Gew.-% monoethylenisch ungesättigter Mono- oder Dicarbonsäuren oder deren Anhydriden oder einer Mischung hieraus aufgebaut ist und einen K-Wert von 8 bis 80 aufweist, als Dispergiermittel

enthält.

[0016] In einer bevorzugten Ausführungsform enthält das Behandlungsbad bei (a) zusätzlich 1 bis 10 Gew.-%, bezogen auf das Gewicht des Textilgutes, eines Gemisches (iii) der Komponenten (i) und

(ii) entweder einer Aminopolycarbonsäure, einer Hydroxyalkyl- oder Amino-phosphonsäure, einer Polycarbonsäure, einer Polyhydroxycarbonsäure oder eines anorganischen Polymetaphosphates oder einer Mischung hieraus als Komplexbildner für mehrwertige Metallionen

im Gew.-Verhältnis von 10:1 bis 1:10, vorzugsweise im Gew.-Verhältnis von 4:1 bis 1:4.

[0017] Dank der erfindungsgemäßen Arbeitsweise mit dem Zusatz von Dispergiermitteln und gegebenenfalls Komplexbildnern in die Vorreinigungsflotte neben den üblicherweise enthaltenen Netz- und Waschmitteln sowie Hilfsmitteln und Enzymen gelingt eine so effektive Entfernung der störenden Begleitstoffe, daß die folgende Peroxidbleiche mit höheren Alkalimengen und bei Bedarf auch höheren Peroxidmengen mit hervorragenden Bleichergebnissen und ohne nennenswerte Warenschädigung abläuft und auf die alkalische Abkochung verzichtet werden kann.

[0018] Die erfindungsgemäß zugegebenen Dispergiermittel sind in der Lage, unlösliche Verbindungen anorganischer und organischer Art, z.B. auch unlösliche Hydroxide oder Carbonate von Erdalkali- oder Schwermetallen sowie unlösliche Salze dieser Kationen mit z.B. Pektinat, Fettsäuren oder Schlichten, zu dispergieren und auch dadurch neben dem verbesserten Vorreinigungseffekt Ausfällungen und Walzenbeläge zu verhindern.

[0019] Durch die zusätzliche Zugabe von Komplexbildnern für mehrwertige Metallionen werden auch Erdalkali- und Schwermetallionen von der Baumwolle durch Komplexieren entfernt, Ausfällungen von unlöslichen Salzen dieser Kationen dadurch verhindert und somit ideale Voraussetzungen für eine folgende, problemlose Peroxidbleiche und die spätere Färbung geschaffen.

[0020] Dank der erfindungsgemäßen Zugabe von Dispergiermitteln und gegebenenfalls Komplexbildnern in die Vorreinigungsflotte, Durchführen des Vorreinigungsprozesses (a) und Auswaschen der dispergierten und/oder gelösten Verunreinigungen wird das Textilgut so gut von störenden Begleitstoffen befreit, daß es sich bei der folgenden Peroxidbleiche (b) wesentlich günstiger verhält als ohne die erfindungsgemäßen Zusätze, sogar günstiger als nach einer zusätzlichen alkalischen Abkochung vor der Peroxidbleiche.

[0021] Die vorteilhaften Effekte bzw. Auswirkungen des erfindungsgemäßen Verfahrens sind im wesentlichen erst bei und nach der Peroxidbleiche erkennbar. Direkt nach der Vorreinigung wird allerdings bereits meist eine bessere Hydrophilität durch die erfindungsgemäßen Zusätze gefunden sowie als Maß für den Reinigungseffekt deutlich reduzierte Mengen an beispielsweise Ca, Mg und Fe auf dem Textilgut.

[0022] Bei der Peroxidbleiche werden folgende überraschende Effekte erhalten:

- Höherer Bleicheffekt (gemessen als Weißgrad nach Berger)
- Geringerer Peroxidverbrauch
- Geringere Warenschädigung
- Gute Hydrophilität

[0023] Die Schalenentfernung ist eine Frage von Bleichzeit, Alkali- und Peroxidmenge. Gute Schalenentfernung verlangt normalerweise eine alkalische Abkochung mit 30 bis 60 g/l Ätznatron und einem üblichen Netz- oder Waschmittel bei 100°C während 2 min bis 30 min nach der normalen Entschlichtung und anschließend eine Peroxidbleiche mit 30 bis 50 ml/l Wasserstoffperoxid (35 gew.-%ig) und 5 bis 10 g/l Ätznatron, neben den üblichen Bleichstabilisatoren und Netz- oder Waschmitteln. Mit einer Peroxidbleiche direkt nach der normalen Entschlichtung gelingt die Schalenentfernung meist nicht, weil die zur Schalenentfernung notwendigen hohen Alkalimengen (>10 g/l Ätznatron) einen starken Peroxidzerfall begünstigen und zu einer starken Warenschädigung führen.

[0024] Dank der erfindungsgemäßen Arbeitsweise resultiert ein Warenzustand, frei von der Peroxidbleiche störenden Verunreinigungen, der eine Peroxidbleiche auch mit deutlichen höheren Mengen an Ätznatron mit hervorragenden Bleichergebnissen, ohne Warenschädigung und frei von Schalen ermöglicht. Die Bleiche kann auch mit hohen Peroxidmengen und bei längerer Bleichzeit (bis 60 min) ohne nennenswerte Warenschädigung durchgeführt werden. Wegen der ausgezeichneten Stabilität des Peroxids und seiner optimalen Ausnutzung für das Bleichen der farbigen Begleitstoffe der Baumwolle (und nicht großer Verluste wegen des Verbrauchs zur Oxidation vorhandener, weiterer Verunreinigungen der Ware) kann die Menge an Peroxid aber ohne große Einbußen an Bleicheffekt deutlich reduziert werden, dies ist ein weiterer Vorteil des erfindungsgemäßen Verfahrens.

[0025] Die Vorteile der erfindungsgemäßen Arbeitsweise lassen sich auch nach Färben des erfindungsgemäß vorbehandelten Textilgutes erkennen. Es ist nämlich bekannt, daß Erdalkali- und Schwermetallionen mit manchen Farbstoffen unlösliche Verbindungen sowie unlösliche Metallkomplexe bilden und dadurch Farbton- und Farbtiefenveränderungen herbeiführen können. Bei der erfindungsgemäß durchgeführten Vorbehandlung resultieren gleichmäßigere und ruhigere Färbungen als bei Verwendung der normalen Entschlichtungsarbeitsweise.

[0026] In der DE-A 27 35 816 (1) wird ein Verfahren zum Entschlichten und Bleichen von Cellulose enthaltendem oder daraus bestehendem Textilgut durch gleichzeitiges enzymatisches Entschlichten und Vorbehandeln mit einer Lösung von Natriumdithionit ("Hydrosulfit") und einem üblichen Schwermetallkomplexbildner unter Zusatz eines Puffersystems bei pH 6 bis 9 und anschließender üblicher Peroxidbleiche in Gegenwart von wenig oder gar keinem Silikat als Stabilisator beschrieben.

[0027] Natriumdithionit wirkt als Reduktionsmittel und erfordert die Anwendung eines Puffersystems, weil bei der Oxidation von Dithionit neben Sulfat-Anionen schweflige Säure entsteht und der pH-Wert dadurch absinkt. Dieses Sauerlaufen des Behandlungsbades muß durch Pufferung vermieden werden, um die Eigenzersetzung des Dithionits, ein Verlassen des für die Komplexbildung optimalen pH-Bereiches und das Auftreten von SO₂-Geruch zu verhindern. Die bei der Oxidation des Dithionits entstehenden Sulfationen gelangen ins Abwasser, belasten es und steigern - wie bekannt - die Korrosion von Abwasserkanälen und -rohren aus Beton, erkennbar auch an den von den Umweltbehörden festgelegten Grenzwerten für Sulfationen im Abwasser.

[0028] Weitere Nachteile bei Einsatz von Natriumdithionit sind der Zwang zur Vermarktung als Pulver wegen seiner Instabilität in wäßrigen Lösungen, die Hygroskopie und Selbstentzündlichkeit des Pulvers sowie der Zwang zu einem Pulverprodukt auch bei Mischungen aus den 3 Einzelkomponenten Dithionit/Komplexbildner/Puffersystem, weiterhin auch die Instabilität ebenso bei Stammlösungen, sowohl von Dithionit als auch von Dreiermischungen.

[0029] Zum Unterschied zu dem in (1) beschriebenen Verfahren benötigt das erfindungsgemäße Verfahren kein Reduktionsmittel und kein Puffersystem, hat also keinen der dort genannten Nachteile. Die Einsatzstoffe können als Lösungen problemlos gehandhabt und eingesetzt werden. Auch bei den gegebenenfalls einzusetzenden Komplexbildnern sind generell Komplexbildner für mehrwertige Metallionen einsetzbar, nicht nur die üblichen Schwermetallkomplexbildner. Zwar sollen Schwermetallionen möglichst entfernt werden, zusätzlich aber auch Erdalkalimetall-Ionen oder Aluminium-Ionen. Dank der dispergierenden Wirkung der einzusetzenden Dispergiemittel werden auch unlösliche Verbindungen von mehrwertigen Metallionen von dem Textilgut entfernt, nicht nur lösliche Kationen.

[0030] In der DE-B 28 14 354 (2) wird ein Verfahren zum Entschlichten von mit Stärke geschlichteter Cellulose enthaltender oder daraus bestehender Textilien mit Hilfe einer Kombination von Peroxidisulfat und eines oxidationsbeständigen Dispergiemittels für die durch den oxidativen Abbau der Schlichte entstehenden, wasserunlöslichen Stärkemolekül-Bruchstücke beschrieben. Das Verfahren wird bevorzugt mit der alkalischen Abkochung gekoppelt und bei pH-Werten zwischen 12 bis 14 und bei einer Temperatur von ca. 100°C während mindestens 1 Minute durchgeführt. Trotz der eingesetzten relativ geringen Mengen (0,1 bis 3 g Peroxidisulfat pro Liter Entschlichtungsflotte) läßt sich auch bei dem beschriebenen, oxidativen Entschlichtungsverfahren eine Faserschädigung nie ganz vermeiden. Das Oxidationsmittel unterscheidet nicht zwischen Stärke und Cellulose, beide bekanntlich chemisch sehr ähnlich. Guter oxidativer Abbau der Stärke wird meist zwangsläufig von einer oxidativen Schädigung der Cellulosefasern begleitet, bei geringer Faserschädigung bleibt die Stärkeentschlichtung meist unbefriedigend. Die beim Verfahren eingesetzten Dispergiemittel sollen die oxidativen Spaltprodukte der Stärkeschlichte dispergieren und müssen oxidationsstabil sein.

[0031] Im Unterschied zu dem in (2) beschriebenen Verfahren werden bei dem erfindungsgemäßen Verfahren, das ja auf die Verwendung von Peroxidisulfat als Entschlichtungsmittel verzichtet, alle diese Einschränkungen und Nachteile ausgeschlossen. Die eingesetzten Dispergiemittel müssen nicht oxidationsstabil sein und müssen wesentlich weitergehendere Dispergieraufgaben erfüllen als die Dispergierung oxidativer Stärke-Abbauprodukte. Außerdem kann

bei dem im erfindungsgemäßen Verfahren als erste Stufe durchgeführten Vorreinigungsschritt (a) eine Faserschädigung vollständig ausgeschlossen werden. Falls überhaupt, könnte eine solche höchstens bei der folgenden Peroxidbleiche (b) eintreten.

[0032] Die EP-B 101 567 (3) betrifft die Herstellung wäßriger konzentrierter homogener 25 bis 60 gew.-%iger, einen pH-Wert von 3 bis 7 aufweisender Lösungen von Mischungen, vorzugsweise im Gewichtsverhältnis 7:1 bis 1:7, aus Homopolymerisaten der Acrylsäure und/ oder Copolymerisaten der Acrylsäure mit bis zu 50 Gew.-% Maleinsäure und/ oder Maleinsäureanhydrid und K-Werten von 10 bis 25 und Nitrilotriessigsäure, Polyaminopolycarbonsäuren, Polyaminopolyposphonsäuren und/oder Hydroxyalkanpolyphosphonsäuren, wobei die gelösten Komponenten vollständig oder zumindest zu 20 % in Form der Kaliumsalze und in letzterem Fall der Rest in Form der freien Säure vorliegen. Ihre Verwendung in Vorbehandlungs- oder Färbebädern für aus Cellulose bestehendes oder Cellulose enthaltendes Textilgut als kombiniertes Dispergier- und Metallionenkomplexierungsmittel wird genannt. Eine Verwendbarkeit für Vorreinigungs- oder Entschlichtungsbäder wird nicht erwähnt.

[0033] Aus der DE-A 42 08 106 (4) ist bekannt, ein Gemisch aus Citronensäure, einem Alkalimetall- oder Ammoniumsalz einer Zuckercarbonsäure und gegebenenfalls einer geringen Mengen Mineralsäure als Hilfsmittel für veredelnde Behandlungen von Textilfasermaterial einzusetzen.

[0034] Die EP-A 055 975 beschreibt ein kontinuierliches Verfahren zum Entschlichten von cellulosehaltigem Textilmaterial, bei dem das Textilmaterial mit einer Mischung aus anionischen Tensiden, anorganischen Oxidationsmitteln und einem Siloxanoxyalkylen-Copolymerisat behandelt wird, wobei zusätzlich ein Komplexbildner eingesetzt werden kann. Nach dieser Behandlung wird das Textilmaterial mit wäßrigem H₂O₂ gebleicht.

[0035] Die anspruchsgemäße Vorreinigung (a) von Cellulose enthaltendem oder aus Cellulose bestehendem Textilgut kann kontinuierlich bei Flottenverhältnissen von ca. 1:1 oder bei Maschenware auch Flottenverhältnissen von 1:5 bis 1:20 vorgenommen werden. Beim Kontinuierprozeß wird die Behandlungsflotte bei Tauchzeiten (Kontaktzeiten) des Textilgutes von üblicherweise 5 bis 30 Sekunden, insbesondere 10 bis 20 Sekunden, aufgebracht, wobei das Behandlungsbad eine Temperatur zwischen Raumtemperatur (20°C) und 70°C haben kann. Nach diesem Tauch- bzw. Imprägnierschritt wird die mit der Behandlungsflotte beladene Ware auf eine Flottenaufnahme von ca. 100 % (entsprechend einem Flottenverhältnis von ca. 1:1) abgequetscht und anschließend entweder sofort ausgewaschen oder aber einer Verweilzeit von 5 Minuten bis 24 Stunden bei Raumtemperatur oder von 30 Sekunden bis 3 Minuten bei ca. 100°C unterworfen und dann erst ausgewaschen. Das Auswaschen des behandelten Textilgutes erfolgt üblicherweise heiß (bei Temperaturen zwischen 80 bis 100°C) und anschließend kalt, meist in mehreren Waschbädern hintereinander.

[0036] Der pH-Wert der Behandlungsflotte bei (a) sollte zwischen 5 und 11, bevorzugt zwischen 6 und 10, liegen.

[0037] Bei Maschenwaren oder Geweben, die wasserlösliche Schlichten (wie z.B. Stärkeether, Carboxymethylcellulose, Polyvinylalkohol oder Polyacrylate) enthalten, reicht häufig der erfindungsgemäße Vorreinigungsschritt (a), bestehend aus dem Imprägnieren des Textilgutes mit der Behandlungsflotte und sofortiges anschließendes Auswaschen, aus, um gute Bleichergebnisse zu erhalten. Ist der Entschlichtungseffekt nicht optimal, kann nach dem Imprägnierschritt eine längere Verweilzeit eingeräumt und erst danach ausgewaschen werden.

[0038] Bei wasserunlöslichen Schlichten (wie z.B. aus Nativer Stärke von Mais, Reis, Kartoffeln oder Weizen, Carboxymethylstärke, Stärkeester oder Tapioka-Stärke) müssen effektivere Maßnahmen zur Entschlichtung ergriffen werden. Dazu wird die enzymatische Entschlichtung benutzt, bei der in der Regel Stärke abbauende α -Amylase-Enzyme eingesetzt werden, die daher bei Anwesenheit von Stärke oder Stärkederivaten angewandt wird.

[0039] Beim vorliegenden Vorbehandlungsprozeß (a) erfolgt die Zugabe der erfindungsgemäßen Zusätze direkt in die Entschlichtungsflotte, die die stärkeabbauenden Enzyme enthält.

[0040] Als Enzyme werden meist Bakterien-, Malz- oder Pankreas-Amylase eingesetzt, wobei die meisten Enzymtypen bei niedrigen Temperaturen (bis 70°C), spezielle Typen auch bei höheren Temperaturen (70°C bis 120°C) wirksam sind. Die eingesetzten Enzymmengen liegen in der Regel zwischen 1 bis 8 g/l. Optimale Aktivität entfalten diese Amylasen meist in einem bestimmten pH-Bereich, der zwischen den pH-Werten 5 bis 11, meist zwischen 6 und 8 liegt. Je nach dem eingesetzten Enzymtyp und/oder der zur Verfügung stehenden Zeit werden nach dem Imprägnieren des Textilmaterials mit der Entschlichtungsflotte Verweil- bzw. Reaktionszeiten bis zu 24 Stunden bei Raumtemperatur oder auch nur 1 bis 2 Minuten bei 100°C angewandt.

[0041] Die Entschlichtungsflotte enthält üblicherweise neben dem gegebenenfalls eingesetzten Enzym noch Netz- und Waschmittel (Tenside) sowie weitere übliche Hilfsmittel, so häufig Kochsalz und geringe Mengen an Calciumsalzen (beides zur Enzymaktivierung), die entweder separat zugegeben oder über die Wasserhärte automatisch eingebracht werden.

[0042] Die Peroxidbleiche (b) im Anschluß an die Vorreinigung (a) erfolgt üblicherweise kontinuierlich bei Flottenverhältnissen Textilgut zu Flotte von 1:0,6 bis 1:1,7, vorzugsweise 1:1 bis 1:1,5 (entsprechend Flottenaufnahmen von 60 Gew.-%, bezogen auf das Textilgut, bis 170 Gew.-%, vorzugsweise 100 Gew.-% bis 150 Gew.-%). Solche hohe Flottenaufnahmen sind erst durch neue, moderne Auftragstechniken (z.B. "Flexnip" von Fa. Küsters, "Super-Sat" von Fa. Babcock oder "Raco-Yet" von Fa. Ramisch-Kleinewefers, siehe DE-A 42 02 720) erreichbar geworden und ermög-

lichen wegen des höheren Angebots an Chemikalien und Hilfsmitteln sowie der erhöhten Wassermenge auf dem Textilgut die zusätzliche Steigerung des Vorbehandlungsergebnisses, insbesondere des Weißgrades bei verringerter Wasserschädigung. Bei Maschenwaren kann die kontinuierliche Peroxidbleiche auch aus langer Flotte, also bei Flottenverhältnissen Textilgut zu Flotte von 1:6 bis 1:15, erfolgen.

[0043] Die Peroxidbleiche erfolgt in der Regel bei Temperaturen zwischen 70 bis 130°C, vorzugsweise 98° bis 120°C, während 2 bis 60 Minuten, vorzugsweise 10 bis 30 Minuten.

[0044] Bestandteile der Bleichflotte sind neben Wasserstoffperoxid, üblicherweise in Form der 30 bis 50 gew.-%igen wäßrigen Lösung eingesetzt, und Ätznatron Tenside sowie sonstige übliche Hilfsmittel, so übliche anorganische und organische Stabilisatoren - die für eine ausreichende Stabilität des Wasserstoffperoxids unter Bleichbedingungen sorgen sollen - und gegebenenfalls Dispergiemittel, die Ausscheidungen unlöslicher Verbindungen und Walzenbeläge verhindern sollen. Die einzusetzenden Mengen an Peroxid und Ätznatron richten sich nach dem Textilgut, dem gewählten Verfahren und dem angestrebten Bleichergebnis, nämlich ob Farbware (Textilgut, das gefärbt oder bedruckt werden soll) oder ein Vollweiß (für Weißware, die nicht gefärbt oder bedruckt wird) angestrebt wird. Vollweißartikel verlangen einen höheren Weißgrad und totale Schalenfreiheit. Die eingesetzten Peroxidmengen liegen in der Regel zwischen 10 bis 60 g/l H₂O₂ (35 gew.-%ig), vorzugsweise zwischen 20 bis 50 g/l, die Ätznatronmengen zwischen 5 und 50 g/l, vorzugsweise zwischen 10 und 25 g/l.

[0045] Bevorzugter Verfahrensablauf beim Bleichschritt (b) ist die kontinuierliche Arbeitsweise, bei der das Textilgut in breiter Warenbahn nach der anspruchsgemäß durchgeführten Vorreinigung (a) und dem nachfolgenden Auswaschen bzw. Spülen mit der Bleichflotte imprägniert und in einem Dämpfer bei 98 bis 120°C während 10 bis 30 Minuten gebleicht und anschließend intensiv heiß (mehrmals bei 95°C) und kalt in üblicher Weise ausgewaschen wird.

[0046] Als Komplexbildner (ii) für mehrwertige Metallionen eignen sich Amino-polycarbonsäuren, Hydroxyalkyl- und Amino-phosphonsäuren, Poly(hydroxy)carbonsäuren und anorganische Polymetaphosphate, als freie Säuren oder in neutralisierter Form als Alkali- oder Ammoniumsalze. Als Beispiele seien genannt:

[0047] Nitrilotriessigsäure, Ethylendiamintetraessigsäure, Diethylentriaminpentaessigsäure, β-Hydroxyethylamindiessigsäure, N,N-Di-(β-hydroxyethyl)-glycin, 1,3-Propylendiamintetraessigsäure, 1,2-Propylendiamintetraessigsäure, N-β-Hydroxyethylethylendiamintriessigsäure, 2-Hydroxypropylen-1,3-diamintetraessigsäure, Di-(β-aminoethyl)-ethertetraessigsäure, Glykol-bis-(β-aminoethyl)-ethertetraessigsäure, Cyclohexylen-1,2-diamintetraessigsäure, β-Alanindiessigsäure, L-Aparagindiessigsäure, Isooserindiessigsäure, L-Glutamindiessigsäure, Nitrilomonoessigdipropionsäure, Nitrilotripropionsäure, Ethylendiamindibbernsteinsäure, Poly(α-iminodiessigsäure-)acrylsäure, Phosphonobutantricarbonsäure, Aminotris-methylenphosphonsäure, Ethylendiamintetraethylenphosphonsäure, Hexamethylendiamintetramethylenphosphonsäure, Diethylentriamin-pentamethylenphosphonsäure, Morpholino-methandiphosphonsäure, 1-Hydroxy-C₁-bis C₁₀-alkyl-1,1diphosphonsäuren wie 1-Hydroxyethan-1,1-diphosphonsäure, Zuckersäuren wie Mannozuckersäure oder Gluconsäure, Schleimsäure, Milchsäure, Weinsäure, Äpfelsäure, Citronensäure, Tartronsäure, Glucoheptonsäure, Poly-(α-hydroxy-)acrylsäure, Polyacrylsäure, Polymaleinsäure, 1,2,3,4-Cyclopentan-tetracarbonsäure, o-Carboxymethyl-tartron-säure, o-Carboxymethyl-äpfelsäure und Poly-(di-, tri-, tetra- und hexa-)metaphosphate.

[0048] Bevorzugte Komplexbildner sind Aminopolycarbonsäuren, Phosphonsäuren und Polyhydroxycarbonsäuren, insbesondere Nitrilotriessigsäure, Diethylentriamin-pentamethylen-phosphonsäure und Poly-α-hydroxyacrylsäure.

[0049] Die Komplexbildner für mehrwertige Metallionen sollten möglichst sequestrierende Eigenschaften für zwei- bzw. dreiwertige Ionen der Metalle Ca, Mg, Ba, Sr, Mn, Co, Cu, Fe, Ni, Co, Zn, Cd und Al, insbesondere für Ionen der Metalle Ca, Mg, Fe, Cu, Mn und Zn und Al, die häufiger auf Rohbaumwolle angetroffen werden, besitzen.

[0050] Als Dispergiemittel (i) eignen sich wasserlösliche Polymerisate, die monoethylenisch ungesättigte Mono- und/oder Dicarbonsäureeinheiten in Mengen ≥ 40 Gew.-%, vorzugsweise ≥ 60 Gew.-%, insbesondere ≥ 80 Gew.-%, einpolymerisiert enthalten und K-Werte zwischen 8 und 80, vorzugsweise zwischen 10 und 40, besitzen. Die K-Werte sind ungefähres Maß für das Molekulargewicht bzw. den Polymerisationsgrad und werden nach H. Fikentscher, Cellulosechemie 13, S. 60 (1932) in 2 gew.-%igen Lösungen in Dimethylformamid bei 25°C bestimmt.

[0051] Geeignete monoethylenisch ungesättigte Monocarbonsäuren sind solche, die 3 bis 10 C-Atome im Molekül enthalten. Genannt seien hier vor allem Acrylsäure oder Methacrylsäure; jedoch kann man auch α-Hydroxyacrylsäure, Vinyllessigsäure, Allylessigsäure, Propylenidessigsäure, Ethylenidpropionsäure, Dimethylacrylsäure oder C2- bis C6-Alkylhalbester von Dicarbonsäuren, vor allem der Maleinsäure, einsetzen. Als geeignete monoethylenisch ungesättigte Dicarbonsäuren können in den Polymerisaten z.B. Maleinsäure, Itaconsäure, Glutaconsäure, Methylenmalonsäure und Citraconsäure oder deren Anhydride, z.B. Maleinsäureanhydrid, enthalten sein. Auch Mischungen von ungesättigten Mono- bzw. Dicarbonsäuren oder deren Anhydriden können verwendet werden.

[0052] Neben den Carbonsäuregruppen-tragenden Monomeren können die Polymerisate ≤ 60 Gew.-%, vorzugsweise ≤ 40 Gew.-%, insbesondere ≤ 20 Gew.-%, carboxylgruppenfreie, insbesondere monoethylenisch ungesättigte Monomeren enthalten, die mit den carboxylgruppentragenden Monomeren copolymerisierbar sind. Hier seien z.B. Acrylamid, Methacrylamid, (Meth)acrylnitril, Acrylamidosulfonsäure, Vinylsulfonsäure, Allylsulfonsäure, Vinylphosphonsäure, Allylphosphonsäure, Vinylacetat, Vinylpropionat, Allylalkohol, Acrolein, Hydroxyethyl- oder Hydroxypropyl

(meth)acrylat, (Meth)acrylsäuremethyl- oder -ethylester, Styrol, C₂- bis C₄-Olefine, Alkylvinylether mit Alkylresten mit 1 bis 4 C-Atomen sowie Mischungen hieraus genannt. Von den genannten Monomeren eignen sich in besonderem Maße Acrylamid, Methacrylamid, Vinylacetat, Acrylnitril, Hydroxyethyl- und Hydroxypropylacrylat, Methylvinylether und Diisobutylene. Diese Comonomeren können die Löslichkeit der Dispergiermittel (i) in Wasser oder in verdünnten Alkalien entscheidend beeinflussen.

[0053] In einer bevorzugten Ausführungsform setzt man als Dispergiermittel (i) wasserlösliche Copolymerisate aus

40 bis 100 Gew.-%,	vorzugsweise 60 bis 100 Gew.-%, Acrylsäure, Methacrylsäure, α -Hydroxyacrylsäure oder Maleinsäure oder einer Mischung hieraus und
0 bis 60 Gew.-%,	vorzugsweise 0 bis 40 Gew.-%, copolymerisierbarer Monomerer, welche vorzugsweise carboxylgruppenfrei sind,

mit einem K-Wert von 8 bis 80 ein.

[0054] Besonders gute Ergebnisse liefern insbesondere Homopolymerisate der Acrylsäure, der Methacrylsäure und der Maleinsäure bzw. von Maleinsäureanhydrid sowie Copolymere aus Acrylsäure und Methacrylsäure, beispielsweise im Gew.-Verhältnis von 50:50 bis 95:5, und Copolymere aus Acrylsäure und Maleinsäure, beispielsweise im Gew.-Verhältnis 20:80 bis 80:20.

[0055] Weiterhin haben sich die wasserlöslichen Polymerisate auf Basis von carboxylgruppenhaltigen Monomeren als besonders günstige Dispergiermittel (i) erwiesen, bei denen die Carboxylgruppen im Polymerisat in Form der Natriumsalze vorliegen. Aber auch die Lithium-, Kalium-, Ammonium- und substituierten Ammoniumsalze, z.B. Methyl-, Ethyl-, Dimethyl-, Diethyl-, Trimethyl-, Triethyl-, Diethanol-, Triethanol- oder Triisopropanol-ammoniumsalze, können verwendet werden.

[0056] Für das erfindungsgemäße Verfahren werden Textilien aus Cellulose und Mischungen derselben mit anderen nativen oder synthetischen Fasern, z.B. Leinen, Polyester oder Polyamid, eingesetzt. Wichtigste Faserarten sind reine Baumwolle und Mischungen aus Baumwolle und Polyester.

[0057] Die Aufgabe der Erfindung, ein rationelleres, ökonomischeres und ökologisch verbessertes Vorbehandlungsverfahren zu entwickeln, wird somit durch Zugabe von Dispergiermitteln und gegebenenfalls Komplexbildnern für mehrwertige Metallionen in Mengen von 1 Gew.-% bis 10 Gew.-%, vorzugsweise 2 bis 6 Gew.-%, bezogen auf das Textilgewicht, in die Vorreinigungssflotte und direkt folgende alkalische Peroxidbleiche gelöst.

[0058] Die folgenden Beispiele erläutern die Erfindung in nicht beschränkender Weise.

Anwendungstechnische Prüfungen

[0059] Zur Beurteilung der Qualität der Vorbehandlung wurden am gebleichten Textilgut folgende Prüfungen durchgeführt:

- Der Weißgrad wurde auf einem Spectroflash 500 der Firma ICS-Textunion gemessen und nach Berger ausgewiesen.
- Der Restperoxidgehalt auf dem Textilgut am Anfang der Bleiche (vor Bleichbeginn) und am Ende der Bleichzeit wurde titrimetrisch mit 0,1 n KMnO₄-Lösung in bekannter Weise bestimmt. Dazu wurden die Gewebestücke bestimmten (gleichen) Gewichtes in wäßrige Schwefelsäurelösung gegeben, dadurch der Peroxidzerfall gestoppt und das auf der Ware vorhandene Peroxid titrimetrisch bestimmt. Die Peroxidmenge am Anfang der Bleiche wurde gleich 100 % gesetzt und die Restperoxidmenge am Ende der Bleiche darauf bezogen, also im Prozent des Anfangswertes, angegeben. Je höher die Restperoxidmenge, umso besser war die Stabilität des Peroxids bei der Bleiche.
- Der Durchschnittspolymerisationsgrad (DP-Wert) ist ein Maß für die Faserschädigung; je höher die Werte bzw. je näher am DP-Wert der Rohware, umso geringer ist die Schädigung. Er wurde vikosimetrisch in Kupfercuoxam-Lösung bestimmt.
- Als Maß für die Hydrophilität des Textilmaterials wurde die Saugzeit bestimmt. Dabei wird ein genormter Gewebestreifen (Breite 3 cm) 1 cm tief in das angefärbte Wasser eingetaucht und die Zeit in Sekunden gemessen, nach der das Wasser exakt 1 cm im Gewebestreifen hochgestiegen ist. Die Saugzeit (Steigzeit) wird dann in s/cm angegeben. Je geringer die Saugzeit, umso besser die Hydrophilität.
- Der Stärkenachweis nach der Tegewa-Methode, bei dem durch einen Tüpfeltest mit Jod-Jodkalium die noch vor-

EP 0 699 247 B1

handene Stärke auf dem Gewebe durch eine Blau-Violett-Färbung angezeigt wird, ist allgemein bekannt. Mit Hilfe der Violett-Skala des Tegewa-Verbandes, die 9 Farbnuancierungen zeigt, läßt sich der Entschlichtungsgrad bestimmen. Note 9 bedeutet vollständige Entschlichtung, Note 1 keinerlei Entschlichtung.

- 5 - Die Schalenentfernung wurde visuell beurteilt.

Beispiele 1a-d (zum Vergleich)

- 10 **[0060]** Ein Köpergewebe aus Rohbaumwolle von 310 g/m², geschlichtet mit wasserlöslichen Stärkederivaten, wurde mit einer Flotte von 70°C und einer Flottenaufnahme von ca. 100 % (entsprechend einem Flottenverhältnis von ca. 1:1) imprägniert (Tauchzeit = Kontaktzeit des Gewebes mit der Flotte war 20 Sekunden), die

15

5 g/l	10-fach oxethyliertes Nonylphenyl
x g/l	Zusätze gemäß Tabelle 1

enthielt und auf einen pH-Wert von 8,5 eingestellt worden war, anschließend sofort 2 mal heiß ($\geq 95^{\circ}\text{C}$) und 2 mal kalt ausgewaschen und anschließend wurde eine Peroxidbleiche im Dämpfer bei 100°C während 15 Minuten durchgeführt. Die dabei mit einer Flottenaufnahme von 125 % (entsprechend einem Flottenverhältnis von 1:1,25) aufgebrachte Bleichflotte hatte folgende Zusammensetzung:

20

25

40 g/l	Wasserstoffperoxid (35 gew.-%ig)
15 g/l	Ätznatron
1 g/l	10-fache oxethyliertes Nonylphenol
5 g/l	handelsüblicher Bleichstabilisator (Mg-haltiger Stabilisator auf Basis von Phosphonsäure und Polyacrylsäure)

[0061] Nach dem Auswaschen und Trocknen resultierte ein gebleichtes Baumwollgewebe, das durch die in der Tabelle 1 aufgeführten Daten charakterisiert werden konnte.

30

35

40

45

50

55

Tabelle 1: Ergebnisse der Beispiele 1a-d

	Weißgrad nach Berger	Rest-Peroxid [%]	DP-Wert	Saugzeit [s/cm]	Tegewa- Wert	Schalen- entfernung
Rohware (zum Vergleich)	17	-	2.100	> 120	1	-
Ware ohne Zusätze vorgereinigt und gebleicht (zum Vergleich)	75,3	7	1.580	4,2	8	unvollständig
Ware vorgereinigt und gebleicht: Zusätze (Menge + Art)						
Bsp. 1a 3 g/l A	85,2	22	1.810	2,1	8	vollständig
Bsp. 1b 4 g/l B	86,1	23	1.790	1,9	8	vollständig
Bsp. 1c 3 g/l C	83,6	20	1.770	2,3	8	vollständig
Bsp. 1d 5 g/l D	83,0	17	1.850	2,0	8	vollständig

A = Nitritotriessigsäure (NTA) + Polyacrylsäure von K-Wert 15, beide als Na-Salze,
im Gew.-Verhältnis 1:1

B = Diethylentriaminpentamethylenphosphonsäure (DTPMP) + Copolymerisat aus 45 Gew.-% Acrylsäure/
55 Gew.-% Maleinsäure vom K-Wert 25, beide als Na-Salze, im Gew.-Verhältnis 2:1

C = DTPMP, als Na-Salz

D = Copolymerisat aus 30 Gew.-% Acrylsäure/70 Gew.-% Maleinsäure, als Na-Salz, vom K-Wert 12

[0062] Wurde gemäß Beispiel 1a mit Zugabe der Produktmischung A in die Vorreinigungsflotte gearbeitet, die anschließende Peroxidbleiche aber mit nur 5 g/l Ätznatron anstatt 15 g/l Ätznatron durchgeführt, so war die Schalenentfernung ungenügend und der Weißgrad nach Berger lag nur bei 80.

5 Vergleichsbeispiel 1e mit dreistufiger Arbeitsweise

[0063] Das Körpergewebe wie im Beispiel 1a-d wurde zur Entschlichtung mit einer Flotte von 60°C und einer Flottenaufnahme von ca. 100 % (entsprechend einem Flottenverhältnis von ca. 1:1) imprägniert, die

10

4 g/l	Bakterien- α -Analyse
5 g/l	10-fach oxethyliertes Nonylphenol
3 g/l	Kochsalz

15

enthielt, mit Wasser von ca. 10° deutscher Härte angesetzt und auf einen pH-Wert von ca. 7 eingestellt worden war, 24 Stunden bei Raumtemperatur stehengelassen, heiß und kalt ausgewaschen, dann wurde eine alkalische Abkochung mit

20

40 g/l	Ätznatron
3 g/l	10-fach oxethyliertem Nonylphenol

während 15 Minuten bei 100°C im Dämpfer durchgeführt und eine Peroxidbleiche mit folgender Rezeptur

25

40 g/l	Wasserstoffperoxid (35 gew.-%ig)
6 g/l	Ätznatron
1 g/l	10-fach oxethyliertes Nonylphenol
5 g/l	Bleichstabilisator (wie bei Bsp. 1a-d)

30

wie in Beispiel 1a-d, aber mit einer Flottenaufnahme von 100 % angeschlossen. Es wurden folgende Prüfdaten erhalten: Weißgrad (Berger) = 82,2, Restperoxid = 16 %, DP-Wert = 1.680, Saugzeit = 2,0 s/cm, Tegewa-Wert = 8, Schalenentfernung vollständig.

[0064] Das Ergebnis zeigt, daß mit der zweistufigen Arbeitsweise bessere Vorbehandlungsergebnisse erzielt werden können als mit der dreistufigen Arbeitsweise.

35

Beispiele 2a-d (zum Vergleich)

[0065] Ein rohes Baumwoll-Gewebe von 230 g/m², geschlichtet mit einer Mischung aus wasserlöslichen Stärkederivaten und Carboxymethylcellulose, wurde zur Vorreinigung mit einer Flotte von Raumtemperatur und einer Flottenaufnahme von ca. 100 % imprägniert (Tauchzeit ca. 15 Sekunden), die

40

5 g/l	10-fach oxethyliertes Nonylphenol
x g/l	Zusätze gemäß Tabelle 2

45

enthielt und auf einen pH-Wert von ca. 8 eingestellt worden war, sofort (ohne Verweilzeit) 2 mal heiß und 2 mal kalt ausgewaschen und anschließend einer Peroxidbleiche wie in Beispiel 1, allerdings mit einer Flottenaufnahme von 100 %, unterworfen.

[0066] Die Bleichergebnisse für die jeweils eingesetzten Zusätze sind der Tabelle 2 zu entnehmen.

[0067] Wird nach dem Imprägnieren mit der Vorreinigungsflotte eine Verweilstufe für das imprägnierte Gewebe von 20 Minuten bei Raumtemperatur eingebaut, resultieren nach der Peroxidbleiche nahezu die gleichen Bleichergebnisse.

50

55

Tabelle 2: Ergebnisse der Beispiele 2a-d

	Weißgrad nach Berger	Rest-Peroxid [%]	DP-Wert	Saugzeit [s/cm]	Tegewa- Wert	Schalen- entfernung
Rohware (zum Vergleich)	20	-	2.250	> 120	7	-
Ware ohne Zusätze vorgereinigt und gebleicht (zum Vergleich)	78,6	3	1.580	4,2	8	unvollständig
Ware vorgereinigt und ge- bleicht: Zusätze (Menge + Art)						
Bsp. 2a 3 g/l A	84,2	20	1.910	2,4	7	vollständig
Bsp. 2b 4 g/l B	85,1	19	1.990	2,1	7	vollständig
Bsp. 2c 3 g/l C	82,6	14	1.870	2,6	7	vollständig
Bsp. 2d 5 g/l D	82,0	11	1.850	2,3	7	vollständig

Bedeutung von A bis D s. Tabelle 1

Beispiele 3a-d (zum Vergleich) und 4a-d (a-c erfindungsgemäß, d zum Vergleich)

[0068] Ein rohes Baumwollnesselgewebe von 150 g/m², geschlichtet mit Stärkederivaten, wurde zur Vorreinigung mit einer Flotte von 60°C und einer Flottenaufnahme von ca. 100 % imprägniert (Tauchzeit ca. 20 Sekunden), die

5 g/l	10-fach oxethyliertes Nonylphenol
x g/l	Zusätze gemäß Tabelle 3

enthielt und auf einen pH-Wert von ca. 7,5 eingestellt worden war, und anschließend sofort, wie in Beispiel 1 beschrieben, ausgewaschen und gebleicht.

[0069] Das Vorbehandlungsergebnis für die Beispiele 3a-d für die jeweils eingesetzten Zusätze sind in Tabelle 3 aufgeführt. Die Verbesserung wird deutlich erkennbar. Allerdings ist die Entschlichtung, erkennbar an den Tegewerten, nicht optimal. Zur Verbesserung der Entschlichtung wurde daher nach der folgenden erfindungsgemäßen Verfahrensweise vorbehandelt:

[0070] Das gleiche Baumwollnesselgewebe wie bei den Beispielen 3a-d wurde zur Entschlichtung mit einer Flotte von 70°C und einer Flottenaufnahme von ca. 100 % imprägniert, die

4 g/l	Bakterien- α -Amylase
5 g/l	10-fach oxethyliertes Nonylphenol
3 g/l	Kochsalz
x g/l	Zusätze gemäß Tabelle 3

enthielt, mit Wasser von ca. 10° deutscher Härte angesetzt und auf einen pH-Wert von ca. 7 eingestellt worden war, 24 Stunden bei Raumtemperatur stehen gelassen, dann 2 mal heiß (>95°C) und 2 mal kalt ausgewaschen. Anschließend wurde die Peroxidbleiche, wie in den Beispielen 1a-d beschrieben, durchgeführt. Als Vergleich wurde die Entschlichtung und Bleiche ohne Zusätze durchgeführt.

[0071] Die Vorbehandlungsergebnisse für die Beispiele 4a-d zeigt Tabelle 4. Es wurden vergleichbare Ergebnisse wie bei Tabelle 3 erhalten, aber deutlich bessere Entschlichtungseffekte gefunden.

Tabelle 3: Ergebnisse der Beispiele 3a-d

	Weißgrad nach Berger	Rest-Peroxid [%]	DP-Wert	Saugzeit [s/cm]	Tegewa- Wert	Schalen- entfernung
Rohware (zum Vergleich)	6	-	2.450	> 120	1	-
Ware ohne Zusätze vor- gereinigt und gebleicht (zum Vergleich)	74,4	8	1.880	3,7	6	unvollständig
Ware vorgereinigt und ge- bleicht: Zusätze (Menge + Art)						
Bsp. 3a 3 g/l A	83,2	20	2.130	2,0	6	vollständig
Bsp. 3b 3 g/l E	82,4	21	2.090	2,3	6	vollständig
Bsp. 3c 5 g/l F	81,6	18	2.170	2,1	6	vollständig
Bsp. 3d 3 g/l G	79,9	16	1.950	2,6	6	vollständig

A = Nitritotriessigsäure (NTA) + Polyacrylsäure vom K-Wert 15, beide als Na-Salze,
im Gew.-Verhältnis 1:1

E = NTA + Copolymerisat aus 80 Gew.-% Acrylsäure/20 Gew.-% Acrylamid (K-Wert=28), beide als Na-Salze
im Gew.-Verhältnis 2:1

F = DTPMP + Poly- α -hydroxyacrylsäure (K-Wert = 18), beide als Na-Salze, im Gew.-Verhältnis 1:2
G = NTA als Na-Salz

Tabelle 4: Ergebnisse der Beispiele 4a-d

	Weißgrad nach Berger	Rest-Peroxid [%]	DP-Wert	Saugzeit [s/cm]	Tegewa- Wert	Schalen- entfernung
Rohware (zum Vergleich)	6	-	2.450	> 120	1	-
Ware ohne Zusätze im ersten Waschbad entschlichtet und gebleicht (zum Vergleich)	75,9	6	1.900	3,2	8	unvollständig
Ware mit Zusätzen im ersten Waschbad entschlichtet und gebleicht: Zusätze (Menge + Art)						
Bsp. 4a 3 g/l A (erfindungsgemäß)	82,9	22	2.030	1,9	8	vollständig
Bsp. 4b 3 g/l E (erfindungsgemäß)	83,4	19	2.190	2,1	8	vollständig
Bsp. 4c 5 g/l F (erfindungsgemäß)	82,1	16	2.070	2,0	8	vollständig
Bsp. 4d 3 g/l G (zum Vergleich)	80,2	17	1.990	2,4	8	vollständig

Bedeutung von A und E bis G s. Tabelle 3

Patentansprüche

1. Verfahren zur kontinuierlichen Vorbehandlung von cellulosehaltigem Textilgut, bestehend aus

(a) einem Vorreinigungsschritt, bei dem das hierbei verwendete Behandlungsbad übliche Tenside und sonstige übliche Hilfsmittel und übliche Enzyme als Entschlichtungsmittel enthält und einen pH-Wert von 5 bis 11 aufweist, und nach Auswaschen und Spülen

(b) einem Bleichschritt mit Wasserstoffperoxid in alkalisch-wäßriger Flotte, welche übliche Tenside und sonstige übliche Hilfsmittel enthält,

dadurch gekennzeichnet, daß das Behandlungsbad bei (a) zusätzlich 1 bis 10 Gew.-%, bezogen auf das Gewicht des Textilgutes,

(i) eines wasserlöslichen Polymerisates, welches aus 40 bis 100 Gew.-% monoethylenisch ungesättigter Mono- oder Dicarbonsäuren oder deren Anhydriden oder einer Mischung hieraus aufgebaut ist und einen K-Wert von 8 bis 80 aufweist, als Dispergiermittel

enthält.

2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß das Behandlungsbad bei (a) zusätzlich 1 bis 10 Gew.-%, bezogen auf das Gewicht des Textilgutes, eines Gemisches (iii) der Komponenten (i) und

(ii) entweder einer Aminopolycarbonsäure, einer Hydroxyalkyl- oder Amino-phosphonsäure, einer Polycarbonsäure, oder einer Polyhydroxycarbonsäure oder einer Mischung hieraus als Komplexbildner für mehrwertige Metallionen

im Gew.-Verhältnis von 10 : 1 bis 1 : 10 enthält.

3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß das Behandlungsbad bei (a) die zusätzlichen Komponenten (i) oder das Gemisch (iii) aus (i) und (ii) in einer Menge von 2 bis 6 Gew.-%, bezogen auf das Gewicht des Textilgutes, enthält.

4. Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß man als Dispergiermittel (i) ein wasserlösliches Polymerisat, welches aus 40 bis 100 Gew.-% Acrylsäure, Methacrylsäure, α -Hydroxyacrylsäure oder Maleinsäure oder einer Mischung hieraus aufgebaut ist und einen K-Wert von 8 bis 80 aufweist, einsetzt.

5. Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß man als Komplexbildner (ii) Nitrilotriessigsäure, Diethylentriaminpentamethylenphosphonsäure oder Poly- α -hydroxyacrylsäure einsetzt.

6. Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß man den Vorreinigungsschritt (a) bei Temperaturen von 20 bis 100°C durchführt.

7. Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß man den Bleichschritt (b) bei Temperaturen von 70 bis 130°C durchführt.

8. Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, daß man den Bleichschritt bei einem Flottenverhältnis Textilgut zu Flotte von 1:0,6 bis 1:1,7 durchführt.

Claims

1. A process for the continuous pretreatment of cellulosic textile material comprising

(a) a precleaning step wherein the treatment bath used comprises customary surfactants and other customary auxiliaries and customary enzymes as desizing agents and has a pH of from 5 to 11, and, after washoff and rinse,

(b) a bleaching step with hydrogen peroxide in an alkaline aqueous liquor which comprises customary surfactants and other customary auxiliaries,

characterized in that the treatment bath of (a) additionally comprises from 1 to 10% by weight, based on the weight of the textile material,

(i) of a water-soluble polymer derived from 40 to 100% by weight of monoethylenically unsaturated mono- or dicarboxylic acids or anhydrides, or a mixture thereof, and has a K value of from 8 to 80, as dispersant.

2. A process as claimed in claim 1, characterized in that the treatment bath of (a) additionally comprises from 1 to 10% by weight, based on the weight of the textile material, of a mixture (iii) of components (i) and

(ii) either of an aminopolycarboxylic acid, of a hydroxyalkyl- or amino-phosphonic acid, of a polycarboxylic acid, of a polyhydroxycarboxylic acid or a mixture thereof, as complexing agent for polyvalent metal ions,

in a weight ratio of 10:1 to 1:10.

3. A process as claimed in claim 1 or 2, characterized in that the treatment bath of (a) comprises the additional components (i) or the mixture (iii) of (i) and (ii) in an amount of from 2 to 6% by weight, based on the weight of the textile material.

4. A process as claimed in any of claims 1 to 3, characterized in that the dispersant (i) is a water-soluble polymer derived from 40 to 100% by weight of acrylic acid, methacrylic acid, α -hydroxyacrylic acid or maleic acid, or a mixture thereof, and has a K value of from 8 to 80.

5. A process as claimed in any of claims 1 to 4, characterized in that the complexing agent (ii) is nitrilotriacetic acid, diethylenetri-aminepentamethylenephosphonic acid or poly- α -hydroxyacrylic acid.

6. A process claimed in any of claims 1 to 5, characterized in that the precleaning step (a) is carried out at from 20 to 100°C.

7. A process as claimed in any of claims 1 to 6, characterized in that the bleaching step (b) is carried out at from 70 to 130°C.

8. A process as claimed in any of claims 1 to 7, characterized in that the bleaching step is carried out at a liquor ratio (ratio of the weight of the liquor employed to the weight of the textile material) of from 0.6:1 to 1.7:1.

Revendications

1. Procédé de prétraitement en continu de matière textile contenant de la cellulose, consistant en

(a) une étape de prélavage pour laquelle le bain de traitement utilisé contient des tensio-actifs usuels et d'autres agents auxiliaires usuels ainsi que des enzymes usuelles en tant qu'agent de désencollage, et présente un pH de 5 à 11, et après lavage et rinçage,

(b) une étape de blanchiment à l'aide de peroxyde d'hydrogène dans un bain aqueux alcalin contenant des tensio-actifs usuels et d'autres agents auxiliaires usuels,

caractérisé en ce que le bain de traitement de (a) contient en outre 1-10% en poids, par rapport au poids de la matière textile,

(i) d'un polymère soluble dans l'eau construit à partir de 40-100% en poids d'acides mono- ou dicarboxyliques à insaturation monoéthylénique ou de leurs anhydrides ou d'un mélange de ceux-ci et présentant une valeur de K de 8-80, en tant que dispersant.

2. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que le bain de traitement de (a) contient en outre 1-10% en poids, par rapport au poids de matière textile, d'un mélange (iii) des composants (i) et

(ii) d'un acide aminopolycarboxylique, d'un acide hydroxy-alkyl- ou amino-phosphonique, d'un acide polycarboxylique, ou d'un acide polyhydroxycarboxylique ou d'un mélange de ceux-ci, en tant qu'agent complexant pour des ions métalliques polyvalents

5 dans un rapport en poids de 10:1 à 1:10.

3. Procédé selon la revendication 1 ou 2, caractérisé en ce que le bain de traitement (a) contient les composants supplémentaires (i) ou le mélange (iii) à base de (i) et de (ii) en une quantité de 2-6% en poids, par rapport au poids de la matière textile.

10 4. Procédé selon les revendications 1 à 3, caractérisé en ce que l'on utilise en tant que dispersant (i) un polymère soluble dans l'eau construit à partir de 40-100% en poids d'acide acrylique, d'acide méthacrylique, d'acide α -hydroxyacrylique ou d'acide maléique ou d'un mélange de ceux-ci, et présentant une valeur de K de 8-80.

15 5. Procédé selon les revendications 1 à 4, caractérisé en ce que l'on utilise en tant que complexant (ii) l'acide nitrilotriacétique, l'acide diéthylènetriaminepentaméthylphosphonique ou l'acide poly- α -hydroxyacrylique.

6. Procédé selon les revendications 1 à 5, caractérisé en ce que l'on effectue l'étape de prélavage (a) à des températures de 20-100°C.

20 7. Procédé selon les revendications 1 à 6, caractérisé en ce que l'on effectue l'étape de blanchiment (b) à des températures de 70-130°C.

25 8. Procédé selon les revendications 1 à 7, caractérisé en ce que l'on effectue l'étape de blanchiment avec un rapport dans le bain matière textile : bain de 1:0,6 à 1:1,7.

30

35

40

45

50

55