

(19)



Europäisches Patentamt

European Patent Office

Office européen des brevets



(11)

EP 0 831 165 A2

(12)

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

(43) Veröffentlichungstag:
25.03.1998 Patentblatt 1998/13

(51) Int. Cl.⁶: **D06L 3/00**, D06L 3/02

(21) Anmeldenummer: **97115512.2**

(22) Anmeldetag: **08.09.1997**

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

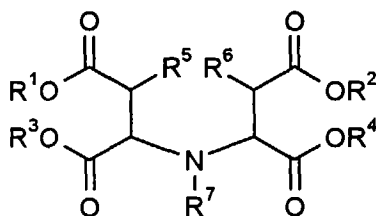
(30) Priorität: **20.09.1996 DE 19638569**

(71) Anmelder: **BAYER AG
51368 Leverkusen (DE)**

(72) Erfinder:
• **Renner, Gerd Friedrich, Dr.**
51515 Kürten (DE)
• **Pirkotsch, Michael**
51381 Leverkusen (DE)
• **Walz, Klaus, Dr.**
51381 Leverkusen (DE)
• **Groth, Torsten, Dr.**
51519 Odenthal (DE)
• **Joentgen, Winfried, Dr.**
51067 Köln (DE)

(54) **Mittel zur Vorbehandlung von Fasern**

(57) Iminodibbernsteinsäuren der Formel



(I),

deren Substituenten die in der Beschreibung angegebene Bedeutung haben, sind Bleichregulatoren in der H₂O₂-Bleiche von textilbildenden natürlichen pflanzlichen Fasern oder Seide, Wolle und ihren Gemischen mit Synthetics.

EP 0 831 165 A2

Beschreibung

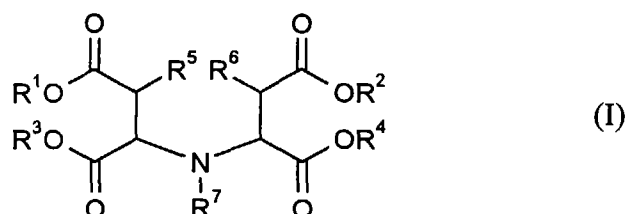
Die Erfindung betrifft Mittel zur Vorbehandlung von Fasern, enthaltend Iminodibernsteinsäuren, ihre Salze sowie ihre Mischungen untereinander, die einen zusätzlichen Gehalt an Zitronensäure, Gluconsäure und/oder Magnesium in ionischer Form aufweisen können, zur vorbehandelnden Bleiche mit H_2O_2 . Solche Mittel werden in wäßriger Lösung eingesetzt.

Textilbildende natürliche pflanzliche Fasern, wie Baumwolle, Sisal, Jute u.a. und tierische Fasern, wie Seide und Wolle, enthalten in roher Form Wachse, Fette und andere Pflanzenbestandteile, die eine gelblich-braune Färbung der Faser verursachen. Dadurch sind nicht alle gewünschten Einfärbungen möglich; die Einfärbungen fallen zudem unegal aus. Zur Entfernung der unerwünschten nicht-faserigen Bestandteile und zum Zerstören der die gelblich-braune Färbung hervorruhenden Stoffe wird daher eine Vorbehandlung dieser Fasern vorgenommen, in der Bleichen und Waschen kombiniert sind. Eine solche Vorbehandlung kann angewandt werden auf die Fasern der genannten Herkunft, auf daraus hergestellte Garne und auf Gewebe, Gewirke oder Vliese solcher Fasern. Diese Vorbehandlung kann weiterhin angewandt werden auf Gemische solcher Fasern mit synthetischen Fasern und daraus hergestellte Erzeugnisse.

Für die Durchführung der genannten kombinierten Vorbehandlung werden sogenannte Bleichflotten eingesetzt, die Wasser, Wasserstoffperoxid, Netz-/Wasch- und Emulgiermittel, Alkali zur pH-Einstellung und H_2O_2 -Regulatoren (Bleichregulatoren, Stabilisatoren) enthalten. Als Regulatoren wurden lange Zeit beispielsweise Wasserglas und anorganische Phosphate eingesetzt. Bei Verwendung von Wasserglas (Na-silikat) als Bleichstabilisator treten, besonders in Verbindung mit Ca-Salzen, unlösliche Ca-silikat-Ablagerungen auf Maschine und Material auf. Wegen der Überdüngung der Abwässer wurden später die anorganischen Phosphate durch (Poly)-Phosphonate ersetzt. Diese als unersetzlich geltenden Phosphonate sind jedoch biologisch schwer oder gar nicht abbaubar und belasten somit in einer anderen Weise erneut die Abwässer. Auch die biologisch ebenfalls nicht abbaubare Ethylendiamin-tetraessigsäure (EDTA), die zudem vom Klärschlamm nicht absorbiert wird, belastet die Gewässer und ist bedenklich in ihrem Einsatz als H_2O_2 -Regulator. Bei EDTA ist zudem eine Remobilisierung von Schwermetallen nicht völlig ausgeschlossen.

Es bestand daher der Wunsch, völlig phosphorfreie und EDTA-freie Mittel als Bleichregulatoren (Stabilisatoren) zur Verfügung zu stellen, die auch keine etwa durch Silikate hervorgerufenen Ablagerungen bewirken. Die Entwicklung zeigte jedoch bisher, daß es nicht möglich zu sein schien, auf Phosphate oder Phosphonate oder EDTA in solchen Regulatoren zu verzichten.

Es wurde nun Mittel zur Vorbehandlung von textilbildenden natürlichen pflanzlichen oder tierischen Fasern oder ihren Gemischen mit synthetischen Fasern oder von Garnen, Geweben, Gewirken oder Vliesen aus solchen Fasern oder ihren Gemischen durch Bleiche, enthaltend Iminodibernsteinsäuren, ihre Salze sowie ihre Mischungen untereinander der Formel



gefunden, in der

R^1, R^2, R^3 und R^4 unabhängig voneinander H, Li, Na, K, NH_4 , $H_3NCH_2CH_2OH$, $H_2N(CH_2CH_2OH)_2$ oder $HN(CH_2CH_2OH)_3$ bedeuten,

R^5 und R^6 unabhängig voneinander für H oder OH stehen und

R^7 für H, CH_2CH_2OH , $CH_2CH_2CH_2OH$, $CH_2CH(OH)CH_3$, CH_2COOR^8 oder $CH_2CH_2COOR^8$ steht, worin R^8 unabhängig von R^1 den Bedeutungsumfang von R^1 hat.

In bevorzugter Weise steht R^6 für H, besonders bevorzugt stehen R^5 und R^6 für H. In ebenfalls bevorzugter Weise steht R^7 für H. In weiterhin bevorzugter Weise stehen R^5, R^6 und R^7 für H, so daß (I) die nicht substituierte Iminodibernsteinsäure und ihre Salze (beide, Iminodibernsteinsäure und ihre Salze, werde gemeinsam als IDS bezeichnet) der oben bezeichneten Art darstellt.

In weiterhin bevorzugter Weise treten an die Stelle von R^1 , R^2 , R^3 und R^4 die Reste R^{11} , R^{12} , R^{13} und R^{14} mit der Bedeutung von H, Na, K, NH_4 oder $H_3NCH_2CH_2OH$.

Die erfindungsgemäß als Bleichstabilisatoren eingesetzten Mittel, enthaltend Stoffe der Formel (I) liegen in reiner Form vor oder sind vergesellschaftet mit geringen Mengen an Nebenkomponenten aus der Herstellung von (I), wie Maleinsäure, Fumarsäure, Asparaginsäure, Äpfelsäure, Asparagin, Weinsäure, Hydroxyasparaginsäure, Kondensate der Asparaginsäure usw. oder deren Salzen mit den oben angegebenen Kationen R^1 bis R^4 . Die Nebenkomponenten liegen im Gemisch in einer Menge von maximal 35 Gew.-%, bevorzugt 30 Gew.-% und besonders bevorzugt 25 Gew.-% vor; der Rest zu 100 Gew.-% ist (I).

Die Herstellung von (I) erfolgt nach bekannten Verfahren im wäßrigen Medium, beispielsweise aus Maleinsäureanhydrid, Maleinsäure oder Epoxybernsteinsäure und Ammoniak bzw. Asparaginsäure. Verfahren dieser Art sind beschrieben in GB 1 306 331, SU 0 639 863, JP 6/329 607, JP 6/330 020 und DE 3 739 610.

Zur alkalischen Einstellung der erfindungsgemäßen Bleichregulatoren kann ein Alkalihydroxid bzw. NH_3 bis zur Erreichung eines pH-Wertes von 7,5 bis 14 zugesetzt werden. Ein solch weiter pH-Bereich bis zu einer stark alkalischen Einstellung ist grundsätzlich möglich, weil in der Bleichflotte, der die erfindungsgemäßen Mittel zugesetzt werden, ohnehin Alkali zugesetzt werden muß. Zur Erhöhung der Lagerstabilität der erfindungsgemäßen Bleichregulatoren allein hat sich jedoch ein niedrigerer pH-Wert als günstiger erwiesen. Daher wird in bevorzugter Weise ein pH-Wert von 7,5 bis 13,5, besonders bevorzugt 7,5 bis 12 vorgenommen. Als Alkalihydroxid ist aus Preisgründen das Natriumhydroxid bevorzugt, wenngleich grundsätzlich auch KOH oder LiOH möglich sind; es kann sowohl in fester Form als auch in der gut handhabbaren wäßrigen Lösung mit beispielsweise 10 bis 60 Gew.-% eingesetzt werden.

Die Erfindung betrifft weiterhin die Verwendung der obigen Mittel, enthaltend Iminodibernsteinsäuren und ihre Salze der Formel (I), als Bleichregulatoren und somit auch ein Verfahren zur Vorbehandlung von textilbildenden natürlichen pflanzlichen oder tierischen Fasern oder ihren Gemischen mit synthetischen Fasern oder von Garnen, Geweben, Gewirken oder Vliesen aus solchen Fasern oder ihren Gemischen durch Bleiche in Bleichflotten, die Wasser, Alkali, Wasserstoffperoxid, Netz-, Wasch- und Emulgiermittel sowie Bleichregulatoren enthalten, das dadurch gekennzeichnet ist, daß als Bleichregulatoren Mittel der oben beschriebenen Art eingesetzt werden.

Das Vorbehandlungsverfahren kann in einer Reihe verschiedener Ausführungsformen durchgeführt werden, die alle dem Fachmann als Stand der Technik geläufig sind: Vorbehandlung in langer Flotte (Diskontinue oder Kontinue); Klotz-Kaltverweil-Verfahren (KKV); Pad Steam-Verfahren; Pad Roll-Verfahren und andere.

Textilbildende natürliche pflanzliche Fasern, beispielsweise solche aus Cellulose, wie Baumwolle, Jute, Leinen oder Regenerat-Cellulose, sowie tierische Fasern, wie Seide und Wolle, sowie deren Mischungen mit Synthetics können erfindungsgemäß gebleicht werden. Bevorzugt seien pflanzliche Fasern, besonders bevorzugt Baumwolle und deren Mischungen genannt. Als synthetische Mischbestandteile seien synthetisches Polyamid, wie Nylon oder Perlon, Polyester und Polyacrylnitril genannt.

In den erfindungsgemäß zu verwendenden Bleichflotten wird neben Wasser, Alkalihydroxid, Netz-, Wasch- und Emulgiermitteln und erfindungsgemäßen Mitteln als Bleichregulatoren Wasserstoffperoxid in einer Menge von 0,1 bis 30 g/l eingesetzt. Das Alkalihydroxid wird in einer Menge zugesetzt und nachgesetzt, daß der genannte pH-Wert von 7 bis 14 in der Bleichflotte aufrechterhalten wird. Netz-, Wasch- und Emulgiermittel sind solche, die dem auf diesem Gebiet tätigen Fachmann bekannt sind. Es handelt sich hierbei um Einzelstoffe oder Gemische aus den bekannten anionischen, kationischen oder nicht-ionischen Tensiden; bevorzugt handelt es sich um anionische oder nicht-ionische Tenside, wie Fettsäuren und deren Salze, Fettsäurealkylester, Fettalkohole, Glyzeride, Alkylaromat-sulfonsäuren, deren Polyglykoether u.a.. In einer dem Fachmann bekannten Weise werden diese Tenside so gewählt und zusammengestellt, daß die unerwünschten Begleitstoffe der natürlichen pflanzlichen und tierischen Fasern, wie Fette, Wachse und andere Pflanzenbestandteile (z.B. Reste von Samenkapseln u.a.) und tierische nichtfaserige Bestandteile entfernt werden. Als Wasser kann vollentsalztes Wasser oder ein in üblicher Weise bereitgestelltes Brauchwasser, das je nach Vorkommen einen unterschiedlichen Härtegrad hat, eingesetzt werden.

Zur Bleiche liegt ein (I) oder ein Gemisch mehrerer Stoffe der Formel (I) enthaltendes Mittel als Bleichregulator in der Bleichflotte in einer Menge von 0,1 bis 30 g/l, bevorzugt 0,1 bis 20 g/l, besonders bevorzugt 0,2 bis 10 g/l vor. Die Mittel dienen als Stabilisatoren für das Wasserstoffperoxid. Dabei wird die Abgabe des Sauerstoffs zum Bleichen der Fasern reguliert. Die Mittel, enthaltend Stoffe der Formel (I) dienen der Komplexierung und "Maskierung" von Erdalkalimetallen, insbesondere der störenden Ca-Ionen, und von Schwermetallen.

Grundsätzlich ist die komplexierende Wirkung von Stoffen der Formel (I) ausreichend. In vielen Fällen ist es jedoch günstig und stellt daher eine vorteilhafte Variante der erfindungsgemäßen Mittel dar, daß zusätzlich andere biologisch abbaubare Komplexbildner, wie beispielsweise Polyasparaginsäure, Zitronensäure und/oder Gluconsäure eingesetzt werden. Zitronensäure bzw. Gluconsäure können sowohl als freie Säure als auch als Alkalisalz (bevorzugt als Natriumsalz) in Mengen von 0,1 bis 30 g/l eingesetzt werden.

Mg-Ionen und Ca-Ionen als Beispiel für Erdalkalitionen sowie Fe als Beispiel für Schwermetallionen, die komplexiert werden sollen, sind natürliche Bestandteile des üblicherweise verfügbaren Brauchwassers. Erdalkalitionen und

Schwermetallionen können ferner als Verunreinigungen der zu bleichenden natürlichen pflanzlichen Fasern eingebracht werden. Beim Einsatz von vollentsalztem Wasser fehlt sowohl das zu komplexierende Ca als auch das als Co-Stabilisator gewünschte Mg, während die durch Verunreinigungen der natürlichen pflanzlichen Fasern eingeschleppten Bestandteile weiterhin zu berücksichtigen sind. Mg-Ionen können daher in Mengen von 0,1 bis 1 g/l den Bleichregulatoren neben Zitronensäure und/oder Gluconsäure zugesetzt werden. Diese Abhängigkeiten unter Berücksichtigung des zur Verfügung stehenden Wassers und der Qualität der zu bleichenden Faser sind dem Fachmann bekannt.

Um einwandfreie färbare textilbildende Substrate zu erhalten, ist es meist erforderlich, über das Bleichen hinaus noch weitere Behandlungsstufen vor- bzw. nachzuschalten:

- Sengen, Abbrennen der abstehenden Faserenden, um eine glatte Oberfläche zu erzielen. Dies ist üblicherweise der 1. Arbeitsgang.
- Abkochen, Beuchen, d.h. heiße Alkalibehandlung mit dem Ziel einer VorExtraktion der Faserbegleitsubstanzen bzw. Aufquellung der Fasern und der Samenschalen der Baumwolle. Dies wird meist vor dem Bleichen durchgeführt.
- Laugieren, Merzerisieren, Behandlung mit hoch konzentriertem Alkali mehr oder weniger unter Spannung des Materiales zur Erzielung einer starken Faserquellung und damit Glanz sowie Eliminierung der unreifen bzw. toten Baumwollanteile, welche sich nicht oder schlecht anfärben lassen. Dies kann vor oder nach dem Bleichen durchgeführt werden.
- Säure-Extraktion, wird vor dem Bleichen durchgeführt, wenn extrem hohe Mengen an Schwermetallen vorliegen (aus dem Brauchwasser und/oder dem Fasersubstrat). Die Komplexbildung des Bleichregulators wäre sonst überfordert.
- Ferner kommen zur Erzielung sehr hoher Weißgrade auch weitere Bleichverfahren vor oder nach der Wasserstoffperoxid-Bleiche zur Anwendung, beispielsweise
 - (a) die Natriumhypochlorit-Bleiche,
 - (b) die Natriumchlorit-Bleiche,
 - (c) die reduktive Bleiche und/oder
 - (d) enzymatische Bleiche, jeweils mit und ohne Zusatz von Weißtönern.

Bei allen genannten Behandlungsstufen können die erfindungsgemäßen Mittel ebenfalls eingesetzt werden.

Beispiele

Beispiel 1

Typische Bleichflotten wurden mit Wasser von 0-20° dh wie folgt hergestellt:

		lange Flotte A)	KKV-Bleiche B)	PAD-Steam C)
Magnesiumsulfat	g/l	0,2	0,2	0,3
Bleichregulator IDS	g/l	1,0	4,0	4,0
Natronlauge (32 gew.-%ig)	ml/l	6,0	30,0	20,0
Wasserstoffperoxid (35 gew.-%ig)	ml/l	10,0	60,0	40,0

A) Das Roh-Material (textilbildendes Substrat) wurde bei einem Verhältnis zur Flotte von 1:10 bei Kochtemperatur 45 min gebleicht, gespült und getrocknet.

B) KKV = Klotz-Kaltverweil-Verfahren; das Material wurde mit der Bleichflotte beaufschlagt (90 - 100 % Flottenaufnahme), 24 h bei Raumtemperatur verweilt, ausgewaschen und getrocknet.

C) Das entschlichtete Material wurde mit Bleichflotte beaufschlagt (90 - 100 % Flottenaufnahme), 10 min bei Sattedampf (100°C) verweilt, gewaschen und getrocknet.

EP 0 831 165 A2

Die Materialien werden nach der Behandlung geprüft und die Aufhellung gemessen:

5

	Verfahren		
	A)	B)	C)
Weißgrad Remission 460 nm (%) nach Bleiche	81	70	70

10

Mit Bleichflotten, welche keinen Regulator enthielten, wurde unter den obengenannten Bedingungen gleiches Material gebleicht und im Vergleich zu obengenannten Werten folgende Resultate gefunden:

15

	Verfahren		
	A)	B)	C)
Weißgrad Remission 460 nm (%) nach Bleiche	61	44	56

20

Beispiel 2

An Stelle des Gemisches aus Beispiel 1 wurde folgendes Gemisch eingesetzt:

25

76 Gew.-% IDS

5 Gew.-% Magnesiumchlorid-Hexahydrat

19 Gew.-% Gluconsäure/Na-gluconat (50 %ig)

Die Zusammensetzung hatte einen pH-Wert von 6,7.

Die Materialien wurden nach der Behandlung geprüft und die Aufhellung gemessen.

30

	Verfahren		
	A	B	C
Weißgrad Remission 460 nm (%) nach Bleiche	80	66	68

35

Beispiel 3

40

Es wurde ein erfindungsgemäßer Bleichregulator nach Beispiel 2 mit Zitronensäure-monohydrat statt mit Gluconsäure/Na-gluconat eingesetzt.

Die Materialien wurden nach der Behandlung geprüft und die Aufhellung gemessen.

45

	Verfahren		
	A	B	C
Weißgrad Remission 460 nm (%) nach Bleiche	78	69	66

50

Beispiel 4

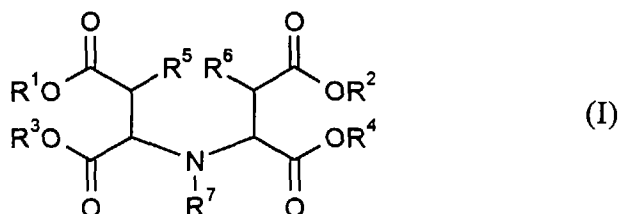
55

In Kochversuchen mit einer typischen Bleichrezeptur am Rückflußkühler unter Belastung der Bleichflotte aus voll-entsalztem Wasser mit Eisensalz (Fe+++Sulfat 1:1000) wurde die Wirksamkeit des erfindungsgemäßen Regulators demonstriert. Zur Durchführung wurden 200 ml einer Bleichflotte mit folgender Zusammensetzung 30 min am Rückflußkühler gekocht und die Gehalte an Wasserstoffperoxid nach 30 min ermittelt (Versuch b mit erfindungsgemäßigem Regulator; Versuch a ohne Regulator)

		Versuch	
		a)	b)
Natronlauge (32 gew.-%ig)	g/l	6,0	6,0
Regulator IDS	g/l	0	4,0
Wasserstoffperoxid (35 gew.-%ig)	ml/l	10,0	10,0
Fe+++Sulfatlösung (1:1000)	g/l	20,0	20,0
H ₂ O ₂ -Gehalt zu Beginn	ml/l	10,4	10,2
nach 15 min	ml/l	0	5,7
nach 30 min	ml/l	0	2,4

Patentansprüche

1. Mittel zur Vorbehandlung von textilbildenden natürlichen pflanzlichen oder tierischen Fasern oder ihren Gemischen mit synthetischen Fasern oder von Garnen, Geweben, Gewirken oder Vliesen aus solchen Fasern oder ihren Gemischen durch Bleiche, enthaltend Iminodibernsteinsäuren, ihre Salze sowie ihre Mischungen untereinander der Formel



in der

R¹, R², R³ und R⁴ unabhängig voneinander H, Li, Na, K, NH₄, H₃NCH₂CH₂OH, H₂N(CH₂CH₂OH)₂ oder HN(CH₂CH₂OH)₃ bedeuten,

R⁵ und R⁶ unabhängig voneinander für H oder OH stehen und

R⁷ für H, CH₂CH₂OH, CH₂CH₂CH₂OH, CH₂CH(OH)CH₃, CH₂COOR⁸ oder CH₂CH₂COOR⁸ steht, worin R⁸ unabhängig von R¹ den Bedeutungsumfang von R¹ hat.

2. Mittel nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß R⁶ für H steht, bevorzugt R⁵ und R⁶ für H stehen.
3. Mittel nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß R⁷ für H steht, bevorzugt R⁵, R⁶ und R⁷ für H stehen.
4. Mittel nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß an die Stelle von R¹, R², R³ und R⁴ die Reste R¹¹, R¹², R¹³ und R¹⁴ mit der Bedeutung von H, Na, K, NH₄ oder H₃NCH₂CH₂OH treten.
5. Mittel nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Iminodibernsteinsäuren, ihre Salze oder Mischungen davon vergesellschaftet sind mit Maleinsäure, Fumarsäure, Asparaginsäure, Äpfelsäure, Asparagin, Weinsäure, Hydroxyasparaginsäure, Kondensate der Asparaginsäure oder deren Salzen, wobei die Vergesellschaftung maximal 35 Gew.-%, bevorzugt 30 Gew.-%, besonders bevorzugt 25 Gew.-% beträgt und wobei der Rest zu 100 Gew.-% (I) ist.
6. Verfahren zur Vorbehandlung von textilbildenden natürlichen pflanzlichen oder tierischen Fasern oder ihren Gemischen mit synthetischen Fasern oder von Garnen, Geweben, Gewirken oder Vliesen aus solchen Fasern oder

ihren Gemischen durch Bleiche in Bleichflotten, die Wasser, Alkali, Wasserstoffperoxid, Netz-, Wasch- und Emulgiermittel sowie Bleichregulatoren enthalten, dadurch gekennzeichnet, daß als Bleichregulatoren Mittel gemäß Anspruch 1 eingesetzt werden.

- 5 7. Verfahren nach Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet, daß als Fasern solche aus Cellulose, Regeneratcellulose, Wolle, Seide, Mischungen mit Synthefasern oder ihre Verarbeitungsformen, bevorzugt solche aus Baumwolle und deren Mischungen vorbehandelt werden.
- 10 8. Verfahren nach Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet, daß die Mittel gemäß Anspruch 1 in einer Menge von 0,1 bis 30 g/l, bevorzugt 0,1 bis 20 g/l, besonders bevorzugt 0,2 bis 10 g/l in der Bleichflotte vorliegen.
- 15 9. Verfahren nach Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet, daß in der Bleichflotte zusätzlich zu den Mitteln gemäß Anspruch 1 eine oder mehrere Verbindungen aus der Gruppe von Zitronensäure, Gluconsäure, Polyasparaginsäure oder ihre Alkalisalze und Magnesiumionen vorliegen.

15

20

25

30

35

40

45

50

55