

(19)



Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets



(11)

EP 1 655 409 A1

(12)

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

(43) Veröffentlichungstag:
10.05.2006 Patentblatt 2006/19

(51) Int Cl.:
D06L 3/02 (2006.01)

(21) Anmeldenummer: **05023882.3**

(22) Anmeldetag: **02.11.2005**

(84) Benannte Vertragsstaaten:
**AT BE BG CH CY CZ DE DK EE ES FI FR GB GR
HU IE IS IT LI LT LU LV MC NL PL PT RO SE SI
SK TR**
Benannte Erstreckungsstaaten:
AL BA HR MK YU

(30) Priorität: **04.11.2004 DE 102004053340**
19.01.2005 DE 102005002539

(71) Anmelder: **Zimmer Aktiengesellschaft**
60388 Frankfurt am Main (DE)

(72) Erfinder: **Zikeli, Stefan**
4840 Vöcklabruck (AT)

(74) Vertreter: **Grünecker, Kinkeldey,**
Stockmair & Schwanhäusser
Anwaltssozietät
Maximilianstrasse 58
80538 München (DE)

(54) **Verfahren zur Behandlung von mit Silber beladenen Textilsubstraten**

(57) Die Erfindung betrifft Verfahren zur Behandlung von mit Silber beladenen Textilsubstraten, dadurch gekennzeichnet, dass das Textilsubstrat mit Peressigsäure gebleicht wird.

EP 1 655 409 A1

Beschreibung

[0001] Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Behandlung von mit Silber beladenen Textilsubstraten bzw. von Textilsubstraten, an die Silber adsorbiert oder absorbiert ist, wobei das Textilsubstrat mit Peressigsäure gebleicht wird.

[0002] Faserstoffe mit Silber werden im Medizin- und Wellnessbereich verstärkt eingesetzt. Sie sind gekennzeichnet durch eine hohe Farbigkeit der Rohware. Textile Erzeugnisse im Farbbereich von Grau und Beige, sowie nach dem Färben stumpfe Farbtöne sind die Folge. Solche Faserstoffe müssen daher gewaschen und gebleicht werden. Unter Waschen werden hier die Vorwäsche und das Waschen zum Entfernen überschüssiger Chemikalien, Textilhilfsmittel und Farbstoffe in der Textilveredlungsindustrie und das Waschen von Finalprodukten im Haushalt und in Wäschereien verstanden. Unter Bleichen werden alle Textilveredlungsprozesse verstanden, die sich mit der oxidativen Zerstörung von farbgebenden Substanzen befassen.

[0003] Üblicherweise wird dazu Wasserstoffperoxid eingesetzt. Der Einsatz von Peressigsäure als Bleichmittel hat sich sehr zögerlich in der Papierindustrie eingeführt. Bei Textilveredlungsprozessen werden solche Verfahren nur zum Erreichen höchster neutraler Weißtöne, wie zum Beispiel bei der Herstellung von Weißmaßstäben eingesetzt. In der Haushaltswäsche und in der industriellen Wäsche sind der Einsatz Peressigsäure absplattender Mittel Stand der Technik, da hiermit Weißgradverbesserungen ohne Faserschädigung erreichbar sind.

[0004] Ein Verfahren zum Bleichen mit Peressigsäure wird in DE 4035053 A1 beschrieben, wobei als Faserstoffe cellulosehaltige Materialien oder Cellulosematerialien, insbesondere Baumwolle, genannt werden und das Bleichen bei einem pH-Wert von 1 bis 4 durchgeführt wird.

[0005] Viele Veröffentlichungen der 90er Jahre beschreiben das Verhalten von Peressigsäure im Temperaturbereich bis 120 °C und einem pH-Wert von 5 bis 8 und die daraus resultierenden Weißgrade und Faserschädigungen für unterschiedliche Faserstoffe. In der textilen Praxis konnte sich die Peressigsäure gegenüber dem Wasserstoffperoxid nicht durchsetzen. Einfachere, universellere und preislich deutlich günstigere verfahrenstechnische Bedingungen der Wasserstoffperoxidbleiche ließen die Peressigsäure im Bereich der Industrieproduktion fast vollständig zurücktreten.

[0006] Ähnlich verhält es sich mit der Natriumchloritbleiche, die noch teilweise für das Bleichen von Polyester eingesetzt wird, sowie mit den reduktiven Bleichverfahren.

[0007] Beim Bleichen silberbeladener Textilsubstrate mit Wasserstoffperoxid wurde gefunden, dass der Faserstoff Wasserstoffperoxid katalytisch zersetzt und Faserschädigungen und keine Erhöhungen des Weißgrades bewirkt. Natriumchlorit verhält sich ähnlich. Durch reduktive Bleichverfahren werden nur mangelhafte Weißgraderhöhungen erzielt.

[0008] Der Erfindung lag daher die Aufgabe zugrunde, ein einfaches Verfahren zum Bleichen von Textilsubstraten mit Silber zur Verfügung zu stellen.

[0009] Gelöst wird diese Aufgabe durch ein Verfahren zur Behandlung von mit Silber beladenen Textilsubstraten, dadurch gekennzeichnet, dass das Textilsubstrat mit Peressigsäure gebleicht wird.

[0010] Die Behandlung im Sinne der Beschreibung umfasst das Veredeln von Textilsubstraten nach deren Herstellung sowie eine nachträgliche Wäsche. Beim Veredeln von Textilsubstraten können diese verschiedensten bekannten Verfahrensstufen unterworfen werden. Das Veredeln umfasst sämtliche Bearbeitungsvorgänge von Textilsubstraten nach dem Verlassen der Rohware von Weberei, Wirkerei, Strickerei oder Faserherstellung sowie Vliesstoffherstellung bis zur abgeschlossenen Appretur. Die beim Veredeln durchgeführten Bearbeitungsvorgänge sind abhängig von dem verwendeten Textilsubstrat und dem gewünschten Effekt. Allgemein kann das Veredeln eine Nassausrüstung, wie Bleichen, Mercerisieren, Karbonisieren und Walken, und eine Trockenausrüstung, wie Dekatieren, Kalandern, Pressen, Rauen, Scheren und Sengen, umfassen. Beim erfindungsgemäßen Verfahren ist es bevorzugt, eine mechanische/thermische Behandlung, wie Sengen, gegebenenfalls Bleichen, eine Nassausrüstung, wie Mercerisieren, Bleichen, und gegebenenfalls Färben, Trocknen und Appretieren durchzuführen.

[0011] Bleichen im Sinne der vorliegenden Beschreibung umfasst sowohl das Waschen als auch das Bleichen von Textilsubstraten. Unter Waschen werden hier die Vorwäsche und das Waschen zum Entfernen überschüssiger Chemikalien, Textilhilfsmittel und Farbstoffe in der Textilveredlungsindustrie und das Waschen von gegebenenfalls gebrauchten Finalprodukten im Haushalt und in Wäschereien verstanden. Unter Bleichen werden alle Textilveredlungsprozesse verstanden, die sich mit der oxidativen Zerstörung von farbgebenden Substanzen befassen.

[0012] Die mit Silber beladenen Textilsubstrate umfassen alle aus natürlichen oder chemischen Fasern oder Filamenten hergestellten Textilmaterialien und die Fasern und Filamente selbst. Bevorzugt sind die Textilsubstrate ausgewählt aus Geweben, Gewirken, Gestrickten, Vliesstoffen, Fasern, wie Stapelfasern, Filamenten und/oder Gamen. Die Textilsubstrate können jedes Material umfassen, das geeignet ist um diese herzustellen, wie Cellulose, wie Lyocell, modifizierte Cellulose, Actetat, Cupro, Alginatfasern (hergestellt aus Natriumalginatextrakt von Algen), Polyamid, Polyacrylnitril, Polyurethan, Triacetat, Polyester, modifiziertes Polyester, und Polyolefin. Bevorzugt umfasst das Textilsubstrat Cellulose oder modifizierte Cellulose, wie Baumwolle, Rayon, Viskose und Lyocell, d.h. ein Cellulosematerial, das in an sich bekannter Weise durch Auflösen von Cellulose in einem Aminoxid-Hydrat, vorzugsweise N-Methylmorpholin-N-oxidmonohydrat (NMMO), und Einbringen der Lösung in ein Nichtlösungsmittel für die Cellulose, vorzugsweise Wasser, erhalten wird, wodurch der Cellulose-Formkörper in dem Nichtlösungsmittel ausfällt. Dadurch werden sogenannte Lyocell

Fasern erhalten, wobei die den Formkörper bildende Cellulose und deren Hydroxylgruppen nicht mit zusätzlichen funktionellen Gruppen, insbesondere Sulfonsäure- oder Carboxylgruppen, etc. modifiziert ist. Zur Verhinderung der Fibrillierung von Lyocell Fasern können diese während des Herstellungsprozesses oder in einem textilen Nachverarbeitungsschritt an den Hydroxylgruppen der Cellulose zur Verhinderung der Fibrillierung vernetzt werden.

[0013] Das erfindungsgemäß verwendbare Textilsubstrat kann auch mehrere Materialien umfassen, wie natürliche und/oder synthetische Polymere, die entweder der Spinnzusammensetzung zugesetzt werden können oder auch als Bi- und Multikomponentenfasern in side-by-side-, island-in-the-sea- oder sheath-core-Konfiguration vorliegen können.

[0014] Das das Textilsubstrat bildende Material kann weitere Additive enthalten. Besonders bevorzugt ist als Additiv, insbesondere, wenn das Material Cellulose oder modifizierte Cellulose, insbesondere Lyocell ist, ein pflanzliches und/oder tierisches Material. Das pflanzliche und oder tierische Material ist vorzugsweise ein Material aus Meerespflanzen oder Meerestieren.

[0015] Das Material aus Meerespflanzen ist vorzugsweise ausgewählt aus der Gruppe, bestehend aus Algen, Kelp und Seegras, insbesondere Algen. Beispiele für Algen beinhalten Braunalgen, Grünalgen, Rotalgen, Blaualgen oder Gemische davon. Beispiele für Braunalgen sind *Ascophyllum* spp., *Ascophyllum nodosum*, *Alaria esculenta*, *Fucus serratus*, *Fucus spiralis*, *Fucus vesiculosus*, *Laminaria saccharina*, *Laminaria hyperborea*, *Laminaria digitata*, *Laminaria echroleuca* und Gemische davon. Beispiele für Rotalgen beinhalten *Asparagopsis armata*, *Chondrus crispus*, *Maerl beaches*, *Mastocarpus stellatus*, *Palmaria palmata* und Gemische davon. Beispiele für Grünalgen sind *Enteromorpha compressa*, *Ulva rigida* und Gemische davon. Beispiele für Blaualgen sind *Dermocarpa*, *Nostoc*, *Hapalosiphon*, *Homogoneae*, *Porchlorone*. Eine Klassifikation der Algen ist dem Lehrbuch der Botanik für Hochschulen E. Strasburger; F. Noll; H. Schenk; A. F. W. Schimper; 33. Auflage Gustav Fischer Verlag, Stuttgart-Jena-New York; 1991 zu entnehmen.

[0016] Das Material aus Meerespflanzen kann in bekannter Art und Weise gewonnen werden.

[0017] Zunächst wird das Material aus Meerespflanzen geerntet. Das geerntete Material kann auf verschiedene Arten weiterverarbeitet werden. Das Material aus Meerespflanzen kann bei Temperaturen bis zu 450°C getrocknet und unter Verwendung von Ultraschall, Naßkugelmühlen, Stiftmühlen oder gegenläufigen Mühlen zerkleinert werden, wodurch ein Pulver erhalten wird, welches gegebenenfalls auch noch zur Klassierung über eine Zyklonstufe geführt werden kann. Ein so erhaltenes Pulver kann dem erfindungsgemäß verwendbaren Material, bevorzugt Cellulose oder modifizierte Cellulose, wie Lyocell, einverleibt werden.

[0018] Außerdem kann dieses Pulver aus einem Material aus Meerespflanzen zusätzlich einem Extraktionsverfahren, beispielsweise mit Dampf, Wasser oder einem Alkohol, wie Ethanol, unterworfen werden, wodurch ein flüssiger Extrakt erhalten wird. Dieser Extrakt ist ebenfalls als Zusatz zu dem erfindungsgemäß verwendbaren Material verwendbar.

[0019] Das geerntete Material aus Meerespflanzen kann außerdem einer Cryo-Zerkleinerung unterworfen werden. Dabei wird es bei -50°C in Partikel mit ca. 100 µm zerkleinert. Falls es erwünscht ist, kann das so erhaltene Material weiter zerkleinert werden, wobei Partikel mit einer Größe von ca. 6 bis ca. 10 µm erhalten werden.

[0020] Das Material aus der äußeren Schale von Meerestieren wird vorzugsweise ausgewählt aus Meeressedimenten, zerkleinerten Schalen von Krabben oder Muscheln, Hummern, Krebsen, Garnelen, Korallen.

[0021] Das Material aus Schalen von Meerestieren kann, im Falle von Meeressedimenten, direkt eingesetzt werden. Falls Material aus den Schalen von Krabben oder Muscheln, Hummern, Krebsen, Garnelen verwendet wird, wird dieses zerkleinert.

[0022] Es können auch Gemische aus Material aus Meerespflanzen und Schalen von Meerestieren sowie deren Extraktionsprodukte eingesetzt werden. Das Mengenverhältnis von Material aus Meerespflanzen und Schalen von Meerestieren ist vorzugsweise 50 Gew.-% zu 50 Gew.-%. Vorzugsweise wird Material aus Meerespflanzen erfindungsgemäß verwendet.

[0023] Es ist außerdem möglich, Partikel des Materials aus Meerespflanzen und/oder Schalen von Meerestieren im Korngrößenbereich von 200 bis 400 µm, vorzugsweise 150 bis 300 µm, einzusetzen. Vorzugsweise werden auch Partikel mit kleinen Korngrößen verwendet, wie 1 bis 100 µm, bevorzugter 1 bis 5 µm. Es können auch Korngrößengemische einheitlichen Materials bzw. unterschiedlichen Algenmaterials eingesetzt werden.

[0024] Ein Beispiel für ein verwendbares Material aus Meerespflanzen ist ein Pulver aus *Ascophyllum nodosum* mit einer Partikelgröße von 95 % < 40 µm, das 5,7 Gew.-% Protein, 2,6 Gew.-% Fett, 7,0 Gew.-% faserige Bestandteile, 10,7 Gew.-% Feuchtigkeit, 15,4 Gew.-% Asche und 58,6 Gew.-% Kohlenwasserstoffe enthält. Außerdem enthält es Vitamine und Spurenelemente, wie Ascorbinsäure, Tocopherole, Karotin, Barium, Niacin, Vitamin K, Riboflavin, Nickel, Vanadium, Thiamin, Folsäure, Folinsäure, Biotin und Vitamin B12. Zusätzlich enthält es Aminosäuren, wie Alanin, Arginin, Asparbinsäure, Glutaminsäure, Glycin, Leucin, Lysin, Serin, Threonin, Tyrosin, Valin und Methionin.

[0025] Das Material aus Meerespflanzen und/oder Schalen von Meerestieren kann in dem Material des Textilsubstrats, bevorzugt Cellulose oder modifizierte Cellulose, insbesondere Lyocell, in einer Menge von 0,1 bis 30 Gew.-%, vorzugsweise 0,1 bis 15 Gew.-%, bevorzugter 1 bis 8 Gew.-%, insbesondere 1 bis 4 Gew.-%, bezogen auf das Gewicht des Lyocell-Formkörpers, anwesend sein. Insbesondere, wenn der Lyocell-Formkörper in Form einer Faser vorliegt, ist die Menge an Material aus Meerespflanzen und/oder Schalen von Meerestieren vorzugsweise 0,1 bis 15 Gew.-%, insbesondere 1 bis 5 Gew.-%.

[0026] Das kontinuierliche oder diskontinuierliche Mischen beispielsweise der Cellulose und des Materials aus Meerespflanzen und/oder Schalen von Meerestieren, kann mit Apparaten und Verfahren erfolgen, wie in WO 96/33221, US 5,626,810 und WO 96/33934 beschrieben.

[0027] Der Gehalt von am erfindungsgemäß verwendbaren Textilsubstrat adsorbierten Silber ist vorzugsweise wenigstens etwa 70 mg/kg, vorzugsweise wenigstens etwa 200 mg/kg, bevorzugt wenigstens etwa 500 mg/kg, insbesondere wenigstens etwa 1000 mg/kg, bezogen auf das Gesamtgewicht des Textilsubstrats. Insbesondere wird ein Textilsubstrat erfindungsgemäß verwendet, das durch die Adsorption von Silber antibakteriell und/oder fungizid ist.

[0028] In einer Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens wird einem Textilsubstrat, vorzugsweise Cellulose oder modifizierte Cellulose, insbesondere Lyocell, ein pflanzliches und/oder tierisches Material zugesetzt, wie vorstehend beschrieben, und sodann das Silber daran adsorbiert. Dadurch wird eine sehr gleichmäßige Verteilung des Silbers in dem erfindungsgemäß verwendbaren Textilsubstrat erreicht. Das hat den Vorteil, dass eine große Menge an Silber in das Textilsubstrat eingebracht werden kann.

[0029] Das Silber kann an oder in dem erfindungsgemäß verwendbaren Textilsubstrat in ionischer Form, in elementarer Form, in oxidischer Form oder jeder anderen Form vorliegen.

[0030] Die Beladung des erfindungsgemäß verwendbaren Textilsubstrats mit Silber kann durch Eintauchen eines hergestellten Formkörpers in eine silberhaltige wässrige Lösung, wie eine AgNO_3 -Lösung, Abtrennen der silberhaltigen, wässrigen Lösung und gegebenenfalls Waschen sowie Trocknen des erhaltenen Textilsubstrats durchgeführt werden. Die Beladungsvorgänge werden je nach Anwendungsgebiet zwischen 1 min und mehreren Stunden durchgeführt.

[0031] Das erfindungsgemäß verwendbare Textilsubstrat kann bis zu etwa vier Stunden in der wässrigen, silberhaltigen Lösung verbleiben. Die wässrige silberhaltige Lösung ist vorzugsweise etwa 0,1 M in Bezug auf das darin enthaltene Silber.

[0032] Ohne an eine Theorie gebunden zu sein, wird angenommen, dass das Silber beispielsweise an den phenolischen Gruppen und Glukosebestandteilen des Algematerials dauerhaft angelagert wird und Aldehydgruppen der Alkenglukosebestandteile zu Carboxylgruppen oxidiert werden können. Die Chelatfähigkeit von Algenmaterial wird ausgenutzt um Komplexverbindungen mit Silber herzustellen. Es wird angenommen, dass Silber als ein zentrales Metallion unter Ausbildung von Bindungen von einem oder mehreren phenolischen Gruppen (Ionen) ringartig umgeben ist. Es ist jedoch auch möglich, dass das Silber an dem Textilsubstrat in elementarer Form oder oxidiert, wie Ag_2O , vorliegt.

[0033] Das erfindungsgemäß verwendbare Textilsubstrat kann neben dem Textilsubstrat mit Silber weitere Substrate umfassen, die nicht mit Silber beladen sind.

[0034] Die beim Bleichen verwendete Peressigsäure kann bevorzugt ausgewählt sein aus Gleichgewichtssperessigsäure, in-situ aus Essigsäureanhydrid und Wasserstoffperoxid im Bleichbad hergestellter Peressigsäure und/oder Peressigsäure-abspaltenden Mitteln, wie NOBS (Natriumnonanoyloxybenzolsulfat) oder TAED (Tetraacetylenhendiämin) unter Verwendung von Aktivatoren, beispielsweise Peroxiden, wie H_2O_2 oder H_2O_2 abspaltenden Mitteln.

[0035] Bevorzugt wird das Bleichen in dem erfindungsgemäßen Verfahren bei einem pH-Wert von etwa 4 bis etwa 7, insbesondere etwa 6 bis 7, durchgeführt.

[0036] Zum Bleichen mit Peressigsäure von dem Textilsubstrat mit Silber kann auf handelsübliche Peressigsäure in der Konzentration von 15% zurückgegriffen werden. Bevorzugt ist die Konzentration an Peressigsäure beim Bleichen im Bleichbad etwa 0,5 Gew.-% bis etwa 4 Gew.-%, bevorzugt etwa 1 Gew.-% bis etwa 3 Gew.-%, insbesondere etwa 1,12 Gew.-% bis etwa 3,36 Gew.-% bezogen auf 1 l des Bleichbades. Insbesondere bevorzugt kann auch mit einer niedrigeren Konzentration an Peressigsäure gebleicht werden, nämlich bevorzugt mit einer Menge an 15%iger Peressigsäure im Bleichbad von etwa 0,05 Gew.-% bis etwa 2 Gew.-%, bevorzugt etwa 0,1 Gew.-% bis etwa 1,5 Gew.-%, besonders bevorzugt etwa 0,1 Gew.-% bis etwa 1,2 Gew.-%, insbesondere etwa 0,1 bis etwa 0,9 Gew.-%. Dies entspricht einer bevorzugten Menge an im Bleichbad zu verwendender Peressigsäure 15% von etwa 3 ml/l bis etwa 133 ml/l, bevorzugt etwa 6 ml/l bis etwa 100 ml/l, besonders bevorzugt etwa 6 ml/l bis etwa 80 ml/l, insbesondere etwa 6 ml/l bis etwa 60 ml/l.

[0037] Bevorzugt wird das Bleichen bei einer Temperatur von etwa 15 bis etwa 80 °C, bevorzugt etwa 40 bis etwa 80 °C, insbesondere etwa 40 bis etwa 75 °C, besonders etwa 30 bis etwa 70 °C, durchgeführt wird. Die Temperatur kann auch zunächst bei etwa 30 bis etwa 40 °C gewählt werden und sodann beispielsweise mit einer Geschwindigkeit von etwa 1 °C/min. bis auf etwa 60 bis etwa 80 °C erwärmt werden.

[0038] Das Bleichen kann vorzugsweise nach dem Klotz-Kalt-Verweilverfahren oder mit einer Vollbadbehandlung durchgeführt werden.

[0039] Das Bleichen wird beim Klotz-Kalt-Verweilverfahren bevorzugt für eine Dauer von etwa 10 bis etwa 30 h, insbesondere etwa 10 bis etwa 24 h durchgeführt und beim Vollbadverfahren etwa 15 min. bis etwa 2h, bevorzugt etwa 30 min. bis etwa 90 Minuten.

[0040] Das Bleichen mit Peressigsäure von dem Textilsubstrat mit Silber kann diskontinuierlich, halbkontinuierlich oder kontinuierlich durchgeführt werden. Beim Klotz- Kalt Verfahren (halbkontinuierlich) erfolgt das Imprägnieren des Textilsubstrates (Stückware und Breitware) auf dem Foulard durch Auftragen von konzentrierter Bleichflotte und anschließendem Abquetschen des Bleichflotteüberschusses. Das Textilsubstrat durchläuft einen Trog, in dem sich die

konzentrierte Bleichflotte befindet, wird anschließend durch zwei oder mehrere Walzenpaare geleitet, die die Flotte abquetschen und die Ware weitertransportieren. Das Textilsubstrat wird anschließend aufgerollt die Textilsubstratrolle in Folie verpackt und bei Raumtemperatur unter langsamer Rotation belassen bis ein gleichmäßiges Bleichen erreicht wird. Anschließend wird das Textilsubstrat gespült.

[0041] Beim Ausziehverfahren oder Vollbadverfahren wird das zu bleichende Textilsubstrat durch eine wässrige Bleichlösung gezogen. Beim Ausziehverfahren wird das Textilsubstrat mit der Bleichflotte imprägniert, über einen Zeitraum temperiert behandelt und anschließend ausgewaschen. Dieses Verfahren wird diskontinuierlich durchgeführt.

[0042] Bevorzugt wird das Textilsubstrat nach dem Bleichen gemäß dem erfindungsgemäßen Verfahren gefärbt. Dazu kann jedes herkömmliche Verfahren und jeder geeignete Farbstoff verwendet werden. Insbesondere bevorzugt wird das Textilsubstrat gemäß einer Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahren nach dem Bleichen und vor dem Färben keiner Nassbehandlung des Gewebes mit Alkali unterworfen, da es ansonsten durch das eingebaute Silber zu einer Erhöhung der Farbigkeit der Textilsubstrate kommen kann. Bevorzugt ist es auch, während des Färbens und einer Nachbehandlung der Färbung keine Behandlungen mit stark alkalischen Lösungen durchzuführen.

[0043] Auch kann das Textilsubstrat mit Silber nach dem Bleichen vernetzt werden. Als Reaktantvernetzer kann z.B. DMDHEU zum Einsatz kommen.

Die Textilindustrie setzt zur Verbesserung der Eigenschaften von Fasern und Stoffen z.B. DMDHEU (DiMethylol-DiHydroxy-EthyleneUrea) als Reaktantvernetzer ein, um die Knittereigenschaften von Stoffen und Fasern zu verbessern. Meistens wird DMDHEU mit einer Katalysatormischung verwendet. Durch diese Behandlung erreicht man eine chemische Reaktion, bei der 2 oder mehr OH-Gruppen der Cellulosefasern mit polykondensierenden DMDHEU-Molekülen reagieren. Durch diese Quervernetzung der Fasern werden die Bewegungsmöglichkeiten der einzelnen Faser eingeschränkt und insgesamt bessere Produkteigenschaften erzielt.

[0044] In einer weiteren Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens umfasst das Bleichen, dass das Textilsubstrat mit Silber nach dem Gebrauch durch Haushalts- oder Industriegewäsche gebleicht wird.

[0045] Die Temperaturen und Verweilzeiten beim Bleichen bei dieser Ausführungsform sind die bei der Haushaltswäsche und Industriegewäsche üblichen, wie bei einer Temperatur von etwa 30 bis etwa 70°C durchgeführt wird. Das Bleichen, z.B. mit TAED, in der Haushaltswäsche oder der Industriegewäsche wird bevorzugt in Anwesenheit von Aktivatorn und üblichen Waschmitteln durchgeführt. TAED wird in Haushaltswaschmitteln handelsüblich in den Konzentration 2,5 bis 15% ig angeboten. Auch kann die üblicherweise verwendete Waschmittelmenge in Abhängigkeit vom erwünschten Effekt auch verdoppelt werden.

[0046] Des weiteren betrifft die vorliegende Erfindung die Verwendung von Peressigsäure zum Bleichen von Textilsubstraten mit Silber, wobei die gleichen Bedingungen, wie vorstehend in Bezug auf das Verfahren beschrieben, gelten.

[0047] Überraschender Weise wurde gefunden, dass bei Einsatz von Peressigsäure eine deutliche Erhöhung des Weißgrades erzielt wurde. Eine Faserschädigung konnte nicht nachgewiesen werden.

[0048] Weiterhin wurde gefunden, dass während des Veredelungsprozesses eintretende starke Vergilbungen, wie zum Beispiel durch einen Mercerisierungsprozess, durch den Einsatz von Peressigsäure beseitigt werden können und gleichzeitig eine weitere Erhöhung des Weißgrades eintritt.

[0049] Außerdem wurde ermittelt, dass durch Umwelteinflüsse auftretende partielle Rotfärbungen der Ware durch eine Peressigsäurebehandlung beseitigt werden können. Eine Anwendung dieser Erkenntnisse ist auch in den Bereichen Haushalt und Industriegewäsche gegeben. Hier erfolgt die Anwendung von Peressigsäure abspaltenden Mitteln, wie NOBS (Natriumnonanoyloxybenzolsulfat) oder TAED (Tetraacetylenethyldiamin) usw.. TAED entwickelt in Abhängigkeit von den eingesetzten Aktivatorn im Bereich von 40 bis 60°C innerhalb weniger Minuten seine volle Wirksamkeit.

[0050] Beim Färben dieser Faserstoffe wurde gefunden, dass das Nassechtheitsniveau der Färbungen mit anderen gefärbten cellulosischen Faserstoffen vergleichbar ist, das Lichtechtheitsniveau immer hinter dem vergleichbarer Faserstoffe zurückbleibt. Es sind generell hochlichtechte Farbstoffe auszuwählen und auf den jeweils Faserarten zu erproben.

[0051] Das Verfahren wird an Hand von Beispielen erläutert.

Beispiel 1

[0052] Ein Gewebe, bestehend aus Baumwolle, SeaCell®, einer mit Algen inkorporierten Cellulosefaser und SeaCell®-Active, SeaCell®-Faser, welche zusätzlich mit Silber beladen ist, soll zu einer hochwertigen pastellfarbigen Bettwäsche verarbeitet werden. Dabei ist nachstehende Arbeitsgangfolge erforderlich:

- Sengen, Bleichen (Klotz - Kalt - Verweilverfahren), Mercerisieren, Bleichen (Klotz - Kalt - Verweilverfahren), Trocknen, Färben (Klotz - Kalt - Verweilverfahren), Trocknen, Appretieren, Kalandern.

[0053] Es handelt sich dabei um ein Verfahren zur klassischen Bettwäscheausrüstung mit einem zusätzlichen Bleichprozess. Dieser ist aber unbedingt erforderlich, weil diese Faserstoffe folgende Entwicklung, die Farbe Weiß betreffend,

durchlaufen:

	Rohgewebe	stark farbig
	Sengen	leichte Erhöhung der Farbigkeit
5	Bleichen	akzeptabler Weißgrad, der geeignet ist zum Färben von hellen brillanten Pastelltönen
	Mercerisieren	Verlust des Weißgrades und Erreichen einer Farbigkeit, höher als bei gesengtem Gewebe
	Bleichen	verbesserter Weißgrad, der sehr gut geeignet ist zum Färben von hellen brillanten Pastelltönen
	Färben	Auswahl von gut aufbauenden Farbstoffen mit guten bis sehr guten Lichteigenschaften
	Trocknen	bei normalen Trockentemperaturen keine Weißgradbeeinflussung
10	Appretieren	zum Beispiel tritt beim Ausrüsten mit Vernetzern selbst bei einer Trockenvernetzung keine Verringerung des Weißgrades ein
	Kalandern	keine Weißgradbeeinflussung.

[0054] Aus wirtschaftlichen Gründen kann die Technologie, wie folgt modifiziert werden.

- 15
- Sengen, Mercerisieren, Bleichen (Klotz - Kalt - Verweilverfahren oder Vollbad), Färben (Klotz - Kalt - Verweilverfahren oder Vollbad), Trocknen, Appretieren, Kalandern

[0055] Wie im Textilveredelungsprozess üblich, können bedingt durch die vorhandene technische Einrichtung und die Chargengröße gleichermaßen diskontinuierliche wie kontinuierliche Verfahren angewendet werden.

[0056] Das Bleichen mittels Peressigsäure wird wie folgt durchgeführt:

Vollbadverfahren

25 **[0057]**

Badansatz:

1ml/l Lavotan RWS
2g/l Natriumpyrophosphat
10 bis 30 ml/l Peressigsäure 15%
mit Natronlauge auf pH 6,5 eingestellt

Arbeitsweise:

Eingangstemperatur 40°C
Aufheizen auf 75°C mit 1 °C/min
50 min bei 75°C behandelt,
2x spülen

Klotz-Kalt-Verweilverfahren Badansatz:

3ml/l Lavotan RWS
2g/l Natriumpyrophosphat
40 bis 80 ml/l Peressigsäure 15%
pH-Wert, pH 6,5

Abquetschdruck: 4 bar

Verweilzeit: 16 bis 24 h

Auswaschen: Breitwaschmaschine, wie üblich

[0058] Die Sortimente verfügen über einen ausreichenden Weißgrad, um reine und brillante Farbtöne bekannter Art zu erzielen und sie neigen weniger zur Verfärbung im Gebrauch.

[0059] Das Färben erfolgt nach bekannten Technologien und mit üblichen Farbstoffklassen. Die Behandlung von stark alkalischen Bädern führen zur Erhöhung der Farbigkeit der Textilsubstrate und müssen unterbleiben.

[0060] Die Ausrüstung mit Vernetzern erfolgt mit folgendem Badansatz:

Badansatz:

bis 60 g/l Reaktantvernetzer, z.B. DMDHEU
bis 2 g/l Netzmittel
bis 30 g/l PE-Dispersion
bis 30 g/l Avivagemittel

Klotzen und Trocknen:

EP 1 655 409 A1

Maschine: Spann-Trocken-Fixiermaschine
 Abquetschdruck: 5 bar
 Trockentemperatur: 120°C
 Voreilung: 1 %

5 Kondensieren

Maschine: Kondensiermaschine
 Trockentemperatur: 145°C
 Voreilung: 1 %
 Verweilzeit: 4 min

10

[0061] Die aus diesen Textilsubstraten hergestellten Endprodukte sind nach den üblichen Verfahren zu waschen.

[0062] In der Haushaltswäsche sind Waschmittel mit einem Gehalt von mindestens 10% TAED (Tetraacetyl-ethylen-diamin) einzusetzen. Bei deutlicher Verfärbung in Richtung rot ist die übliche Waschmittelmenge zu verdoppeln.

[0063] TAED als Bleichemittel wird in folgenden Zusammensetzungen angeboten

15

		%	%	%
	TAED	2.5	5	15
	Natrium Perborat Monohydrat	10	15	45
	Zeolithe	28	25	
	Natrium Carbonat	20	20	40
	Natrium Silicat	4	4	
	PCAs	4	4	
	Benetzungsmittel	15	15	
	Enzyme	0.5	0,5	
	Optische Aufheller	0.3	0,3	
	Natrium Sulfat	9	5	

20

25

30

[0064] In der Industriegewäsche ist im Beisein von Peressigsäure zu waschen. Bleichmittelkonzentration bis zu 10 ml/l Peressigsäure können im Vollbad angewendet werden. Der Einsatz einer äquivalenten Menge TAED oder das analoge Arbeiten wie in der Haushaltswäsche ist möglich.

Beispiel 2 (Bleichen mit Peressigsäure nach dem Kalt-Klotz-Verweilverfahren)

35

2.1. Variation des pH-Wertes und der Verweilzeit

[0065]

40

Material: Baumwollbatist
 Maschine: Foulard, rotierend verweilen
 Badansatz 1 (B1): 3 ml/l Lavotan RWS

45

2 g/l Natriumpyrophosphat
 50 ml/l Peressigsäure 15 %
 pH-Wert 3,15
 Badansatz 2 (B2): 3 ml/l Lavotan RWS
 2 g/l Natriumpyrophosphat
 50 ml/l Peressigsäure 15 %
 mit NaOH auf pH 5,04 eingestellt

50

Badansatz 3 (B3): 3 ml/l Lavotan RWS
 2 g/l Natriumpyrophosphat
 50 ml/l Peressigsäure 15 %
 mit NaOH auf pH 6,02 eingestellt

55

Badansatz 4 (B4, WBV 4): 3 ml/l Lavotan RWS
 2 g/l Natriumpyrophosphat
 50 ml/l Peressigsäure 15 %

EP 1 655 409 A1

Tabelle fortgesetzt

mit NaOH auf pH 6,7 eingestellt

Abquetschdruck:

4 bar

Geschwindigkeit:

1 m/min

Verweilzeit:

Probeentnahme jeweils nach 2 h, 5 h, 24 h

Auswaschen:

im Vollbad, 2x 10 min. bei 60 °C, 1x 10 min. kalt

Farbmetrische Bestimmung (Tabelle 1)

[0066]

	Weißgrad CIE			
	Badansatz 1, B1	Badansatz 2, B2	Badansatz 3, B3	Badansatz 4, B4
Verweilzeit 2h	32,5	35,0	37,3	38,8
Verweilzeit 5h	37,6	40,2	41,5	44,3
Verweilzeit 24h	42,6	48,0	49,9	50,9

[0067] Der Weißgrad des entschlichteten Gewebes wurde mit 14,0 ermittelt. Die vorstehende Tabelle 1 zeigt, dass eine deutliche Verbesserung des Weißgrad erreicht wurde. Der Tabelle 1 kann außerdem entnommen werden, dass der pH-Wert einen Einfluß auf den Weißgrad hat und die Verweilzeit günstig 5 h, besser 24 h beträgt.

2.2. Variation der Konzentration

[0068]

Material:

Variante 4, gesengt, entschlichtet, mercerisiert

Maschine:

Foulard, rotierend verweilen

Badansatz 1 (BK1):

3 ml/l Lavotan RWS

2 g/l Natriumpyrophosphat

40 ml/l Peressigsäure 15 %

mit NaOH auf pH-Wert 6 - 6,5 eingestellt

Badansatz 2 (BK2):

3 ml/l Lavotan RWS

2 g/l Natriumpyrophosphat

50 ml/l Peressigsäure 15 %

mit NaOH auf pH-Wert 6 - 6,5 eingestellt

Badansatz 3 (BK3, BKM3):

3 ml/l Lavotan RWS

2 g/l Natriumpyrophosphat

60 ml/l Peressigsäure 15 %

mit NaOH auf pH-Wert 6 - 6,5 eingestellt

Abquetschdruck:

4 bar

Geschwindigkeit:

1 m/min

Verweilzeit:

24 h

Auswaschen:

im Vollbad, 2x 10 min. bei 60 °C, 1x10 min. kalt

Farbmetrische Bestimmung (Tabelle 2)

[0069]

	Variante 4, gesengt, entschlichtet, mercerisiert (BK1 - BK3)			Variante 4, gesengt, entschlichtet
	Badansatz 1	Badansatz 2	Badansatz 3	Badansatz 3
Weißgrad CIE	21,1	28,8	30,6	34,2

[0070] Aus den Ergebnissen der Tabelle 2 ist zu entnehmen, dass der Weißgrad bei erhöhtem Peressigsäureeinsatz verbessert wird. Bei einer Menge von mehr als 50 g/l Peressigsäure nimmt der Weißgrad nur noch unbedeutend zu. Auf nicht mercerisiertem Gewebe sind ähnlich Ergebnisse zu erwarten.

Patentansprüche

1. Verfahren zur Behandlung von mit Silber beladenen Textilsubstraten, **dadurch gekennzeichnet, dass** das Textilsubstrat mit Peressigsäure gebleicht wird.
2. Verfahren nach Anspruch 1, wobei das Bleichen bei einem pH-Wert von etwa 4 bis etwa 7 durchgeführt wird.
3. Verfahren nach Anspruch 2, wobei das Bleichen bei einem pH-Wert von etwa 6 bis etwa 7 durchgeführt wird.
4. Verfahren nach einem der vorstehenden Ansprüche, wobei die Konzentration an 15%iger Peressigsäure etwa 0,05 Gew.-% bis etwa 2 Gew.-% beträgt.
5. Verfahren nach einem der vorstehenden Ansprüche, wobei das Bleichen bei einer Temperatur von etwa 15 bis etwa 80 °C durchgeführt wird.
6. Verfahren nach einem der vorstehenden Ansprüche, wobei das Bleichen nach dem Klotz-Kalt-Verweilverfahren für eine Dauer von etwa 10 bis etwa 30 h durchgeführt wird.
7. Verfahren nach einem der vorstehenden Ansprüche, wobei das Textilsubstrat diskontinuierlich, halbkontinuierlich oder kontinuierlich gebleicht wird.
8. Verfahren nach einem der vorstehenden Ansprüche, wobei das Textilsubstrat nach dem Bleichen gefärbt wird.
9. Verfahren nach Anspruch 8, wobei nach dem Bleichen und vor dem Färben keine Nassbehandlung des Textilsubstrats mit Alkali durchgeführt wird.
10. Verfahren nach einem der Ansprüche 8 oder 9, wobei während des Färbens und einer Nachbehandlung der Färbung keine Behandlungen mit stark alkalischen Lösungen durchgeführt werden.
11. Verfahren nach Anspruch 1, wobei das Textilsubstrat nach dem Gebrauch durch Haushalts- oder Industriegewäsche gebleicht wird.
12. Verfahren nach Anspruch 11, wobei das Bleichen bei einer Temperatur von etwa 30 bis etwa 70°C durchgeführt wird.
13. Verfahren nach einem der Ansprüche 11 oder 12, wobei das Bleichen in Anwesenheit von Aktivatoren und üblichen Waschmitteln durchgeführt wird.
14. Verfahren nach einem der Ansprüche 11 bis 13, wobei das Bleichen mit einem Peressigsäure abspaltenden Mittel, wie TAED oder NOBS, durchgeführt wird.
15. Verfahren nach einem der vorstehenden Ansprüche, wobei das Textilsubstrat ausgewählt ist aus Geweben, Gewirken, Gestriken, Vliesstoffen, Fasern, wie Stapelfasern, Filamenten und/oder Garnen.
16. Verfahren nach einem der vorstehenden Ansprüche, wobei das Textilsubstrat aus einem Material besteht, ausgewählt aus Cellulose, modifizierter Cellulose; Actetat, Cupro, Alginatfasern (hergestellt aus Natriumalginatextrakt von Algen), Polyamid, Polyacrylnitril, Polyurethan, Triacetat, Polyester, modifiziertes Polyester, und/oder Polyolefin.

EP 1 655 409 A1

17. Verfahren nach Anspruch 16, wobei das Material ausgewählt ist aus Cellulose, die zusätzlich ein Material aus Meerespflanzen oder Meerestieren enthält.
18. Verwendung von Peressigsäure zum Bleichen von mit Silber beladenen Textilsubstraten.

5

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55



Europäisches
Patentamt

EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

Nummer der Anmeldung
EP 05 02 3882

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betrifft Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (IPC)
A	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN Bd. 2002, Nr. 06, 4. Juni 2002 (2002-06-04) & JP 2002 061069 A (OZAWA SENI KK), 28. Februar 2002 (2002-02-28) * Zusammenfassung *	1-18	D06L3/02
A	----- PATENT ABSTRACTS OF JAPAN Bd. 1996, Nr. 12, 26. Dezember 1996 (1996-12-26) & JP 08 205985 A (TOAGOSEI CO LTD; CLEAN TEX JAPAN KK), 13. August 1996 (1996-08-13) * Zusammenfassung *	1-18	
A	----- PATENT ABSTRACTS OF JAPAN Bd. 016, Nr. 238 (C-0946), 2. Juni 1992 (1992-06-02) & JP 04 050367 A (KANEBO LTD), 19. Februar 1992 (1992-02-19) * Zusammenfassung *	1-18	
A	----- DE 43 39 374 A1 (TOAGOSEI CHEMICAL INDUSTRY CO., LTD., TOKIO/TOKYO; TOAGOSEI CO., LTD) 16. Juni 1994 (1994-06-16) * Seite 2, Zeile 1 - Zeile 6 * * Seite 4, Zeile 19 - Zeile 23 *	1-18	RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (IPC)
A,D	----- DE 40 35 053 A1 (OEFFENTLICHE PRUEFSTELLE UND TEXTILINSTITUT FUER VERTRAGSFORSCHUNG EV,) 7. Mai 1992 (1992-05-07) * Spalte 1, Zeile 44 - Zeile 58 * * Spalte 2, Zeile 21 - Zeile 48 *	1-18	D06L
A	----- US 3 521 992 A (BERNARD K. EASTON) 28. Juli 1970 (1970-07-28) * Spalte 1, Zeile 26 - Zeile 38 *	1-18	
----- -/--			
Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt			
Recherchenort Den Haag		Abschlußdatum der Recherche 23. Februar 2006	Prüfer Fiocco, M
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 : nichtschriftliche Offenbarung P : Zwischenliteratur		T : der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze E : älteres Patentedokument, das jedoch erst am oder nach dem Anmeldedatum veröffentlicht worden ist D : in der Anmeldung angeführtes Dokument L : aus anderen Gründen angeführtes Dokument & : Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument	

2
EPO FORM 1503 03.82 (P4/C03)



Europäisches
Patentamt

EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

Nummer der Anmeldung
EP 05 02 3882

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betrifft Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (IPC)
A	DE 20 59 100 A1 (PEROXICL-CHEMIE GMBH; PEROXID-CHEMIE GMBH, 8021 HOELLRIEGELSKREUTH) 8. Juni 1972 (1972-06-08) * Seite 3, Zeile 3 - Zeile 16 * -----	1-18	
			RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (IPC)
Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt			
Recherchenort Den Haag		Abschlußdatum der Recherche 23. Februar 2006	Prüfer Fiocco, M
KATEGORIE DER GENANTEN 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 anderen Gründen angeführtes Dokument & : Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument			

2

EPO FORM 1503 03.82 (P04C03)

**ANHANG ZUM EUROPÄISCHEN RECHERCHENBERICHT
 ÜBER DIE EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG NR.**

EP 05 02 3882

In diesem Anhang sind die Mitglieder der Patentfamilien der im obengenannten europäischen Recherchenbericht angeführten Patentdokumente angegeben.

Die Angaben über die Familienmitglieder entsprechen dem Stand der Datei des Europäischen Patentamts am

Diese Angaben dienen nur zur Unterrichtung und erfolgen ohne Gewähr.

23-02-2006

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
JP 2002061069 A	28-02-2002	KEINE	
JP 08205985 A	13-08-1996	KEINE	
JP 04050367 A	19-02-1992	JP 2731285 B2	25-03-1998
DE 4339374 A1	16-06-1994	FR 2698107 A1	20-05-1994
		GB 2272641 A	25-05-1994
		JP 3201023 B2	20-08-2001
		JP 6158551 A	07-06-1994
		KR 264693 B1	01-09-2000
		US 5405644 A	11-04-1995
DE 4035053 A1	07-05-1992	KEINE	
US 3521992 A	28-07-1970	KEINE	
DE 2059100 A1	08-06-1972	GB 1329197 A	05-09-1973

EPO FORM P0461

Für nähere Einzelheiten zu diesem Anhang : siehe Amtsblatt des Europäischen Patentamts, Nr.12/82