

CH 682 283 B5



SCHWEIZERISCHE EIDGENOSSENSCHAFT
BUNDESAMT FÜR GEISTIGES EIGENTUM

⑪ CH 682 283 B5

⑤① Int. Cl.⁵: D 06 L 3/02
D 06 M 16/00
D 06 P 1/00

Erfindungspatent für die Schweiz und Liechtenstein
Schweizerisch-liechtensteinischer Patentschutzvertrag vom 22. Dezember 1978

⑫ **PATENTSCHRIFT** B5

Die technischen Unterlagen stimmen überein mit der beigehefteten Auslegeschrift Nr. 682 283 G

⑳ Gesuchsnummer: 599/89

㉔ Anmeldungsdatum: 21.02.1989

㉓ Priorität(en): 24.02.1988 DE 3805747

㉒ Gesuch
bekanntgemacht: 31.08.1993

㉒ Auslegeschrift
veröffentlicht: 31.08.1993

㉒ Patent erteilt: 28.02.1994

㉒ Patentschrift
veröffentlicht: 28.02.1994

㉒ Inhaber:
Sandoz AG, Basel

㉒ Erfinder:
Weible, Karl-Heinz, Aesch BL

⑤④ **Verfahren zum Peroxidbleichen von Textilmaterialien.**

⑤⑦ Ein Verfahren zum Peroxidbleichen von Textilmaterialien in wässrigen Medien wird beschrieben. Nach Beendigung des Bleichprozesses und vor der Färbung, wird das überschüssige Peroxid durch eine Katalase zerstört.



CH 682 283 B5

CH 682 283 A3



①9



SCHWEIZERISCHE EIDGENOSSENSCHAFT
BUNDESAMT FÜR GEISTIGES EIGENTUM

①1

CH 682 283 G A3

⑤1

Int. Cl.⁵:

D 06 L
D 06 M
D 06 P

3/02
16/00
1/00

Patentgesuch für die Schweiz und Liechtenstein

Schweizerisch-liechtensteinischer Patentschutzvertrag vom 22. Dezember 1978

①2

AUSLEGESCHRIFT A3

②1

Gesuchsnummer: 599/89

②2

Anmeldungsdatum: 21.02.1989

③0

Priorität(en): 24.02.1988 DE 3805747

④2

Gesuch
bekanntgemacht: 31.08.1993

④4

Auslegeschrift
veröffentlicht: 31.08.1993

⑦1

Patentbewerber:
Sandoz AG, Basel

⑦2

Erfinder:
Weible, Karl-Heinz, Aesch BL

⑤6

Recherchenbericht siehe Rückseite

⑤4 Verfahren zum Peroxidbleichen von Textilmaterialien.

⑤7 Ein Verfahren zum Peroxidbleichen von Textilmaterialien in wässrigen Medien wird beschrieben. Nach Beendigung des Bleichprozesses und vor der Färbung, wird das überschüssige Peroxid durch eine Katalase zerstört.



CH 682 283 A3



Bundesamt für geistiges Eigentum
Office fédéral de la propriété intellectuelle
Ufficio federale della proprietà intellettuale

RECHERCHENBERICHT

Patentgesuch Nr

CH 599/89

HO 15536

5

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55

60

65

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE		
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betrifft Anspruch
	Keine Entgegenhaltungen. -----	
		RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (Int. Cl.4) D 06 L C 11 D D 06 P D 21 C
Abschlußdatum der Recherche 31-10-1989		EPA Prüfer
KATEGORIE DER GENÄNNTEN DOKUMENTE X : von besonderer Bedeutung allein betrachtet Y : von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer anderen Veröffentlichung derselben Kategorie A : technologischer Hintergrund O : mündliche Offenbarung P : Zwischenliteratur T : der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze E : älteres Patentdokument, das jedoch erst am oder nach dem Anmeldedatum veröffentlicht worden ist D : in der Anmeldung angeführtes Dokument L : aus andern Gründen angeführtes Dokument & : Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument		

Beschreibung

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zum Peroxidbleichen von Textilmaterialien in wässrigen Medien, wobei das überschüssige Peroxid nach der Bleiche enzymatisch, durch eine Katalase zerstört wird.

5 Für das Färben von klaren, reinen Farbtönen auf den verschiedensten Fasern, besonders natürlichen Ursprungs, ist es nötig diese Fasern vorzubleichen, um ein gutes Grundweiss zu erhalten. Als Bleichmittel wird heute wegen seiner technischen und ökologischen Vorteile Wasserstoffperoxid oder dessen Derivate oder Anlagerungsverbindungen, z.B. Natriumperoxid, Natriumperbonat, Natriumpercarbonat usw. bevorzugt eingesetzt.

10 Während des Bleichvorganges, nach den üblichen und bekannten Verfahren diskontinuierlich oder kontinuierlich durchgeführt, wird meist nicht alles Peroxid verbraucht; deshalb ist es nötig, den nicht verbrauchten Anteil anschliessend zu entfernen, da Reste von Peroxid im Färbebad oder auf den Textilmaterialien in den meisten Fällen eine teilweise oder völlige Zerstörung vieler anionischer Farbstoffe, insbesondere Direkt- und Reaktivfarbstoffe bewirken.

15 Es wurden bereits verschiedene Verfahren vorgeschlagen, um das überschüssige Peroxid im Färbebad oder auf den Textilmaterialien zu entfernen, beispielsweise ein gründliches Spülen der Materialien nach der Bleiche, die Reduktion der Peroxidreste durch einen Überschuss an Reduktionsmittel wenn mit Küpenfarbstoffen gefärbt wird, oder die Zugabe eines Reduktionsmittels, z.B. Natriumthiosulfat oder Thioharnstoff, wenn mit Reaktivfarbstoffen gefärbt wird. Diese Verfahren weisen alle unerwünschte Nachteile auf; entweder sind sie zu aufwendig, da sie viel Zeit, Wasser und Energie verbrauchen, oder sie sind in den coloristischen Möglichkeiten begrenzt, da nur eine beschränkte Auswahl von Farbstoffen peroxidbeständig ist, oder sie führen zu unegaln Färbungen, oder sie sind mit einem relativ hohen Verbrauch an teurem Reduktionsmittel im Falle der Küpenfarbstoffe verbunden, oder die Menge an Reduktionsmittel muss stöchiometrisch dem Färbebad zudosiert werden, um eine Nuancenveränderung der Reaktivfarbstoffe zu vermeiden.

25 Ferner wurde auch vorgeschlagen, das Bleichen und Färben mit Reaktivfarbstoffen einfacher und wirtschaftlicher zu machen, indem der Bleichvorgang erst nach dem Färben durchgeführt wird. Dieses Verfahren ist auch mit einigen Schwierigkeiten verbunden, insbesondere sind nur Farbstoffe verwendbar, die einer kochenden Peroxidbleiche widerstehen. Dieses Verfahren ist jedoch auch nicht betriebssicher.

30 Es wurde nun gefunden, dass man zu einem einfachen, wirtschaftlichen und betriebssicheren Verfahren gelangt, wenn man nach Beendigung des eigentlichen Bleichprozesses mit Peroxid oder Peroxid-absplattend Verbindungen, die Restmenge an Peroxid enzymatisch zerstört.

Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist also ein Verfahren zum Peroxidbleichen von Textilmaterialien in wässrigen Medien, das dadurch gekennzeichnet ist, dass man nach Beendigung des Bleichprozesses das überschüssige Peroxid enzymatisch durch eine Katalase zerstört.

35 Als Katalasen werden Enzyme auf Basis von Eisen-porphyrin-proteiden bezeichnet, die in lebenden pflanzlichen und tierischen Geweben weit verbreitet sind und im Organismus die Aufgabe haben, das bei der Gewebeatmung entstehende Wasserstoffperoxid sofort zu zersetzen. Für die Beschreibung der Katalasen und ihrer Wirkung wird auf «The Enzymes» von P.D. Boyer, 1976, Band XIII, Part C, Seiten 363–388, Academic Press, Inc. New York, verwiesen.

40 Handelsübliche Typen sind beispielsweise Katalasen aus Rinderleber.

Erfindungsgemäss wird die Katalase in solch einer Menge eingesetzt, dass der im Bad oder auf der Ware anwesende Peroxidrestgehalt auf ≤ 10 mg/l des wässrigen Mediums reduziert wird. Die zu verwendende Menge an Katalase hängt von verschiedenen Parametern ab, besonders von der Aktivität der Katalase und dem Peroxidgehalt des Bades am Ende des Bleichvorgangs. Die geeignete Menge kann durch für den Fachmann geläufige Versuche ermittelt werden. Vorzugsweise werden Katalasen mit einer Aktivität von 100 000–500 000 U/g Enzym eingesetzt. 1 U (Unit) ist definiert als die Enzymmenge, die ein μ Mol H_2O_2 (= 0,034 mg) pro Minute bei pH 7,0 und 25°C umsetzt. Bei bekannter Aktivität des Enzympräparates und bei bekannter Peroxidkonzentration lässt sich daraus die nötige Gesamtmenge an Enzympräparat berechnen.

50 Die Menge Peroxid, mit Bezug auf das Substratgewicht, ist im allgemeinen 0,5 bis 10% (berechnet auf 100% H_2O_2).

Das Bleichen kann kontinuierlich oder diskontinuierlich, nach bekannten Methoden durchgeführt werden. Die Bleichbäder setzen sich wie üblich aus Wasserstoffperoxid oder anderen Peroxid-absplattend Verbindungen, beispielsweise Natriumperoxid, Perboraten, Percarbonaten, Alkalien, z.B. Natronlauge oder Soda, Stabilisatoren zur geregelten Abgabe der Peroxide, Netz- und Waschmitteln und anderen, im Einzelfall als günstig erachteten Zusätzen zusammen. Den Bädern können auch, falls erwünscht, optische Aufheller zugesetzt werden.

60 Der Einsatz der Katalase erfolgt am Ende des Bleichvorganges, wenn der gewünschte Bleichgrad erreicht worden ist. Wenn diskontinuierlich gebleicht wird, kann die Katalase direkt dem Bleichbad zugesetzt werden. Da die Wirkung einiger Katalasen bei zu hohem pH-Wert jedoch stark nachlässt, ist eine teilweise oder vollständige Neutralisation des Bleichbades vor Zugabe der Katalasen zweckmässig. Diese pH-Korrektur ist ohnehin beim Färben mit beispielsweise Reaktivfarbstoffen nötig, da ein zu alkalisches Bad zu einer zu raschen Reaktion des Farbstoffs mit der Faser führt und dadurch unegale Färbungen verursacht.

Je nach Herkunft unterscheiden sich die Katalase-Typen in ihrer Wirksamkeit bei verschiedenen pH-Werten. So verliert z.B. (siehe den Artikel von D. Scott und F. Hammer in «Enzymologia» 1960, vol. 22, pp. 229–230, «Baker-Methode») eine Katalase aus Rinderleber bei pH 10 und Raumtemperatur im Verlaufe einer bestimmten Zeit etwa 50% ihrer Aktivität, verglichen mit pH 7, während unter den gleichen Bedingungen eine Katalase aus *Penicillium* noch etwa 80% ihrer Aktivität behält.

Man kann auch nach beendetem Bleichvorgang das Bleichbad ganz oder teilweise ablassen und durch frisches, kaltes Wasser ersetzen. Die Katalase wird dann diesem neuen Bad zugesetzt. Dieses Vorgehen empfiehlt sich beim Färben mit Farbstoffen, die bei der üblichen Bleichtemperatur von 80–100°C nicht zu optimalen Ergebnissen führen. In diesem Fall ist es besser, das Bleichbad durch Zusatz von kaltem Frischwasser soweit abzukühlen, dass nach Zugabe des Farbstoffs die Färbung ohne Verlust an Ausbeute oder Egalität erfolgt. Aber auch in diesem Fall bleiben die Vorteile des erfindungsgemässen Verfahrens erhalten, da auch beim vollständigen Ablassen der Bleichflotte und Auffüllen mit Frischwasser auf den modernen Färbemaschinen mit kurzem Flottenverhältnis noch soviel Peroxid in der vom Substrat aufgesaugten Flüssigkeit verbleibt, dass es den nachfolgenden Färbeprozess stören, bzw. zu Farbstoffverlusten führen würde. Die nachfolgende Berechnung zeigt dies deutlich.

ANNAHMEN:

Bleichen von Baumwolle bei einem Flottenverhältnis von 1:10

Anfangskonzentration	1200 mg/l Peroxid
Endkonzentration	240 mg/l Peroxid

Nach dem Ablassen der verbrauchten Bleichflotte hält die Ware 300 bis 400% ihres Gewichtes an Flüssigkeit zurück. Daraus errechnet sich eine Peroxid-Konzentration von 720–960 mg/kg. Durch Zugabe von Frischwasser wird wieder das Flottenverhältnis von 1:10 eingestellt, die Peroxid-Konzentration beträgt also im 1. Spülbad 72–96 mg/l. Dieser Wert ist für ein Färben mit Reaktiv- und vielen Direktfarbstoffen viel zu hoch; es wurden doch schon verminderte Farbtiefen bei Konzentrationen von ca. 9 mg/l Peroxid beobachtet.

Wie sich leicht errechnen lässt, wären bei einem Rückhalt der Ware von 300% ihres Eigengewichts 4 Spülbäder, bei 400% gar 5 Spülbäder nötig, um unter die Grenze von 5 mg/l Peroxid zu kommen.

Wird kontinuierlich gebleicht, so wird die Ware nach der Bleiche mit einer Flotte, die eine Katalase enthält, imprägniert. In Abhängigkeit der eingesetzten Bleichbedingungen ist es zweckmässig, die Ware zuerst teilweise oder völlig zu neutralisieren bevor sie in Kontakt mit der Katalase gebracht wird.

Die für die Zerstörung der Peroxidreste auf dem Substrat nötige Zeit hängt von der noch vorhandenen Peroxid-Konzentration, von der Aktivität und Menge der eingesetzten Katalase, vom pH-Wert und der Durchspülung ab. Bei ausreichenden Katalase-Mengen kann mit maximal 30 Minuten gerechnet werden, unter optimalen Bedingungen etwa 1 bis 10 Minuten.

Nachdem die überschüssigen Peroxidreste enzymatisch zerstört sind, kann die Ware schliesslich gefärbt werden.

Als für das nachfolgende Färben brauchbare Farbstoffe kommen alle Farbstoffe, die sonst für die behandelten Substrate verwendet werden, in Betracht, z.B.: Direktfarbstoffe, Küpenfarbstoffe, Leukoküpenester, Schwefelfarbstoffe in reduzierter oder vorreduzierter Form, Kupplungsfarbstoffe, Eisfarben, Reaktivfarbstoffe, Säurefarbstoffe, Metallkomplexfarbstoffe und Dispersionsfarbstoffe. Diese Farbstoffe können nach allen üblichen und bekannten Verfahren angewendet werden. Den Färbebädern bzw. -flotten können neben Koch- oder Glaubersalz und den sonstigen, für die jeweilige Farbstoffklasse zum Färben nötigen Chemikalien auch Dispergiermittel, Netzmittel, Waschmittel, Egalisierungsmittel, Komplexbildner, Antischaummittel usw. zugesetzt werden. Es ist ein besonderer Vorzug des erfindungsgemässen Verfahrens, dass dadurch die nachfolgende Färbung in keiner Weise beeinflusst wird, der Fachmann also in der Wahl des am besten geeigneten Färbeverfahrens vollkommen frei ist.

An Stelle der Farbstoffe oder mit diesen zusammen können auch optische Aufheller eingesetzt werden.

Das erfindungsgemässe Verfahren ist anwendbar für das Bleichen und Färben von Fasermaterialien aus natürlichen und/oder regenerierten Cellulosefasern, vorzugsweise Baumwolle, die gegebenenfalls im Gemisch mit synthetischen Fasern, z.B. aus Polyestern oder Polyacryl vorliegen. Es ist ebenfalls anwendbar für natürliche und synthetische Polyamidfasern, z.B. Wolle, Seide, Polyamid-6 oder Polyamid-66, allein oder im Gemisch miteinander oder mit Cellulosefasern oder anderen synthetischen Fasern aus z.B. Polyestern oder Polyacryl. Das Fasermaterial kann dabei in den verschiedensten Aufmachungsformen vorliegen, als lose Materialien, Garne, Gewebe, Gewirke oder fertig konfektionierte Kleidungsstücke.

Das erfindungsgemässe Verfahren ist besonders für das einbadige Bleichen und Färben von cellulosehaltigen Fasermaterialien, insbesondere Rohbaumwolle geeignet.

Die folgenden Beispiele erläutern die Erfindung, ohne sie jedoch in irgendeiner Weise zu begrenzen. Die Teile stehen für Gewichtsteile, bzw. Volumenteile (1 Volumenteil entspricht dem Volumen eines Ge-

wichtsteiles Wasser) und Prozente für Gewichtsprozente. Die Temperaturen sind in Celsiusgraden angegeben.

Beispiel 1:

Baumwollinterlock wird auf einer Haspelkufe mit einer Bleichflotte folgender Zusammensetzung per 1000 Teile gebleicht:

4	Teile Natronlauge 40%
4	Teile Wasserstoffperoxid 30%
0,5	Teile äthoxyliertes Nonylphenol und
0,5	Teile eines organischen Stabilisators auf Basis von Fettsäureester und Magnesium-Salz

Das Waren/Flotten-Verhältnis beträgt 1:20. Das Substrat wird bei 40° eingebracht, in 30 Minuten auf 95° aufgeheizt und 30 Minuten bei dieser Temperatur behandelt. Anschliessend wird durch Zugabe von kaltem Wasser das Bad auf 70° abgekühlt, das Bad abgelassen und mit kaltem Wasser wieder auf das ursprüngliche Volumen aufgefüllt. Die Temperatur beträgt 30°. Diesem Bad werden jetzt 60 mg/l Katalase aus Rinderleber mit einer Aktivität von ca. 260 000 U/ml zugesetzt. Anschliessend werden dieser Flotte noch 20 Teile Natriumsulfat in fester Form zugegeben. Nach dessen Auflösung, was ca. 10 Min. dauert, wird mit Hilfe eines Test-Stäbchens (Merckoquant 10011 Fa. Merck/BRD) die Flotte auf Peroxid-Freiheit geprüft. Nachdem kein Peroxid mehr nachzuweisen ist, werden der Flotte 0,3% C.I. Reactive Red 124 zugegeben und die Temperatur langsam auf 40° erhöht. Nach portionenweiser Zugabe von 5 g/l Soda wird insgesamt 75 Minuten bei 40° gefärbt, das Bad abgelassen, die Färbung wie für Reaktivfarbstoffe üblich gut gespült und kochend unter Zusatz von 1 g/l Natriumtripolyphosphat geseift.

Es resultiert eine klare, rote Färbung, die gleich rein ist wie eine Färbung, die auf vorgebleichtem, aber nach dem Bleichen gründlich mehrfach warm und kalt gespültem Material hergestellt wurde.

Führt man die Färbung in der gleichen Weise, aber ohne vorherigen Zusatz von Katalase aus, so resultiert nur eine helle rosa Färbung, da der grösste Teil des Farbstoffes durch das Peroxid zerstört wird.

Beispiel 2:

Es wird ein Bleichbad der gleichen Zusammensetzung wie im Beispiel 1 verwendet. Nach Ablauf der Bleichzeit wird in gleicher Weise verfahren, aber das Bad durch Zusatz von Essigsäure neutralisiert. Die Rinderleber-Katalase wird dann in mehreren Portionen dem neutralisierten Bad zugegeben. Zur Zerstörung des Peroxids sind in diesem Fall insgesamt 30 mg/l Katalase nötig. Anschliessend wird dem Bad noch 1 Teil o-Nitrobenzolsulfonsaures Natrium, 16 Teile Natriumsulfat und 5 Teile Soda zugesetzt und das Bad auf 40° aufgeheizt. Beim Erreichen von 40° werden 0.5% C.I. Reactive Blue 41 zugesetzt und das Bad innerhalb 45 Minuten auf 90° aufgeheizt. Während des Aufheizens werden noch insgesamt 34 Teile Natriumsulfat zugegeben, nach Erreichen von 90° 15 Teile Soda und nach weiteren 20 Minuten 4 Teile Natronlauge 40% in stark verdünnter Form. Nach einer gesamten Färbedauer von 75 Minuten bei 90° wird das Bad durch Zugabe von kaltem Wasser auf ca. 70° abgekühlt und die Färbung wie für Reaktivfarbstoffe üblich gut gespült und kochend geseift.

Die erhaltene Färbung entspricht in der Farbtiefe und Reinheit einer Färbung, die auf vorgebleichtem, aber anschliessend gründlich mehrfach warm und kalt gespültem Material durchgeführt wurde.

Führt man die Färbung wie vorher beschrieben, aber ohne Zusatz von Katalase durch, so resultiert nur eine sehr helle türkisblaue Färbung.

Patentansprüche

1. Verfahren zum Peroxidbleichen von Textilmaterialien in wässrigen Medien, dadurch gekennzeichnet, dass man nach Beendigung des Bleichprozesses das überschüssige Peroxid enzymatisch durch eine Katalase zerstört.

2. Verfahren gemäss Patentanspruch 1 dadurch gekennzeichnet, dass die Katalase dem Bleichbad nach Beendigung des Bleichvorgangs und einer teilweisen oder vollständigen Neutralisation, zugegeben wird.

3. Verfahren gemäss Patentanspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass nach Beendigung des Bleichvorgangs, das Bleichbad vor der Zugabe der Katalase teilweise oder völlig durch frisches Wasser ersetzt wird.

4. Verfahren zum Färben von mit Peroxid nach dem Verfahren gemäss einem der vorhergehenden Ansprüche gebleichten Substrate, dadurch gekennzeichnet, dass man das Färben ohne Zwischenisolierung des Substrats durchführt.