



(11)

EP 3 143 193 B1

(12)

EUROPÄISCHE PATENTSCHRIFT

(45) Veröffentlichungstag und Bekanntmachung des Hinweises auf die Patenterteilung:
20.03.2019 Patentblatt 2019/12

(51) Int Cl.:
D06L 4/15 (2017.01)

(21) Anmeldenummer: **15717470.7**

(86) Internationale Anmeldenummer:
PCT/EP2015/058147

(22) Anmeldetag: **15.04.2015**

(87) Internationale Veröffentlichungsnummer:
WO 2015/162042 (29.10.2015 Gazette 2015/43)

(54) VERFAHREN ZUM AUFHELLEN VON GEFÄRBTEN TEXTILIEN

METHOD FOR BRIGHTENING DYED TEXTILES

PROCÉDÉ D'ÉCLAIRCISSEMENT DE TEXTILES TEINTS

(84) Benannte Vertragsstaaten:
AL AT BE BG CH CY CZ DE DK EE ES FI FR GB GR HR HU IE IS IT LI LT LU LV MC MK MT NL NO PL PT RO RS SE SI SK SM TR

- **APLAS, Thomas**
72768 Rommelsbach (DE)
- **LUTZ, Harald**
72124 Pliezhausen (DE)

(30) Priorität: **24.04.2014 DE 102014207727**

(74) Vertreter: **dompatent von Kreisler Selting Werner-Partnerschaft von Patent- und Rechtsanwälten mbB**
Deichmannhaus am Dom
Bahnhofsvorplatz 1
50667 Köln (DE)

(43) Veröffentlichungstag der Anmeldung:
22.03.2017 Patentblatt 2017/12

(73) Patentinhaber: **CHT R. BEITLICH GmbH**
72072 Tübingen (DE)

(56) Entgegenhaltungen:
EP-A1- 0 027 693 EP-A2- 0 160 342
WO-A1-95/25195 DE-A1- 2 612 587

(72) Erfinder:
• **GRUBER, Martin**
70469 Stuttgart (DE)

EP 3 143 193 B1

Anmerkung: Innerhalb von neun Monaten nach Bekanntmachung des Hinweises auf die Erteilung des europäischen Patents im Europäischen Patentblatt kann jedermann nach Maßgabe der Ausführungsordnung beim Europäischen Patentamt gegen dieses Patent Einspruch einlegen. Der Einspruch gilt erst als eingelegt, wenn die Einspruchsgebühr entrichtet worden ist. (Art. 99(1) Europäisches Patentübereinkommen).

Beschreibung

[0001] Gegenstand der Erfindung ist ein Verfahren zum Aufhellen von gefärbten Textilien.

[0002] Seit etlichen Jahren gibt es einen anhaltenden, modischen Trend zu wash out und used-look Effekten. Dies führt zu einem steigenden Bedarf an gefärbten Textilien aus Cellulosefasern, insbesondere an mit Indigo oder anderen Farbstoffen gefärbten Denimartikeln, die in weiteren Verarbeitungsschritten durch teils mechanisch verstärkte (Stonewash) Waschprozesse, oft in Kombination mit chemischen Behandlungen, aufgehellt bzw. ganz oder stellenweise gebleicht sind.

[0003] Der klassische Jeansstoff, oder auch Denim, ist ein Gewebe aus mit Indigo ringgefärbtem Kettgarn und meist ungefärbtem Schussgarn. Die Ringfärbung des Kettgarns ist dabei der Grund für die typischen Verschleißerscheinungen, die den Jeans im Laufe ihres Lebens ihr individuelles Aussehen verleihen. Der nur oberflächlich am Garn anhaftende Farbstoff (in der Regel Indigo allein oder in Kombination mit Schwefelschwarz) wird durch mechanischen Abrieb bei Wäsche und Gebrauch sukzessive entfernt und der weiße Faserkern tritt zunehmend hervor. Insbesondere an exponierten Stellen wie Nahtwülsten und Tragefalten ist dies verstärkt der Fall.

[0004] Da seitens des Konsumenten ein großer Bedarf besteht, Kleidungsstücke mit Gebrauchsoptik als Neuware zu erwerben, ist die Bereitstellung des sogenannten Used- oder Vintage-Looks mittlerweile einer der kommerziell wichtigsten Modeeffekte im Freizeit-Bereich.

[0005] Hierzu werden Artikel aus ringgefärbten Stoffen einer abrasiven Wäsche mit Enzymen und/oder Bimssteinen unterzogen, die den Abrieb überall auf dem Artikel in der Waschtrommel erzeugt. Diese Behandlung erfolgt oftmals in Kombination mit einem zweiten Bad, das ein Bleichmittel enthält, um die Färbung zusätzlich aufzuhellen und Hell-Dunkel-Kontraste zu verstärken. Daneben wird aber auch die gezielte, lokale Aufhellung der Artikel an den entsprechend exponierten Stellen als wesentliches Mittel eingesetzt, um einer Jeans eine wirklich authentische Optik zu verleihen. Dazu wird die Denimoberfläche zuerst lokal begrenzt, beispielsweise an den Oberschenkeln und im Gesäßbereich, mechanisch durch Schleifen manuell aufgeraut. Anschließend wird gezielt an diesen Stellen mit einer Bleichlösung besprüht, die den Farbstoff mehr oder weniger, je nach gewünschter Intensität des Aufhelleffekts, zerstört. Dadurch wird ein täuschend echter Eindruck von Gebrauchs- bzw. Tragespuren auf einem neuen Denim-Artikel erzeugt.

[0006] Es ist allgemein gebräuchlich, die Behandlung zur flächigen Aufhellung von gefärbten Textilien in einem wässrigen Bad in langer Flotte mit Hypochloriten, beispielsweise Chlorbleichlauge, durchzuführen. Mit Chlorbleichlauge steht ein einfach erhältliches, kostengünstiges und effizientes Bleichagens zur Verfügung, mit dem eine große Zahl an Farbstoffen, u.a. auch Indigo oder indigoide Farbstoffe, oxidativ entfärbt werden können. Diese Vorgehensweise hat jedoch den Nachteil, dass große Mengen an (adsorbierbaren organisch gebundenen Halogenen) AOX-belastetem Abwasser anfallen, die oftmals zur Einhaltung von behördlich verordneten Grenzwerten nachbehandelt werden müssen. Chlorbleichlauge ist sehr giftig für Wasserorganismen. Daher steht der Einsatz chlorbasierter Chemikalien bei Umwelt- und Verbraucherorganisationen stark in der Kritik. Grundsätzlich ist die Verwendung von Hypochloriten auch zur lokalen Aufhellung, beispielsweise durch Sprühen, möglich. In der Praxis findet diese Methode aber üblicherweise aufgrund der starken Korrosions- und Ätzwirkung sowie der schlechten Kontrollierbarkeit des Bleicheffekts keine Anwendung.

[0007] Für die partielle Bleiche von Denim-Artikeln im Sprühverfahren ist die Verwendung von Kaliumpermanganat Stand der Technik. Allerdings sind auch hier in der Zwischenzeit gravierende Nachteile zu Tage getreten. So zeigt Kaliumpermanganat eine hohe Toxizität für Wasserorganismen und sein massiver Einsatz führt zu hohen Schwermetallgehalten im Abwasser. Gemäß Chemikalienverbotsverordnung (ChemVerV) erfordert die Abgabe von Kaliumpermanganat in Deutschland einen Verwendungsnachweis, um einer missbräuchlichen Verwendung zur Sprengstoff- oder Drogenherstellung vorzubeugen. Ähnliche Beschränkungen gibt es in zahlreichen, weiteren Ländern, was den Bezug von Kaliumpermanganat aufwändig macht und die Vorratshaltung erschwert. Darüber hinaus ist auch bei der Sprühbehandlung ein zusätzlicher Prozessschritt zur Entfernung des entstehenden Mangandioxids notwendig.

[0008] Als Alternativen für Hypochlorit und Kaliumpermanganat wurde eine Reihe von Ansätzen vorgeschlagen, die aber ebenfalls gravierende Nachteile besitzen und sich in der Praxis nicht durchsetzen konnten.

[0009] So können u.a. Küpenfarbstoffe, speziell auch Indigo, durch Reduktionsmittel in die lösliche Leukoform umgewandelt, von der Faser entfernt und das Textil so aufgehellt werden. Bekannt ist zu diesem Zweck u.a. die Verwendung von Zuckern wie Glucose, so beschrieben in EP 0 654 557 A. Diese Verfahren besitzen jedoch den Nachteil, dass bei hohen Temperaturen ($> 80^{\circ}\text{C}$) und hoher Alkalinität ($\text{pH} > 11$) gearbeitet werden muss. Weiterhin fallen große Mengen an Abwasser an, die zudem durch die hohe organische Belastung einen erhöhten biologischen und chemischen Sauerstoffbedarf aufweisen. Diese Problematik tritt analog auch bei der Verwendung anderer Reduktionsmittel wie Ketoverbindungen, beispielsweise Hydroxyaceton, auf. Zudem sind reduzierende Verfahren zur Erzeugung lokaler Bleicheffekte grundsätzlich ungeeignet, da nicht wie in einer geschlossenen Waschtrommel eine insgesamt reduzierend wirkende Umgebung erzeugt werden kann und somit die lokal erzeugte Leukoform rasch durch Luftsauerstoff reoxidiert wird.

[0010] Weiterhin ist die Verwendung von Ozon als Oxidationsmittel zur Aufhellung von gefärbten Baumwollstoffen bekannt (EP 0 554 648 A), wobei dieses Verfahren jedoch den Nachteil aufweist, dass es sich bei Ozon um ein sehr giftiges und ätzendes Gas handelt. Das führt dazu, dass die Handhabung von Ozon bei technischen Produktionsverfahren

schwierig ist, da das gasförmige Ozon kontrolliert erzeugt, dem Behandlungsaggregat zugeführt und überschüssiges Ozon wieder abgeführt werden muss. Lokale Behandlungen beispielsweise von Denimartikeln sind auf diese Weise nicht möglich.

[0011] Auch die Verwendung von Wasserstoffperoxid oder Peressigsäure bei der Aufhellung von gefärbten Textilien ist bekannt. Diese Substanzen dienen aber nicht als primäres Bleichagens, sondern beispielsweise zur Neutralisierung eines bereits durch Kaliumpermanganat aufgehellten Baumwollstoffes bzw. zur Entfernung von dabei gebildeten MnO_2 -Anschmutzungen (vergleiche WO 92/13987 A).

[0012] US 3,384,596 C offenbart die Verwendung von Peroxocarbonsäuren wie Monoperoxophthalsäure und m-Chlor-Peroxobenzoesäure in Gegenwart von Erdalkalisalzen als Bleichmittel bei alkalischem pH-Wert.

[0013] In US 4,443,352 C wird die Verwendung von Monoperoxophthalsäure und ihrer wasserlöslichen Salze als bleichverstärkender Bestandteil einer pulverförmigen Waschmittelformulierung vorgeschlagen. Als Verfahren genannt ist die Fleckbleiche in der Haushaltswäsche bei alkalischem pH-Wert. Eine analoge Verwendung von Monoperoxophthalsäure-Magnesiumsalz wird in EP 0 027 693 A beansprucht.

[0014] DE 34 00 950 A offenbart die Verwendung von Monoperoxophthalsäure-Magnesiumsalz in Kombination mit einem Alkalibromid und Sulfonamiden in einer Waschmittelformulierung ebenfalls zur Fleckbleiche in der Haushaltswäsche bei alkalischem pH-Wert.

[0015] Vorgeschlagen wird in WO 95/25195 A die Verwendung einer Wasserstoffperoxidquelle in Kombination mit einem Eisensalz bei stark saurem pH zur Bleiche von Indigo-gefärbten Textilien. Diese Kombination ist als Fenton's Reagenz schon lange bekannt. Der Prozess ist aber sehr aufwändig und in der Praxis nicht wirtschaftlich darstellbar, denn das Eisensalz muss in einem vorgelagerten Behandlungsschritt aufgebracht und in einem nachgeschalteten Behandlungsschritt unter Verwendung großer Mengen an Komplexbildnern wieder entfernt werden. Zur Erzielung guter Effekte ist außerdem eine längere Behandlungszeit bei Temperaturen von 70 °C und höher notwendig, was diesen Prozess sehr energieintensiv macht.

[0016] Dies trifft auch auf einen weiteren Vorschlag zur Aufhellung gefärbter Textilien zu: In WO 95/20643 A wird die Verwendung von Peroxodisulfaten als Sauerstoffquelle in Kombination mit einem Übergangsmetallkatalysator vorgeschlagen. Peroxodisulfate unterliegen aber als Oxidationsmittel den gleichen Beschränkungen nach der ChemVerV wie Permanganate und daher unter diesem Aspekt nicht als Alternative geeignet. Darüber hinaus sind Peroxodisulfat-Lösungen ebenso wie Fenton-Lösungen nicht zur Erzielung lokaler Effekte durch Sprüh- oder Pinselapplikation geeignet.

[0017] EP 0 176 124 A2 (AT 44 763 E) betrifft die Verwendung einer Suspension in Wasser, die als Bleichkomponente eine Peroxocarbonsäure enthält, welche von einer Dicarbonsäure mit 8 bis 13 Kohlenstoffatomen abgeleitet ist, als giessbares Bleichmittel.

[0018] DT 26 20 723 A1 betrifft Bleich- oder Reinigungsmittel, insbesondere mit einer Bleichwirkung bei niedrigen Temperaturen.

[0019] DT 26 12 587 A1 betrifft Bleichmittelpräparate, die eine wasserlösliche aliphatische Peroxyverbindung sowie ein Verdickungsmittel aufweisen.

[0020] EP 0 160 342 A2 offenbart flüssige Bleichlösungen, die aliphatische Peroxyverbindungen als feste, partikuläre im Wesentlichen wasserunlösliche Bestandteile aufweisen.

[0021] Weiterhin bekannt ist die Aufhellung von gefärbten Textilien in Gegenwart eines Enzyms. Beispiele sind die Verwendung von Laccase und einer Wasserstoffperoxidquelle als Oxidationsmittel (US 5,851,233 C, WO 96/12846 A). Diese Verfahren finden in der Praxis Anwendung, besitzen aber eine Reihe von Nachteilen. So wird auf Denim-Artikeln nur der Indigoanteil gebleicht, nicht aber das oftmals mitverwendete Schwefelschwarz. Zur Erzielung einer starken Aufhellung sind mehrere Behandlungsbäder notwendig, was diesen Prozess ebenfalls sehr kostenintensiv macht. Weiterhin muss auch diese Behandlung in langer Flotte erfolgen, ein partielles Aufhellen beispielsweise durch Sprühen ist nicht möglich.

[0022] Es ist derzeit keine alternative Methode zur Verwendung von Kaliumpermanganat für die lokale Bleichbehandlung von Denimartikeln bekannt, die Anwendung in der Praxis findet.

[0023] Die Aufgabe der vorliegenden Erfindung ist es deshalb, ein Verfahren zum Aufhellen von gefärbten Textilien bereitzustellen, das es einerseits ermöglicht, das Textil flächig bzw. gleichmäßig in der gewünschten Nuance aufzuhellen, andererseits aber auch lokal begrenzt beispielsweise durch Sprüh- oder Pinselauftrag in frei wählbarer Intensität zu bleichen. Das Verfahren sollte in seiner aufhellenden Wirkung vergleichbare Ergebnisse wie unter Verwendung von chlorbasierten Bleichmitteln oder Kaliumpermanganat ermöglichen, dabei aber mögliche Nachteile und Gefahren für die Umwelt signifikant verringern. Insbesondere sollten keine umweltgefährlichen Chemikalien verwendet und ein Eintrag von AOX oder Schwermetallen ins Abwasser ausgeschlossen werden.

[0024] Überraschenderweise wurde gefunden, dass organische Peroxocarbonsäuren, insbesondere bestimmte lineare oder cyclisch aliphatische oder aromatische Peroxocarbonsäuren oder -dicarbonsäuren, die hydrophobe Seitengruppen enthalten, bevorzugt Alkylreste mit wenigstens 5 C-Atomen, insbesondere bevorzugt mit 5 bis 30 C-Atomen und besonders bevorzugt mit Kettenlängen von 6 bis 10 C-Atomen, eine sehr hohe Aufhellungswirkung auf gefärbte Textilien besitzen. Insbesondere lassen sich Indigo und indigoide Farbstoffe unter moderaten Bedingungen bleichen,

so dass eine lokale Behandlung, beispielsweise durch Sprühen, einfach und praxisgerecht durchgeführt werden kann.
[0025] Der Begriff "hydrophob" bezeichnet üblicherweise die Assoziation unpolarer Gruppen oder Moleküle einer wässrigen Umgebung. Damit werden Substanzen charakterisiert, die sich nicht mit Wasser mischen und es auf Oberflächen meist "abperlen" lassen.

[0026] Unpolare Stoffe wie Fette, Wachse, Alkohole mit langen Alkylresten - also *mit Ausnahme* von Methanol, Ethanol und Propanol - Alkane, Alkene usw. sind hydrophob. Beim Lösen von hydrophoben Stoffen in Wasser tritt generell ein sogenannter *hydrophober Effekt* auf und bei manchen kleinen, hydrophoben Spezies, wie Methan oder Xenon, bilden sich sogar entropisch ungünstige Klathrat-Strukturen. Deshalb ist generell die Löslichkeit dieser Stoffe in Wasser gering.

[0027] Hydrophobe Stoffe sind so gut wie immer lipophil, das heißt, sie lösen sich gut in Fett und Öl auf. Oberflächen mit einem Kontaktwinkel von mehr als 90° gegenüber Wasser werden auch als hydrophob bezeichnet. Hydrophobe Reste im Sinne der vorliegenden Erfindung umfassen somit insbesondere einen zusammenhängenden Rest von wenigstens 5 C-Atomen, einer Kohlenstoffkette, die vorzugsweise mit Wasserstoffatomen abgesättigt sind um einen Alkylrest oder einen Arylrest bilden.

[0028] Erfindungsgemäße Bleichmittel sind aromatische Peroxocarbonsäuren, bestehend aus einem oder mehreren kondensierten aromatischen Ringen, gegebenenfalls substituiert mit einer oder mehreren weiteren Peroxocarbonsäuregruppen an beliebiger Position. Diese erfindungsgemäßen aromatischen Peroxocarbonsäuren können weiterhin substituiert sein mit mindestens einer funktionellen Gruppe, ausgewählt aus Alkyl-, Aryl-, Carboxylat-, Sulfonat-, Halogenid-, Nitro- oder Hydroxygruppen, an beliebiger Stelle am aromatischen Ringsystem. Als bevorzugte Beispiele sind zu nennen: Mono- oder Diperoxo-ortho-, -meta oder -para-phthalsäure, Mono- oder Diperoxo-4-Methyl-o-phthalsäure, Mono- oder Diperoxo-1,8-Naphthalinsäure.

[0029] Die Peroxocarbonsäuren können sowohl in der Säureform als auch als Salze eingesetzt werden oder auch in situ durch die Zugabe von aktivierten Carbonsäurederivaten (beispielsweise als Anhydride) und einer Wasserstoffperoxidquelle oder in anderer Weise im Prozess erzeugt werden. Als Salze werden bevorzugt Alkali- oder Erdalkalisalze eingesetzt, beispielsweise Li-, Na-, K-, Mg- oder Ca-Salze.

[0030] Besonders überraschend wurde gefunden, dass die Behandlung unter sauren pH-Bedingungen besonders effizient durchgeführt werden kann, obwohl dem Fachmann bekannt ist, dass Peroxocarbonsäuren, beispielsweise Peressigsäure, bei einem pH-Wert in der Nähe des pKs-Werts, also im Neutralen bis schwach Alkalischen, die höchste Bleicheffizienz aufweisen. Im Rahmen der vorliegenden Erfindung werden textile Stoffe unter sauren pH-Bedingungen behandelt. Bevorzugt liegt der pH-Wert der Lösung im Bereich von pH1 bis pH5, besonders bevorzugt im Bereich von pH1,5 bis pH3,5.

[0031] Als weitere Additive werden in die Anwendungsflotte native und synthetischer Verdickungsmittel, Salze wie Alkali- und Erdalkalisulfate, -phosphate sowie bei Bedarf Markierungsfarbstoffe, beispielsweise Farbstoffe, Netzmittel, Feuchthaltemittel wie Glycerin, Harnstoff, oder Dispergiermittel oder weitere Hilfsmittel zugesetzt. Der Einsatz von Farbstoffen (Markierungsstoffe dient der besseren visuellen Verfolgbarkeit des Sprühverlaufs. Dies ist besonders für die Praxis von Bedeutung, da das violette Permanganat die Sprühlösung stark färbt, während die erfindungsgemäße Sprühlösung grundsätzlich farblos ist.

[0032] Die obengenannten pH-Bereiche stellen sich entweder bedingt durch die eingesetzten Reaktanten von selbst ein, können jedoch auch durch weitere Zusätze eingestellt werden. Besonders bevorzugt im Sinne der vorliegenden Erfindung wird der pH-Wert der Lösung mit Mineralsäuren oder organischen Säuren eingestellt. Ganz besonders bevorzugt in diesem Sinne sind wenig flüchtige Säuren, das heißt Säuren mit einem Dampfdruck < 20 Pa bei 20 °C, wie beispielsweise Citronensäure, Maleinsäure, Milchsäure, Phthalsäure, Phosphorsäure, Schwefelsäure oder Hydrogensulfate.

[0033] Dem Fachmann auf dem hier vorliegenden Gebiet stehen die verschiedensten Verfahren zum Inkontaktbringen der gefärbten Stoffe mit der Peroxocarbonsäure zur Verfügung. Besonders bevorzugt in diesem Sinne werden die gefärbten Stoffe mit einem Sprüh-, Tauch- oder Streichprozess vollständig oder teilweise mit der Peroxocarbonsäure oder ihre Salze enthaltenden Lösungen in Kontakt gebracht.

[0034] Mit Hilfe der vorliegenden Erfindung können die verschiedensten Textilien beziehungsweise textilen Stoffe mit den Peroxocarbonsäuren in Kontakt gebracht werden. Besonders bevorzugt in diesem Sinne werden textile Stoffe aus Cellulosefasern oder aus Cellulosefasern in Mischung mit Natur- oder Synthesefasern eingesetzt, die mit den verschiedensten Farbstoffen gefärbt sind. Besonders bevorzugt im Sinne der vorliegenden Erfindung werden diese Farbstoffe ausgewählt aus den Gruppen der Küpen-, Direkt- oder Schwefelfarbstoffe.

[0035] Das Verfahren der vorliegenden Erfindung eignet sich besonders für textile Stoffe, die mit Indigo, indigoiden Farbstoffen oder Schwefelschwarz sowie mit Kombinationen dieser Farbstoffe gefärbt sind.

[0036] Auch offenbart sind gebleichte Textilien, die nach einem Verfahren wie oben definiert erhältlich sind. Besonders bevorzugt im Sinne der Definition dieser gebleichten Textilien sind Jeans.

[0037] Die Wirkung der erfindungsgemäßen Flotten bei lokaler Bleichbehandlung wurde im direkten Vergleich zum Stand der Technik Kaliumpermanganat bestimmt. Sämtliche Peroxocarbonsäuren wurden in einer Konzentration eingesetzt, welche ungefähr der dreifachen Normalität einer heute durchschnittlich verwendeten 2% Kaliumpermanganat-

Lösung entspricht.

[0038] Der Bleicheffekt wurde auf zwei verschiedenen Denimwaren jeweils unter Bestimmung der Y-Werte nach CIE mit Datacolor International SF 600 Plus-CT, Blende 30 mm LAV, 4-fach-Messung, Kalibrierung Normlicht D 65 bestimmt.

[0039] Als Bleichergebnis sind erfindungsgemäß bevorzugt > 40% der Bleichwirkung einer Standard-KMnO₄ Lösung erzielt worden, besonders bevorzugt >60% ganz besonders bevorzugt >80%.

Ausführungsbeispiele:

Referenzbeispiel 1:

[0040] Auf zwei handelsüblichen Denimwaren (Denim 1 = nicht entschlichtet, Scraping-Vorbehandlung mit Schleifpapier; Denim 2 = entschlichtet, Stonewash-Behandlung) wurde eine Rechteckfläche von 120 cm² markiert und an den Kanten gegen die angrenzenden Flächen mit Klebefolie abgedeckt. Diese Flächen wurde mit je 2 g einer wässrigen Lösung von 20 g/l Kaliumpermanganat (0,38 normal) gleichmäßig besprüht und die Stoffmuster zur Kontrolle der Auftragsmenge anschließend gewogen. Nach einer Einwirkzeit von 20 min bei Raumtemperatur wurden die Stoffmuster in einer Waschschleudermaschine zusammen mit unbehandeltem Denim-Gewebe als Ballast zuerst 10 min bei 50 °C und einem Flottenverhältnis von 1:8 mit 4 g/l Natrium-Bisulfit neutralisiert, dann 3 mal kalt bei einem Flottenverhältnis von 1:10 gespült und anschließend im Tumbler getrocknet. Von den so erhaltenen Mustern wurde jeweils auf und neben der sprühbehandelten Fläche der Y-Wert nach CIE (Datacolor International SF 600 Plus-CT, Blende 30 mm LAV, 4-fach-Messung, Kalibrierung Normlicht D 65) gemessen und aus der Differenz der Grad der Aufhellung mit ΔY bestimmt.

[0041] Dabei ergaben sich Werte für Denim 1 von $\Delta Y = 19,2$ und für Denim 2 von $\Delta Y = 35,0$.

Vergleichsbeispiel 1:

[0042] Aus Monoperoxoglutarsäure (MPGS) wurde eine 1normale wässrige Lösung, enthaltend 15 Gew% MPGS, 2,5 Gew% Natriumsulfat und 0,4 Gew% Xanthan-Verdicker, hergestellt und mit Phosphorsäure auf einen pH-Wert von 2,9 eingestellt. Von dieser Lösung wurden 2,0 g auf beiden Standard-Denimwaren in gleicher Weise wie Referenzbeispiel 1 appliziert. Nach einer Einwirkzeit von 20 min bei 60 °C wurde das Stoffmuster in analoger Weise wie Referenzbeispiel 1 ohne Neutralisation 1 mal bei 40 °C und 1 mal kalt bei einem Flottenverhältnis von 1:10 gespült und anschließend im Tumbler getrocknet. Von den so erhaltenen Mustern wurde jeweils auf und neben der sprühbehandelten Fläche der Y-Wert nach CIE in analoger Weise wie Referenzbeispiel 1 gemessen und aus der Differenz der Grad der Aufhellung mit ΔY bestimmt.

[0043] Dabei ergaben sich Werte für Denim 1 von $\Delta Y = 4,7$ und für Denim 2 von $\Delta Y = 8,3$.

Vergleichsbeispiel 2:

[0044] Analog zu Vergleichsbeispiel 1 wurde Monoperoxomaleinsäure (MPMS) als 1normale wässrige Lösung, enthaltend 13,8 Gew% MPMS, 2,5 Gew% Natriumsulfat und 0,4 Gew% Xanthan-Verdicker, mengengleich auf beiden Standard-Denimwaren appliziert, in gleicher Weise aufbereitet und vermessen.

[0045] Dabei ergaben sich Werte für Denim 1 von $\Delta Y = 4,9$ und für Denim 2 von $\Delta Y = 10,5$.

Beispiel 1:

[0046] Analog zu Vergleichsbeispiel 1 wurde handelsübliches Magnesium-bis-monoperoxophthalat-hexahydrat (MM-PP) als 1normale wässrige Lösung, enthaltend 25 Gew% MMPP, 2,5 Gew% Natriumsulfat und 0,4 Gew% Xanthan-Verdicker, mengengleich auf beiden Standard-Denimwaren appliziert, in gleicher Weise aufbereitet und vermessen.

[0047] Dabei ergaben sich Werte für Denim 1 von $\Delta Y = 18,7$ und für Denim 2 von $\Delta Y = 34,3$.

Beispiel 2:

[0048] Analog zu Vergleichsbeispiel 1 wurde Monoperoxophthalsäure (MPPS) als 1normale wässrige Lösung, enthaltend 16,8 Gew% MPPS, 2,5 Gew% Natriumsulfat und 0,4 Gew% Xanthan-Verdicker, mengengleich auf beiden Standard-Denimwaren appliziert, in gleicher Weise aufbereitet und vermessen.

[0049] Dabei ergaben sich Werte für Denim 1 von $\Delta Y = 18,1$ und für Denim 2 von $\Delta Y = 32,2$.

Vergleichsbeispiel 3:

[0050] Analog zu Vergleichsbeispiel 1 wurde Monoperoxo-cis-Cyclohexan-1,2-dicarbonsäure (MPDCS) als 1 normale

EP 3 143 193 B1

wässrige Lösung, enthaltend 17,5 Gew% MPDCS, 2,5 Gew% Natriumsulfat und 0,4 Gew% Xanthan-Verdicker, mengengleich auf beiden Standard-Denimwaren appliziert, in gleicher Weise aufbereitet und vermessen.

[0051] Dabei ergaben sich Werte für Denim 1 von $\Delta Y = 12,4$ und für Denim 2 von $\Delta Y = 24,5$.

Beispiel 4:

[0052] Analog zu Vergleichsbeispiel 1 wurde Monoperoxo-4-Methyl-phthalsäure-Mg-Salz (MPMP) als 1 normale wässrige Lösung, enthaltend 18,4 Gew% MPMP, 2,5 Gew% Natriumsulfat, 0,4 Gew% Xanthan-Verdicker sowie zusätzlich 1 g/l eines Markierungsfarbstoffs mengengleich auf beiden Standard-Denimwaren appliziert. Der Markierungsfarbstoff wurde in den anschließenden Spülschritten wieder entfernt und diente nur dazu, den Sprühverlauf und die Gleichmäßigkeit des Auftrags besser sichtbar zu machen. Die Aufbereitung und Vermessung erfolgte in gleicher Weise wie in Vergleichsbeispiel 1.

[0053] Dabei ergaben sich Werte für Denim 1 von $\Delta Y = 18,9$ und für Denim 2 von $\Delta Y = 32,5$.

Tabelle 1: Sprühapplikation auf Denim 1 (nicht entschlichtet, schleifbehandelt)

	pH-Wert	Temperatur [°C]	Einwirkdauer [min]	Δ CIE Y	Effizienz relativ zu KMnO ₄
Monoperoxophthalsäure-Mg-Salz	2,8	60	20	18,7	93 %
Monoperoxophthalsäure	2,8	60	20	18,1	90 %
Monoperoxomaleinsäure	2,8	60	20	4,9	24 %
Monoperoxo-cis-Cyclohexan-1,2-dicarbonsäure	2,8	60	20	12,4	61 %
Monoperoxoglutarsäure	2,8	60	20	4,1	20 %
Monoperoxo-4-Methyl-phthalsäure-Mg-Salz	2,8	60	20	18,9	94 %
Kaliumpermanganat-Referenz	7,0	25	10	20,2	-

Beispiel 5:

[0054] Aus handelsüblichem Magnesium-bis-monoperoxophthalat-hexahydrat (MMPP) wurden mehrere 1 normale wässrige Lösungen, enthaltend 25 Gew% MMPP, 2,5 Gew% Natriumsulfat und 0,4 Gew% Xanthan-Verdicker, hergestellt und mit Phosphorsäure auf pH-Werte zwischen 5,5 und 2,5 eingestellt. Von diesen Lösungen wurden 2,0 g auf der Standard-Denimware 2 in gleicher Weise wie Vergleichsbeispiel 1 appliziert, in gleicher Weise aufbereitet und vermessen.

[0055] Die dabei erhaltenen Werte ΔY sind in Tabelle 2 zusammengefasst.

Tabelle 2: Sprühapplikation auf Denim 2 - pH-Einfluss

	pH-Wert	Temperatur [°C]	Einwirkdauer [min]	Δ CIE Y	Effizienz relativ zu KMnO_4
Monoperoxophthalsäure-Mg-Salz	5,5	60	20	10,4	30 %
	4,5	60	20	12,2	35 %
	3,5	60	20	24,5	70 %
	3,0	60	20	31,0	89 %
	2,5	60	20	34,1	97 %
Kaliumpermanganat-Referenz	7,0	25	10	35,0	-

Referenzbeispiel 2:

[0056] Standard Denimware 2 wurde auf einer Wasch-Schleudermaschine bei einem Flottenverhältnis von 1:8 mit einer Flotte, enthaltend 15 ml/l Na-Hypochloritlösung (120 g/l Aktivchlor), 15 min bei 50 °C behandelt. Anschließend wurde 2 x mit kaltem Weichwasser bei einem Flottenverhältnis von 1:10 gespült und im Anschluss daran in 2 Schritten zuerst mit 4 g/l Natriumbisulfit und dann mit 4 ml/l Wasserstoffperoxid 35% jeweils 10 min bei einem Flottenverhältnis von 1:10 und einer Temperatur von 40 °C neutralisiert. Nach Trocknung im Tumbler wurde bei einem Muster der Y-Wert nach CIE (Datacolor International SF 600 Plus-CT, Blende 30 mm LAV, 4-fach-Messung, Kalibrierung Normlicht D 65) bestimmt.

Dabei ergab sich ein Wert Y = 19,2

Beispiel 6:

[0057] Standard Denimware 2 wurde auf einer Wasch-Schleudermaschine bei einem Flottenverhältnis von 1:8 mit einer Flotte, enthaltend 20 g/l Magnesium-bis-monoperoxophthalat-hexahydrat (MMPP) und mit Citronensäure eingestellt auf einen pH-Wert von 3,0, 20 min bei 60 °C behandelt. Anschließend wurde 2 x mit Weichwasser bei 40 °C mit einem Flottenverhältnis von 1:10 gespült. Nach Trocknung im Tumbler wurde bei einem Muster der Y-Wert nach CIE (Datacolor International SF 600 Plus-CT, Blende 30 mm LAV, 4-fach-Messung, Kalibrierung Normlicht D 65) bestimmt. Dabei ergab sich ein Wert Y = 17,8

Patentansprüche

- Verfahren zum Aufhellen von gefärbten textilen Stoffen, **dadurch gekennzeichnet, dass** man die Stoffe mit einer wässrigen Lösung, die eine aromatische organische Peroxocarbonsäure als Aktivkomponente enthält, unter sauren pH-Bedingungen behandelt.
- Verfahren nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet, dass** man als Peroxocarbonsäure eine aromatische Carbonsäure mit einer oder mehreren Percarboxylgruppen, gegebenenfalls substituiert mit weiteren funktionellen Gruppen, einsetzt, beispielsweise Monoperoxo-o-phthalsäure, Monoperoxo-m-phthalsäure, Monoperoxo-p-phthalsäure, Monoperoxo-4-Methylphthalsäure und/oder Monoperoxo-1,8-Naphthalinsäure.
- Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 2, **dadurch gekennzeichnet, dass** man die Aufhellung bei einem pH-Wert im Bereich von pH1 bis pH5, insbesondere bei pH1,5 bis pH3,5 durchführt.

4. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 3, **dadurch gekennzeichnet, dass** man die Peroxocarbonsäuren direkt in der Säureform oder als Salze einsetzt oder durch die Zugabe von aktivierten Carbonsäurederivaten wie Anhydriden und einer Wasserstoffperoxidquelle.
5. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 4, **dadurch gekennzeichnet, dass** man den pH Wert der Lösung mit Mineralsäuren oder organischen Säuren einstellt, insbesondere mit wenig flüchtigen Säuren mit einem Dampfdruck <20 Pa bei 20 °C wie Citronensäure, Maleinsäure, Milchsäure, Phthalsäure, Phosphorsäure, Schwefelsäure oder Hydrogensulfate.
6. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 5, **dadurch gekennzeichnet, dass** man die gefärbten Stoffe mit einen Sprüh-, Tauch- oder Streichprozess mit der Peroxocarbonsäure oder ihre Salze enthaltenden Lösung in Kontakt bringt.
7. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 6, **dadurch gekennzeichnet, dass** man als weitere Additive in den Anwendungsflotten Verdickungsmittel, Salze, Markierungsfarbstoffe, Netzmittel, Feuchthaltemittel, Dispergiermittel und/ oder weitere Hilfsmittel zusetzt.
8. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 7, **dadurch gekennzeichnet, dass** man textile Stoffe aus Cellulosefasern oder aus Cellulosefasern in Mischung mit Natur- oder Synthesefasern, gefärbt mit Farbstoffen, ausgewählt aus den Gruppen der Küpen-, Direkt- oder Schwefelfarbstoffe, einsetzt.
9. Verfahren nach Anspruch 8, **dadurch gekennzeichnet, dass** man textile Stoffe einsetzt, die mit Indigo, indigoiden Farbstoffen oder Schwefelschwarz sowie mit Kombinationen dieser Farbstoffe gefärbt sind.

Claims

1. A process for brightening dyed textile fabrics, **characterized in that** said fabrics are treated with an aqueous solution containing an aromatic organic peroxocarboxylic acid as an active component, under acidic pH conditions.
2. The process according to claim 1, **characterized in that** an aromatic carboxylic acid with one or more percarboxy groups, optionally substituted with further functional groups, is employed as said peroxocarboxylic acid, for example, monoperoxo-orthophthalic acid, monoperoxo-metaphthalic acid, monoperoxo-paraphthalic acid, monoperoxo-4-methylphthalic acid, and/or monoperoxo-1,8-naphthalic acid.
3. The process according to either of claims 1 to 2, **characterized in that** said brightening is performed at a pH within a range of from pH 1 to pH 5, especially at pH 1.5 to pH 3.5.
4. The process according to any of claims 1 to 3, **characterized in that** said peroxocarboxylic acids are directly employed in the acid form or as salts, or obtained by the addition of activated carboxylic acid derivatives, such as anhydrides, and a hydrogen peroxide source.
5. The process according to any of claims 1 to 4, **characterized in that** the pH of the solution is adjusted by mineral acids or organic acids, especially with low volatile acids having a vapor pressure of < 20 Pa at 20 °C, such as citric acid, maleic acid, lactic acid, phthalic acid, phosphoric acid, sulfuric acid, or hydrogensulfates.
6. The process according to any of claims 1 to 5, **characterized in that** the dyed fabrics are contacted with a solution containing said peroxocarboxylic acid or salts thereof by a spraying, dipping or coating process.
7. The process according to any of claims 1 to 6, **characterized in that** thickening agents, salts, marking dyes, wetting agents, humectants, dispersing agents and/or other auxiliary agents are added as further additives to the application liquors.
8. The process according to any of claims 1 to 7, **characterized in that** textile fabrics made from cellulose fibers or cellulose fibers in admixture with natural or synthetic fibers, dyed with dyes selected from the groups of vat, direct or sulfur dyes are employed.
9. The process according to claim 8, **characterized in that** textile fabrics dyed with indigo, indigoid dyes or sulfur

black, and with combinations of such dyes are employed.

Revendications

1. Procédé d'azurage d'étoffes textiles colorées, **caractérisé en ce que** les étoffes sont traitées avec une solution aqueuse contenant un acide peroxocarboxylique organique aromatique comme composant actif, sous des conditions acides.
2. Procédé selon la revendication 1, **caractérisé en ce qu'un** acide carboxylique aromatique comprenant un ou plusieurs groupes percarboxyle, éventuellement substitué avec d'autres groupes fonctionnels, est utilisé en tant que ledit acide peroxocarboxylique, par exemple, l'acide monoperoxo-o-phthalique, l'acide monoperoxo-m-phthalique, l'acide monoperoxo-p-phthalique, l'acide monoperoxo-4-méthylphthalique, et/ou l'acide monoperoxo-1,8-naphtalénique.
3. Procédé selon l'une des revendications 1 à 2, **caractérisé en ce que** ledit azurage est effectué à une valeur pH comprise entre pH 1 et pH 5, notamment comprise entre pH 1,5 et pH 3,5.
4. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 3, **caractérisé en ce que** lesdits acides peroxocarboxyliques sont utilisés directement sous forme d'acide ou de sels, ou par l'ajout de dérivés d'acide carboxylique activés, tels que les anhydrides, et une source de peroxyde d'hydrogène.
5. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 4, **caractérisé en ce que** la valeur pH de la solution est ajustée avec des acides minéraux ou des acides organiques, notamment avec des acides peu volatils ayant une pression de vapeur de < 20 Pa à 20 °C, tels que l'acide citrique, l'acide maléique, l'acide lactique, l'acide phthalique, l'acide phosphorique, l'acide sulfurique, ou des hydrogénosulfates.
6. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 5, **caractérisé en ce que** les étoffes colorées sont mises en contact avec la solution contenant l'acide peroxocarboxylique ou ses sels avec un procédé de pulvérisation, d'immersion ou de couchage.
7. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 6, **caractérisé en ce que** des épaisseurs, des sels, des colorants de marquage, des agents mouillants, des humectants, des dispersants et/ou d'autres adjuvants sont ajoutés comme additifs additionnels dans les bains d'application.
8. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 7, **caractérisé en ce que** des étoffes textiles formées de fibres cellulosiques, ou de fibres cellulosiques en mélange avec des fibres naturels ou synthétiques, colorés avec des colorants choisis dans les groupes consistant en colorants de cuve, colorants directs ou colorants au soufre sont utilisées.
9. Procédé selon la revendication 8, **caractérisé en ce que** des étoffes textiles colorés avec l'indigo, avec des colorants indigo ou avec le noir de soufre et avec des combinaisons de tels colorants sont utilisées.

IN DER BESCHREIBUNG AUFGEFÜHRTE DOKUMENTE

Diese Liste der vom Anmelder aufgeführten Dokumente wurde ausschließlich zur Information des Lesers aufgenommen und ist nicht Bestandteil des europäischen Patentdokumentes. Sie wurde mit größter Sorgfalt zusammengestellt; das EPA übernimmt jedoch keinerlei Haftung für etwaige Fehler oder Auslassungen.

In der Beschreibung aufgeführte Patentdokumente

- EP 0654557 A [0009]
- EP 0554648 A [0010]
- WO 9213987 A [0011]
- US 3384596 C [0012]
- US 4443352 C [0013]
- EP 0027693 A [0013]
- DE 3400950 A [0014]
- WO 9525195 A [0015]
- WO 9520643 A [0016]
- EP 0176124 A2 [0017]
- AT 44763 E [0017]
- WO 2620723 A1 [0018]
- WO 2612587 A1 [0019]
- EP 0160342 A2 [0020]
- US 5851233 C [0021]
- WO 9612846 A [0021]