

19



Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets

11

Veröffentlichungsnummer: **0 091 564**
B1

12

EUROPÄISCHE PATENTSCHRIFT

45

Veröffentlichungstag der Patentschrift:
19.02.86

51

Int. Cl.4: **D 06 M 1/06, C 02 F 5/10**

21

Anmeldenummer: **83102402.1**

22

Anmeldetag: **11.03.83**

54

Auflösen von unlöslichen Eisen(III)-Verbindungen in hochalkalischen Textilbehandlungsflotten.

30

Priorität: **19.03.82 DE 3210004**

43

Veröffentlichungstag der Anmeldung:
19.10.83 Patentblatt 83/42

45

Bekanntmachung des Hinweises auf die Patenterteilung:
19.02.86 Patentblatt 86/8

84

Benannte Vertragsstaaten:
AT BE CH DE FR GB IT LI NL SE

56

Entgegenhaltungen:
DE - A - 2 735 816
DE - A - 2 851 842
FR - A - 2 114 929
FR - A - 2 376 824
GB - A - 909 596

73

Patentinhaber: **BASF Aktiengesellschaft,**
Carl-Bosch-Strasse 38, D-6700 Ludwigshafen (DE)

72

Erfinder: **Streit, Werner, Dr., Im Woogtal 11,**
D-6719 Bobenheim (DE)
Erfinder: **Lorenz, Klaus, Dr., Ludwig-Uhland-Strasse 16,**
D-6520 Worms 1 (DE)
Erfinder: **Leppert, Norbert, Friedrich-Profit-Strasse 15,**
D-6720 Speyer (DE)

EP 0 091 564 B1

Anmerkung: Innerhalb von neun Monaten nach der Bekanntmachung des Hinweises auf die Erteilung des europäischen Patents im Europäischen Patentblatt kann jedermann beim Europäischen Patentamt gegen das erteilte europäische Patent Einspruch einlegen. Der Einspruch ist schriftlich einzureichen und zu begründen. Er gilt erst als eingelegt, wenn die Einspruchsgebühr entrichtet worden ist (Art. 99(1) Europäisches Patentübereinkommen).

Beschreibung

Bei der Vorbehandlung von Baumwolle oder sonstigem cellulosehaltigem Textilgut tritt häufig das Problem auf, dass sich, da diese Behandlungsschritte in hochalkalischem Medium, d.h. bei pH-Werten von 10 und mehr, ablaufen, Eisen(III)-hydroxid oder Fe_2O_3 auf dem Gewebe niederschlagen und Rostflecken bilden. Rostflecken entstehen ausserdem noch auf dem Gewebe fabrikationsbedingt durch Metallabrieb beim Weben oder durch Metallbänder der Verpackung. Diese Niederschläge — im folgenden der Einfachheit halber «Rost» genannt — können bei der folgenden Peroxid-Bleiche zu starken Katalyschäden, d.h. Löchern in den Geweben, führen.

Es ist bekannt, dass sich im alkalischen Medium zweiwertiges Eisen leichter in höherer Konzentration komplexieren lässt als das dreiwertige Eisen. Erklären lässt sich dies mit dem äusserst niedrigen Löslichkeitsprodukt des Eisen(III)-hydroxids. Das Löslichkeitsprodukt von $\text{Fe}(\text{OH})_2$ ist nur im Quadrat und nicht wie bei $\text{Fe}(\text{OH})_3$ in der dritten Potenz von der OH-Ionenkonzentration abhängig.

Deshalb hat man bisher den Textilbehandlungsflotten anorganische Reduktionsmittel zugesetzt.

Aus der DE-B-1 042 165 (Beispiel 2) ist als Rostentfernungsmittel für Textilgut z.B. eine Mischung aus Natriumdithionit, Triethanolamin, Natriumcitrat, anionischem Netzmittel und einem Weichceresin bekannt.

Aus der DE-B-2 735 816 ist ein Verfahren zum Bleichen und Entschlichten von cellulosehaltigem Textilgut bekannt, bei dem man als Schwermetall-, also auch Eisenkomplexbildner eine Mischung aus Natriumdithionit, einer Aminopolycarbonsäure, wie Ethylendiamintetraessigsäure, und einem Puffer einsetzt.

Nachteilig bei diesen Methoden ist einmal die unvermeidliche Bildung von Sulfiten, die ins Abwasser gelangen, was bekanntlich eine starke Umweltbelastung darstellt, und zum anderen die noch nicht ausreichend starke Wirkung auch bei hohen pH-Werten von 10 und darüber.

In der FR-A-2 114 929 wird die synergistische Wirkung der Mischung einer Phosphonsäureverbindung und von nach dem Röstverfahren oder in mineralaurer Lösung abgebauter Stärke, einer Mischung aus Dextrin, Glucose und Maltose, zur Verhinderung von Calcitabscheidungen auf den Flächen von zu reinigenden Gegenständen bei Reinigungsprozessen beschrieben.

Das Ziel der Erfindung bestand darin, ein Mittel zu entwickeln, das auch bei hohen pH-Werten, wie sie bei alkalischen Vorbehandlungsprozessen in der Textilindustrie notwendig sind, Eisen(III)-Verbindungen reduziert und die entstehende Eisen(II)-Verbindung sofort in einen stabilen, löslichen Eisen-Komplex überführt, der auch durch Luft in der Vorbehandlungsflotte und bei längerem Stehen nicht unlöslich wird. Ein weiteres Ziel war ein Mittel zu dem genannten Zweck, durch das keine schädlichen Produkte in das Abwasser gelangen.

Diese Ziele wurden durch Verwendung von Zu-

sammensetzungen erreicht, wie sie in den Patentansprüchen definiert sind.

Es hat sich herausgestellt, dass wasserlösliche α -Hydroxyverbindungen von Aldehyden oder Ketonen oder O-Acetale bei pH-Werten von 10 und mehr ein Redoxpotential besitzen, das ausreicht, dreiwertiges zu zweiwertigem Eisen zu reduzieren.

Die α -Hydroxyverbindung (Komponente a) ist ein Aldehyd oder ein Keton, Voraussetzung ist nur, dass sie unter den herrschenden Prozessbedingungen wasserlöslich ist und in α -Stellung zur Carbonylfunktion eine Hydroxylgruppe trägt. Die Carbonylgruppe kann auch O-acetalisiert sein. Zu diesen Verbindungen zählen z.B. Glykolaldehyd, Glycerinaldehyd, Dihydroxyaceton, Hydroxyaceton und ihre einfachen O-Acetale, sodann Monosaccharide, wie Glucose, Galactose, Fructose, die in ihrer Halbacetalform vorliegen, sodann die acetalartig (glucosidisch) verbundenen Di- und Polysaccharide, soweit letztere wasserlöslich sind, wie Saccharose. Bevorzugt, weil sie besonders leicht erhältlich sind, setzt man Glucose oder Fructose als Komponente a) ein.

Die Komponente b) ist der Komplexbildner. Hierzu gehören Verbindungen, die in der Lage sind, bei pH-Werten von 10 und mehr Fe^{3+} -Ionen im nennenswerten Masse stabil komplex zu bilden und dadurch Ausfällungen von $\text{Fe}(\text{OH})_2$ zu verhindern:

Solche Verbindungen sind Glucosäure, Sorbit, Triethanolamin oder 2- bis 10fach alkoxylierte Polyalkylenpolyamine, vorzugsweise 2- bis 10fach ethoxyliertes oder propoxyliertes Polyethylenimin mit 2 bis 6 wiederkehrenden Ethylenimin-Einheiten. Andere wohlbekannte Komplexbildner, wie Aminopolycarbonsäuren, sind bei diesen pH-Bedingungen nicht mehr genügend wirksam.

Die Komponente a) ist in den Zubereitungen zu 4 bis 65, vorzugsweise 10 bis 35 Gew.-%, die Komponente b) zu 10 bis 80, vorzugsweise 25 bis 60 Gew.-%, enthalten — der Rest ist Wasser.

Neben den erfindungsgemässen Mitteln können noch Dispergiermittel zu bis zu 25 Gew.-% — bezogen auf die Zubereitung — verwendet werden, und es seien hier vor allem Polyacrylsäure, Copolymerisate der Acrylsäure und Maleinsäure, Polymaleinsäure oder Maleinsäureanhydrid/Vinylether-Copolymerisate genannt.

Die erfindungsgemäss zu verwendenden Zusammensetzungen werden vor allem in der Vorbehandlung von aus Cellulose bestehenden oder Cellulose enthaltendem Textilgut eingesetzt. Die alkalischen Behandlungsflotten enthalten neben den sonstigen üblichen Bestandteilen — bezogen auf die Flotte, wenn man ein Flottenverhältnis von 1:1 zugrundelegt — 0,2 bis 15, vorzugsweise 0,3 bis 12 Gew.-% an den erfindungsgemässen Mitteln.

Die nun folgenden Beispiele erläutern die Erfindung.

Das Auflösevermögen der Mischung für Eisenhydroxidniederschläge wurde getestet, indem man in einer Natronlauge bestimmter Konzentration eine definierte Menge Eisenhydroxidniederschlag erzeugte. Dies geschah durch Zusatz von 1 bis 10 ml einer 10%igen Lösung von $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ in Wasser. Der Niederschlag wurde anschliessend noch 60 Minuten bei 50°C stehen gelassen. Danach wurden die beanspruchten Mischungen bei 80 bis 90°C den Natron-

laugelösungen zugesetzt und die Zeit registriert bis der Niederschlag aufgelöst war.

Beispiel 1

Es wurde eine Mischung hergestellt aus:

37,5% Gluconsäure 50%ig in H₂O
12,5% Glucosemonohydrat
50 % Triethanolamin

In 200 ml einer 10%igen Natronlauge wurde mit 4 ml der 10%igen FeCl₃ · 6H₂O-Lösung ein Eisenhydroxidniederschlag (~ 159 mg) erzeugt. Er konnte durch Zusatz von 1,0 g der Mischung 1 in 30 Minuten bei 80°C aufgelöst werden. Bei Zusatz von 2 g der Mischung war der Niederschlag innerhalb von 4 Minuten gelöst. Wurde die Konzentration der Natronlauge auf 5% erniedrigt, so wurde die gleiche Menge Fe(OH)₃-Niederschlag erst durch Zusatz von 1,25 g der Mischung 1 nach 30 Minuten bei 80°C aufgelöst.

Natronlauge Konzentration in %	Auflösezeit in Min.	Zusatzmenge von Mischung 1 in g/200 ml
10	30	1,0
10	4	2,0
5	30	1,5
5	3,5	2,5

Beispiel 2

Mischung aus

63% Gluconsäure 50%ig
13% Ethylendiamin umgesetzt mit 4 Mol
Propylenoxid
24% Hydroxyaceton 70%ig in H₂O

In 200 ml 8- und 4%iger Natronlauge wurden mit 2 ml der 10%igen FeCl₃ · 6H₂O-Lösung 79 mg Fe(OH)₃-Niederschlag erzeugt. Auflöseversuch bei 90°C.

Natronlauge Konzentration in %	Auflösezeit in Min.	Zusatzmenge von Mischung 2 in g/200 ml
8	15	2,5
8	5	3,2
4	15	2,9
4	5	4,0

Beispiel 3

Mischung aus

34% Gluconsäure 50% in H₂O
8% Ethylendiamin umgesetzt mit 4 Mol
Propylenoxid
8% Diethylentriamin umgesetzt mit 5 Mol
Ethyleoxid
24% Dextrose
26% Polyacrylsäure 50%ig in H₂O
(K-Wert 10 bis 13)

In 200 ml 6- und 3%iger Natronlauge wurden mit 1,5 ml der 10%igen FeCl₃ · 6H₂O-Lösung 59 mg Fe(OH)₃-Niederschlag erzeugt.

Auflöseversuche bei 90°C:

Natronlauge Konzentration in %	Auflösezeit in Min.	Zusatzmenge von Mischung 3 in g/200 ml
6	15	2,9
6	5	4,0
3	20	3,0
3	7,5	4,0

Beispiel 4

Mischung aus

37,5% Gluconsäure 50%ig
22,5% Umsetzungsprodukt Glucose mit
Diethanolamin (s.u.)
40 % Triethanolamin

Das Eisenhydroxidauflösevermögen wurde wie in Beispiel 1 getestet; der verdünnten Lauge (200 ml) wurden 2,5 ml 10%ige FeCl₃ · 6H₂O-Lösung zugesetzt.

Konzentration der Natronlauge in %	Mischungs- zusatz in g pro 200 ml	Auflösezeit in Min.
4	1,5	17
8	1,5	14
12	1,5	12

Anwendungsbeispiele

Das Ablösevermögen und Auflösevermögen der Mischungen für Rost auf Baumwollgewebe wurde ebenfalls getestet. Dazu wurde Baumwollnessel mit Wasser, das durch Zusatz von Natronlauge auf pH 9,5 gestellt worden war, getränkt und danach abgequetscht. Auf das feuchte Gewebestück wurde an drei Stellen jeweils 1 Tropfen (20 Tropfen = 1 ml) 5%iges FeCl₃ · 6H₂O aufgetragen. Danach wurde das Gewebe nochmals mit alkalisch gestelltem Wasser besprüht und bei Raumtemperatur mindestens 48 Std. getrocknet. Auf dem Gewebe waren Rostflecken von etwa 2 cm Durchmesser entstanden.

Beispiel 5

Das rostfleckenhaltige Gewebe wurde in langer Flotte (Flottenverhältnis 1:40) in 4-, 6-, 10- und 12%ige Natronlauge von 85°C eingebracht. Den Laugen waren vorher in einer Konzentration von 3 g/l Netzmittel zugegeben worden. Bei einem Zusatz von 5 g/l der Mischung aus Beispiel 1 pro Liter Lauge waren in beiden Fällen sämtliche Rostflecken entfernt; ähnliche Ergebnisse erhielt man in 12%iger Natronlauge.

Natronlauge Konzentration in %	Auflösezeit in Min.	Zusatzmenge von Mischung 1 in g/l
4	6,5	5
6	5,5	5
10	5,2	5,8
12	2	8

Beispiel 6

Das rostfleckhaltige Gewebe wurde mit einer Flotte getränkt, die aus 8%iger Natronlauge bestand und der 4 g/l Netzmittel und 70 g/l der Mischung aus Beispiel 2 zugesetzt worden waren. Anschliessend wurde abgequetscht bis zu einer Flottenaufnahme von 100%.

Das feuchte Gewebe wurde im Dämpfer bei 103°C eine Minute behandelt und anschliessend bei 50°C 90 Sekunden lang ausgewaschen. Sämtliche Rostflecken waren entfernt.

Patentansprüche

1. Verwendung von wässrigen Zubereitungen der Zusammensetzung

a) 4 bis 65 Gew.-% mindestens einer wasserlöslichen α -Hydroxyverbindung eines Ketons oder Aldehyds oder eines sich davon herleitenden O-Acetals als Reduktionsmittel,

b) 10 bis 80 Gew.-% mindestens eines Fe^{++} -Ionen komplexierenden Komplexbildners aus der Gruppe Gluconsäure, Sorbit, Triethanolamin und eines 2- bis 10fach alkoxylierten Polyalkylenamins und

c) die Mischung auf 100% ergänzende Menge an Wasser

zur Auflösung unlöslicher Eisen(III)-Verbindungen in wässrigen, pH-Werte von 10 und mehr aufweisenden Textilbehandlungsbädern.

2. Verwendung von Zubereitungen nach Anspruch 1, wobei die Zubereitungen als Reduktionsmittel

a) Hydroxyacetone, Glucose und/oder Saccharose und als Komplexbildner,

b) Gluconsäure, Sorbit, Triethanolamin und/oder mit 2 bis 10 Mol Ethylenoxid oder Propylenoxid umgesetztes Polyalkylenpolyamin mit 2 bis 6 Ethylenimin-Einheiten enthalten.

3. Wässrige, einen pH-Wert von 10 oder mehr aufweisende Behandlungsflotte für aus Cellulose bestehendes oder Cellulose enthaltendes Textilgut, enthaltend, wenn man ein Flottenverhältnis von 1:1 zugrundelegt, 0,2 bis 15 Gew.-% — bezogen auf die Flotte — an Zusammensetzungen gemäss Anspruch 1 oder 2.

4. Wässrige Zubereitung zur Auflösung unlöslicher Eisen(III)-Verbindungen in wässrigen, pH-Werte von 10 und mehr aufweisenden Textilbehandlungsbädern auf der Grundlage von Reduktionsmitteln und Komplexbildnern, gekennzeichnet durch die Zusammensetzung:

a) 4 bis 65 Gew.-% mindestens eines Reduktionsmittels aus der Gruppe Hydroxyacetone, Glucose und Saccharose,

b) 10 bis 80 Gew.-% mindestens eines Fe^{++} -Ionen komplexierenden Komplexbildners aus der Gruppe Gluconsäure, Sorbit, Triethanolamin und mit 2 bis 10 Mol Ethylenoxid oder Propylenoxid umgesetztes Polyalkylenpolyamin mit 2 bis 6 Ethylenimin-Einheiten, und

c) die Mischung auf 100% ergänzende Menge an Wasser.

Claims

1. The use of an aqueous formulation having the following composition:

a) from 4 to 65% by weight of at least one water-soluble hydroxy compound of a ketone or aldehyde or of an O-acetyl derived therefrom as reducing agent,

b) from 10 to 80% by weight of at least one complexing agent which complexes Fe^{++} ions and is selected from the group consisting of gluconic acid, sorbitol, triethanolamine and a reaction product of 1 mole of polyalkylenamine and 2 to 10 moles of alkylene oxide, and

c) water in an amount to make up the mixture to 100%, for dissolving insoluble iron(III) compounds in aqueous textile treatment baths which are at a pH of 10 or more.

2. The use of a formulations as claimed in claim 1, the formulation containing, as reducing agent,

a) hydroxyacetone, glucose and/or sucrose, and and complexing agent,

b) gluconic acid, sorbitol, triethanolamine and/or a reaction product of 1 mole of a polyalkylenepolyamine containing 2 to 6 ethyleneimine units, and 2 to 10 moles of ethylene oxide or propylene oxide.

3. An aqueous treatment liquor, having a pH of 10 or more, which is used for textile goods consisting of or containing cellulose and contains (assuming a liquor ratio of 1:1), from 0.1 to 15% by weight, based on the liquor, of a mixture as claimed in claim 1 or 2.

4. An aqueous formulation, based on reducing agents and complexing agents, for dissolving insoluble iron(III) compounds in aqueous textile treatment baths which are at a pH of 10 or more, which formulations has the following composition:

a) from 4 to 65% by weight of at least one reducing agent selected from the group consisting of hydroxyacetone, glucose and sucrose,

b) from 10 to 80% by weight of at least one complexing agent which complexes Fe^{++} ions and is selected from the group consisting of gluconic acid, sorbitol, triethanolamine and a reaction product of 1 mole of a polyalkylenepolyamine containing 2 to 6 ethyleneimine units, and 2 to 10 moles of ethylene oxide or propylene oxide, and

c) water in an amount to make up the mixture to 100%.

Revendications

1. Utilisation de préparations aqueuses ayant la composition suivante:

a) 4 à 65% en poids d'au moins un dérivé α -hydroxy, soluble dans l'eau, d'une cétone ou d'un aldéhyde ou d'un O-acétal en dérivant, comme agent réducteur,

b) 10 à 80% en poids d'au moins un agent séquestrant complexant des ions Fe^{++} , du groupe acide gluconique, sorbite, triéthanolamine et d'une polyalkylèneamine alcoylée 1 à 10 fois, et

c) le mélange d'une quantité d'eau pour compléter à 100% pour dissoudre des composés de fer (III) insolubles dans des bains de traitement de textiles, présentant un pH de 10 et plus.

2. Utilisation de préparations selon la revendication 1, les préparations contenant comme agent réducteur,

a) hydroxyacétone, glucose et/ou saccharose et, comme agent séquestrant,

b) acide gluconique, sorbite, triéthanolamine et/ou polyalkylèneamine à 2 à 6 motifs éthylèneimine,

qu'on a fait réagir avec 2 à 10 moles d'oxyde d'éthylène ou d'oxyde de propylène.

3. Bain de traitement aqueux, possédant un pH de 10 ou plus, pour matière textile en cellulose ou contenant de la cellulose, contenant, si on se base sur un rapport de bain de 1/1, 0,1 à 15% en poids par rapport au bain de compositions selon la revendication 1 ou 2.

4. Préparation aqueuse pour dissoudre des composés de fer (III) insolubles dans des bains de traitement de textiles, aqueux, présentant un pH de 10 et plus à base d'agents réducteurs et de séquestrants, caractérisée par la composition suivante:

a) 4 à 65% en poids d'au moins un agent réducteur du groupe hydroxyacétone, glucose et saccharose,

b) 10 à 65% en poids d'au moins un agent séquestrant complexant des ions Fe^{++} , du groupe acide gluconique, sorbite, triéthanolamine et d'une polyalkylèneamine à 2 à 6 motifs éthylèneimine, qu'on a fait réagir avec 2 à 10 moles d'oxyde d'éthylène ou d'oxyde de propylène et

c) le mélange d'une quantité d'eau pour compléter à 100%.

25

30

35

40

45

50

55

60

65

5