

**Bayer AG**

**Geschäftsbereich Spezialprodukte**

**Forschung und Entwicklung**

**Gebäude J1**

**D-51368 Leverkusen**

**31. Januar 2001**

**Förderkennzeichen: 0339884**

**Projektlaufzeit: 1.8.1996-31.7.2000**

**Ausführende Stelle: GB Spezialprodukte SP-PV1, SP-APE**

**Projektleiter: Dr. H.M. Meier**

**Abschlussbericht**  
**zum Forschungsthema:**  
**Biologisch abbaubare Textilhilfsmittel**  
**Synthese**

**Danksagung**

Wir danken dem Bundesministerium für Bildung, Wissenschaft, Forschung und  
Technologie (BMBF) für finanzielle Förderung dieses Forschungsvorhabens  
(0339884)

Abschluss des Vorhabens am 31.7.2000

# Berichtsblatt

1. ISBN oder ISSN ISBN-Nr.3-924763-72-0	2. Berichtsart Abschlußbericht
3a. Titel des Berichts  Biologisch abbaubare Textilhilfsmittel - Synthese-	
3b. Titel der Publikation  Biologisch abbaubare Textilhilfsmittel Sequestriermittel	
4a. Autoren des Berichts (Name, Vorname(n)) Meier, Helmut Martin, Dr.; Gerle, Michael,Dr.; Vogt, Uwe, Dr.; Heinen, Ralf, DI.; Pirkotsch, Michael	5. Abschlußdatum des Vorhabens 31.07.2000
4b. Autoren der Publikation (Name, Vorname(n)) R.Schneider, H.M.Meier, G.Renner, M.Gerle, H.A.Ehlert, R.Heinen P.G.Rieger, H.J.Knackmuss, S.Frick, W.Oppermann	6. Veröffentlichungsdatum 27.09.1998
	7. Form der Publikation Tagungsband und Poster
8. Durchführende Institution(en) (Name, Adresse)  Bayer AG Geschäftsbereich Spezialprodukte SP-FE-PV1/APE Gebäude J1 51368 Leverkusen  Tel. 0214 30 22344 Fax: 0214 30 55972	9. Ber.Nr. Durchführende Institution -
	10. Förderkennzeichen *) 0339884
	11a. Seitenzahl Bericht 103
	11b. Seitenzahl Publikation 1
	12. Literaturangaben 12
13. Fördernde Institution (Name, Adresse)  Bundesministerium für Bildung und Forschung (BMBF)  53170 Bonn	14. Tabellen 50
	15. Abbildungen 50
	16. Zusätzliche Angaben -
17. Vorgelegt bei (Titel, Ort, Datum) -	
18. Kurzfassung Das Ziel dieses vom BMBF im Rahmen des Programmes „Forschung für die Umwelt“ geförderten Forschungsvorhabens bestand darin, <b>biologisch abbaubare chemische Strukturen</b> zu entwickeln, die als Textilhilfsmittel im Färbeprozess eingesetzt werden können. Im Sinne einer nachhaltigen Chemie entwickelte die Forschung biologisch abbaubare chemische Verbindungen, die im aeroben Bereich der Kläranlagen abgebaut und somit vollständig mineralisiert werden können. Eine vollständige Klärung der Prozeßabwässer ist somit in jeder kommunalen Kläranlage möglich. Der Lösungsansatz des Forschungsvorhabens geht davon aus, daß natürlich vorkommende und strukturanaloge synthetisch hergestellte Verbindungen gleichermaßen abbaubar sind. Hierzu wurden vom Institut für Mikrobiologie der Universität Stuttgart in einem ersten Schritt Naturstoffdatenbanken analysiert, um natürliche Verbindungen mit ähnlichen funktionellen Gruppen, wie sie in den gegenwärtig eingesetzten Textilhilfsmitteln vorliegen, zu ermitteln. Mit den ermittelten anorganischen Bausteinen wurden bei der Bayer AG chemische Synthesen durchgeführt. Durch die relativ hohe Anzahl synthetisierter chemischer Strukturen hat sich die Syntheseforschung nicht frühzeitig auf nur wenige Möglichkeiten zur Entwicklung technisch geeigneter biologisch abbaubarer Textilhilfsmittel festgelegt. Rund 100 von den über 1000 synthetisierten Verbindungen sind an der Universität Stuttgart verschiedenen biologischen Abbautests nach den anerkannten DIN- und OECD-Richtlinien unterzogen worden. In einem weiteren Schritt testete das Deutsche Institut für Textil- und Faserforschung die technische Anwendbarkeit der synthetisch hergestellten biologisch abbaubaren Verbindungen in Färbeprozessen. Aus den Ergebnissen sowohl der biologischen als auch der anwendungstechnischen Prüfungen gingen 2 Dispergiemittel, 1 Egalisiermittel und 1 Sequestriermittel hervor, deren Praxistauglichkeit in drei Unternehmen der Textilveredelung ermittelt wurden (Augsburger Kammgarnspinnerei, Carl Meiser-Albstadt, Schoeller Eitorf AG). Die Tests verliefen erfolgreich, so das die berechnete Hoffnung besteht, aus diese Substanzen Produkte zu entwickeln, die künftig auf dem Gebiet der biologisch abbaubaren Textilhilfsmitteln international neue Standards in der Textilveredelung setzen. Das Ziel des Forschungsvorhabens wurde erreicht.	
19. Schlagwörter Synthese, Färbung, biologische Abbaubarkeit, Färbereihilfsmittel, Vorbehandlung, Kundenversuche, Prüfmethoden, Egalisierhilfsmittel, Sequestriermittel, Dispergiemittel	
20. Verlag GDCH	21. Preis ca. 50 DM

\*) Auf das Förderkennzeichen des BMBF soll auch in der Veröffentlichung hingewiesen werden.

## **An den Arbeiten haben mitgewirkt:**

Synthesen: Dres. Gerle, H.M.Meier, Renner, Riegels, Stolp, Vogt, Walz

Analytik: Dr. Herrmann

Anwendungstechnik: Dr. Schulze, DI.Heinen, Koch, DI. Kümmeler, Michels, Pirkotsch,  
DI. Ehlert  
DITF Denkendorf:  
Prof. Oppermann, Dres. Fiebig, Frick, Schneider

Bioabbau: Uni Stuttgart:  
Dr. Rieger, Prof. Knackmuss

Firmen: Augsburgener Kammgarn-Spinnerei AG  
Carl Meiser GmbH & Co KG, Albstadt  
Schoeller Eitorf AG

Projektleitung: Dr. H.M. Meier, Dr. Brandt

**Vorhaben:                    Biologisch abbaubare Textilhilfsmittel**

**Förderkennzeichen: 0339884**

**Projektlaufzeit:        1.8.1996-31.7.2000**

## **BMBF Schlussbericht**

<b>Inhaltsverzeichnis</b>	<b>Seite</b>
<b>1.     Aufgabenstellung</b>	<b>3</b>
<b>2.     Umfeld, Planung und Ablauf des Projektes</b>	<b>4</b>
<b>3.     Synthese von Modellverbindungen</b>	<b>5</b>
<b>4.     Dispergiermittelsynthesen</b>	<b>17</b>
<b>4.1.    Wirkungsweise</b>	<b>17</b>
<b>4.2.    Stand der Technik</b>	<b>17</b>
<b>4.3.    Synthese von Verbindungen und Gemischen</b>	<b>17</b>
<b>4.4.    Biologische Abbaubarkeit</b>	<b>19</b>
<b>5.     Egalisiermittelsynthesen</b>	<b>23</b>
<b>5.1.-2. Wirkungsweise und Stand der Technik</b>	<b>25</b>
<b>5.3.-4. Synthese von Verbindungen und Gemischen und           Biologische Abbaubarkeit</b>	<b>26</b>
<b>6.     Sequestriermittelsynthesen</b>	<b>29</b>
<b>6.1.    Wirkungsweise</b>	<b>29</b>
<b>6.2.    Stand der Technik</b>	<b>32</b>
<b>6.3.    Synthese von Sequestriermitteln auf der Basis           nachwachsender Rohstoffe</b>	<b>34</b>
<b>6.4.    Biologische Abbaubarkeit</b>	<b>43</b>
<b>7.     Anwendungstechnische Prüfungen</b>	<b>43</b>
<b>7.1.    Beschreibung der Dispergiermitteltests</b>	<b>43</b>
<b>7.2.    Ergebnisse</b>	<b>48</b>



<b>7.3.</b>	<b>Beschreibung der Egalisiertests</b>	<b>51</b>
<b>7.4.</b>	<b>Ergebnisse</b>	<b>53</b>
<b>7.5.</b>	<b>Beschreibung der Sequestriermitteltests</b>	<b>58</b>
<b>7.6.</b>	<b>Ergebnisse</b>	<b>61</b>
<b>8.</b>	<b>Kundenversuche</b>	<b>64</b>
<b>8.1.</b>	<b>bei Meiser</b>	<b>64</b>
<b>8.2.</b>	<b>bei Schoeller</b>	<b>74</b>
<b>8.3.</b>	<b>bei AKS</b>	<b>79</b>
<b>9.</b>	<b>Literatur</b>	<b>85</b>
<b>10.</b>	<b>Erfolgskontrollbericht</b>	<b>85</b>
<b>10.1.</b>	<b>Beitrag zum Förderprogramm</b>	<b>85</b>
<b>10.2.</b>	<b>Kosten und Zeitplan</b>	<b>87</b>
<b>10.3.</b>	<b>Verwertungsplan</b>	<b>90</b>
<b>10.4.</b>	<b>Patentanmeldungen</b>	<b>91</b>
<b>10.5.</b>	<b>Veröffentlichungen</b>	<b>91</b>
<b>11.</b>	<b>Kurzfassung</b>	<b>92</b>
<b>Anhang</b>	<b>Auflistung der Prüfergebnisse</b>	<b>94</b>

## 1. Aufgabenstellung

Textile Erzeugnisse wie z.B. Webware, Maschenware, Teppiche werden unter Einsatz erheblicher Mengen an Textilhilfsmitteln hergestellt, um die einzelnen Verfahrensabläufe entweder zu ermöglichen, zu erleichtern oder sicherer zu gestalten.

Die in diesem Vorhaben untersuchten Textilhilfsmittel sind Prozeßchemikalien, die im Gegensatz zu den Ausrüstungsmitteln nach dem Prozeß nicht im Produkt verbleiben. Ihre Aufgabe besteht darin, den Prozess der Färbung in der wäßrigen Flotte zu ermöglichen. Prozeßchemikalien verbleiben in der Flotte und werden mit dem Abwasser ausgetragen. Hiervon betroffen sind insbesondere die in der Vorbehandlung eingesetzten Sequestriermittel, die Egalisiermittel (insbesondere in der Woll- und Polyamidfärberei), sowie die Klasse der Dispergiermittel, die vor allem zur Formierung der Dispersionsfarbstoffe, bei der Polyesterfärberei und bei der Färbung von Cellulosefasern mit Küpenfarbstoffen eingesetzt werden. Eine Studie des Fraunhofer-Instituts für Toxikologie und Aerosolforschung „Umweltrelevante Textilhilfsmittel und Ausrüstungstoffe“ (1993) gibt einen umfassenden Überblick über Chemie, Einsatzgebiete und biologische Abbaubarkeit bzw. Eliminierbarkeit der gesamten Textilhilfsmittel. Die am Markt befindlichen Dispergier- und Egalisierhilfsmittel sowie die Sequestriermittel sind in Kläranlagen biologisch schwer abbaubar und müssen über zusätzliche Verfahren entfernt werden. Davon sind etwa 10 bis 20% eliminierbar, d.h. an Klärschlamm adsorbierbar bzw. mit diesem ausfällbar. Der überwiegende Rest ist nur langfristig durch Einwirkung von z.B. photochemischen Einflüssen oder aeroben und aneroben Prozessen in Gewässern abbaubar.

Ziel des Projektes ist es biologisch abbaubare Strukturen zu finden, die dann zu biologisch abbaubaren Textilhilfsmitteln entwickelt werden können. Solche Prozesschemikalien werden dann von den Bakterien in kommunalen Kläranlagen als Kohlenstoff- und Stickstoffquellen benutzt und mineralisiert. Es ist klar, daß auch biologisch abbaubare Substanzen als organische Verbindungen zwar einen CSB-Wert (chemischer Sauerstoffbedarf) aufweisen, aber ebenfalls auch einen BSB-Wert (biologischer Sauerstoffbedarf) haben, der die Verträglichkeit mit der Umwelt sicherstellt. Es ist deshalb sinnvoll, den Quotienten aus BSB und CSB, definiert als biologische Abbaubarkeit, als Bewertungsgrundlage für die Einleitungen von textilen Abwässern in kommunale Kläranlagen heranzuziehen. In der

logischen Konsequenz ist hier die Politik gefordert, durch Gesetze den Einsatz von biologisch abbaubaren Textilhilfsmitteln zu fördern.

## **2. Umfeld, Planung und Ablauf des Projektes**

Das Projekt zielt auf biologisch abbaubare chemische Strukturen, die als Textilhilfsmittel vergleichbare Eigenschaften entwickeln wie die gegenwärtig im Veredlungsprozeß eingesetzten.

Aus Literatur- und Datenbanken werden Leitstrukturen entwickelt und synthetisiert und auf biologische Abbaubarkeit und gesuchte Anwendungseigenschaften geprüft. Daraus resultierende Struktur - Wirkungsbeziehungen führen zu Strukturvorschlägen, aus denen wirksame, abbaubare Textilhilfsmittel gewonnen werden. Diese Ausarbeitungen werden von Laborsynthesen, über Technikumsansätze bis zum Färbereieinsatz geführt.

Strukturvorschläge erarbeiten das Inst. f. Mikrobiologie (IMB), Stuttgart und BAYER gemeinsam; die biologische Prüfungen werden am IMB durchgeführt, die Synthesen erfolgen bei BAYER. Die Anwendungstechnik prüft das Inst. für Textilchemie (ITC), Denkendorf. Für den unmittelbaren Einsatz der neuen Textilhilfsmittel in Kundenversuchen werden auch Vorprüfungen bei BAYER erfolgen. Beteiligte Firmen, die neue Hilfsmittel versuchsweise einsetzen, sind: AKS Augsburger Kammgarn-Spinnerei, Fa. Carl Meiser, Albstadt und Fa. Schoeller Eitorf AG.

Das Projekt wird als Verbundprojekt durchgeführt, das aus drei Teilvorhaben besteht:

Teilvorhaben Synthese    Förderkennzeichen: 0339884 (früher  
01RV9604/3)

wird von der BAYER AG durchgeführt,

Teilvorhaben Biologische Abbaubarkeit                      Förderkennzeichen: 01RV9602/8

wird vom Institut für Mikrobiologie der Universität Stuttgart (IMB) durchgeführt, und

Teilvorhaben Anwendungstechnische Prüfung              Förderkennzeichen: 01RV9603/0

wird am Institut für Textilchemie (ITC) des DITF Denkendorf ausgeführt.

### 3. Synthese von Modellverbindungen

#### Erkenntnisse aus Datenbanken-Recherchen

Die verfeinerte Auswertung verschiedener interner und externer Datenbanken lieferte folgende Ergebnisse.

Es wurden **Strukturelemente** identifiziert, die zu Verbindungen mit **hoher biologischer Abbaubarkeit** (BSB:CSB) korrelieren:

- Alkyl-phenylsulfonsäuresalze
- Phosphate (Sojalecithin, Erkantol AS)
- Phthalimide
- Carbonate
- Ester
- Amide

Aus biologischen Datenbanken (Recherche IMB Universität Stuttgart) konnten **Strukturelemente** gefunden werden, die zu **anwendungstechnisch wirksamen Verbindungen** passen:

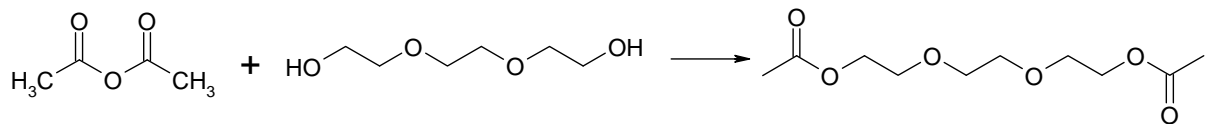
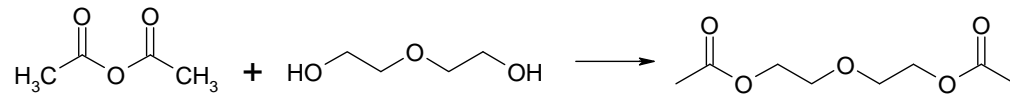
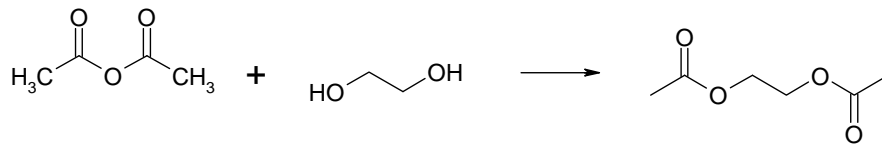
- Benzylamine
- Aminosäuren
- 1,4-Diaminobutane
- Alkylsulfonsäurearomaten (Sulfonsäure-Aromat entkoppelt)

Aromatische Sulfonsäuren sind in Naturstoffdatenbanken bisher nicht gefunden worden.

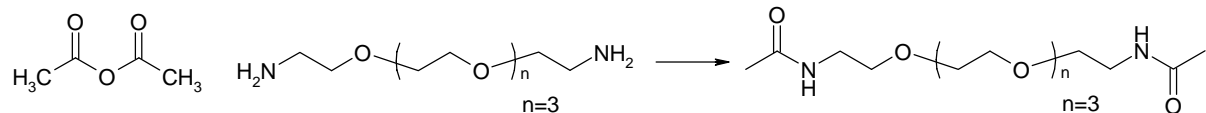
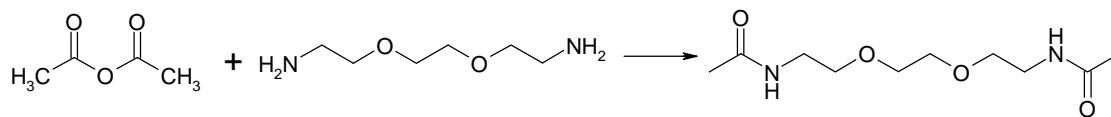
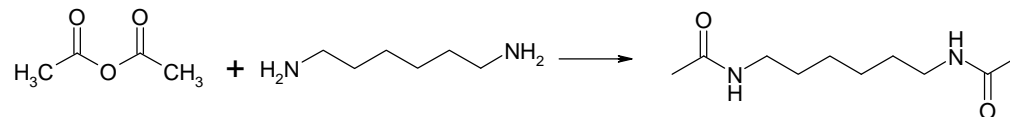
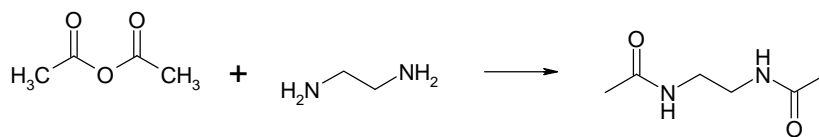
#### Modellverbindungen und Struktur-Wirkungsbeziehungen

Moleküle mit unterschiedlichen Sollbruchstellen und verschiedenen Abständen dieser Sollbruchstellen in der Molekülkette wurden synthetisiert.

Ester:



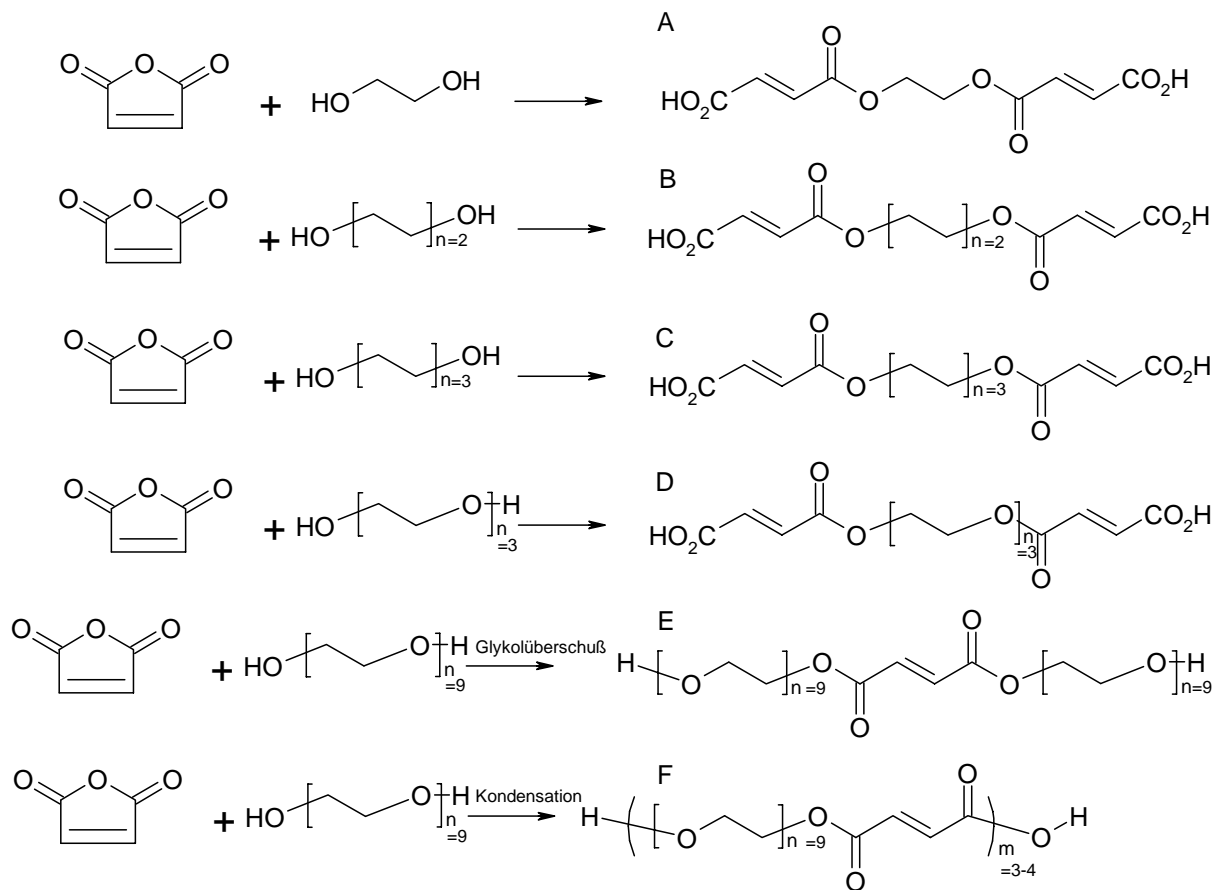
Amide:



Vorläufige Prüfungen der biologischen Abbaubarkeit führten im Fall der Ester-Verbindungen bisher zu der Erkenntnis:

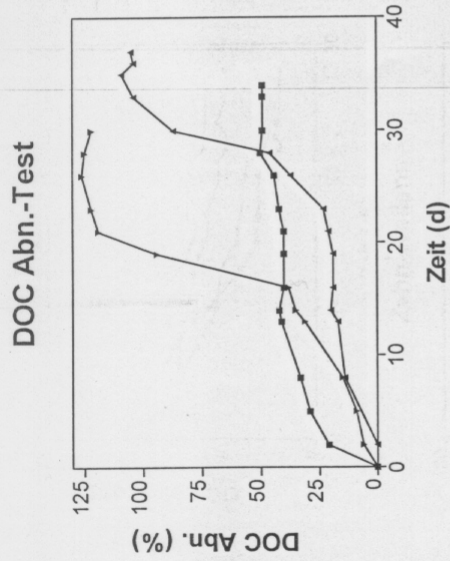
**Die biologische Abbaubarkeit nimmt ab mit zunehmendem Abstand der Sollbruchstellen in der Molekülkette.**

Ausgehend von den bisherigen Erkenntnissen wurden weitere Modellverbindungen hergestellt. Da sich Esterverbindungen im allgemeinen als gut abbaubar erwiesen, wurden durch Umsetzung von Polyglykolen mit Maleinsäureanhydrid weitere funktionelle Bestandteile in die Modellverbindungen eingeführt.

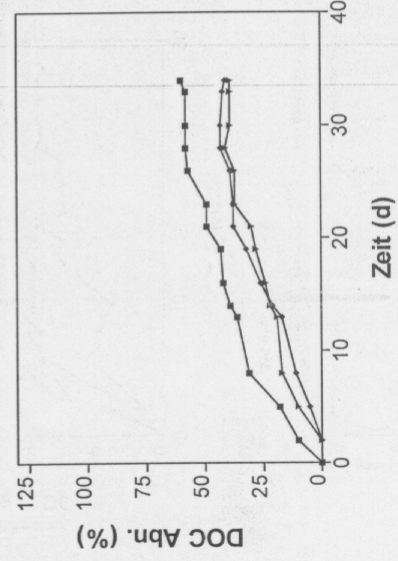
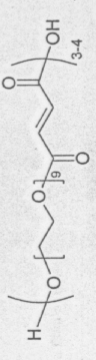
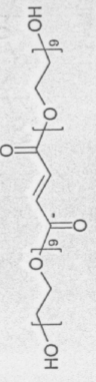
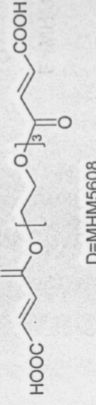
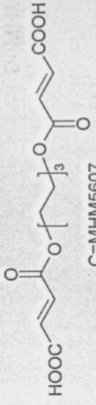
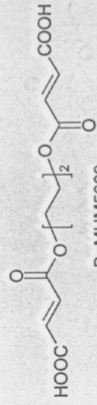
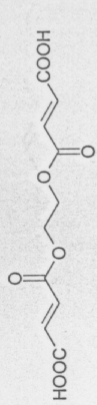


Die Substanzen E und F zeigen ein ungünstigeres biologisches Abbauverhalten, was vermutlich auf die Oligomerstruktur im Polyether zurückgeführt werden kann. Verbindungen B und C ergeben trotz Anlaufschwierigkeiten im DOC-Test ein günstiges Abbauverhalten. Die Testergebnisse sind auf den nachfolgenden Seiten dokumentiert.

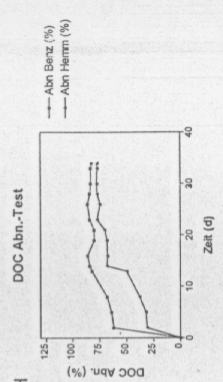
# Biologische Abbaubarkeit



- Abn A (%)
- Abn B (%)
- △— Abn C (%)

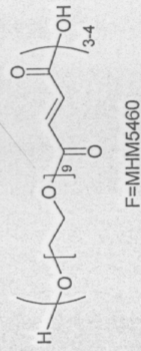
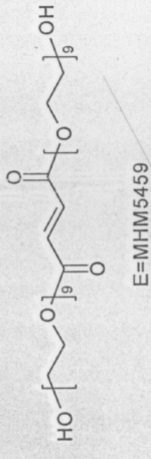
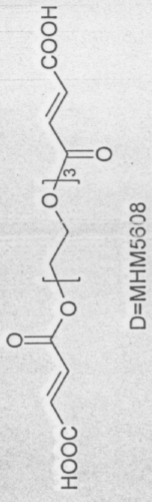
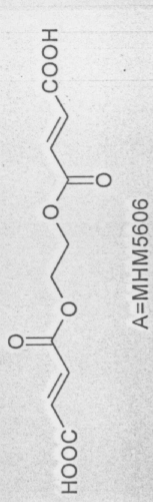
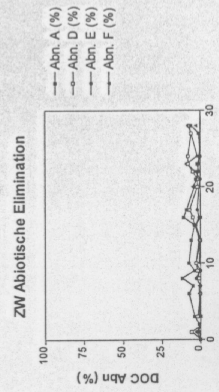
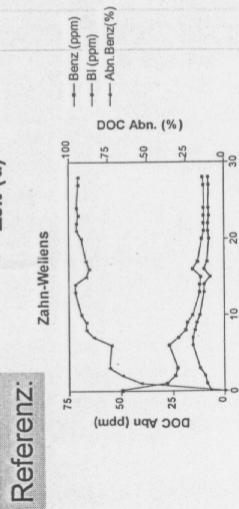
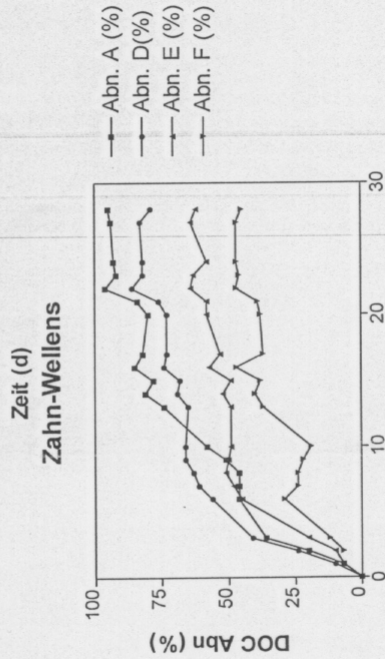
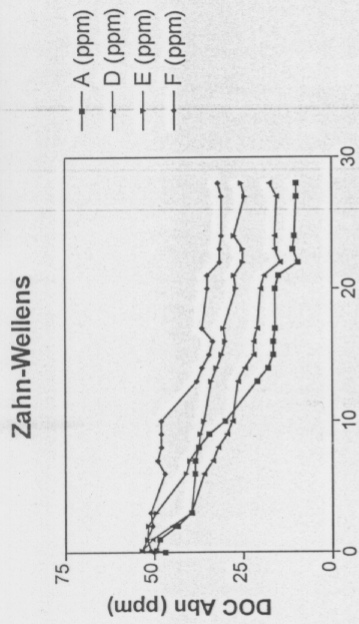


- Abn D (%)
- Abn E (%)
- △— Abn F (%)



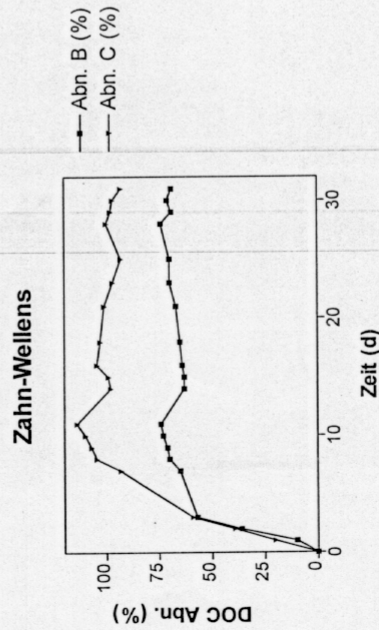
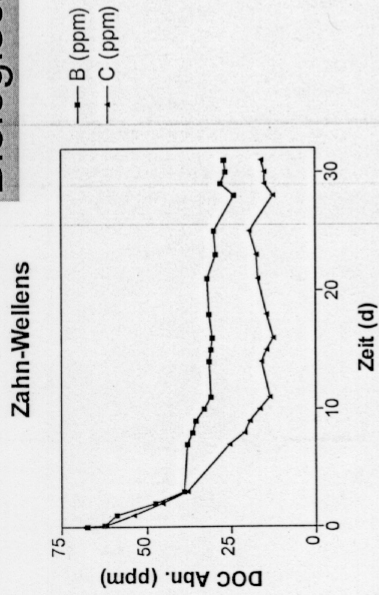
- Abn E (%)
- Abn F (%)

# Biologische Abbaubarkeit

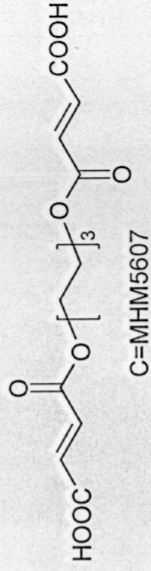
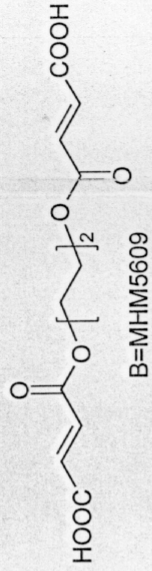
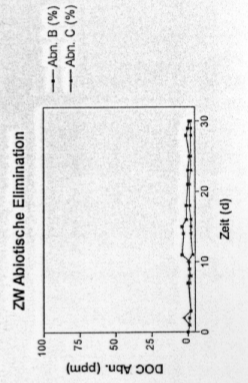
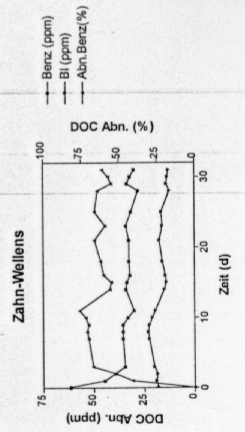




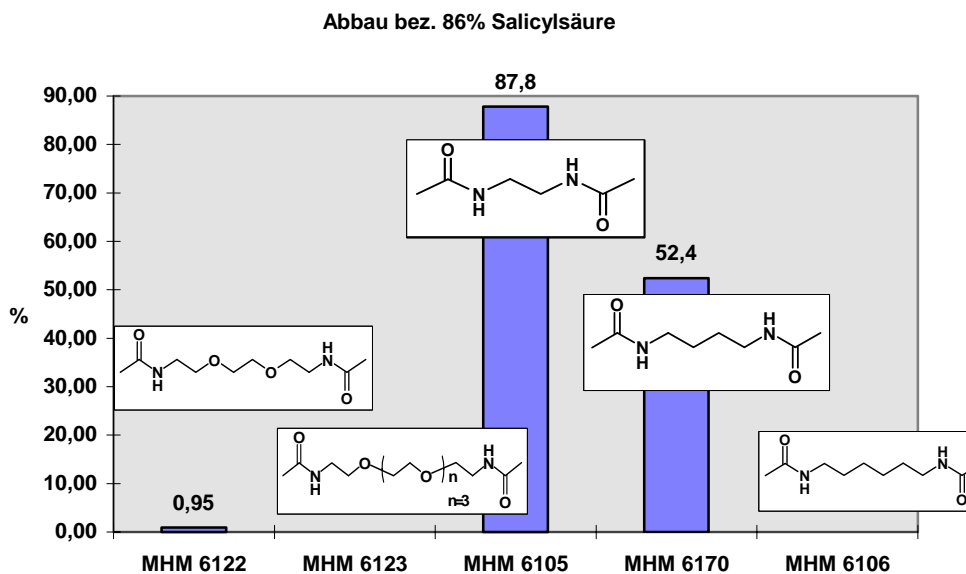
# Biologische Abbaubarkeit



## Referenz:



Inzwischen wurden auch verschiedene Modellverbindungen mit Amidstrukturen synthetisiert und biologisch über 5 Tage abgebaut. Die angewandte Testmethode ist der sogenannte Schnelltest BSB5/CSB bei 30°C. Die Ergebnisse sind in der folgenden Grafik dargestellt. Die Verbindungen wurden nach der oben beschriebenen Methode hergestellt.



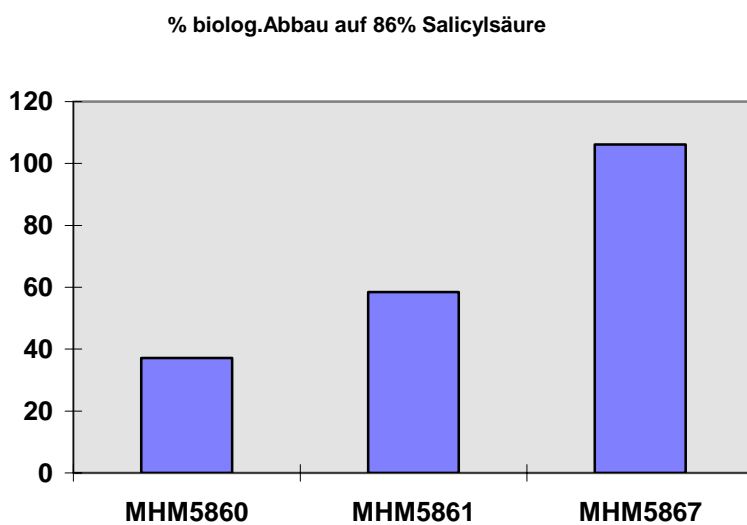
Der Abbau wird dabei auf einen externen Standard, nämlich auf den 86%igen Abbau von Salicylsäure extrapoliert.

Zusammenfassend ist festzustellen, daß Amidstrukturen schlechter abgebaut werden je größer der Abstand voneinander ist. Auch ein naturstoffnaher Bausteine, wie das 1,4-Diaminobutan, zeigt in der synthetischen Umgebung (MHM 6170) nicht den höchsten Abbau. Ungeklärt ist noch die ungewöhnlich niedrige Abbaurrate der Glykolamide MHM 6122 und MHM 6123.

Durch die Recherche in internen und externen Datenbanken wurde ersichtlich, daß man möglicherweise synergistische Effekte hinsichtlich der Abbaubarkeit erzielen könnte durch Abmischung von gut abbaubaren mit schlecht abbaubaren Hilfsmitteln. Zur Überprüfung dieser These wurde Nonylphenol, mit 10 mol Ethylenoxid umgesetzt und mit Ölsäure, die mit 6,5 mol Ethylenoxid behandelt wurde, in verschiedenen Gewichtsverhältnissen abgemischt. Das Ölsäureethoxylat ergab eine ca. 50%ige Abbaubarkeit während Nonylphenoethoxylat praktisch nicht abgebaut wurde. Die angewandte Testmethode ist der sogenannte Schnelltest

BSB5/CSB bei 30°C. Unter diesen Testbedingungen ist aus den Mischungen kein signifikanter Synergismus festzustellen.

Fettalkohole und Fettsäuren sind als Textilhilfsmittel in den unterschiedlichsten Modifikationen bekannt. Um den Zusammenhang von biologischer Abbaubarkeit und Struktur zu untersuchen, wurden Fettsäuren mit unterschiedlichen Doppelbindungsgehalten (DB) und 14 mol Ethylenoxid (EO) hergestellt. Das Ergebnis ist in folgender Abbildung zusammengestellt. Die angewandte Testmethode ist der sogenannte Schnelltest BSB5/CSB bei 30°C.

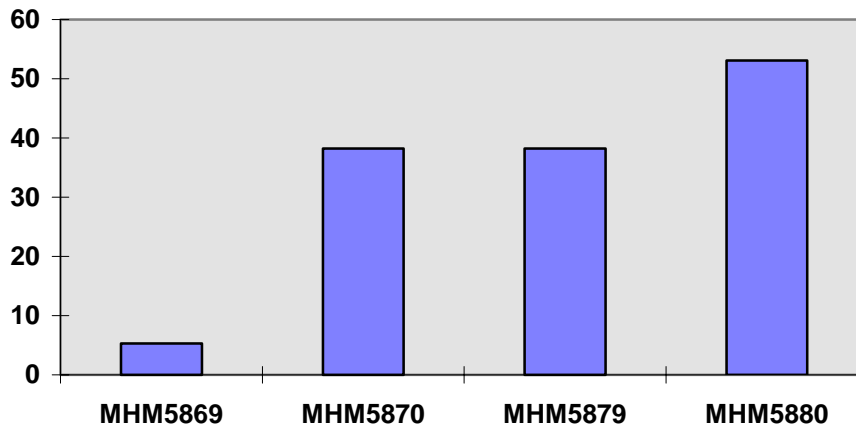


<b>MHM5860</b>	<b>37,16%</b> Abbau	Verbindung <b>KPK 12/18 x 14EO</b>	<b>0,13 DB</b>
<b>MHM5861</b>	<b>58,4%</b> Abbau	Verbindung <b>KPK 1805 x 14EO</b>	<b>0,5 DB</b>
<b>MHM5867</b>	<b>106,17%</b> Abbau	Verbindung <b>Sojafettsäure x 14 EO</b>	<b>1,53 DB</b>

Im Rahmen dieses Testes ergibt sich die Schlußfolgerung, daß die Abbaubarkeit mit steigendem Doppelbindungsgehalt der Fettsäuren zunimmt.

Eine ähnliche Abhängigkeit scheint bei unterschiedlich ethoxylierten Fettalkoholen zu existieren. Dazu wurden jeweils Stearylalkohol und Oleylalkohol mit 20 und 40 mol Ethylenoxid unter Standardbedingungen umgesetzt. Die Ergebnisse sind wiederum in der folgenden Abbildung zusammengefaßt.

**% biolog. Abbau. auf 86% Salicylsäure**

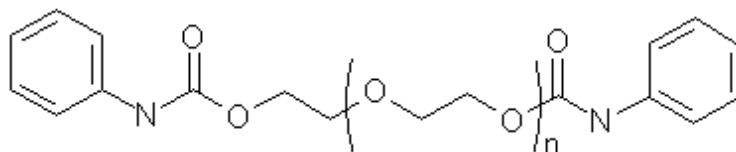


<b>MHM5869</b>	<b>5,3 %</b> Abbau	Verbindung <b>Stearylalk. x 20EO</b>
<b>MHM5870</b>	<b>38,2 %</b> Abbau	Verbindung <b>Stearylalk. x 40EO</b>
<b>MHM5879</b>	<b>38,2 %</b> Abbau	Verbindung <b>Oleylalk. x20EO</b>
<b>MHM5880</b>	<b>53,1 %</b> Abbau	Verbindung <b>Oleylalk. x40EO</b>

Ob daraus abgeleitet werden kann, daß ein zunehmender Ethoxylierungsgrad die biologische Abbaubarkeit erhöhe, muß in weiteren Prüfungen wie anderen OECD Tests abgeklärt werden.

Um aufzuzeigen wie sich der Reinheitsgrad der Verbindungen auf die biologische Abbaubarkeit auswirkt, wurde ein Substanzgemisch am Beispiel einer Urethanverbindung mit HPLC aufgetrennt. Die nachfolgende Abbildung stellt die Vorgehensweise zusammen.

2 Phenylisocyanat + PEG 400 =>



SVG 2748 (Rohprodukt), SVG 2748F (HPLC-gereinigt)

Verunreinigungen (zusammen < 5%):

Monoumsetzungsprodukt  
 Diphenylharnstoff  
 Katalysator (DABCO)  
 Variation über n

## Fettalkohole und Fettsäuren

Da ethoxylierte Fettalkohole und Fettsäuren als Textilhilfsmittel eine große Bedeutung haben, ist es sinnvoll diese Klasse unter dem Gesichtspunkt der biologischen Abbaubarkeit näher zu untersuchen. Wie bereits berichtet wurde, fand man im Rahmen eines Schnelltests der biologischen Abbaubarkeit eine Abhängigkeit vom Gehalt der Doppelbindungen der entsprechenden Fettsäuren.

Nach den nun vorliegenden Abbauergebnissen aus 4 verschiedenen Testverfahren OECD 301 A, 301 F, 302 B, DIN EN 1899-1 zeigt sich ein sehr detailliertes Bild der biologischen Abbaubarkeit. Die Testsubstanzen setzen sich aus Stearin-, Öl- und Linolsäure sowie Stearyl- und Oleylalkohol mit Ethoxylierungsgraden zwischen 9 und 60 EO sowie Mischungen dieser Präparate zusammen.

Die Ergebnisse sind im Folgenden zusammengefasst:

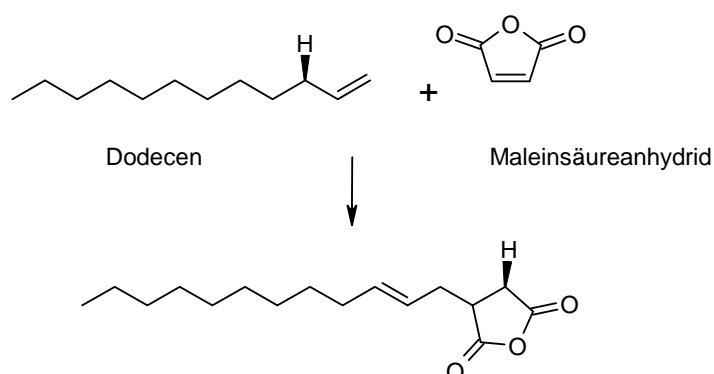
- Die Testsubstanzen ergeben im allgemeinen eine gute mikrobielle Abbaubarkeit.
- Nach einer Testzeit von 28 Tagen werden keine Unterschiede zwischen Stearyl- und Oleylderivaten festgestellt. Höher ethoxylierte Derivate zeigen teilweise langsamere Abbauraten in den ersten 5 Tagen.
- Auch unter den ausführlichen Testmethoden des OECD ist kein signifikanter Synergismus bei Mischungen in bezug auf biologische Abbaubarkeit festzustellen.

Fazit:

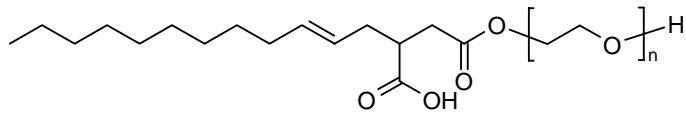
Diese Stoffklassen bieten bei Vorliegen von noch zu untersuchenden interessanten technischen Eigenschaften ein gutes Potential zur Entwicklung neuer biologisch abbaubarer Egalisier- und Dispergiermittel.

## Substituierte Bernsteinsäureester

Aus der Reaktion von Olefinen mit Maleinsäureanhydrid sind in einer En-Reaktion substituierte Bernsteinsäuren nach folgendem Schema zugänglich:



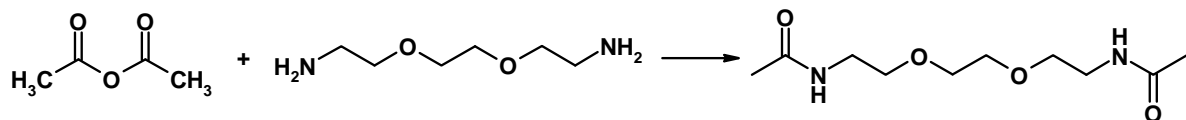
Die ethoxylierten Produkte sind als Emulgatoren bekannt (ICI), deren Abbaubarkeit jedoch bisher noch nicht untersucht worden ist.



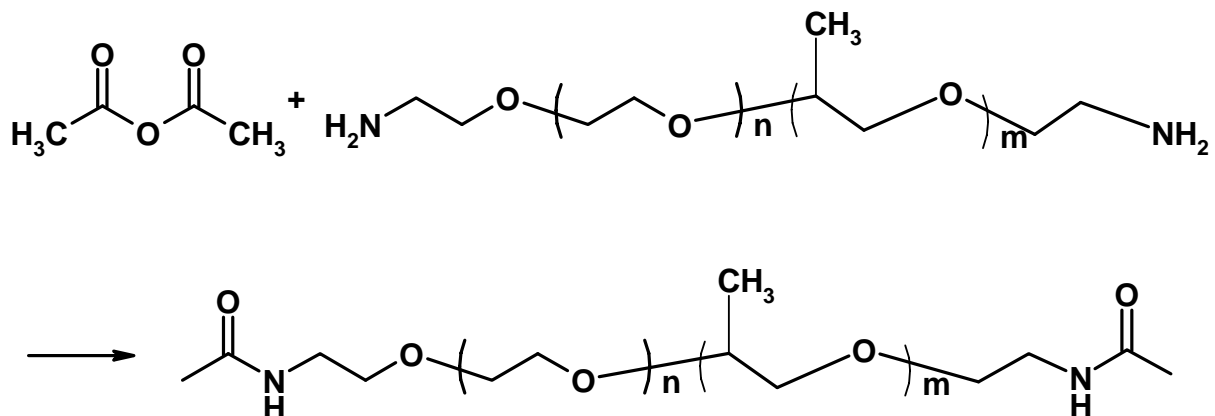
In unseren Abbaubarkeitsuntersuchungen stellt sich heraus, daß die Substanzen im Vergleich zu den oben erwähnten Fettsäureestern nur unzulänglich abgebaut werden. Dies ist umso überraschender als sowohl eine Polyethylenglykolkette als auch die lineare Alkan- und Alkenkette recht gut abbaubar sind. Ein möglicher Grund für die schlechte Abbaubarkeit könnte im Substitutionsmuster der Bernsteinsäure liegen. Es besteht weiterer Untersuchungsbedarf mit geeigneten Modellsubstanzen.

### Bisacetamide

Wie bereits erwähnt, besitzen die Umsetzungsprodukte aus Essiganhidrid und Aminoglykolethern unerklärlich niedrige Abbauraten.

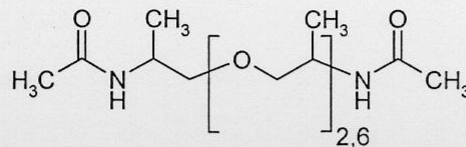


Zur weiteren Aufklärung werden verschiedene Diaminopolyglykolether (Jeffamine) mit Essiganhidrid umgesetzt, um zu prüfen, ob die Kettenlänge und Zusammensetzung die Abbaubarkeit beeinflussen.

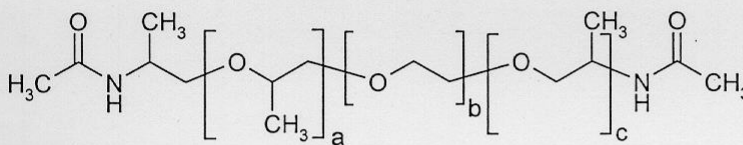


Nur eine längere Polyoxyethylenkette (ca. 40 EO) verbessert die Abbaubarkeit erheblich. Weitere Details sind der folgenden Seite zu entnehmen.

## Variationen der (Bis-)Acetamide Umsetzungen mit Jeffaminen™



MHM 6386



a+c = 2,5  
b = 8,5

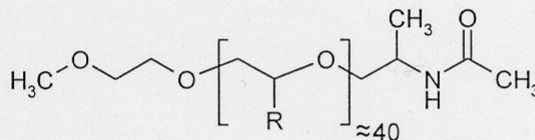
MHM 6387

a+c = 2,5  
b = 15,5

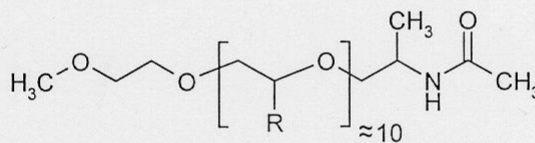
MHM 6388

a+c = 2,5  
b = 40,5

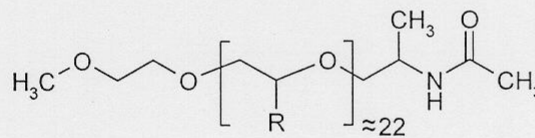
MHM 6389



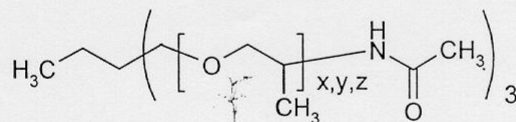
R = H, CH<sub>3</sub>   MHM 6391  
PO/EO = 10/32



R = H, CH<sub>3</sub>   MHM 6392  
PO/EO = 9/1

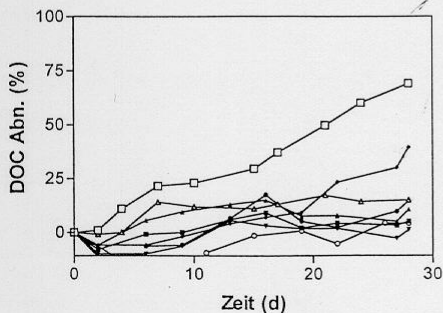


R = H, CH<sub>3</sub>   MHM 6393  
PO/EO = 3/19

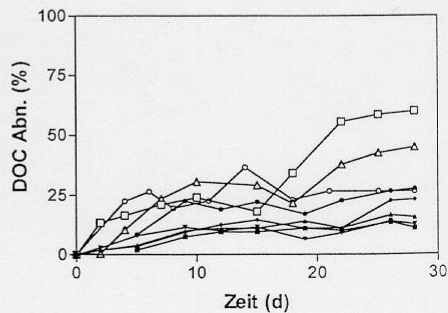


x+y+z ≈ 5,3   MHM 6395

Zahn-Wellens



DOC Abn.-Test



## Vorschläge zu Leitstrukturen

Die bisherigen Arbeiten ergaben einen Katalog an Leitstrukturen:

- Aminosäurekondensate und -derivate vorwiegend für Sequestriermittel
- (Ethoxylierte) Polyphenole, Gallussäure als Carriersysteme und Dispergiermittel
- Saponine (Komplexe Cycloalkyl-polyglykoside)
- Alkylpolyglykoside in textilen Anwendungen (ohne Schaum und Verfärbungsprobleme)
- Terpene als Fettreste (Egalisiermittel)
- Zuckerderivate mit Sulfat und Fettrest
- Hydroxamsäurederivate
- Phosphate

## 4. Dispergiermittelsynthesen

### 4.1. Wirkungsweise

**Dispergierhilfsmittel** haben die Funktion, die Dispergierbarkeit von im Färbemedium schwerlöslichen Farbstoffen zu verbessern. Sie verfügen sowohl über lipophile als auch über hydrophile funktionelle Gruppen, die es ihnen ermöglichen, schwer wasserlösliche Stoffe im wässrigen Medium fein zu verteilen.

### 4.2. Stand der Technik

Stand der Technik sind beispielsweise Naphthalinsulfonsäure-Formaldehyd-Kondensate. Nach einer Schätzung des Fraunhofer Instituts aus dem Jahre 1993 werden in Deutschland jährlich rund 11.000 Tonnen Dispergiermittel im Bereich Textil eingesetzt.

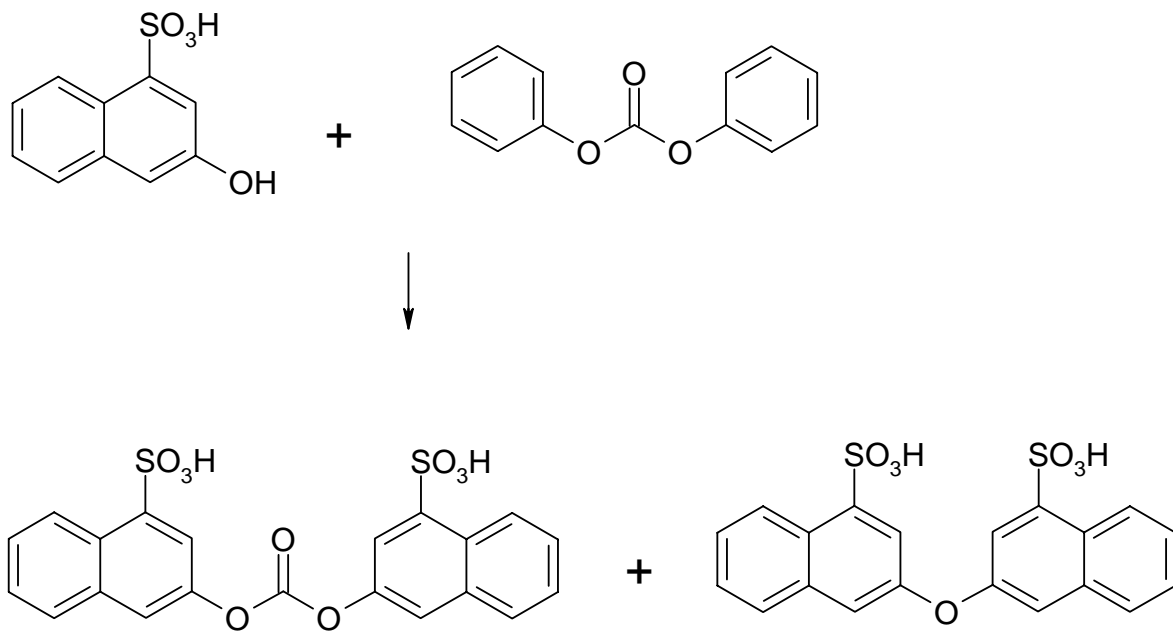
### 4.3. Synthese von Verbindungen und Gemischen

Handelsübliche Dispergiermittel enthalten hydrophobe Ketten, die einen biologischen Abbau stören. Es ist Teil des Konzeptes, Sollbruchstellen in Form von Carbonaten einzubauen.

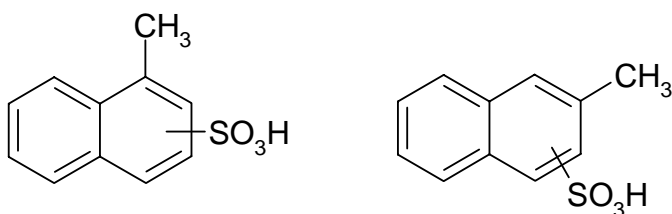
Die Umsetzung von Hydroxy-naphthalinsulfonsäuren mit Diphenylcarbonat ergab bisher keine brauchbaren Produkte. Überraschenderweise fand kaum eine Umsetzung bei den



meisten Isomeren statt. Im Fall der 3-Hydroxy-1-naphthalinsulfonsäure entstand das Carbonat in Mischung mit einem Ether, wie aus der IR-Analyse ersichtlich. Die Mischung zeigte keinen biologischen Abbau im Vortest, was z. Teil durch eine ungenügende Wasserlöslichkeit bedingt ist. Es ist geplant, durch Einsatz verschiedener Gegenionen und / oder Erhöhung der Sulfonsäuregruppenanzahl die Löslichkeit zu verbessern. Die Abbauprüfungen der bei einer Hydrolyse entstehenden Bruchstücke sind weiter unten beschrieben.



Als Modellverbindungen für eine handelsübliches Dispergiermittel wurden die relativ gut zugänglichen Methylnaphthalinsulfonsäuren synthetisiert.



Die Produkte zeigten einen geringen biologischen Abbau, der vermutlich durch die freien Methylgruppen eingeleitet wird. Die Dispergierwirkung im Vortest ergab nicht das Niveau handelsüblicher Dispergatoren.

Ein anderer Teil des Konzeptes besteht darin Ligninsulfonate, die als schwer abbaubare Dispergiermittel bekannt sind, zu modifizieren um den biologischen Abbau zu erleichtern und gleichzeitig noch eine Dispergierwirkung zu erhalten. Dazu wurden niedermolekulare Lignine, die aus dem Kraft-Abbau resultieren, mit Ethylenoxid umgesetzt. Die Produkte

zeigten im Vortest keine Wirkung als Dispergiermittel, im Gegensatz zu sulfonierten Ligninen, die eine gute Dispergierwirkung aufwiesen. Alle Produkte ergaben im biologischen Vortest nur geringe Abbaubarkeiten.

Handelsübliche Dispergiermittel enthalten hydrophobe Ketten, die einen biologischen Abbau stören. Es ist Teil des Konzeptes, Sollbruchstellen in Form von Carbonaten einzubauen. Da die bisherigen Modellverbindungen nur einen unzureichenden biologischen Abbau erbrachten, schloß sich eine Untersuchung der über die Carbonatbindungen abgespaltenen Bruchstücke an. Die Resultate sind nachfolgend zusammengestellt.

5-Hydroxy-1-naphthalinsulfonsäure	15,6% Abbau
7-Hydroxy-1-naphthalinsulfonsäure	6,1% Abbau
5-Hydroxy-2-naphthalinsulfonsäure	1,4% Abbau

Die bisherigen Untersuchungen deuten an, daß aus der Gruppe der aromatischen Sulfonsäuren keine leicht biologisch abbaubaren Dispergiermittel nach OECD 301 zu erwarten sind. Andererseits gibt es Hinweise, daß diese Klasse nach dem Zahn-Wellens Test (OECD 302B) biologisch abbaubar sein könnte. Dies würde eine teilweise Eliminierung der Substanzen durch Adsorption am Klärschlamm bedeuten.

Ein neues Dispergiermittel, das nach Herstellerangaben ein Naphthalinsulfonsäure-Formaldehyd-Kondensat ist, erweist sich weder als biologisch abbaubar noch als biologisch eliminierbar. Dies bestätigt unsere bisherige Erfahrung, daß Naphthalinsulfonsäure-Formaldehyd-Kondensate nicht abbaubar sind unter „normalen“ Bedingungen (keine adaptierten Bakterien).

Die Fettsäurederivate wurden am Institut für Textilchemie DITF auf technische Wirksamkeit als Dispergiermittel untersucht.

#### **4.4. Biologische Abbaubarkeit**

##### **Biologische Abbauuntersuchungen**

Im Berichtszeitraum traten gehäuft Probleme bei der Beurteilung der biologischen Abbaubarkeit auf. Es wurde festgestellt, daß Unterschiede zwischen dem Schnelltest

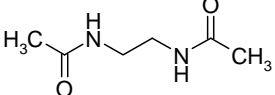
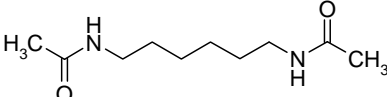
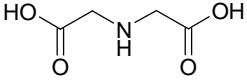
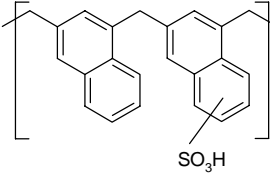
BSB5/CSB (definiert als biologische Abbaubarkeit) und den OECD Tests auftraten. In der Tabelle auf der nächsten Seite ist dies anschaulich dokumentiert.

Bei einigen Verbindungen, z. B. MHM 6145, VUW 1786, zeigt der BSB5/CSB-Test eine gute Abbaubarkeit an; dagegen deuten die OECD Testmethoden keine oder nur eine schlechte Abbaubarkeit an.

Umgekehrt gibt es Substanzen, z.B. MHM 6105, MHM 6106, die eine schlechte biologische Abbaubarkeit nach dem Schnelltest erwarten lassen, in den OECD-Tests jedoch wesentlich besser abschneiden.

Wegen dieser Unsicherheiten haben wir im Projekt beschlossen den sogenannten Schnelltest nicht mehr anzuwenden, da er uns falsche und gute Ergebnisse vortäuscht.

Andererseits ist die Ursache für die Diskrepanz nicht bekannt und hier besteht Bedarf zur Aufklärung. Der Schnelltest wäre ein einfacher und praktikabler Test um die Abbaubarkeit nicht nur im Screening, sondern auch im Praxisversuch vorteilhaft zu beurteilen.

Testsubstanz	Kürzel	BSB5/C SB	OECD 301A DIEAWAY -DOC (%/d; max)	OECD 302B Zahn-Wellens -DOC (%/d; max)	OECD 301F Respirometer % O2/d; max
	MHM 6105	8	106/10 109	95/10 102	80/10 85
	MHM 6106	10	96/10 105	104/10 104	40/10 83
	RGR 5846	22	101/10 101	84/10 84	91/10 100
 <i>SETAMOL™ TX 5110 (fl)</i>	MHM 6145	69	17/10 26	0/10 10	16/10 19
o/p Cyclohexylphenol + 30 EO	MHM 6275	3	20/10 74	8/10 74	26/10 73
2-Hydroxybiphenyl + 20 EO	MHM 6370	2	26/10 67	8/10 60	24/10 55
4-Hydroxybiphenyl + 30 EO	MHM 6377	3	24/10 94	0/10 98	27/10 74
4-Hydroxybenzoesäure + 30 EO	MHM 6422	2	20/10 72	0/10 99	28/10 79
Talgfettamin+5EO+PEG400+Hexadecanol+POCL3	VUW 1786	80	30/10 34/10	68/10 54/10	32/10
Laurylalkohol (C12) + 10 EO	GMI 488	10	41/10 90	67/10 80	



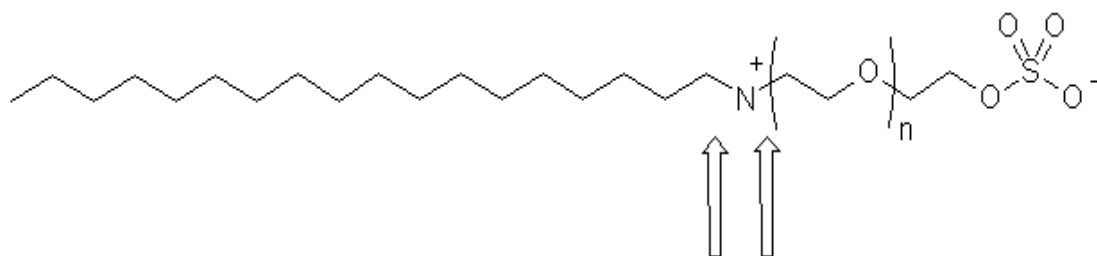
## 5. Egalisierungsmittelsynthesen

### Modellverbindungen für Egalisierungsmittel

Nachfolgend ist die Wirkungsweise und der chemische Aufbau von Egalisierungsmitteln beschrieben.

#### Egalisierungsmittel: Wirkungsmodell

Typ	hydrophober Teil	Verknüpfung	kationisches Zentrum	hydrophiler Teil	anionischer Teil
Handelsprodukt AVOLAN UL 75	Stearyl	-CH <sub>2</sub> -N+ -CH <sub>2</sub> -	N+	(EO) <sub>50</sub>	OSO <sub>3</sub> <sup>-</sup>

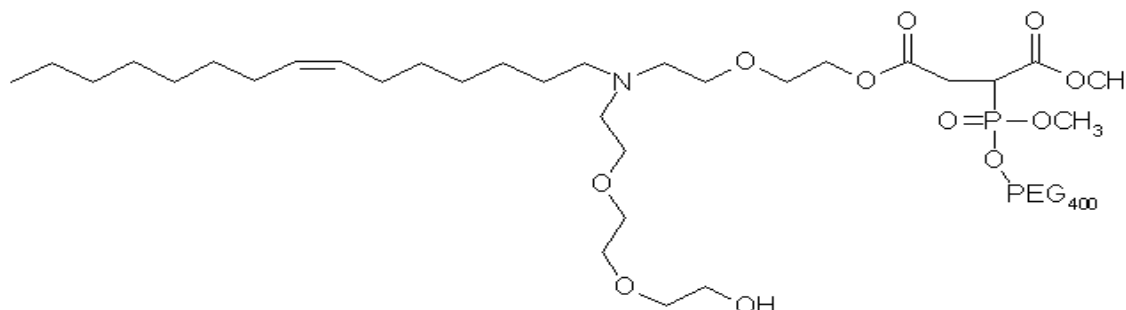


schwer abbaubare Bindungen

Das Ziel ist die schwer abbaubaren Bindungen zu substituieren.

#### Egalisierungsmittel: Estergruppen als Angriffspunkt

Typ	hydrophober Teil	Verknüpfung	kationisches Zentrum	hydrophiler Teil	anionischer Teil
SVG 3188	Oleyl	-CH <sub>2</sub> -N -CH <sub>2</sub> -	N	(EO) <sub>13</sub>	(COO <sup>-</sup> )



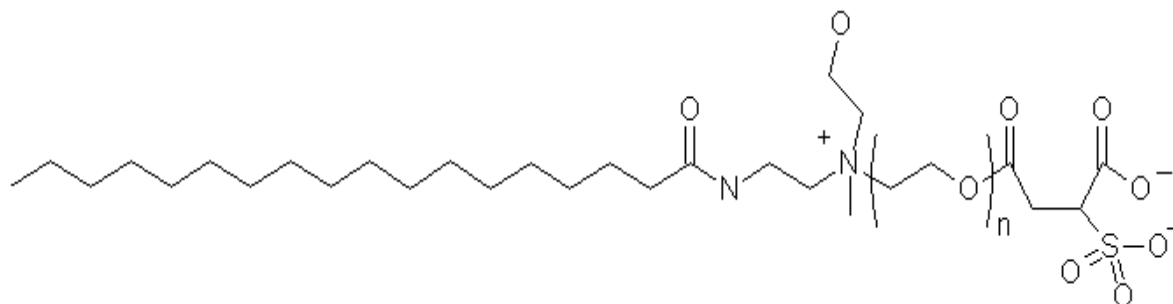
Egalisierungswirkung: gut

Abbaubarkeit (Schnelltest) schlecht

Amid-Gruppen haben sich bisher nicht als sonderlich hilfreich bei den Egalisiermitteln erwiesen. Die nachfolgende Tabelle gibt eine detaillierte Darstellung.

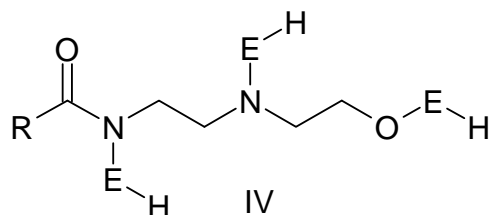
Egalisiermittel: Amidgruppen als Angriffspunkt, Fragmentierungsmöglichkeit des Moleküls

Typ	hydrophober Teil	Verknüpfung	kationisches Zentrum	hydrophiler Teil	anionischer Teil
SVG 2495	Stearoyl	-CH <sub>2</sub> -CO-NH-CH <sub>2</sub> -	N	(EO) <sub>20</sub>	Maleinsäurehalbester
SVG 3115	Stearoyl	-CH <sub>2</sub> -CO-NH-CH <sub>2</sub> -	N	(EO) <sub>40</sub>	Maleinsäurehalbester
SVG 3116	Stearoyl	-CH <sub>2</sub> -CO-NH-CH <sub>2</sub> -	N	(EO) <sub>40</sub>	Sulfosuccinat
SVG 3119	Oleoyl	-CH <sub>2</sub> -CO-NH-CH <sub>2</sub> -	N	(EO) <sub>40</sub>	Maleinsäurehalbester
SVG 3120	Oleoyl	-CH <sub>2</sub> -CO-NH-CH <sub>2</sub> -	N	(EO) <sub>40</sub>	Sulfosuccinat
SVG 3123	Oleoyl	-CH <sub>2</sub> -CO-NH-CH <sub>2</sub> -	N <sup>+</sup>	(EO) <sub>40</sub>	
SVG 3122	Stearoyl	-CH <sub>2</sub> -CO-NH-CH <sub>2</sub> -	N <sup>+</sup>	(EO) <sub>40</sub>	
SVG 3124	Stearoyl	-CH <sub>2</sub> -CO-NH-CH <sub>2</sub> -	N <sup>+</sup>	(EO) <sub>40</sub>	



Ergebnisse des Abbaubarkeits-Schnelltests (5d, 30°C): alle zwischen 0 und 4%  
Egalisierwirkung: mäßig

Weitere Modellverbindungen wurden aus Stearinsäure und Ölsäure mit Aminoethylethanolamin und Ethylenoxid zu IV umgesetzt (R= Fettalkylrest, alle E zusammen: 20-40 EO). Die Ladung wurde z.T. durch Quaternierung (Dimethylsulfat) oder durch zusätzliche anionische Gruppen (Umsetzung der OH-Funktion mit Maleinsäureanhydrid, ggf. weitere Addition von Bisulfit) erhöht.



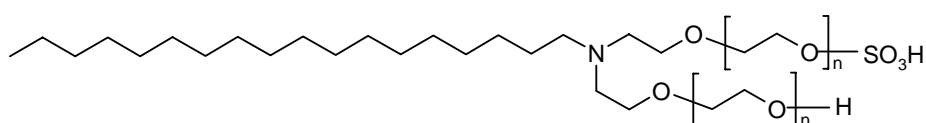
Ergebnis: Die Produkte sind nicht wirksam genug und die Abbaubarkeit ist nicht gegeben. Offenbar reicht die Einführung von Amidgruppen nicht aus, um Angriffspunkte für den Abbau bereitzustellen. Estergruppen sollten hier besser wirken. Unter Umständen kommt es sogar unter den Anwendungsbedingungen bereits zu einem gewissen hydrolytischen Abbau, der den weiteren Abbau durch die Bakterien unterstützt.

### 5.1.-2. Wirkungsweise und Stand der Technik

Egalisiermittel werden in der Färberei von Wolle eingesetzt, um ein egales, d.h. gleichmäßiges Farbbild zu erhalten. Das Garn bzw. Gewebe oder Gewirke soll an jeder Stelle den gleichen Farbton haben. Neben dieser Flächenegalität ist es aber auch wichtig, eine Faseregalität zu erzielen, d.h. daß die Faser sowohl an der Wurzel als auch an der Faserspitze eine identische Färbung zeigt. Dabei ist zu bedenken, daß die Faserspitze aufgrund von Witterungseinflüssen eine deutlich schnellere Farbstoffaufnahme zeigt, was vor allem dann zum Problem wird, wenn mit schlecht migrierenden, das heißt sich im weiteren Färbeverlauf schlecht ausgleichenden Farbstoffen gefärbt wird.

Ein sehr einfaches Erklärungsmodell für die Wirkungsweise von Wollegalisiermitteln begründet sich in der Annahme von ionischen Wechselwirkungen des anionischen Wollfarbstoffes mit dem unter Färbebedingungen kationisch (=> Ammoniumstickstoff) geladenen Egalisiermittel.

Formel 1 zeigt dazu die allgemeine Struktur eines Wollegalisiermittels:



Formel 1

Der sich dabei bildende ionische Farbstoff-Hilfsmittel-Komplex verhindert ein zu schnelles Aufziehen des Farbstoffes auf die Wolle. Erst bei Steigerung der Temperatur wird der Farbstoff langsam aus dem Komplex wieder freigegeben und steht dann der Wolle zur Verfügung.



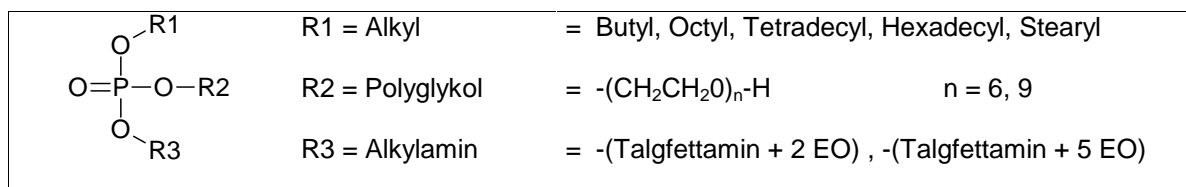
Die dem Stand der Technik entsprechenden Wollegalisiermittel, z.B. Verbindungen vom Typ der Formel 1, haben den Nachteil, daß sie nicht bzw. nur sehr schlecht biologisch abbaubar sind.

Aus diesem einfachen Egalisiermittel-Wirkungs-Modell wird schon klar ersichtlich, welche Probleme sich bei der Entwicklung von neuen Egalisiermittel ergeben. Es muß nämlich eine genaue Abstimmung der Hilfsmittel-Farbstoff-Wechselwirkungen auf die unterschiedlichsten zum Einsatz kommenden Wollfarbstoffe erfolgen. Ist zum Beispiel der beschriebene Farbstoff-Hilfsmittel-Komplex zu stabil, zerfällt er im Färbeverlauf nicht vollständig genug. Resultat ist dann ein unvollständiges Aufziehen des Farbstoffes auf die Wolle. Der Farbstoff bleibt in der Flotte zurück und gelangt letztendlich in das Färbereiabwasser. Andererseits besteht das Problem, daß der Farbstoff-Hilfsmittel-Komplex eine zu geringe Löslichkeit in der Färbeflotte aufweist. Resultat davon ist, daß der Komplex als solcher auf die Wolle aufzieht. In dieser Form ist der Farbstoff natürlich nur ungenügend fixiert. Wird die gefärbte Wolle nach der Färbung mit klarem Wasser gespült, geht der Komplex in Lösung und damit auch der Farbstoff von der Wolle zurück in die wässrige Phase. Diesen Effekt bezeichnet man als Drain-Effekt.

Aufgrund dieser Problematik wurde im Rahmen unseres Projektes bei der Entwicklung des biologisch abbaubaren Wollegalisiermittels versucht, das anwendungstechnische Eigenschaftsbild des neuen Produktes möglichst nah an ein existierendes Handelsprodukt heranzubringen. Dadurch wird eine deutlich einfachere und schnellere Markteinführung des neuen Produktes gewährleistet, da beim Kunden die Färbrezepturen nicht geändert werden müssen. Für diese Leitsubstanz wurde AVOLAN<sup>®</sup> UL75 gewählt, ein Produkt der Bayer AG, bekannt als sehr leistungsfähiges und breit einsetzbares Woll-Egalisiermittel.

#### **5.3.-4. Synthese von Verbindungen und Gemischen und biologische Abbaubarkeit**

Aus früheren Untersuchungen war bekannt, daß sich speziell substituierte Phosphorsäureester vom Typ



sehr gut als Wollegalisierungsmittel eignen und tendenziell auch bessere biologische Abbaubarkeiten zeigen als technisch vergleichbare, marktübliche Produkte.

Dieses Wissen wurde als Ansatz für ein breites Screening verschiedenster Substitutionsmuster genutzt, wobei die Untersuchungen und Beurteilungen erst einmal nur in anwendungstechnischer Richtung geführt wurden.

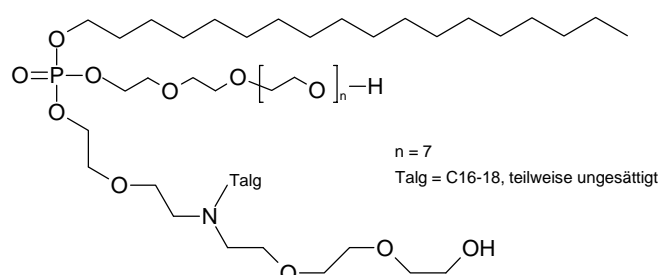
Die Synthese der Verbindungen läuft über eine Umsetzung der drei Alkoholkomponenten Alkanol, Polyglykol und ethoxyliertes Talgfettamin mit Phosphoroxchlorid in einer Eintopfreaktion.

Als besonders interessant im Vergleich zu AVOLAN UL 75 erwiesen sich dabei die Verbindungstypen 1 und 2.

1: R1= Hexadecyl, R2= PEG400 und R3= Talgamin+5EO

2: R1= Stearyl, R2= PEG 400 und R3= Talgamin+5EO.

Zur Veranschaulichung ist hier die Struktur 2 in idealisierter Form dargestellt:



Eine Überprüfung der biologischen Abbaubarkeit zeigte, daß in allen betrachteten Testmethoden eine deutliche Verbesserung der Abbaubarkeit gegenüber den momentan eingesetzten, nicht abbaubaren Wollegalisierungsmitteln erreicht wird.

Test auf biologische Abbaubarkeit:	BSB5/CSB	72%
	Zahn-Wellens	70%/10d 90%/30d
	OECD 301A	55%/10d

Zwei Probleme hafteten den neuen Verbindungstypen allerdings noch an. Erstens kam es bei der Färbung mit speziellen Metallkomplexfarbstoffen mitunter zu Anrandungen an dem Färbegefäß, es bildeten sich also während der Färbung schwerlösliche Farbstoffkomplexe. Zweitens war es bisher nicht möglich, die neuen Wirkstoffe in einer flüssigen Formulierung bereitzustellen. In Anbetracht einer leichten und sicheren Dosierung in der Färberei ist das Vorliegen einer flüssigen Form natürlich unabdingbar.

Zur Lösung der Probleme wurden verschiedene verfahrenstechnische Varianten zur Darstellung von 1 und 2 untersucht. Es zeigte sich, daß unter bestimmten Bedingungen zumindest im Labormaßstab flüssige Formulierungen möglich sind. Es zeigte sich weiterhin, daß die verschiedenen Darstellungsvarianten (z.B. VUW 6100, 6176, 6177, 6178 und 6179) nur geringen Einfluß auf den Grad der biologischen Abaubarkeit zeigten. Abbaueversuche der verschiedenen nichtformulierten Produkte bei Herrn Dr. Rieger ergaben im Respirometertest (OECD 301F) nach 28 Tagen

VUW 6100	54%
VUW 6176	60%
VUW 6177	48%
VUW 6178	57%
VUW 6179	52%.

Anwendungstechnisch ergaben sich für die Formulierungen der Wirkstoffe VUW 6100 und 6176 die besten Ergebnisse (u.a. keine Ausfällungen mehr mit den Metallkomplexfarbstoffen).

Aufbauend auf diesen Ergebnissen wurden die Syntheseparameter zur Herstellung der Phosphorsäureester weiter optimiert. Schwerpunkt bei den Arbeiten lag auf dem Strukturtyp 1, und hier im speziellen auf der Verfahrensvariante VUW 6100. Ziel der Arbeiten war die Herstellung von Mustermengen in der Größenordnung von 5-10kg, um damit die geplanten Kundenversuche durchführen zu können.

Es zeigte sich, daß sich die für Herstellung von 50g-Mengen als optimal gefundenen Herstellungsbedingungen nicht auf die Synthese von kg-Mengen übertragen ließen.

Zwar zeigten sich fast alle Produkte in der anwendungstechnischen Überprüfung gegen AVOLAN UL 75 gute Ergebnisse, Probleme ergaben sich aber bei der Stabilität der Flüssigformulierungen. Die Proben zeigten nach einigen Tagen Lagerzeit Trennungerscheinungen.

Zur Lösung dieses Problems wurden nochmals Temperaturführung und Reaktionssequenz bei der Synthese und zudem Stellmittel und Stellmittelmengen bei der Formierung untersucht.

Die Versuche mündeten in einer Formulierung VUW 6612, von der 10kg im Labor und später auch 100 kg im Sonderlabor hergestellt wurden. Mit diesem Produkt wurden zwei Kundenversuche durchgeführt.

Herr Dr. Rieger untersuchte dieses Produkt auf die biologische Abbaubarkeit. Dabei bestätigten sich erneut die gute Abbauwerte.

	OECD 301A (Dieaway)	OECD 302B (Zahn-Wellens)	OECD 301F (Respirometer)	
VUW 6612	66% / 10d	69% / 10d	56% / 10d	70% / 28d

## 6. Sequestriermittelsynthesen

### 6.1. Wirkungsweise

#### **Biologisch abbaubare Sequestriermittel in der Veredelungsstufe von nativen Fasern und textilen Erzeugnissen**

Textilbildende native pflanzliche Fasern, wie Baumwolle, enthalten in unbehandelter Form Wachse, Fette, Pektine und andere pflanzliche Bestandteile, die eine gelblich-braune Färbung der Faser verursachen. Dadurch sind nicht alle gewünschten Einfärbungen möglich, oder sie fallen unegal aus. Zu den genannten Wachsen und Fetten der Baumwolle gesellen sich bei Fasermischungen mit Synthesefasern, beispielsweise mit Polyamid, Polyester, Elastan oder anderen, noch Avivageöle, beispielsweise Spulöl oder Silikonöl, als für die Einfärbung störende

Komponenten hinzu. Deshalb werden Behandlungsflotten eingesetzt, die Wasser, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>,

Netz-/Wasch- und Emulgiermittel, Alkali und **Bleichregulatoren/Sequestriermittel** enthalten.

Als Regulatoren wurden lange Zeit Wasserglas und/oder anorganische Phosphate eingesetzt. Wasserglas brachte den Nachteil mit sich, daß unlösliche Calciumsilikatablagerungen auf Material und Maschinen entstanden, und die Phosphate trugen zur Überdüngung der Abwässer bei. Die sie ersetzenden Polyphosphate sind wiederum biologisch schwer oder gar nicht abbaubar und belasten somit in anderer Weise die Abwässer. Auch die ebenfalls biologisch nicht abbaubare Ethylendiamin-tetraessigsäure (EDTA), die zudem vom Klärschlamm einer Ab-

wasserreinigungsanlage nicht absorbiert wird, belastet die Gewässer und ist daher bedenklich in ihrem Einsatz als **Bleichregulator**; bei EDTA kann zudem eine Remobilisierung von Schwermetallen nicht völlig ausgeschlossen werden, die somit erneut in den biologischen Kreislauf eintreten. Auch die ebenfalls als Regulatoren eingesetzten Phosphonobutan-tricarbonsäuren weisen eine sehr schlechte biologische Abbaurate auf. Es ist daher wünschens-

wert, EDTA, Phosphonobutan-tricarbonsäuren, Polyphosphate u.a. in Rezepturen durch biologisch abbaubare Produkte zu ersetzen.

Da in der Textilindustrie überwiegend Wasser als Lösungsmittel verwendet wird, spielt die Qualität des Wassers eine sehr bedeutende Rolle. Im Wasser enthaltene Metallionen können nicht nur einen unerwünschten Mehrverbrauch an Textilhilfsmitteln und/oder Farbstoffen verursachen, sondern auch auf den Ausfall der Warenqualität einen großen Einfluß haben.

So können in natürlichem Wasser vorkommende und als sogenannte Härtebildner bezeichneten Erdalkalisalze (v.a. Mg u. Ca-Verbindungen) beispielsweise zu Flecken oder Ausfällungen in textilen Prozessen führen. Gelöste Eisen- und Mangansalze dagegen katalysieren den unproduktiven Zerfall des zum Bleichen von Baumwolle verwendeten Wasserstoffperoxids und können darüber hinaus zur Verfärbung des Textils führen.

Es ist daher für die Textilindustrie von wesentlichem Interesse, Wasser zu verwenden, das mit Sicherheit keine Störungen verursacht.

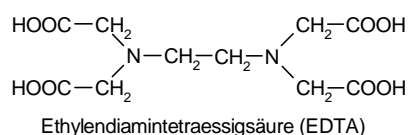
Die Unschädlichmachung der im Wasser vorkommenden Kationen erfolgt in der Textilindustrie sowie bei Waschprozessen im Haushalt entweder dadurch, dass man diese vor dem eigentlichen Prozeß aus dem Wasser entfernt, oder dadurch, dass man Stoffe zusetzt, die ihre schädliche Wirkung verhindern. Diese Substanzen überführen die störenden Ionen in

Komplexe, die zwar wasserlöslich sind, in denen die Metallionen jedoch nicht in dissoziierter Form vorliegen und somit keine Wechselwirkung mit den Textilhilfsmitteln mehr eingehen können.

## 6.2. Stand der Technik

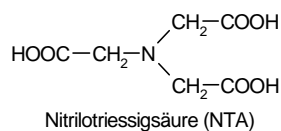
Zu den ältesten Gruppe von Zusatzstoffen zur Wasserbehandlung gehören die Phosphate, die bereits seit 1930 zur Wasserenthärtung verwendet werden. Während Alkaliorthophosphate die Calcium- und Magnesiumsalze aus wässriger Lösung als wasserunlösliche Phosphate ausfällen, bilden die Pyro- und Polyphosphate wasserlösliche Verbindungen mit den Härtebildnern des Wassers. Ursache dafür ist nicht etwa die gute Wasserlöslichkeit dieser Calcium- und Magnesiumsalze, sondern die Tatsache, dass es sich bei diesen Verbindungen nicht um echte Salze, sondern um Komplexe handelt, in denen die härtebildenden Kationen chelatartig gebunden sind. Es werden dabei 3-4 Phosphorsäureeinheiten zur Komplexbildung von einem Calcium- oder Magnesiumion gebraucht, was den relativ großen Mengenbedarf bei der Wasserenthärtung erklärt. Polyphosphate werden von Wasser in der Hitze zersetzt und gehen dabei in Orthophosphate über. Diese bilden dann wie erwähnt wasserunlösliche Verbindungen mit Calcium- und Magnesiumionen und können so zu Flecken auf dem behandelten Textil führen. Neben dieser Empfindlichkeit gegen heißes Wasser weisen Phosphate aber einen noch gravierenderen Nachteil auf. Die Verbindungen sind zwar nicht giftig, gelangen aber mit den Abwässern in Flüsse und Seen, wo sie das Wachstum von Algen fördern und so zur Eutrophierung der Gewässer beitragen.

Große Bedeutung als Additive zur Wasserkorrektur hat die Gruppe der Aminopolycarbonsäuren erlangt. Diese Verbindungen besitzen ein starkes Komplexbildungsvermögen für Metallkationen und werden daher nicht nur zur Maskierung von Calcium- und Magnesiumionen verwendet, sondern vor allem zur Bindung von störenden Metallen wie Eisen, Mangan und Kupfer. Der bekannteste Vertreter dieser Stoffklasse ist die Ethylendiamintetraessigsäure (EDTA).



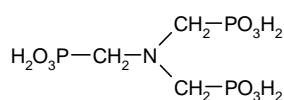
Sie wird aus Ethylendiamin und Chloressigsäure oder durch saure oder alkalische Cyanmethylierung von Ethylendiamin mit Formaldehyd und Blausäure hergestellt und in Form ihres Tetranatriumsalzes verwendet. Nachteilig ist die mangelnde biologische Abbaubarkeit der Verbindung. Dies gilt auch für das nächst höhere Homolog aus der Reihe der Aminopolycarbonsäuren, die Diethylentriaminpentaessigsäure (DTPA).

Besser abbaubar ist ein weiterer wichtiger Vertreter der Aminopolycarbonsäuren, die Nitrilotriessigsäure (NTA), die ebenso wie EDTA in Form ihres Natriumsalzes eingesetzt wird.

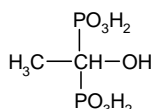


Die Herstellung erfolgt durch Cyanomethylierung von Ammoniak mit Formaldehyd und Natriumcyanid und anschließender Verseifung des intermediär entstehenden Zwischenprodukts Tris(cyanomethyl)amin (alkalischer Prozess), das auch durch Umsetzung von Hexamethylen-triamin mit Cyanwasserstoff in Schwefelsäure erhalten werden kann (saurer Prozess). Trotz der besseren Abbaubarkeit ist aber auch die Nitrilotriessigsäure in Diskussion geraten, da sie ein Potential zur Remobilisierung von Schwermetallen besitzt.

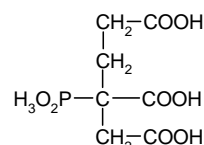
Heben den Aminopolycarbonsäuren werden auch Phosphonsäuren in größerem Maßstab zur Wasserbehandlung eingesetzt. Zu nennen sind hier als wichtige Vertreter die Amniotrismethanphosphonsäure (ATMP), die Hydroxyethandiphosphonsäure (HEDP) und die Phosphonobutan-tricarbonsäure (PBTC).



Amniotrismethanphosphonsäure (ATMP)



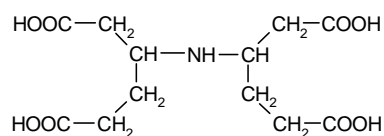
Hydroxyethandiphosphonsäure (HEDP)



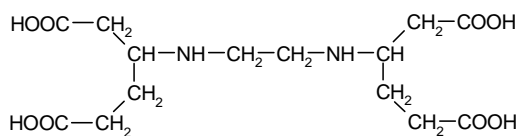
Phosphonobutan-tricarbonsäure (PBTC)

Allerdings weisen auch diese Verbindungen nur eine unzureichende biologische Abbaubarkeit auf.

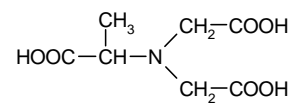
In letzter Zeit wurden verschiedene Aminocarbonsäure zur technischen Reife entwickelt, die eine bessere biologische Abbaubarkeit besitzen: Es sind dies die Iminodiessigsäure (IDS), Ethylendiamindiessigsäure (EDDS) und Alanindiessigsäure (ADE).



Iminodiessigsäure (IDS)



Ethylendiamindiessigsäure (EDDS)



Alanindiessigsäure (ADE)



### 6.3. Synthese von Sequestriermitteln auf der Basis nachwachsender Rohstoffe

Nur ca. 10 % der in der chemischen Industrie eingesetzten Rohstoffe stammen aus regenerativen Ressourcen. Der weitaus größte Teil wird dagegen aus fossilen Quellen wie Erdöl und Erdgas bezogen. Zur Herstellung von Chemikalien werden die fossilen Rohstoffe zunächst in einem energieaufwendigen Prozess in Grundbausteine wie Ethylen und Benzol zerlegt, aus denen dann die gewünschten Produkte aufgebaut werden.

Die Nutzung nachwachsender Rohstoffe bietet dagegen eine Reihe von Vorteilen:

- Man kann die durch die Natur schon erbrachte Syntheseleistung nutzbar machen.
- Nachwachsende Rohstoffe werden jährlich regeneriert.
- Die auf der Basis von Biomasse hergestellten Produkte sind in der Regel umweltverträglich und werden von den Verbrauchern bevorzugt.

Ziel der Arbeiten war es, bestimmte Syntheseelemente der Natur zu nutzen und die nachwachsende Rohstoffe so zu modifizieren, dass Sie den Anforderungen moderner Verarbeitungsprozesse der Textilindustrie genügen.

#### Sequestriermittel auf Stärkebasis

Die aus den natürlichen Rohstoffen Mais, Kartoffeln, Weizen, Reis oder Maniok erhältliche Stärke ist ein bereits gut etablierter nachwachsender Rohstoff. Der Verbrauch an in der chemischen Industrie liegt bei ca. 2 Mio Tonnen pro Jahr.

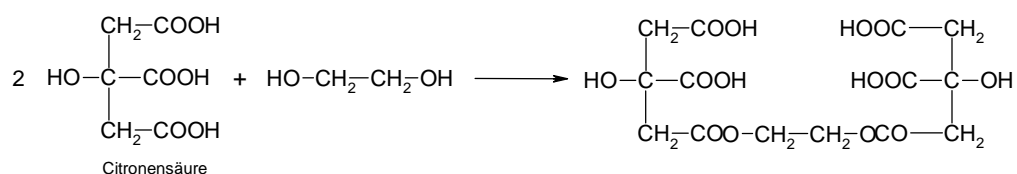
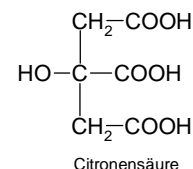
Durch einen teilweisen oxidativen Abbau von natürlicher Stärke lassen sich gezielt Carboxylfunktionen in das Kohlenhydratgerüst einführen. Die Menge an Säurefunktionen in der Stärke reicht aber nicht aus, um auf diese Weise als Komplexmittel wirken zu können.

Es wurde daher zusätzliche Acrylsäurereste über radikalische Propfreaktion in das Stärke eingeführt. Diese Produkte haben eine gute Wirksamkeit als Sequestriermittel. Allerdings ist nur der Stärkeanteil in dem Polymeren abbaubar, so dass die biologische Abbaubarkeit insgesamt nur mäßig ist.

## Synthese modifizierter Polycarbonsäuren

### Sequestriermittel auf Citronensäurebasis

Citronensäure als gut zugängliche Hydroxypolycarbonsäure kann anstelle von Polyphosphaten als Enthärter z. B. in Waschmitteln verwendet werden. Allerdings beträgt die Wirksamkeit von Natriumcitrat nur ca. 60 % derjenigen des Natriumtripolyphosphates. Da Citronensäure eine gute biologische Abbaubarkeit besitzt, wurde Citronensäure durch Umsetzung mit Polyglykolen modifiziert, um so eine mögliche Steigerung der Wirksamkeit zu erzielen.

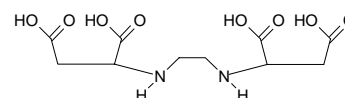


Neben der Citronensäure wurde auch Maleinsäure zur Herstellung von Polycarbonsäuren verwendet. Die Produkte wurden zur Prüfung des Ca-Bindevermögens und zur Untersuchung der Bioabbaubarkeit an die beteiligten Institute weitergeleitet.

Produkt	Gehalt	Chemisch
GMI 324	100 %	Citronensäure-Glycerin 1:1
GMI 325	100 %	Citronensäure-Glycerin 2:1
GMI 326	100 %	Citronensäure-Glycerin 1:2
GMI 327	100 %	Citronensäure-Ethylenglycol 1:1
GMI 329	100 %	Citronensäure-Ethylenglycol 2:1
GMI 322	100 %	Maleinsäure-Ethylenglycol 1:1
GMI 323	100 %	Maleinsäure-Ethylenglycol 1:2

Neben reinen Polycarbonsäuren haben besonders Aminopolycarbonsäuren ein besonderes Interesse als Komplexmittel erlangt. In der letzten Zeit wurden Aminopolycarbonsäuren hergestellt, die besser biologisch abbaubar sind.

So vermarktet die Firma Octel das aus Asparaginsäure und 1,2-Dibromethan zugängliche S,S- Ethylendiamindisuccinat. Die Ausgangssubstanzen und damit auch das Produkt sind jedoch relativ teuer. Es wird z.Z. untersucht, ob das aus Maleinsäure und Ethylendiamin zugäng-



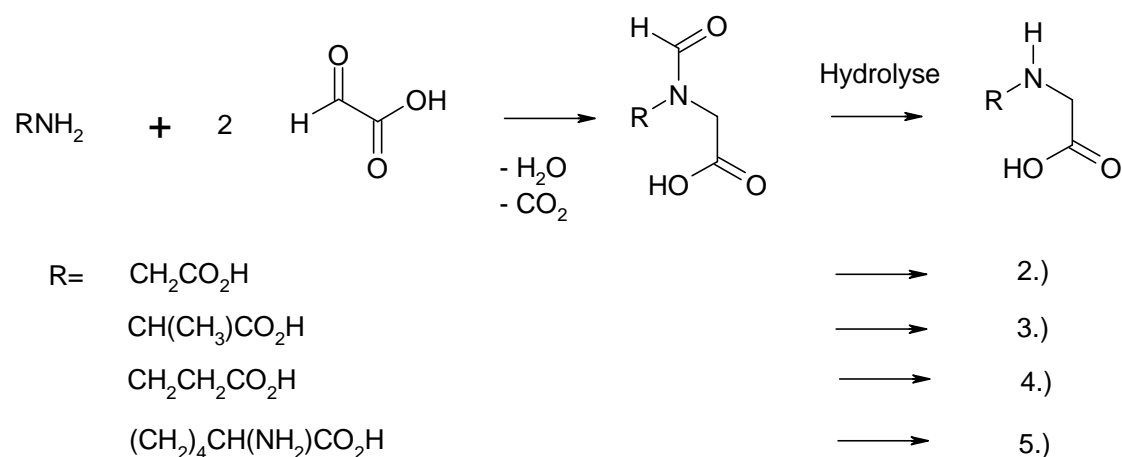
liche Racemat der Substanz auch eine biologisch Abbaubarkeit bei gleichzeitig guter Wirkung besitzt.

Produkt	Gehalt	Chemisch
GMI 371	87 %	EDDS (Racemat)
GMI 507	31,7 %	EDDS (S,S)

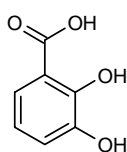
In Veröffentlichungen und Patenten wird die gute Wirksamkeit und Abbaubarkeit von Alanindiessigsäure beschrieben. Da auch das Monoessigsäurederivat (Stombin) gut abbaubar ist, wurde es zur Prüfung der Wirksamkeit synthetisiert. Ebenso wurde die Iminodiisopropionsäure hergestellt und zur Prüfung gegeben.

Produkt	Gehalt	Chemisch
GMI 518	100 %	Strombin
GMI 437	100 %	Iminodiisopropionsäure

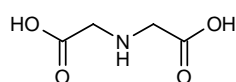
Aus der Gruppe der Siderophore (Erkenntnis aus biologischer Datenbank) wurden folgende Modellverbindungen unter Einsatz verschiedener Aminosäuren, mit Ausnahme von 1.), synthetisiert:



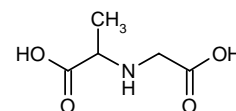
1.) 2,3-Dihydroxybenzoesäure



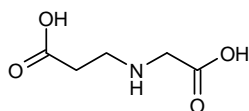
2.) Iminodiessigsäure



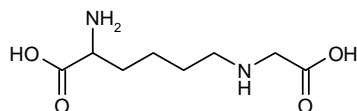
3.) L- Alanin / Glyoxylsäure ( Strombin)



4.) β- Alanin / Glyoxylsäure



5.) Lysin / Glyoxylsäure

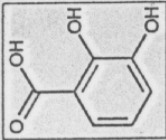
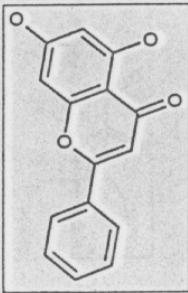
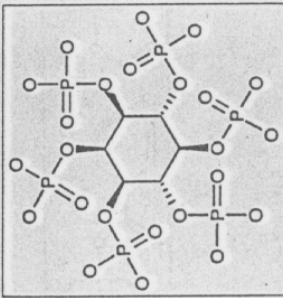


Abbauprüfungen und technische Wirksamkeit sind in Prüfung. Aus der Reihe der untersuchten Verbindungen zeigt Nr. 3 die höchsten Ca Bindungswerte von 35 mg CaCO<sub>3</sub>/g Wirkstoff.

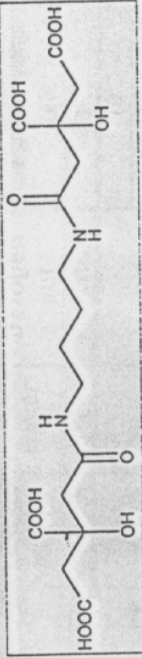
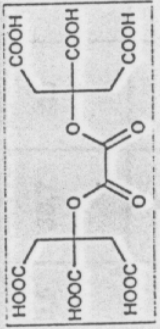
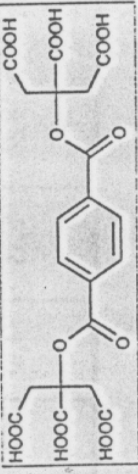
Durch die Erkenntnisse aus biologische Datenbanken angeregt, wurden weitere potentielle Sequestrierer synthetisiert. Die Daten sind auf den nachfolgenden Seiten zusammengefaßt. Bei den Zitronensäurederivaten ist es offenbar wichtig, daß die komplexierenden Säuregruppen eng zusammenstehen um Calciumionen zu binden, wie man aus dem Vergleich von RGR 6163 mit RGR 6183 sieht.

Die Phytinsäure zeigt ein außerordentlich großes Eisenbindevermögen von 60 mg/l (Standard: 10 mg/l). Leider ist die Abbaubarkeit nach dem Schnelltest nicht überragend hoch. Dies ist umso überraschender weil die Substanz in biologischen Organismen wohl abgebaut wird.

### Biologisch abbaubare Textilhilfsmittel (Sequestriermittel)

	Ca-bindevermögen-mg CaCO <sub>3</sub> /g Wirkstoff 1 g/l	Fe-bindevermögen 1 g/l	BSB5 bei 30°C
<p>2,3- Dihydroxybenzoesäure RGR 5868</p> 	80 mg starke Eigenfärbung	10 mg > 50 mg starke Eigenfärbung	69,60%
<p>5,7- Dihydroxyflavon RGR 6606</p> 	0 mg starke Eigenfärbung	< 10 mg Substanz geht nicht vollständig in Lösung	49,80%
<p>Phytinsäure RGR 6607</p> 	91 mg 88 mg	60 mg 40 mg	7,60%

## Biologisch abbaubare Textilhilfsmittel (Sequestriermittel)

Zitronensäure / 1,4 - Diaminobutan RGR 6324		Struktur muß noch geklärt werden
Zitronensäure / Oxalylchlorid RGR 6163		Ca - Bindevermögen (mg Carbonat Fe - Bindeven BSB 5 (30°C) (1 g/l) (3g/l) (5g/l) (1 g/l)
Zitronensäure / Terephthalyl- chlorid RGR 6183		82 mg 134 mg 147 mg < 10 mg 45% 15 mg 12 mg 14 mg < 10 mg 74,60%

\*) : idealisierte Struktur

Aminosäurestrukturen bewirken oftmals Komplezierungen. Deshalb wurde aus Lederverschnitt durch alkalische Hydrolyse verschiedene Eiweißhydrolysate erzeugt. Es wurden keine hohen Bindungseigenschaften festgestellt. Die Ergebnisse sind nachfolgend dokumentiert.

## Biologisch abbaubare Textilhilfsmittel (Sequestriermittel)

### Eiweißhydrolysate

Versuchs- Nr. EHL	Ca-bindevermögen-mg CaCO <sub>3</sub> /g Wirkstoff 1 g/l	Ca-bindevermögen-mg CaCO <sub>3</sub> /g Wirkstoff 3 g/l	Fe-bindevermögen 1 g/l	Fe-bindevermögen 3 g/l	BSB5 bei 30°C
189 A	59 mg	20 mg	< 10 mg	< 10 mg	45,50%
189 B	10 mg	10 mg	< 10 mg	< 10 mg	50,30%
189 C	15 mg	9 mg	< 10 mg	< 10 mg	41,30%
189 D	3 mg	5 mg	< 10 mg	< 10 mg	41,50%
189 E	10 mg	13 mg	< 10 mg	< 10 mg	45,40%

Der Wirkstoffgehalt wurde bei der Einwaage nicht berücksichtigt.

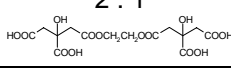
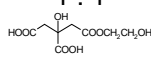
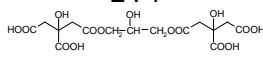
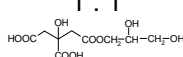
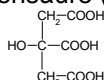


Eiweißhydrolysat vom 09.1996 bzw. 11.1996  
Physikalische Daten

Vers.	Charg.- Nr.:	pH-Wert		Atro		Gesamt- asche bezogen auf Feststoff	Viskosität/-Brockfield		Dichte	Oberfl- spann.	Leitföh.	Bemerkung	
		Möller- Werke 100%	Bayer 10%	Möller- Werke %	Bayer %		Geschwindig- keit RPM	mPas					50g/l
EHL	ChN												
189A	2/996	10,97	10,76	10,57	25,6	28,1	13,5	10 20 50 100	13 16 21,2 31,9	1,12	55,7	4350	Möbelleder- falzspänen
189B	3/996	11,12	10,93	10,68	29,5	28,6	27,1	10 20 50 100	13 16 20,8 29,8	1,13	57,3	4763	dito
189C	4/996	11,06	10,81	10,6	30,7	30	16,5	10 20 50 100	14 16 20,8 31	1,13	57,5	4672	Oberleder- falzspänen
189D	5/996	11,13	10,82	10,51	31,8	30,3	15,2	10 20 50 100	16 17 22,2 27,3	1,14	59	5217	Gemisch aus Möbel- u. Oberleder- falzspänen
189E	6/996	11,26	10,85	10,64	27,4	25,9	16,2	10 20 50 100	13 15,5 20,2 30,2	1,12		4296	Möbelleder- falzspänen

## 6.4. Biologische Abbaubarkeit

Die nachfolgende Tabelle zeigt eine Auswahl der wirksamsten Produkte. Sie besitzen eine gute biologische Abbaubarkeit und haben ein gutes Calciumbindevermögen.

Produkt (molar)	Ca-B. pH 10 mg Ca	Ca-B. pH 5,5 mg Ca	OECD 301A DIEAWAY -DOC(%/d; max.)	OECD 302B Zahn-Wellens -DOC(%/d; max.)	OECD 301F Respirometer % O <sub>2</sub> /d; max.
Citronensäure/Glycol 2 : 1 	115	90	52/10 78	77/10 95	51/10 78
Citronensäure/Glycol 1 : 1 	115	85	48/10 90	65/10 98	38/10 43
Citronensäure/Glycerin 2 : 1 	115	85	63/10 90	75/10 85	52/10 80
Citronensäure/Glycerin 1 : 1 	120	80	46/10 70	56/10 71	41/10 69
Citronensäure (Vergl.) 	140	135	89/10 90	89/10 96	87/10 92

## 7. Anwendungstechnische Prüfungen

### 7.1. Beschreibung der Dispergiertest

Im Rahmen der Dispergiertestprüfungen wurde der als „UK-Test“ bekannte Dispersionsstabilitätstest hinsichtlich Ausführung und Auswertung standardisiert.

Desweiteren entwickelten wir zwei Vortestmethoden im Becherfärbeapparat.

Zum einen wird hierbei der UK-Test hinsichtlich Farbstoff, Chemikalien und dem Temperatur-Zeit-Profil simuliert. Statt der Flocke-Packung wird ein PES-Stückgut als Farbstoffverbraucher mitlaufen gelassen. Bewertet wird die Farbstärke und die Egalität des PES-Stückgutes sowie die Farbigkeit der Restflotte.

Ein weiterer Vortest läuft analog dem obigen Test ab, nur daß hier kein Farbstoffverbraucher eingesetzt wird.

Zur Auswertung wird die Flotte nach der Wärmebehandlung filtriert. Flottenproben vor und nach der Wärmebehandlung sowie vom Filtrat werden in Aceton gelöst und mittels UV-VIS analysiert.

Die Testdurchführung wird auf den nachfolgenden Seiten genau beschrieben.

## UK-Test

**Gerät:** ColorStar CS2

**Vordruck:** 0,6 bar

**Durchfluß:** 1,5 l/min (ohne Material)

**Durchfluß:** 0,5 l/min (mit Material)

**Flußrichtung:** Innen - Außen

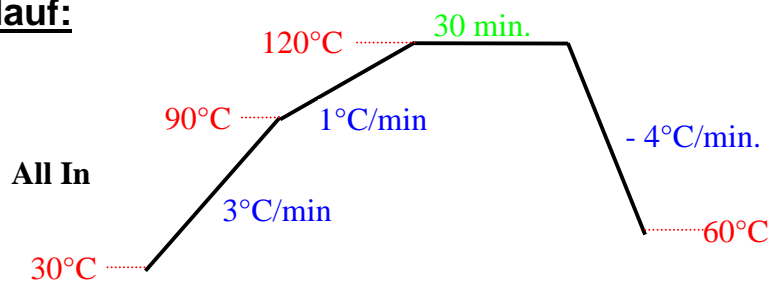
**Material:** 50 g PES-Flocke

**Farbstoff:** 1% Resolin Blau BLS 200%

**pH-Wert:** 4,5 mit Essigsäure eingestellt

**Flotten-Verhältnis:** 1:10

### Färbeverlauf:



Bewertet werden die Ablagerungen auf den Flocke-Packungen an der Unterseite (Flotteneintritt). Je geringer die Ablagerung, desto besser die Dispersionsstabilität, desto besser das Dispergierhilfsmittel.

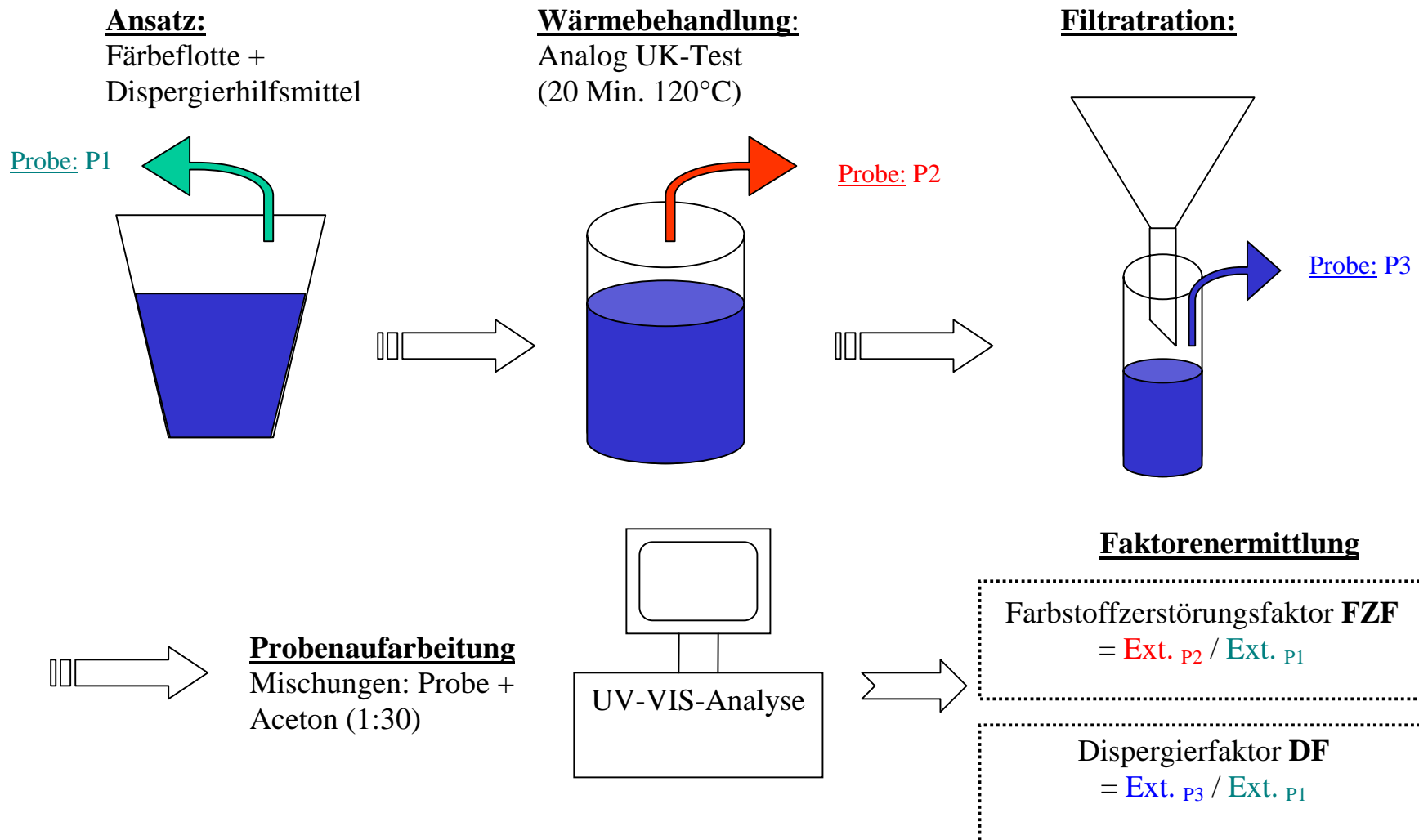


ColorStar CS2 von Mathis



PES-Flockepackung

# Vortest Dispergierhilfsmittel





## 7.2. Ergebnisse

### Ergebnisse der Dispergiermittelprüfung

Die Prüfprodukte MHM 6275 und MHM 6377 zeigen im Vortest mit anschließender Filtration und UV-VIS-Auswertung gute Ergebnisse. Ein Einsatz bei Kundenversuchen wird angestoßen.

o/p Cyclohexylphenol + 30 EO	MHM 6275
4-Hydroxybiphenyl + 30 EO	MHM 6377

Die Ergebnisse der Fettsäure- und Fettalkoholderivate, die am Institut für Textilchemie DITF auf technische Wirksamkeit als Dispergiermittel untersucht wurden, sind in der nachfolgenden Tabelle zusammengefaßt.

Bewertung: + = brauchbar, O = mäßig, - = schlecht

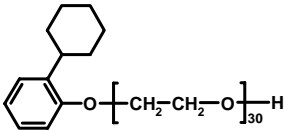
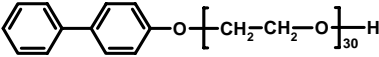
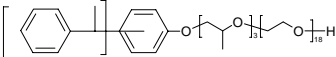
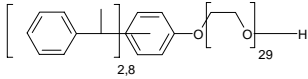
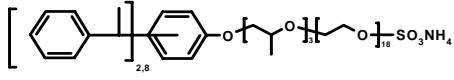
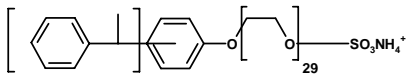
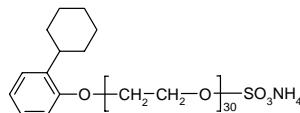
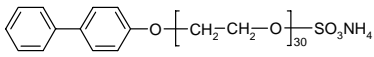
#### Handelsprodukte

Bezeichnung	Chem. Konstitution	Bemerkung	Bewertung		
			Red 343	Blue 56	Orange 30
Arbyl 18/50	Fettalkoholpolyglykolether und Zusätze		+	o	+
Osimol PHT	Fettsäureethoxylat		+	o	+

## Versuchsprodukte

Bezeichnung	Chem. Konstitution	Bemerkung	Bewertung		
			Red 343	Blue 56	Orange 30
MHM 5861	CH <sub>3</sub> -(CH <sub>2</sub> ) <sub>16</sub> -COOH + 14 EO		+		+
MHM 5869	C18H37OH + 20 EO		+		+
MHM 5879	C18H36O + 40 EO		+		+

## Ergebnisse der Dispergiermittelprüfung

	Zusammensetzung	Farbstoffzerstörungsfaktor	Dispersionsfaktor
<b>Freies Hydroxyl</b>			
MHM 6275		1	1
MHM 6377		0,98	0,98
MHM 6463		1	0,27
MHM 6462		1	0,19
<b>Sulfatiert</b>			
MHM 6464		1	0,92
MHM 6467		1	0,97
MHM 6466	MHM 6467/Sojafettsäure14EO	0,95	0,95
MHM 6482	MHM 6467/Estimol1000S	1	1
MHM 6644		0,81	0,6
MHM 6597		0,93	49 0,52



FZF (Farbstoffzerstörungsfaktor) = Extinktion Flotte vor Filtration / Extinktion Ansatzflotte  
 DF (Dispersionsfaktor) = Extinktion Filtrat / Extinktion Ansatzflotte

Der Farbstoffzerstörungsfaktor zeigt den Einfluß des Dispergiermittels auf den Farbstoff-Chromophor an. Um nur einen unwesentlichen Einfluß zu erzeugen, sollten sich die Werte im Bereich 0,8-1 bewegen.

Der Dispersionsfaktor ergibt einen Hinweis auf die Wirksamkeit des Dispergiermittels. Für eine ausreichende Dispergierwirkung sollte sich ein Wert zwischen 0,8 und 1 einstellen.

Die Sulfatierung führt bei den biologisch schlecht abbaubaren Verbindungen zu einer Verbesserung des Dispergierverhaltens. Hingegen ergibt die Sulfatierung bei den biologisch gut abbaubaren Substanzen eine Verschlechterung des Dispergierverhaltens.

Die Hydrophobierung mit Propylenoxid der für die Dispergierwirkung verantwortlichen Molekülteile (Aromaten) wurde getestet. Dabei stellt sich in den meisten Fällen eine dramatische Verschlechterung der Dispergierwirkung ein. Weitere Versuche müssen das optimale Hydrophob/Hydrophil Verhältnis aufklären.

Im Vortest ergeben sich einige Verbindungen als gleichwertig im Vergleich zu Levegal DLP. Der UK Test wird bisher allerdings nur von Levegal DLP bestanden. Dabei handelt es sich allerdings um einen sehr harten Auswahltest bei 120°C unter Druck. Viele Handels- und Konkurrenzprodukte bestehen diesen Test ebenfalls nicht, werden aber trotzdem vermarktet. Dies zeigt abermals sehr deutlich, wie wichtig Kundenversuche in diesem Zusammenhang sind, um das optimale Produkt zu ermitteln.

Aus den Prüfergebnissen wurden Produkte ausgewählt, die im 10 kg Maßstab für Kundenversuche hergestellt wurden. Es handelt sich dabei um Ethoxylierungsprodukte von Hexandiol, 4-Hydroxybiphenyl und Cyclohexylphenol.

### 7.3. Beschreibung der Egalisiertests

Zeitstufen Egalisiertest für Woll-Egalisiermittel

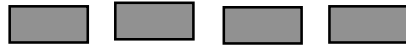
Material: 4 X 2,5 g Feltine+ Nachzug + Drain-Prüfling

Färbeaggregat: Flotten-Verhältnis 1:50

Verfahrensablauf: - Start bei 98°C

- sofort, nach 4, 16, und 32 Minuten Woll-Testgewebe zugeben
- nach letzter Zugabe noch 30 Minuten kochen
- Prüflinge abquetschen und sofort in 500 ml kaltes Wasser ( Drain-Flotte ) 10 Minuten rühren
- Rest-Färbeflotte mit 3ml Ameisensäure 15% ansäuern und mit Nachzug-Testgewebe ausziehen
- Drain-Flotte mit 3ml Ameisensäure 15% ansäuern und mit Drain-Prüfling ausziehen
- alle Muster spülen, schleudern und trocknen

Muster 1 -



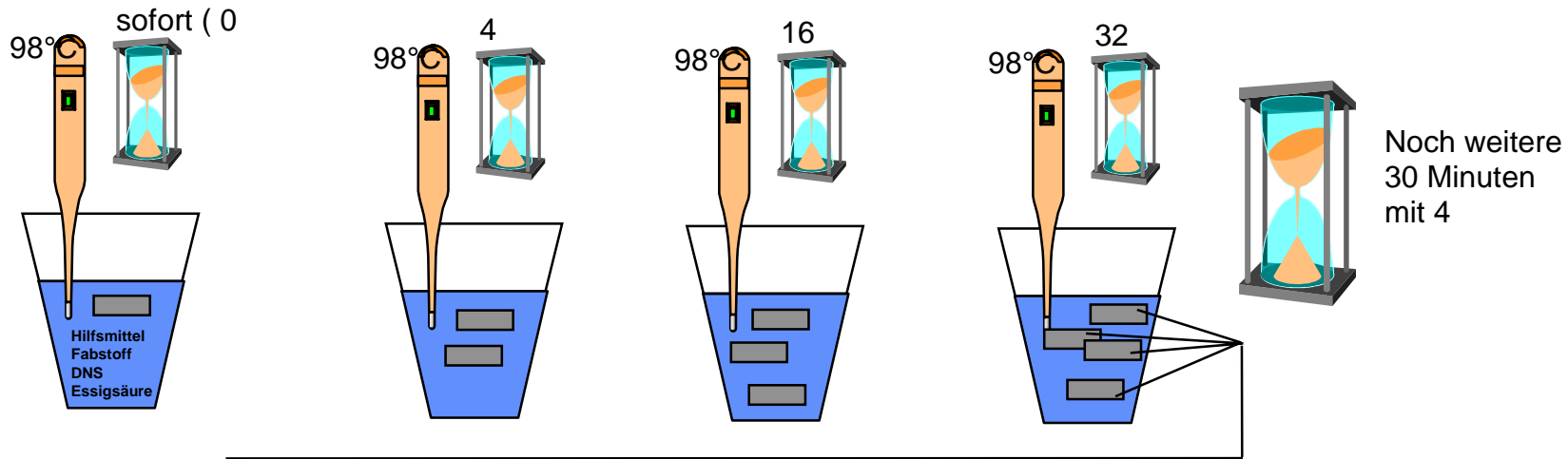
Nachzug



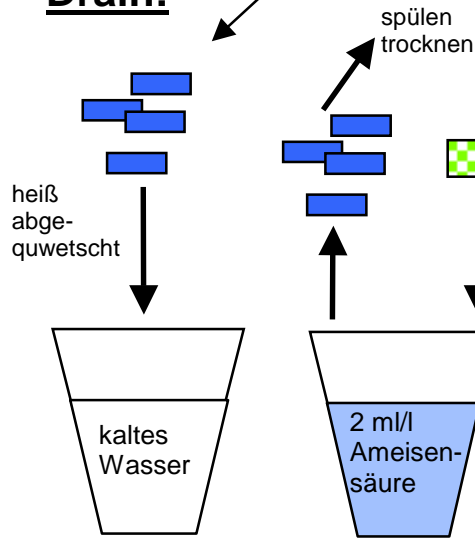
Drain



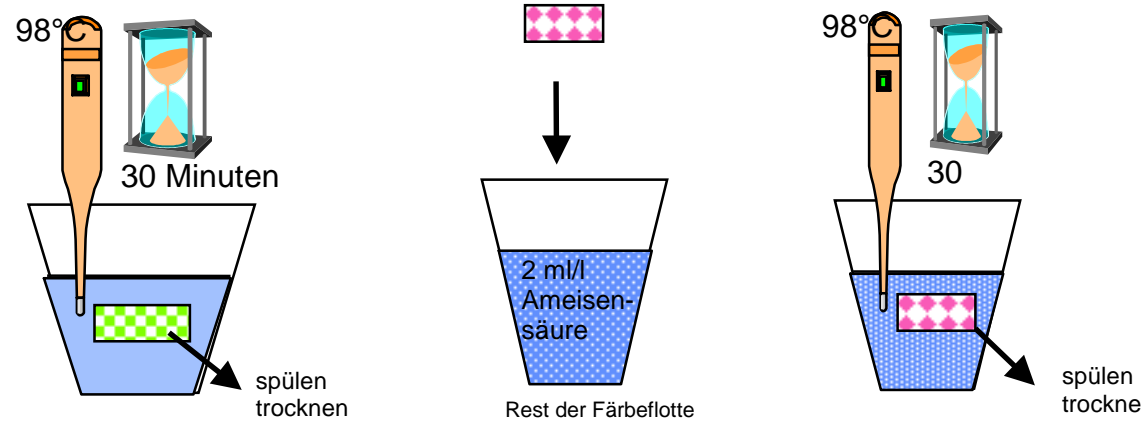
**Färbung:**



**Drain:**



**Nachzug:**



## 7.4. Ergebnisse

### Spitzigfärbung von Flocke

Prüfung im Polymat oder Rollenbad FV 1:15

Flocke und HM 15 Min. bei 40°C auf dem Wasserbad vorbehandeln , anschließend Farbstoff zugeben und in Rollenbadbecher umfüllen ,

aufheizen mit 1°/Min auf 98°C , 90 Min bei 98°C , Abkühlen auf < 70°C

Je Prüfung werden 10g feine Flocke eingesetzt.

		1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18	19	20	
Realan Schwarz G	%	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5										
Ameisensäure 85%	%	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2			pH 3,8 - 4,2							
Albegal BF	g/l	-	1	2	-	-	-	-	-	-	-	-										
AVOLAN RW	g/l	-	-	-	1	2	-	-	-	-	-	-										
AVOLAN REN	g/l	-	-	-	-	-	1	2	-	-	-	-										
VUW 6612	g/l	-	-	-	-	-	-	-	1	2	-	-										
AVOLAN UL 75,	g/l	-	-	-	-	-	-	-	-	-	1	2										

**Bewertet wird: Baderschöpfung  
Spitze-Wurzel-Egalität der  
Flocke**







## Egalisiermittel

- + Gleich oder besser als Vergleich  
 - Schlechter als Vergleich

Kürzel	Vers-Nr	Zeitstufe Oliv	Zeitstufe Blau	Zeitstufe s-Kombi	Zeitstufe k-Kombi	Spitzigfärbung Flocke Reaktiv	Kundenversuche
VUW	6612	-	+	+	+	+	+
VUW	6633	-					
VUW	6634	-					
VUW	6635	-					
VUW	6636	-					
VUW	6641	-					
VUW	6642	-					
VUW	6643	-					
VUW	6644	-					
VUW	6921	-	+				
VUW	6922	-	+				
VUW	6923	+	+				
VUW	6924	+	+				
VUW	6925	+	-				
VUW	6929	-	+				
VUW	6930	-	-				
VUW	6931	-	+				

Aufgrund der Ergebnisse wurde die Verbindung VUW 6612 als Egalisiermittel für Kundenversuche ausgewählt.

### 7.5. Beschreibung der Sequestriermitteltests

Im Rahmen der Sequestriermittelprüfungen wurden zum Screening der Produkte der Stabilisator- und Kochtest eingesetzt.

#### A. Stabilisator- und Kochtest

Hierzu werden in einem Dreihalskolben mit Rückflußkühler eine Standardlösung aus Natronlauge/Wasserstoffperoxid/ Tensid und Prüfprodukt vorgelegt und 40 Minuten am Rückfluss gekocht. Der Peroxidgehalt wird mittels manganometrischer Titration bestimmt.

Am Anfang des Tests und dann in Abständen von 10 Minuten werden Proben entnommen und

in 20ml verdünnte Schwefelsäure gegeben. Mit Kaliumpermanganatlösung „35“ wird die Probe

bis zur bleibenden Rosafärbung titriert. Der Peroxidzerfall wird prozentual aus den Titrationen

berechnet.

### **B. Kochtest**

Bei diesem Test werden definierte Standardlösungen hergestellt und zwar mit 20u.40°dH Mischhärte, hinzu kommen 30ml Natronlauge 38°Bé sowie das zu prüfende Sequestrierhilfsmittel in verschiedenen Einsatzmengen 1,3,5g/l .

In einem 600ml Becherglas werden 500 ml Flotte angesetzt. Die Flotte wird sofort und nach 30min visuell beurteilt. Danach bringt man die Flotte zum Kochen und beurteilt das Aussehen.

Nach 30 minütigem, schwachen Kochen füllt man mit entmineralisiertes Wasser auf das Ausgangsvolumen von 500ml auf und beurteilt wieder das Aussehen. Nach Abkühlen auf 30°C

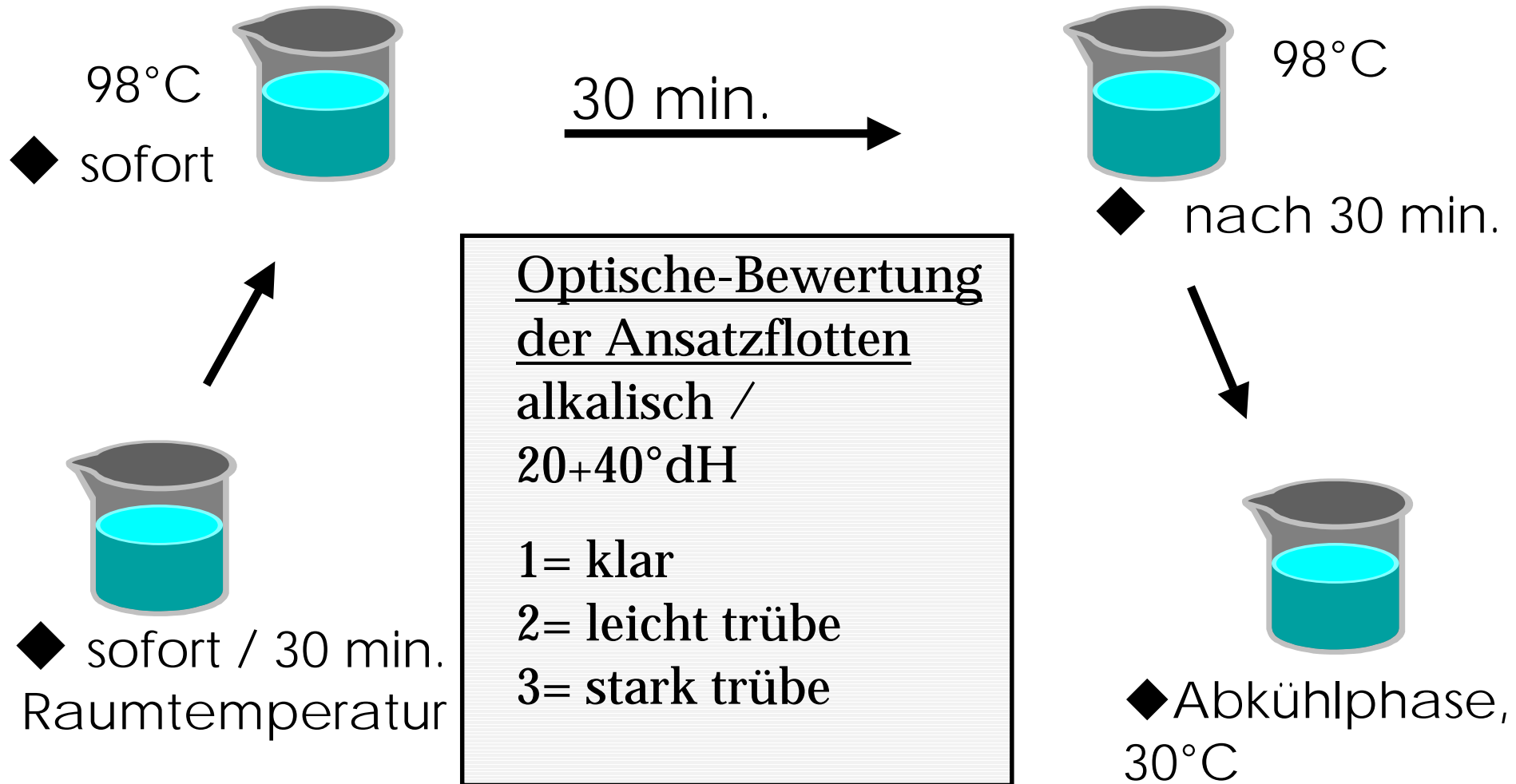
erfolgt nochmals eine Bewertung.

#### **Beurteilungskriterien :**

**1** = klare Flotte **2** = schwach trübe Flotte **3** = trübe Flotte, gleichmäßig dispergiert

**4** = schwache Ausfällung **5** = starke Ausfällungen

## Kochtest-Prüfung



## 7.6. Ergebnisse

**Kochtest 20° dH**

Produkt 1g/l	25°C sofort	25°C n.30 min	98°C sofort	98°C n.30 min	nach Abkühlen
BAYSTABIL DB	1	1	1	1	<b>4</b>
GMI 953	2	4	4	4	<b>4</b>
GMI 1019	1	1	4	4	<b>4</b>
GMI 1018	1	1	4	4	<b>4</b>
GMI 1017	1	1	4	4	<b>4</b>
GMI 1016	1	1	1	4	<b>4</b>
GMI 1000	1	1	1	3	<b>3</b>
GMI 1001	1	1	1	3	<b>3</b>
GMI 1099	2	2	2	3	<b>3</b>
GMI 1100	2	2	4	4	<b>4</b>
GMI 1101	4	4	4	4	<b>4</b>
GMI 1102	4	4	2	4	<b>4</b>

## Restperoxid (35%) in % 20° dH

Produkt	10 Min.	20 Min.	30 Min.	40 Min.
<b>BAYSTABIL DB</b>	<b>49.50</b>	<b>27.00</b>	<b>19.00</b>	<b>14.00</b>
GMI 953	42.00	27.00	17.50	14.00
<b>GMI 1019</b>	<b>56.50</b>	<b>45.50</b>	<b>38.00</b>	<b>38.50</b>
GMI 1018	47.50	30.00	25.00	20.00
<b>GMI 1017</b>	<b>63.00</b>	<b>45.00</b>	<b>35.00</b>	<b>26.50</b>
<b>GMI 1016</b>	<b>65.00</b>	<b>48.00</b>	<b>38.00</b>	<b>29.50</b>
GMI 1000	44.00	26.00	18.00	14.00
<b>GMI 1001</b>	<b>69.00</b>	<b>52.00</b>	<b>44.00</b>	<b>40.00</b>
GMI 1099	49.00	25.00	17.00	11.00
GMI 1100	46.00	28.00	19.00	14.00
GMI 1101	45.00	26.00	21.00	16.00
GMI 1102	48.00	30.00	23.00	12.00

## Restperoxid (35%) in % 40° dH

<u>Produkt</u>	<u>10 Min.</u>	<u>20 Min.</u>	<u>30 Min.</u>	<u>40 Min.</u>
BAYSTABIL DB	50.00	32.50	25.00	11.00
GMI 953	49.00	35.00	25.00	15.00
<b>GMI 1019</b>	<b>52.00</b>	<b>34.00</b>	<b>24.50</b>	<b>17.50</b>
GMI 1018	49.00	29.00	21.00	12.50
GMI 1017	40.00	21.00	15.00	10.00
GMI 1016	44.00	24.00	15.00	10.50
<b>GMI 1000</b>	<b>52.50</b>	<b>38.00</b>	<b>29.00</b>	<b>24.00</b>
GMI 1001	48.00	26.00	17.00	14.00
GMI 1099	51.00	30.00	22.00	14.00
GMI 1100	48.00	32.00	24.00	15.00
<b>GMI 1101</b>	<b>50.50</b>	<b>35.00</b>	<b>26.00</b>	<b>18.00</b>
GMI 1102	45.00	25.00	15.00	9.00

## 8. Kundenversuche

### 8.1. Kundenversuch mit biologisch abbaubaren Textilhilfsmitteln bei der Fa. Meiser, Albstadt

Die Versuche wurden in Anwesenheit der Herren Dr. Meier und Pirkotsch (Bayer) in Absprache mit dem Fäbereileiter Herrn Kern (Meiser) durchgeführt. Zur Untersuchung der biologischen Abbaubarkeit wurden von Herrn Dr. Rieger und Frau Lakner (Uni Stuttgart) Abwasserproben und Proben der Behandlungsflotten entnommen.

Es wurden zwei biologisch abbaubare Sequestriermittel Zitronensäureester GMI 1513 und Stärke-Acrylsäure-Propf GMI 1512 in der Bleiche von Baumwolle in 1g/lit eingesetzt. Darüber hinaus wurde GMI 1513 auch im Färbebad getestet. Die Rezeptur ist uns mitgeteilt worden. Die Versuche liefen ohne Beanstandungen und Probleme, und die vorläufige Abmusterung ergab verkaufsfähiges Material.

Auch im Färbebad ergab sich in Gegenwart von GMI 1513 keine Beeinträchtigung der Farbausbeute.

Vier Dispergiermittel werden für Polyester material getestet. Dabei wird das bisher eingesetzte Dispergiermittel Anogal PEO durch unsere Produkte (Levegal DLP, FD 29825, FD 30073 und FD 32972) ersetzt. Die Rezeptur ist uns ebenfalls übergeben worden.

Die Färbungen sind in Gegenwart der biologisch abbaubaren Dispergiermittel erfolgreich durchgeführt worden. Es wurde verkaufsfähiges Material erhalten.

In den Praxisversuchen mit dem biologisch abbaubarem Sequestriermittel auf Basis Zitronensäureester (GMI 1513) konnte mit den Baumwoll-Maschenwaren aus der normalen Produktion des Betriebes gearbeitet werden. Um eine klare Aussage zu erzielen wurden bei den Versuchen in der diskontinuierlichen Vorbehandlung mit den betriebsüblichen Hilfsmitteln unter Einsatz unseres Sequestriermittels vorbehandelt.

Maschine:	Haspelflow
Partiegröße:	60kg

Material:	100% Co
Flottenverhältnis:	1:8,5

Muster:	Standard	1	2	3	4
Weißgrad:	58	59	59	61	61
Saugfähigkeit:	1-2 sek.	1-2 sek.	1-2 sek.	1-2 sek.	1-2 sek.

Die 4 vorbehandelten Baumwollartikel sollten anschließend weiter verarbeitet werden. Zuvor konnte der Weißgrad und die Saugfähigkeit der Ware, mit der herkömmlich gebleichten Ware verglichen werden. Der Warenausfall lag auf dem Niveau der Standard Produktion.

Die Versuchspartien wurde mit Reaktivfarbstoffen verschiedener Hersteller zB: Cibacron, Levafix, Remazol-Typen gefärbt. Hierbei wurde das Färbebad mit dem Sequestriermittel versetzt, um zu sehen ob hier durch die Nuancen bzw. Farbtiefe beeinflusst wird. Dadurch das einzelne Farbpartien aus Trichromien bestanden, erhöhte sich die Aussage-kraft der Praxisversuche mit dem biologisch abbaubaren Sequestriermittel. Die farbmtrische Kontrolle ergab keine Fehlfärbungen, so das die Textilfirma verkauffähiges Baumwoll-Material erhielt.

## Reisebericht

<b>Besuchte Firma:</b>	Carl Meiser / Albstadt	<b>Besuchszeitraum:</b>	10.7.2000 - 13.07.2000
<b>Besuch gemeinsam mit:</b>	Manfred Koch, SP-FE-AP		
<b>Gesprochen mit:</b>	Herrn Meiser (Geschäftsführer)		
	Herrn Kern (Färbereileiter)		

Zweck des Besuches: Kundenversuche mit den Dispergierhilfsmittel MHM FD 30073 und MHM FD 32972 im Rahmen des BmBF-Projektes „Biologisch abbaubare Dispergatoren“ (SP96F87-114)

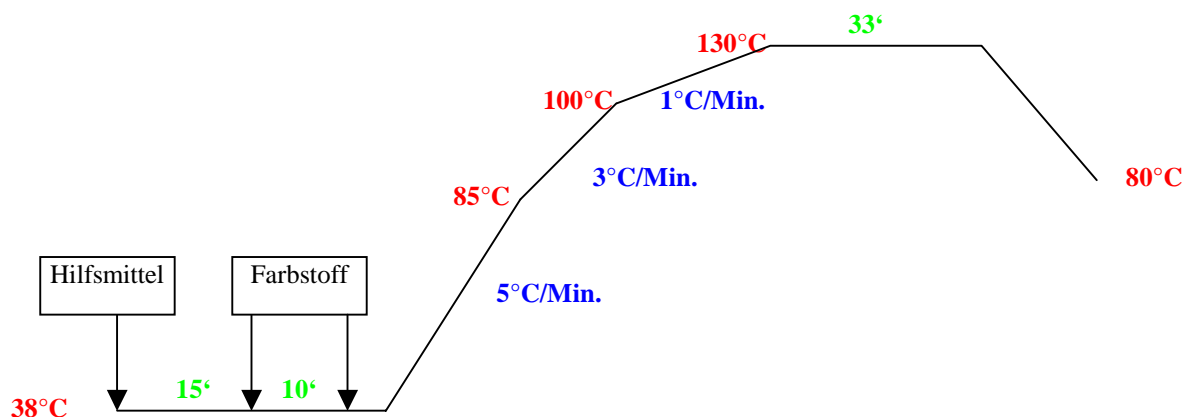
Die Kundenversuche dienten dazu, die in obigem Projekt aus Laborversuchen als wirksame Dispergierhilfsmittel für Polyester detektierten Mischungen MHM FD 30073 und MHM FD 32972 unter Praxisbedingungen zu testen. Zu diesem Zweck stellte uns die Fa. Meiser ein PES-Gewebe sowie eine Mischung aus PES/CEL/Co (50/20/30) zur Verfügung, auf der die beiden Prüfprodukte jeweils im Vergleich zum Standard-Hilfsmittel des Kunden in Jet-Färbungen getestet wurden.

Folgende Versuche wurden durchgeführt:

### Grau-Färbung auf PES/CEL/Co (50/20/30)



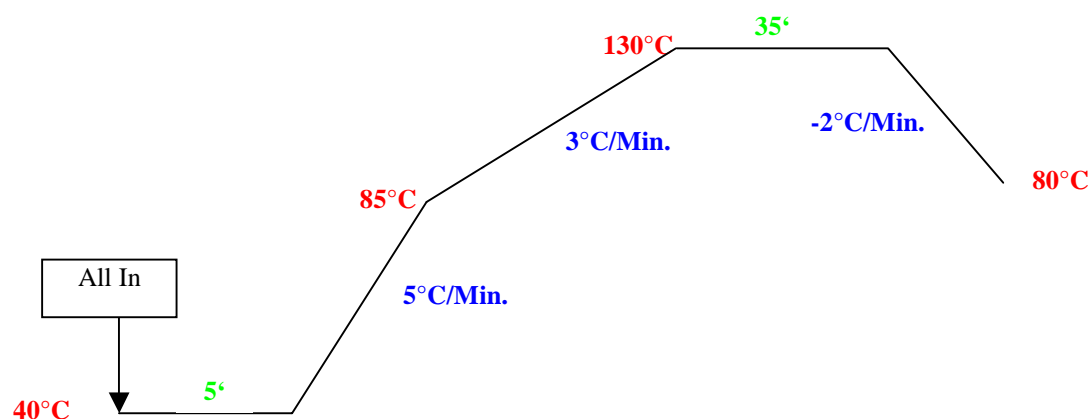
<u>Material:</u>		<u>Aggregat:</u>	Thies Jet
<u>Material-Menge:</u>	148 Kg	<u>Flotten-Verhältnis:</u>	1:10
<b>Färberezept:</b>			
<b>Hilfsmittel:</b>			
	10 g/l	NaCl (Sole)	
	2 ml/L	Essigsäure	
	1,5 g/l	DS konz.	<b>Versuch A (Standard)</b>
	1,5 g/l	MHM FD 30073	<b>Versuch B</b>
	1,5 g/l	MHM FD 32972	<b>Versuch C</b>
<b>Farbstoffe:</b>			
	0,1770 %	Sirius Licht Grau KCGL	
	0,0400%	Resolin Marine S2G 200%	
	0,0041%	Resolin Rot F3GS	
	0,0091%	Resolin Schwarz KB 300%	



### Grau-Färbung auf PES

<u>Material:</u>	PES-Single-Jersey	<u>Aggregat:</u>	Scholl Jet
<u>Material-Menge:</u>	320 Kg	<u>Flotten-Verhältnis:</u>	1:8
<b>Färberezept:</b>			
<b>Hilfsmittel:</b>			
	2,5 ml/L	Essigsäure	
	2,5 g/l	DS konz.	<b>Versuch A (Standard)</b>

	2,5 g/l	MHM FD 30073	<b>Versuch B</b>
	2,5 g/l	MHM FD 32972	<b>Versuch C</b>
<b>Farbstoffe:</b>			
	0,2813%	Resolin Schwarz KB	



Bei der Grau-Färbung auf PES/CEL/Co (50/20/30) wurden Flottenproben während der Färbung entnommen.

Aus den Flottenproben wurde mittels Transmissionsmessung die Farbtonverschiebung und die Aufziehkurve der jeweiligen Hilfsmitteln ermittelt.

Zur Bewertung der Egalität und des Farbausfalls wurden Endmuster entnommen.

Die Auswertung der Flottenproben ergab, dass beide Versuchsprodukte bei der PES/CEL/Co-Färbung eine deutlich größere Baderschöpfung gegenüber DS konz. erzielten.

Die Färbungen mit MHM FD 30073 und MHM FD 32972 zeigten jedoch eine Aufhellung um bis zu 10% gegenüber dem Vergleich auf.

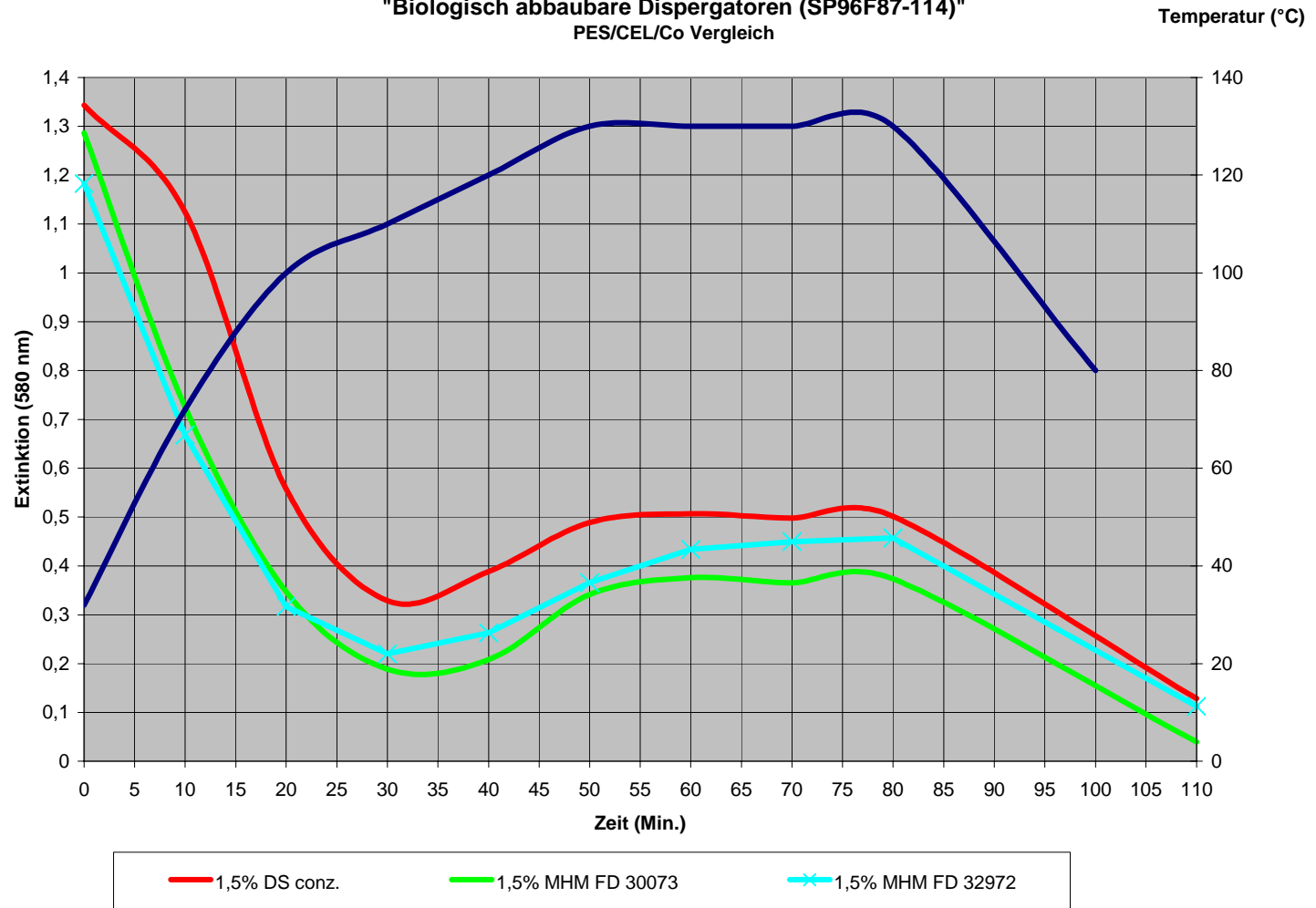
Bei der PES-Färbung war eine 20 bzw. 26%ige Aufhellung festzustellen.

Spätere Laborversuche in Leverkusen weisen darauf hin, dass es zu Farbstoffausfällungen mit den Versuchsprodukten gekommen war. Dieser Farbstoff fehlte dann bei der Farbausbeute.

Da der Kunde beide Versuchspartien nach unserem Abmuster mit Schwarz überfärbte, sind diese Ausfällungen Vorort nicht aufgefallen.

Aufziehkurve der PES/CEL/Co-Färbung

Praxis-Versuche bei Meiser in Albstadt  
 "Biologisch abbaubare Dispergatoren (SP96F87-114)"  
 PES/CEL/Co Vergleich



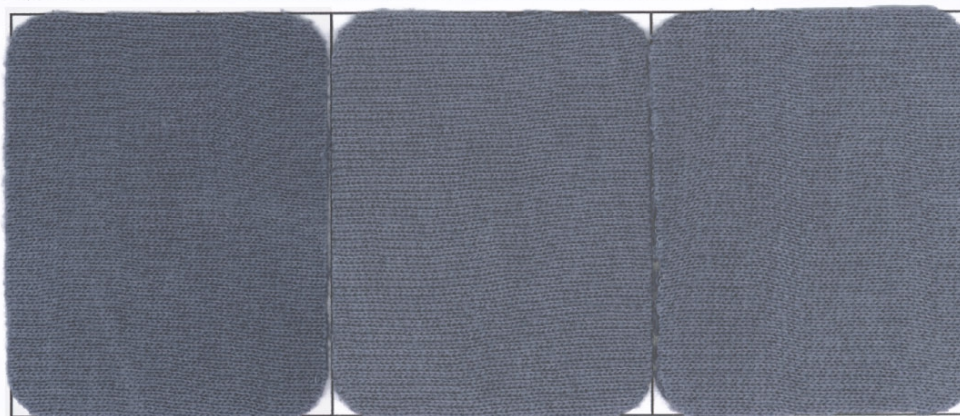
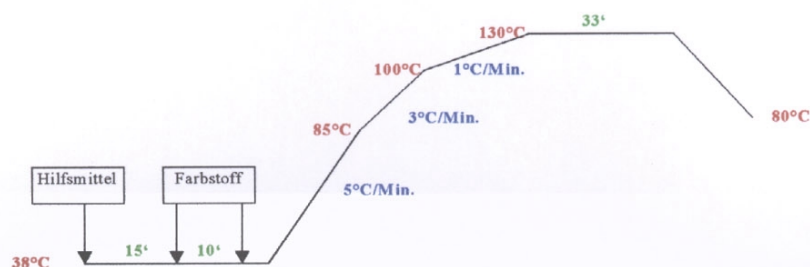




Versuche bei Fa.Meiser , Albstadt

**Färbung:**

Material	: 148 kg Futterstoff (PES / CEL / Co → 50 / 20 / 30 %)	Hilfsmittel	2 ml/L Essigsäure
Aggregat	: Thies - Jet		10 g/L NaCl (Sole)
Flotten-Verhältnis	: 1 : 10		1,5 g/L DS conc. ( Standard )
Farbstoff	: 0,0091 % Resolin Schwarz KB		1,5 g/L MHM FD 30073
	0,0041 % Resolin Rot F3GS		1,5 g/L MHM FD 32972
	0,0400 % Resolin Marine S2G 200%		
	0,1770 % Sirius Licht Grau KCGL		



Standard

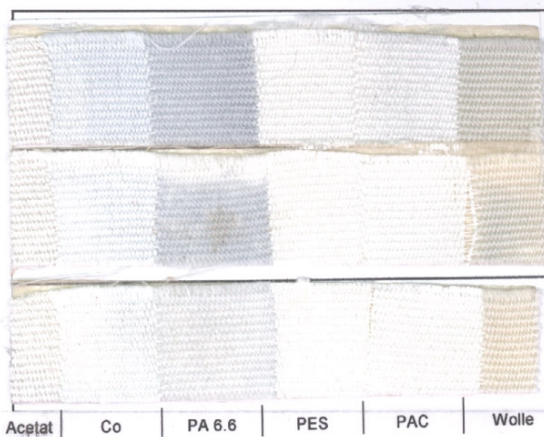
MHM FD 30073

MHM FD 32972

Farbstärke : 100

Farbstärke : 90,5

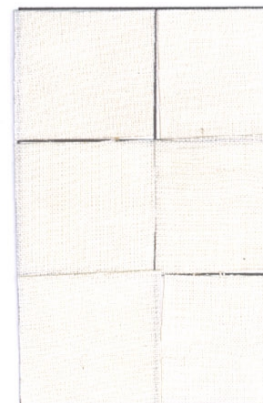
Farbstärke : 93,1

**Wasserechtheit**
 Schwere Beanspruchung  
( ISO 105 – E 01 )


Acetat | Co | PA 6.6 | PES | PAC | Wolle

**Standard**
 Co - Note : 3 - 4  
 PA 6.6 - Note : 2 - 3
**MHM FD 30073**
 Co - Note : 4  
 PA 6.6 - Note : 3
**MHM FD 32972**
 Co - Note : 4 - 5  
 PA 6.6 - Note : 4
**Reibecktheit**

trocken / nass







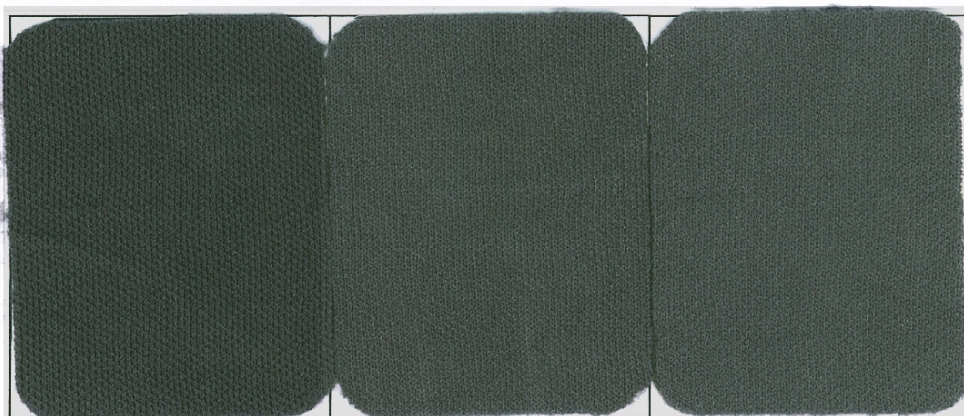
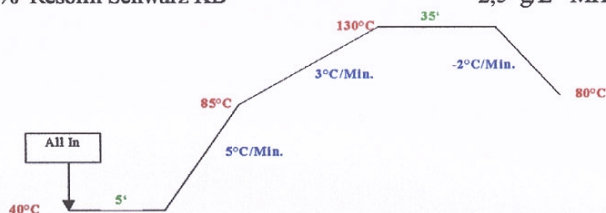
## SP – FE – AP



Versuche bei Fa.Meiser , Albstadt

### Färbung:

Material	: 320 kg PES-Single-Jersey	Hilfsmittel	2,5 ml/L Essigsäure
Aggregat	: Scholl - Jet		2,5 g/L DS conc. ( Standard )
Flotten-Verhältnis	: 1 : 8		2,5 g/L MHM FD 30073
Farbstoff	: 0,2813 % Resolin Schwarz KB		2,5 g/L MHM FD 32972



**Standard**

**MHM FD 30073**

**MHM FD 32972**

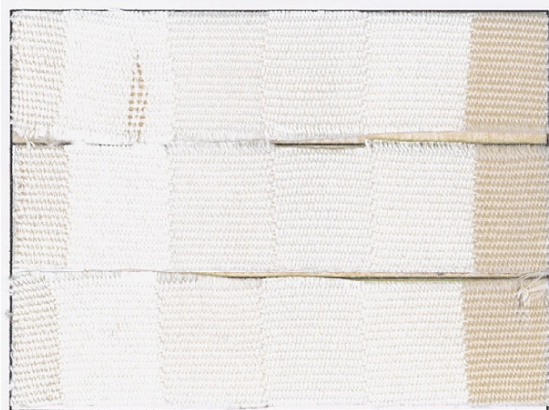
Farbstärke : **100**

Farbstärke : **80,3**

Farbstärke : **74,1**

### Wasserechtheit

Schwere Beanspruchung  
( ISO 105 – E 01 )



#### Standard

Co - Note : 5  
PA 6.6 - Note : 4 - 5

#### MHM FD 30073

Co - Note : 4 - 5  
PA 6.6 - Note : 4 - 5

#### MHM FD 32972

Co - Note : 4 - 5  
PA 6.6 - Note : 4 - 5

### Reibechtheit

trocken / nass





## 8.2. Kundenversuche mit dem Wollegalisierhilfsmittel VUW 6612 gegen AVOLAN RW bei der Fa. Schoeller, Eitorf

Bei obigem Hilfsmittel handelt sich um ein biologisch abbaubares Wollegalisierhilfsmittel, welches aus dem Projekt "Biologisch abbaubare Dispergatoren (SP96F87-114)" stammt. Die Optimierung bei den anwendungstechnischen Prüfungen erfolgte gegen AVOLAN UL 75 auf Metallkomplex- und Walk-Farbstoffen. Da der Kunde diese Farbstoffe nicht einsetzt, wurde nach vorherigen Laborprüfungen in Leverkusen ein Kundenversuch mit Reaktiv-Farbstoffen gegen AVOLAN RW durchgeführt.

VUW 6612 war beim Flottenansatz leicht trübe und dickflüssig (Kälteempfindlich). AVOLAN RW wurde mengengleich ersetzt.

Die Flotte wies ab etwa 80°C einen merklichen Farbstoffauszug auf. Bei Erreichen von 98°C war ein guter Ausziehgrad erreicht. Nach 30 Minuten bei 98°C war die Flotte "wasserklar" ausgezogen.

Die Egalität (Strickstück) wurde vom Kunden als "Gut" bewertet. Die Färbung wies ein hervorragendes Echtheitsniveau auf.

Der Kunde war mit dem Ergebnis des Versuchs sehr zufrieden. Der Rest des Versuchsproduktes ( 5 Kg ) verblieb beim Kunden der hiermit weitere Versuche auf anderen Artikeln durchführen möchte.

Da das Hilfsmittel gegen AVOLAN UL 75 auf Säure- und MKF-Farbstoffe (muss durch Praxis-Versuche noch bestätigt werden) entwickelt wurde, aber auch bei mit Reaktivfarbstoffen gefärbter Wolle wirkt, liegt hier eventuell **ein** Hilfsmittel für beide Einsatzzwecke vor.

### Reisebericht

Besuchte Firma:	Schöller, Eitorf
Besuchszeitraum:	19.6.2000 – 17.6.2000

<b>Besuch gemeinsam mit:</b>	Frau Beyerlein, SP-FE-AP
<b>Gesprochen mit:</b>	Herrn Hasenjäger Herrn Eichhorn
<b>Grund der Versuche:</b>	Prüfung eines Egalisierhilfsmittels im Rahmen des BmBF-Projektes SP96F87-114 „Biologisch abbaubare Dispergatoren“

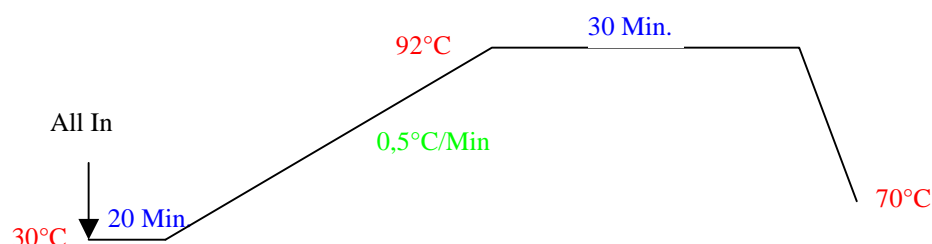
Die Kundenversuche dienen dazu, das in obigem Projekt aus Laborversuchen als wirksames Egalisierhilfsmittel für Wolle detektierte VUW 6612 unter Praxisbedingungen zu testen. Zu diesem Zweck ermöglichte uns die Fa. Schöller mehrere X-Spul-Färbungen auf Wolle und Polyacryl/Wolle.

Zur Bewertung wurden die Partie-Muster verstrickt und gegen die Standard-Färbung verglichen.

Zusätzlich wurden noch die Wasch-, Schweiß-, Reib- und Walk-Echtheiten bewertet.

## Versuch I:

Färbung:	Frost	Material:	Hercosett-Wolle
Färbeaggregat:	4	Materialmenge:	96,6 Kg
Flottenverhältnis:	1:10,3		
Hilfsmittel:	1%	AVOLAN S	Versuch I/1
	1%	VUW 6612 (FD 33838)	Versuch I/2
	0,5%	Essigsäure 60%	
Farbstoffe:	0,00257%	Supranol Rot 6KBW 140%	
	0,01520%	Telon Blau FRW	
	0,01430%	Uvitex CF fl.	
Nachbehandlung:	0,1%	Essigsäure 60%	
	1,2%	Betanol A	



## Egalitätsbewertung:

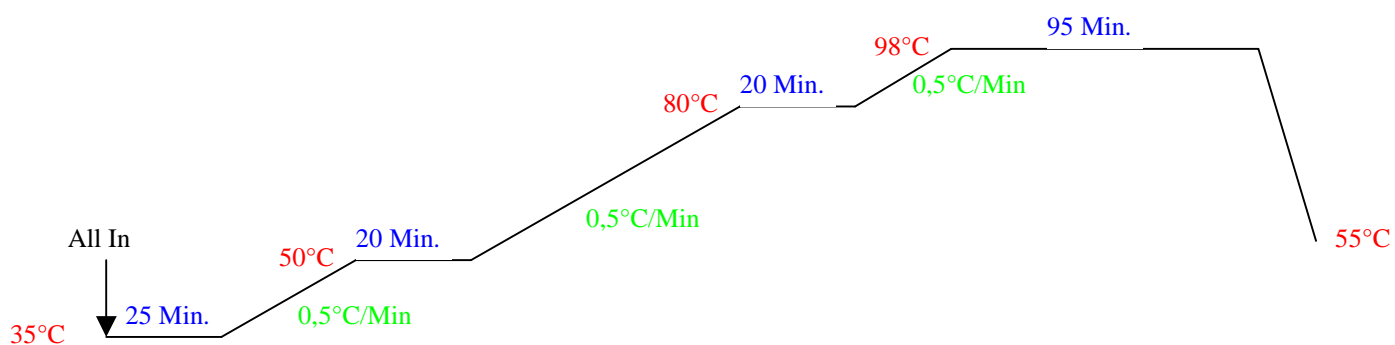
	AVOLAN S	VUW 6612 (FD 33838)
Gleichmäßigkeit	Gut	Befriedigend
Egalität	Absatz	Befriedigend
Bemerkungen	Absatz schon Außen auf Mitte Schlechter als VUW 6612	Innen Spur gelber, sonst i. O.

## Echtheitsbewertung:

Wegen des hellen Farbtons wurden keine Echtheiten geprüft.

## Versuch II:

Färbung:	Schwarz	Material:	Wolle
Färbeaggregat:	17	Materialmenge:	110,2 Kg
Flottenverhältnis:	1:9,16		
Hilfsmittel:	1,5%	Albegal BF	Versuch II/1
	1,5%	VUW 6612 (FD 33838)	Versuch II/2
	4%	Ammonsulfat	
	0,3%	Kollasol SD	
	2%	Essigsäure 60%	
	5 g/l	Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	
Farbstoffe:	1,38%	Remazol Brill. Gelb GL	
	2,05%	Lanasol Rot 6G	
	1,57%	Lanasol Blau 3G	
	7,6%	Cibacron Marine W-B 40%	
Nachbehandlung:	2%	Ammoniak	



### Egalitätsbewertung:

	Albegal BF	VUW 6612 (FD 33838)
Gleichmäßigkeit	Gut	Gut
Egalität	Absatz	Befriedigend
Ton-in-Ton	Gut	Gut
Bemerkungen	Schlechter als VUW 6612	Innen etwas heller, sonst i. O.

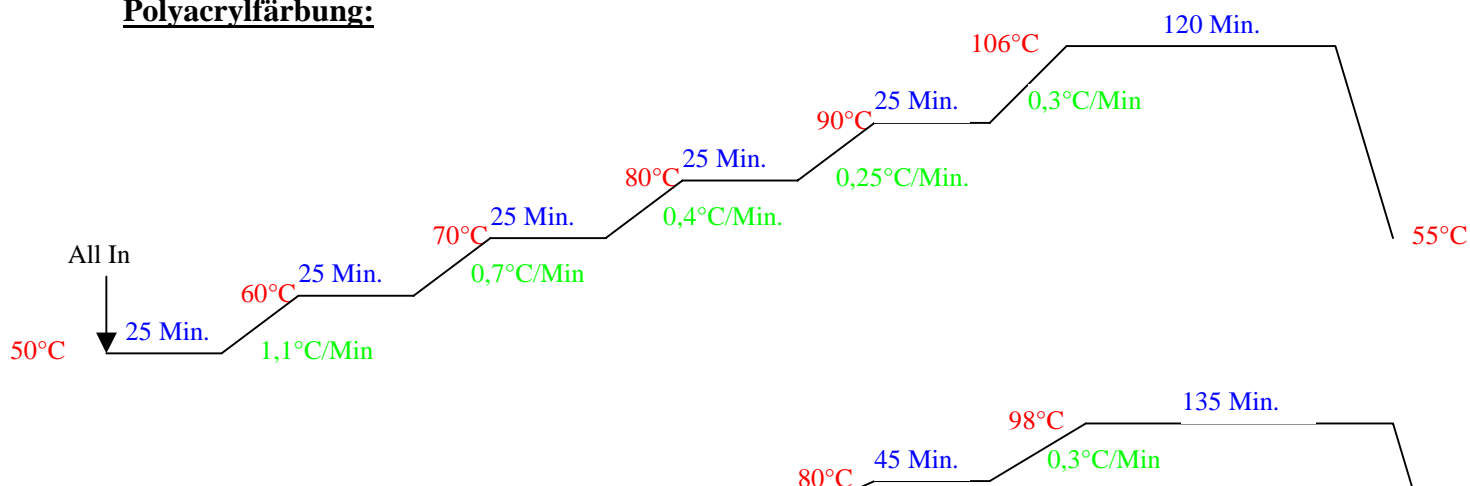
### Echtheitsbewertung:

Echtheitsprüfung		Albegal BF	VUW 6612 (FD 33838)
Schweiß alkalisch	Co	4-5	4-5
	Wo	4-5	4-5
Reibechtheit	trocken	3	3
	naß	4	4-5
Wäsche 40°C	Co	4-5	4-5
	Wo	4-5	4-5
Walkechtheit		4-5	4-5

## Versuch III:

Färbung:	Schwarz	Material:	Wolle/Polyacryl 50:50
Färbeaggregat:	35	Materialmenge:	118 Kg
Flottenverhältnis:	1:8,56		
<b>Polyacrylfärbung:</b>			
Hilfsmittel:	1%	Geneucol MK	
	5 g/L	Siedesalz	
	0,25%	Ameisensäure	
Farbstoffe:	0,171%	Astrazon Goldgelb GL-E 200%	
	0,124%	Maxilon Rot GRL 200%	
	0,38%	Astrazon Blau BRL 200%	
	2,66%	Astrazon Schwarz FDL fl.	
Zwischenreinigung:	6%	AVOLAN IS 50%	
	0,5%	Foryl OV	
<b>Wollfärbung:</b>			
Hilfsmittel:	1,5%	Albegal BF	Versuch III/1
	1,5%	VUW 6612 (FD 33838)	Versuch III/2
	2%	Dyapol HWF	
	0,3%	Kollasol SD	
	2%	Essigsäure 60%	
	5 g/l	Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	
Farbstoffe:	0,523%	Realan Goldgelb RC 84%	
	0,285%	Lanasol Rot 6G	
	4,3%	Cibacron Marine W-B 40%	
Nachbehandlung:	2%	Ammoniak	

### Polyacrylfärbung:



### Wollfärbung:



### Egalitätsbewertung:

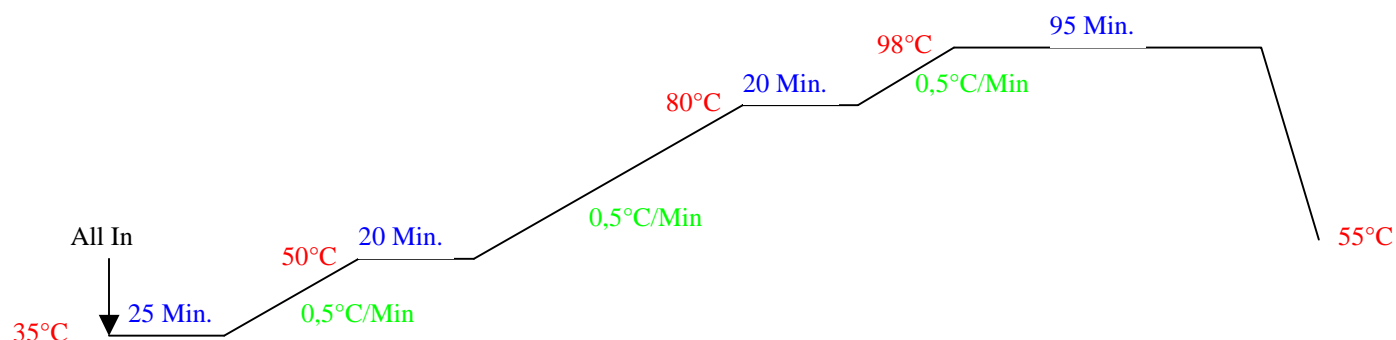
	Albegal BF	VUW 6612 (FD 33838)
Gleichmäßigkeit	Befriedigend	Gut
Egalität	Befriedigend	Gut
Ton-in-Ton	Gut	Gut
Bemerkungen	Etwas schlechter als VUW 6612	i. O.

### Echtheitsbewertung:

Echtheitsprüfung		Albegal BF	VUW 6612 (FD 33838)
Schweiß alkalisch	Co	4-5	4
	Wo	2-3	3
Reibechtheit	trocken	4	4
	naß	4-5	5
Wäsche 40°C	Co	4	4
	Wo	4-5	4-5

### Versuch IV:

Färbung:	Schwarz	Material:	Hercosett-Wolle
Färbeaggregat:	13	Materialmenge:	97,1 Kg
Flottenverhältnis:	1:8,56		
Hilfsmittel:	1,5%	Albegal BF	Versuch IV/1
	1,5%	VUW 6612 (FD 33838)	Versuch IV/2
	5 g/l	Natriumsulfat	
	0,3%	Kollasoft SD	
	2%	Essigsäure 60%	
Farbstoffe:	0,513%	Realan Goldgelb RC 84%	
	0,779%	Lanasol Rot 6G	
	6,8%	Cibacron Marine W-B 40%	
Nachbehandlung:	2%	Ammoniak	



### Egalitätsbewertung:

	Albegal BF	VUW 6612 (FD 33838)
Gleichmäßigkeit	Gut	Gut
Egalität	Befriedigend	Gut
Bemerkungen	Innen heller und schippriger schlechter als VUW 6612	i. O.

**Echtheitsbewertung:**

Echtheitsprüfung		Albegal BF	VUW 6612 (FD 33838)
Schweiß alkalisch	Co	5	4-5
	Wo	4-5	4-5
Reibechtheit	trocken	4-5	4-5
	naß	4	5
Wäsche 40°C	Co	4-5	4-5
	Wo	5	4-5

Der Kunde war sehr interessiert an dem neuen Produkt. Das einzige Problem besteht darin, daß das Produkt bei +4°C fest wird. Es wird durch Erwärmen zwar wieder gebrauchsfähig, aber die Pumpbarkeit ist durch den Viskositätsanstieg bei tiefen Temperaturen nicht gegeben.

### **8.3. Kundenversuch mit biologisch abbaubaren Textilhilfsmitteln bei der AKS, Augsburg**

#### **Reisebericht 1**

Im Rahmen des BMBF-Projektes wurden 1 biologisch abbaubares Wollegalisiermittel VUW 6612 und 3 biologisch abbaubare Dispergiermittel FD 29825, FD 30073 und FD 32972 für Polyester getestet.

Die Versuche wurden in Anwesenheit der Herren Schroeter und Dr. Meier (Bayer) in Absprache mit den Fäbereileitern Herrn Memhölzler und Herrn Marb (AKS) durchgeführt. Zur Untersuchung der biologischen Abbaubarkeit wurden von Herrn Dr. Rieger (Uni Stuttgart) Proben der Behandlungsflotten entnommen.

Die Egalisiermitteln wurden in 0,5% bzw. 1% bezogen auf Warengewicht eingesetzt. Der Farbton entspricht einem hellen Silbergrau. Die Rezeptur liegt vor. Parallel zu VUW 6612 wurde auch Avolan UL 75 und das von der AKS normalerweise benutzte Anogal NI (Baur, Gabel) eingesetzt. Die Versuche liefen problemlos. Der Badauszug erschien bei Einsatz von Avolan UL 75 geringfügig schlechter, wurde aber vom Färbemeister nicht als wesentlich bedeutsam angesehen. Es konnte verkaufsfähiges Material erhalten werden.

Die Dispergiermittel wurden in 0,3% bezg. auf Warengewicht (entspricht 0,34 g/lit bezg. auf Flotte) eingesetzt. Es wurden HT-Färbungen bei 130°C durchgeführt. Der Farbton entspricht einem hellen Rot. Das Material wird als Auto-, Web- und Raschelvelour verwendet. Die

Vergleichsversuche wurden mit Levegal DLP und Lyocol OND fl.(Clariant) als Dispergiermittel gefahren. Alle Versuche liefen ohne Probleme.

## Reisebericht 2

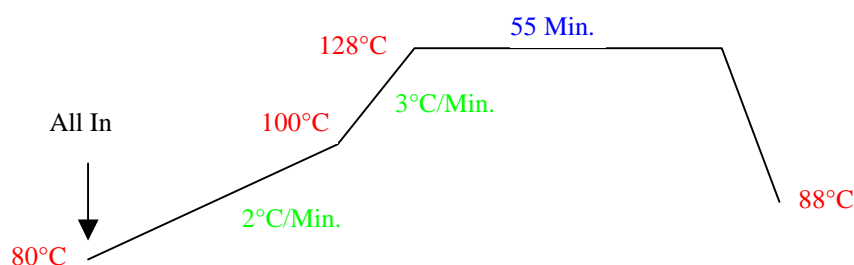
<b>Besuchte Firma:</b>	AKS Augsburg
<b>Besuchszeitraum:</b>	26.6.2000 – 30.6.2000
<b>Besuch gemeinsam mit:</b>	Frau Michels, SP-FE-AP & Dr. Meier, SP-FE-PV
<b>Gesprochen mit:</b>	Herrn Marb Herrn Memmhölzler
<b>Grund der Versuche:</b>	Prüfung von Dispergierhilfsmittel im Rahmen des BmBF-Projektes SP96F87-114 „Biologisch abbaubare Dispergatoren“

Die Kundenversuche dienten dazu, die in obigem Projekt aus Laborversuchen als wirksame Dispergierhilfsmittel für Polyester detektierten Mischungen MHM FD 30073 und MHM FD 32972 unter Praxisbedingungen zu testen. Zu diesem Zweck ermöglichte uns die Fa. AKS mehrere Versuche auf PES und PES/Woll-Kammzug auf Packapparaten.

Zur Bewertung wurden jeweils der Einzelstrang sowie eine Mischprobe aus mehreren Strängen gegen sie Standard-Färbung verglichen. Zusätzlich wurden noch die Wasch- Schweiß- und Fixier-Echtheiten bewertet.

## Versuch I:

Färbung:	Schwarz	Material:	PES-Kammzug
Färbeaggregat:	35	Materialmenge:	280 Kg.
Flottenverhältnis:	1:8	Start-pH (I/1): 4,6	End-pH(I/1): 4,7
		Start-pH (I/2): 4,2	End-pH(I/2): 4,2
		Start-pH (I/3): 4,25	End-pH(I/3): 4,2
Hilfsmittel:	3,0%	Univadin TOP ( <b>Versuch I/1</b> )	Ansatz getrennt vom Farbstoff
	3,0%	MHM FD 30073 ( <b>Versuch I/2</b> )	Ansatz getrennt vom Farbstoff
	3,0%	MHM FD 32972 ( <b>Versuch I/3</b> )	Ansatz zusammen mit dem Farbstoff
	0,24%	Rustol ESH n	
	0,3%	Ameisensäure	
	0,3%	Lyocol OND fl.	
Farbstoffe:	8,0 %	Terasilschwarz RLW	
Nachbehandlung:	1,2%	Oligomex OLG	
	12,0%	Natronlauge 30%	
	1,5%	Lorinol GF	
	1,0%	Lorinol R	



**Egalitätsbewertung:**

Die beiden Versuchsprodukte sind mit dem Standard vergleichbar.

**Echtheiten:**

	<b>MHM FD 30073 (Versuch I/2)</b>				<b>MHM FD 32972 (Versuch I/3)</b>			
Echtheit	Farb. Änd. d. Echtheit	Anbluten Co	Anbluten Wo	Farb. Änd. PES	Farb. Änd. d. Echtheit	Anbluten Co	Anbluten Wo	Farb. Änd. PES
Wäsche 50°C	<b>5</b>	<b>5</b>	<b>4-5</b>	<b>5</b>	<b>5</b>	<b>5</b>	<b>4-5</b>	<b>5</b>
Schweiß sauer	<b>5</b>	<b>5</b>	<b>4-5</b>	<b>5</b>	<b>5</b>	<b>5</b>	<b>4-5</b>	<b>5</b>
Schweiß alkalisch	<b>5</b>	<b>5</b>	<b>4-5</b>	<b>5</b>	<b>5</b>	<b>5</b>	<b>4-5</b>	<b>5</b>
Reibechth. trocken	<b>5</b>				<b>4-5</b>			
Reibechth. nass	<b>4-5</b>				<b>4-5</b>			
Fixierecht. 180°C	<b>5</b>	<b>-</b>	<b>4-5</b>	<b>3-4</b>	<b>5</b>	<b>-</b>	<b>4-5</b>	<b>3-4</b>

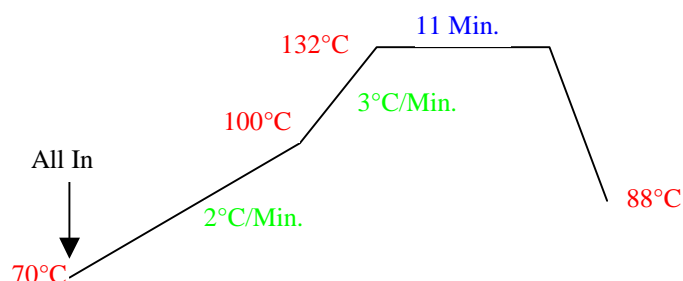
Die Echtheiten waren vergleichbar mit dem Kunden-Standard.

**Versuch II:**

Färbung:	Hellgrau	Material:	PES-Kammzug
Färbeaggregat:	20	Materialmenge:	160 Kg.
Flottenverhältnis:	1:	Start-pH (II/1): 3,43	End-pH (II/1): 3,40
		Start-pH (II/1): 3,43	End-pH (II/1): 3,40
		Start-pH (II/2): 3,47	End-pH (II/2): 3,46
		Start-pH (II/3): 3,65	End-pH (II/3): 3,65
		Start-pH (II/4): 3,56	End-pH (II/4): 3,56
Hilfsmittel:	2,0%	Univadin TOP ( <b>Versuch II/1</b> )	Ansatz getrennt vom Farbstoff
	2,0%	MHM FD 30073 ( <b>Versuch II/2</b> )	Ansatz zusammen mit dem Farbstoff
	2,0%	MHM FD 32972 ( <b>Versuch II/3</b> )	Ansatz zusammen mit dem Farbstoff
	2,0%	MHM FD 30073 ( <b>Versuch II/4</b> )	Wie Versuch II/2 jedoch ohne Lyocol OND fl.
	0,25%	Rustol ESH n	
	0,3%	Ameisensäure	
	0,2%	Lyocol OND fl.	
	2,0%	Cibatex APS a	Bei 120°C zugeben
Farbstoffe:	0,0837%	Teratop Gelb GWL 150%	
	0,0487%	Teratop Rosa 2GLA	
	0,1031%	Teratop Blau BLF	



Nachbehandlung:	1,2%	Oligomex OLG	
	4,0%	Natronlauge 30%	
	0,75%	Lorinol GF	



### Egalitätsbewertung:

	Univadin TOP (Versuch II/1) = Standard	MHM FD 30073 (Versuch II/2)	MHM FD 32972 (Versuch II/3)	MHM FD 30073 (Versuch II/4)
Einzelstrang	gute Egalität	wie Standard	deutlich unegal	wie Standard
Mischprobe	gute Egalität	gute Egalität etwas heller als Standard Blau fehlt.  <b>Wird Akzeptiert.</b>	dunkler und unegal  <b>Wird nicht Akzeptiert.</b>	gute Egalität etwas heller als Standard Blau fehlt.  <b>Wird Akzeptiert.</b>

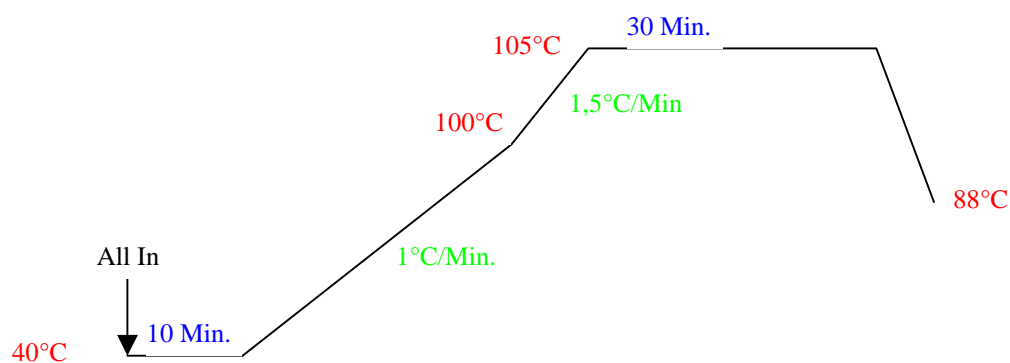
### Echtheiten:

Echtheit	Univadin TOP (Versuch II/1) = Standard				MHM FD 30073 (Versuch II/2)			
	Farb. Änd. d. Echtheit	Anbluten Co	Anbluten Wo	Farb. Änd. PES	Farb. Änd. d. Echtheit	Anbluten Co	Anbluten Wo	Farb. Änd. PES
Wäsche 50°C	5	5	4-5	5	5	5	4-5	5
Schweiß alkalisch	5	5	4-5	5	5	5	4-5	5
Fixierecht. 180°C	5	-	4-5	4-5	5	-	4-5	4-5

Echtheit	MHM FD 32972 (Versuch II/3)				MHM FD 30073 (Versuch II/4)			
	Farb. Änd. d. Echtheit	Anbluten Co	Anbluten Wo	Farb. Änd. PES	Farb. Änd. d. Echtheit	Anbluten Co	Anbluten Wo	Farb. Änd. PES
Wäsche 50°C	5	5	4-5	5	5	5	4-5	5
Schweiß alkalisch	5	5	4-5	5	5	5	4-5	5
Fixierecht. 180°C	5	-	4-5	4-5	5	-	4-5	4-5

### Versuch III:

Färbung:	Hellgrau	Material:	Wo/PES-Kammzug (40/60)
Färbeaggregat:	22	Materialmenge:	90 Kg.
Flottenverhältnis:	1: 10		
		Start-pH (III/1): 7,5	End-pH (III/1): 4,8
		Start-pH (III/2): 7,2	End-pH (III/2): 4,8
		Start-pH (III/3): 6,54	End-pH (III/3): 5,2
Hilfsmittel:	1%	Univadin TOP ( <b>Versuch III/1</b> )	Ansatz getrennt vom Farbstoff
	1%	MHM FD 30073 ( <b>Versuch III/2</b> ) ohne Lyocol OND fl.	Ansatz zusammen mit dem Farbstoff
	1%	MHM FD 32972 ( <b>Versuch III/3</b> ) ohne Lyocol OND fl.	Ansatz zusammen mit dem Farbstoff
	0,24%	Rustol ESH n	
	1%	Essigsäure	
	0,2%	Anogal NI	
	4%	Irgasol HTW	
	0,5%	Lyocol OND fl.	
Farbstoffe:	0,0034%	Isolan Bordo S-BLN	
	0,0094%	Irgalan Grau BLL 200%	
	0,0054%	Fantagenbordo 3BL	
	0,01%	Terasil Brill. Blau 3RL 02 150	
	0,019%	Terasil Braun 2RF	
Nachbehandlung:	1%	Essigsäure	
	1,5%	Eriopon OS	



**Egalitätsbewertung:**

	Univadin TOP ( <b>Versuch III/1</b> ) = <b>Standard</b>	MHM FD 30073 ( <b>Versuch III/2</b> )	MHM FD 32972 ( <b>Versuch III/3</b> )
Einzelstrang	gute Egalität	gute Egalität Blau fehlt deutlich, kann aber durch Rezepturänderung ausgeglichen werden.  <b>Wird Akzeptiert.</b>	gute Egalität Blau fehlt deutlich, kann aber durch Rezepturänderung ausgeglichen werden.  <b>Wird Akzeptiert.</b>
Mischprobe	gute Egalität	siehe Einzelstrang	siehe Einzelstrang

**Echtheiten:**

Echtheit	Univadin TOP ( <b>Versuch III/1</b> ) = Standard				MHM FD 30073 ( <b>Versuch III/2</b> )			
	Farb. Änd. d. Echtheit	Anbluten Co	Anbluten Wo	Farb. Änd. PES	Farb. Änd. d. Echtheit	Anbluten Co	Anbluten Wo	Farb. Änd. PES
Wäsche 50°C	<b>5</b>	<b>5</b>	<b>4-5</b>	<b>5</b>	<b>5</b>	<b>5</b>	<b>5</b>	<b>5</b>
Schweiß sauer	<b>5</b>	<b>5</b>	<b>5</b>	<b>5</b>	<b>5</b>	<b>5</b>	<b>5</b>	<b>5</b>
Schweiß alkalisch	<b>5</b>	<b>5</b>	<b>5</b>	<b>5</b>	<b>5</b>	<b>5</b>	<b>5</b>	<b>5</b>
Fixierecht. 180°C	<b>4-5</b>	-	<b>4-5</b>	<b>5</b>	<b>4-5</b>	-	<b>4-5</b>	<b>5</b>

Echtheit	MHM FD 32972 ( <b>Versuch III/3</b> )			
	Farb. Änd. d. Echtheit	Anbluten Co	Anbluten Wo	Farb. Änd. PES
Wäsche 50°C	<b>5</b>	<b>5</b>	<b>4-5</b>	<b>5</b>
Schweiß sauer	<b>5</b>	<b>5</b>	<b>4-5</b>	<b>5</b>
Schweiß alkalisch	<b>5</b>	<b>5</b>	<b>4-5</b>	<b>5</b>
Fixierecht. 180°C	<b>4-5</b>	-	<b>5</b>	<b>4-5</b>

Von den beiden Versuchsprodukten war MHM FD 30073 das bessere, was sich besonders bei der hellen Polyester-Partie (Versuch II) zeigte.

## **9. Literatur**

- A. Chwala, V. Anger, Handbuch der Textilhilfsmittel, Verlag Chemie 1977
- M. Peter, H.K. Rouette, Grundlagen der Textilveredlung, Deutscher Fachverlag 1989
- H. Stache, Tensid-Taschenbuch, Carl Hanser Verlag 1981
- N. Schönfeldt, Grenzflächenaktive Ethylenoxid-Addukte, Wissenschaftliche Verlagsgesellschaft 1976
- K. Lindner, Tenside-Textilhilfsmittel-Waschrohstoffe, Band 1-3, Wissenschaftliche Verlagsgesellschaft 1964
- G. Rosner, Studie, Umweltrelevante Textilhilfs- und Ausrüstungsstoffe, Fraunhofer-Institut für Toxikologie und Aerosolforschung 1993
- BASF, Produkte für Textilveredlung: Ökologische Bewertung, 1995
- H. Bueren, H. Großmann, Grenzflächenaktive Substanzen, Verlag Chemie 1971
- H.J. Koslowski, Chemie Faser Lexikon, Deutscher Fachverlag 1997
- D. Myers, Surfactant Science and Technology, VCH 1988
- M. Takeo, Disperse Systems, Wiley-VCH 1999
- Beratergremium für umweltrelevante Altstoffe, Primäre Fettamine, BUA-Stoffbericht 177, S. Hirzel, Wissenschaftliche Verlagsgesellschaft 1996

## **10. Erfolgskontrollbericht**

### **10.1. Beitrag zum Förderprogramm**

Das Projekt zielt auf biologisch abbaubare chemische Strukturen, die als Egalisier-, Sequestrier-, und Dispergiermittel vergleichbare Eigenschaften im Veredlungsprozeß der Färbereien entwickeln wie die gegenwärtig eingesetzten. Diese Stoffe haben wichtige Funktionen in Vorbehandlung und Färberei der Textilindustrie, werden jedoch nicht verbraucht, sondern gelangen in die Abwässer der Betriebe, die dann aufwendig entsorgt werden müssen.

Mit dem dem nun vorliegenden Ergebnis gelingt es biologisch abbaubare Produkte herzustellen. Im Rahmen des Förderkonzeptes Produktionsintegrierter Umweltschutz trägt das Projekt dazu bei Emissionen in die Umwelt zu verringern und ermöglicht gerade auch kleinen und mittleren Textilunternehmen in ökologisch exponierter Lage weiter zu bestehen. Das Projektergebnis unterstützt somit die sinnvollen technischen Primärmaßnahmen, an der Quelle anzusetzen und dort die Entstehung von Wasser- und Bodenbelastungen auf ein Minimum zu reduzieren.

Im Gegensatz zu den nachgeschalteten Technologien, die in der Regel den eigentlichen Produktionsprozeß und die Produkte nicht beeinflussen, hat der produktionsintegrierte Umweltschutz einen ganz erheblichen Einfluß auf die Produkte. Die Produktionsumstellungen sind in der Regel kostenintensiv und mit erheblichen technischen und wirtschaftlichen Risiken verbunden.

Wegen der großen Bedeutung für eine zukunftsverträgliche Entwicklung (Sustainable Development) und der mit dieser Entwicklung verbundenen Risiken ist das vorliegende Projekt durch das Bundesministerium für Bildung, Wissenschaft, Forschung und Technologie (BMBF) gefördert worden.

## 10.2. Kosten- und Zeitplan

Der Bewilligungsbescheid vom 27.8.1996 (geändert 17.11.1997) sieht folgende  
Zuwendungsmittel vor:

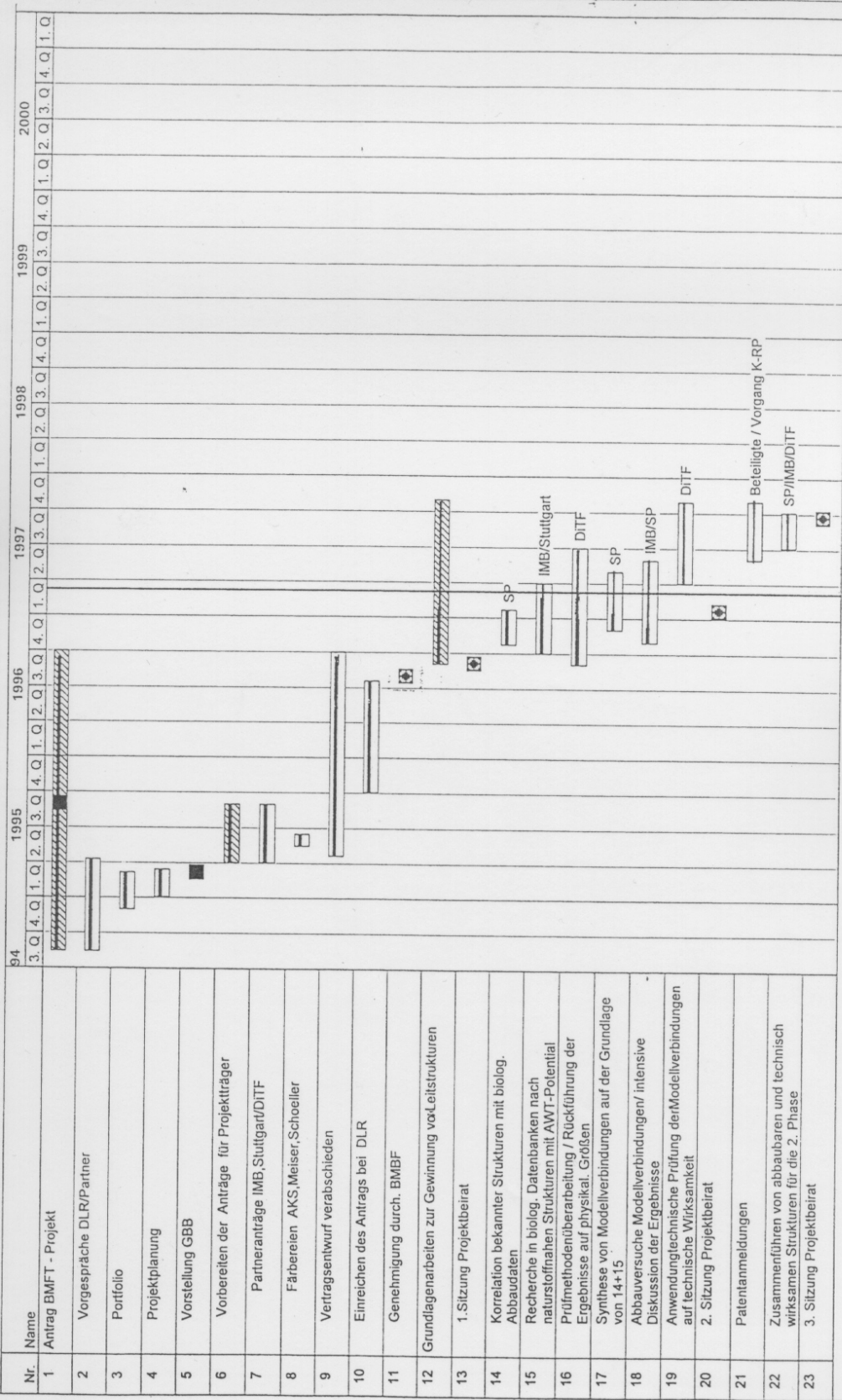
358521,60	DM	Bis Haushaltsjahr 1997
576000,00	DM	Bis Haushaltsjahr 1998
424000,00	DM	Bis Haushaltsjahr 1999
268678,40	DM	Bis Haushaltsjahr 2000
1627200,00	DM	Summe

Mit Eigenmitteln der Bayer AG in Höhe von 2440800,00 DM ergeben sich  
Gesamtkosten von 4068000,00 DM

Die zur Verfügung gestellten Mittel sind in der Projektarbeit vollständig ausgeschöpft worden.  
Eine detaillierte Aufstellung ist dem Verwendungsnachweis zu entnehmen.

Nachfolgend wird der Zeitplan zusammenfassend dargestellt

Projektablaufplan Biologisch abbaubare THM



BAYER AG GB SP-Forschung + Entwicklung





### 10.3. Verwertungsplan

#### Wirtschaftliche Erfolgsaussichten

Im Falle eines positiven Ergebnisses des Projektes, das bedeutet günstiges Eigenschafts-Preis-Verhältnis der Produkte, erwarten wir nach Abschätzung der Menge bisher eingesetzter Substanzen folgende Zielmärkte weltweit:

Sequestriermittel	80 000 t	300 Mio DM
Egalisiermittel	60 000 t	300 Mio DM
Dispergiermittel	200 000 t	400 Mio DM

Die Hauptwettbewerber auf diesen Märkten sind Clariant, BASF, Ciba

Wir beabsichtigen die Ergebnisse des Projekts, unter Berücksichtigung unserer Qualitätsmanagement Richtlinien (ISO 9001) nach folgendem Plan zu verwerten:

- Anmeldung der biologisch abbaubaren Textilhilfsmittel (THM) als Versuchsprodukt von Juli 2000 – Ende 2000
- Vorstellung der THM bei ausgewählten Kunden aus dem Bereich der Textilveredlungsbetriebe und Färbereien in 2001
- Anmeldung der THM als Handelsprodukt und Verkauf weltweit ab Mitte 2002

Die Zertifizierung nach ISO 9001 setzt voraus, daß eine Verzahnung von Forschungs und Produktionsstrategien besteht.

#### Wissenschaftliche/technische Erfolgsaussichten

Da das Projekt umfangreiche biologische Abbaudaten erzeugt, kann sehr wahrscheinlich eine entsprechende Datenbank erstellt werden. Vorbereitende Planungen sollen ab Mitte 2000 – Ende 2000 durchgeführt werden. In 2001 wird dann die Zusammenarbeit mit einem geeigneten Institut zur Verwertung der biologischen Abbaudaten angestrebt.

### Wissenschaftliche/wirtschaftliche Anschlußfähigkeit

Im Erfolgsfall liefert das Projekt biologisch abbaubare THM, die auch im Preis mit den bislang schwer abbaubaren Einsatzstoffen konkurrieren können. Unter der Voraussetzung, daß die Bewertung der Betriebe über die CSB-Belastung ersetzt wird durch die Bewertung über die Abbaubarkeit der THM, ist mit einem großen Interesse am Markt an solchen THM zu rechnen. Neben unserer aus wirtschaftlichen Gründen notwendigen Zusammenarbeit mit Kunden der Textilveredlungsbetriebe und Färbereien, erwarten wir ein Interesse von entsprechenden Textil-Instituten und biologischen Instituten.

Nach Erstellung unseres Abschlußberichtes werden wir ab 2001 entsprechende Institute unterrichten mit dem Ziel Interesse für ein geeignetes Anschlußprojekt unter Federführung der Institute zu gewinnen.

#### **10.4. Patentanmeldungen**

Die durchgeführten Arbeiten haben zu folgenden Patentanmeldungen geführt:

U. Vogt, R. Heinen, M. Riegels; WO 0024749, Bayer AG

U. Vogt, DE-Anmeldnr. 10028224.5, Bayer AG

H.M. Meier, H.J. Knackmuss, P.G. Rieger, DE-Anmeldnr. 10042730.8, Bayer AG

#### **10.5. Veröffentlichungen**

Beginnend mit dem 1. Halbjahr 1998 wurde mindestens einmal jährlich in Veröffentlichungen oder Fachveranstaltungen über das Projekt referiert.

a) Umwelttagung der Gesellschaft Deutscher Chemiker (GDCh) im September 1998 in Karlsruhe

Meier, H.M., Rieger, P.-G. und Knackmuss, H.-J., Biologisch abbaubare Textilhilfsmittel, Dispergiermittel

Schneider et al, Biologisch abbaubare Textilhilfsmittel, Sequestriermittel

b) P.-G. Rieger and H.-J. Knackmuss, Benign by Design: New Textile Auxiliaries. Tagung der Organisation für wirtschaftliche Zusammenarbeit in Europa (OECD) mit dem Titel "Nachhaltige Chemie (Sustainable Chemistry)" im Oktober 1998 in Venedig.

c) P.-G. Rieger and H.-J. Knackmuss, Benign by Design: New Textile Auxiliaries.

In: Proceedings of the OECD Workshop on sustainable Chemistry; OECD Environmental Health and Safety Publications, 10, 189-192 (1999).

- d) Knackmuss, H.-J., Biotechnologie 2000, Berlin, 3.-8.9.00 (Plenarvortrag)
- e) Rieger, P.-G., Lakner, S. und Knackmuss, H.-J., Strategie zur Entwicklung biologisch abbaubarer Textilhilfsmittel. Society of Environmental Toxicology and Chemistry (SETAC), Hamburg, 11.-12.9.00 (Vortrag)
- f) Knackmuss, H.-J., Rieger, P.-G., Meier, H.-M., Gerle, M., Vogt, U., Groth, T., Xenobiotics in the Environment: Present and Future Strategies to Obviate the Problem of Biological Persistence, submitted to Journal of Biotechnology
- g) Beitrag in der Broschüre des Statusseminar Nachhaltigkeit in der Chemie und ihren Produkten, Wissenschaftszentrum Bonn, April 1999
- h) Beitrag in G.Gotzmann, Biologisch abbaubare Textilhilfsmittel, UTA 4/2000, S. 214

## 11. Kurzfassung

Das Ziel dieses vom BMBF im Rahmen des Programmes „Forschung für die Umwelt“ geförderten Forschungsvorhabens bestand darin, **biologisch abbaubare chemische Strukturen** zu entwickeln, die als Textilhilfsmittel im Färbeprozess eingesetzt werden können. Im Sinne einer nachhaltigen Chemie entwickelte die Forschung biologisch abbaubare chemische Verbindungen, die im aeroben Bereich der Kläranlagen abgebaut und somit vollständig mineralisiert werden können. Eine vollständige Klärung der Prozeßabwässer ist somit in jeder kommunalen Kläranlage möglich.

Der Lösungsansatz des Forschungsvorhabens geht davon aus, daß natürlich vorkommende und strukturanaloge synthetisch hergestellte Verbindungen gleichermaßen abbaubar sind.

Hierzu wurden vom Institut für Mikrobiologie der Universität Stuttgart in einem ersten Schritt Naturstoffdatenbanken analysiert, um natürliche Verbindungen mit ähnlichen funktionellen Gruppen, wie sie in den gegenwärtig eingesetzten Textilhilfsmitteln vorliegen, zu ermitteln.

Mit den ermittelten anlogenen chemischen Bausteinen wurden bei der Bayer AG chemische Synthesen durchgeführt. Durch die relativ hohe Anzahl synthetisierter chemischer Strukturen hat sich die Syntheseforschung nicht frühzeitig auf nur wenige Möglichkeiten zur Entwicklung technisch geeigneter biologisch abbaubarer Textilhilfsmittel festgelegt. Rund 100 von den über 1000 synthetisierten Verbindungen sind an der Universität Stuttgart

verschiedenen biologischen Abbautests nach den anerkannten DIN- und OECD-Richtlinien unterzogen worden.

In einem weiteren Schritt testete das Deutsche Institut für Textil- und Faserforschung die technische Anwendbarkeit der synthetisch hergestellten biologisch abbaubaren Verbindungen in Färbeprozessen.

Aus den Ergebnissen sowohl der biologischen als auch der anwendungstechnischen Prüfungen gingen 2 Dispergiermittel, 1 Egalisiermittel und 1 Sequestriermittel hervor, deren Praxistauglichkeit in drei Unternehmen der Textilveredelung ermittelt wurden (Augsburger Kammgarnspinnerei, Carl Meiser-Albstadt, Schoeller Eitorf AG). Die Tests verliefen erfolgreich, so dass die berechtigte Hoffnung besteht, aus diesen Substanzen Produkte zu entwickeln, die künftig auf dem Gebiet der biologisch abbaubaren Textilhilfsmitteln international neue Standards in der Textilveredelung setzen.

Das Ziel des Forschungsvorhabens wurde erreicht.

## Anhang Auflistung der Prüfergebnisse Dispergiermittel, Egalisiermittel

### Projekt SP96F87-114 "Biologisch abbaubare Dispergatoren"

#### Dispergier hilfsmittel

- + Gleich oder besser als Vergleich  
- Schlechter als Vergleich

Kürzel	Vers-Nr	Vortest ohne Substrat	UK-Test	Kunden- versuche Flocke	Kunden- versuche X-Spule	UK-Test 130°C Dianix S-BB
MHM	6642		-			
MHM	6643		-			
MHM	6651		-			
MHM	6652		-			
MHM	6653		-			
MHM	6805		-			
MHM	6824	-				
MHM	7118	+				
MHM	7208	+				
MHM	7209	+				
MHM	7210	-				
MHM	7211	-				
MHM	7213	-				
MHM	7216	-				
MHM	7230	-				
MHM	7231	+				
MHM	7234	+				
MHM	7246	+				
MHM	7248	+				
MHM	7281		-			-
MHM	7282		-	+	-	-
MHM	7284		-	+	-	-
MHM	7409	+	-			
MHM	7410	+	-			
MHM	7414					-
MHM	7429					-
MHM	7512	+				
VUW	6621	+	+			

VUW	6622	+	+			
VUW	6623	+	+			
VUW	6624	+	+			
VUW	6625	+	+			
VUW	6626	+	-			

+ Gleich oder besser als Vergleich

- Schlechter als Vergleich

### Egalisiermittel

Kürzel	Vers-Nr	Zeitstufe Oliv	Zeitstufe Blau	Zeitstufe s-Kombi	Zeitstufe k-Kombi	Spitzigfärbung Flocke Reaktiv	Kundenversuche
VUW	6612	-	+	+	+	+	+
VUW	6633	-					
VUW	6634	-					
VUW	6635	-					
VUW	6636	-					
VUW	6641	-					
VUW	6642	-					
VUW	6643	-					
VUW	6644	-					
VUW	6921	-	+				
VUW	6922	-	+				
VUW	6923	+	+				
VUW	6924	+	+				
VUW	6925	+	-				
VUW	6929	-	+				
VUW	6930	-	-				
VUW	6931	-	+				

### Projekt SP96F87-114 "Biologisch abbaubare Dispergatoren"

+ Gleich oder besser als Vergleich

**Dispergierhilfsmittel**

- Schlechter als Vergleich

Kürzel	Vers-Nr	Vortest ohne Substrat	UK-Test
MHM	5549	-	
MHM	5552	-	
MHM	5553	-	
MHM	5760	-	
MHM	5835	-	
MHM	6122		+
MHM	6123		+
MHM	6124		+
MHM	6125		+
MHM	6126		+
MHM	6127		+
MHM	6370	+	
MHM	6541	-	
MHM	6580	+	+
MHM	6595	-	
MHM	6597	-	
MHM	6599	+	
MHM	6614	-	
MHM	6615	-	
MHM	6642	+	
MHM	6643	+	
MHM	6644	-	
MHM	6645	-	
MHM	6650	-	
MHM	6651	+	
MHM	6652	+	
MHM	6653	+	
MHM	6693	-	
MHM	6694	-	
MHM	6695	-	
MHM	6696	-	
MHM	6697	-	
MHM	6698	-	
MHM	6699	-	
MHM	6701	-	
MHM	6717	-	
MHM	6718	-	
MHM	6719	-	
MHM	6720	-	
MHM	6721	-	

MHM	6722	-	
MHM	6723	-	
Kürzel	Vers-Nr	Vortest ohne Substrat	UK-Test
MHM	6724	-	
MHM	6748	-	
MHM	6749	-	
MHM	6792	-	
MHM	6803	-	
MHM	6804	+	
MHM	6805	+	
MHM	6822	+	
MHM	6824	-	
MHM	6836	+	
MHM	6837	+	
MHM	6838	+	
MHM	6839	+	
MHM	6840	-	
MHM	6841	+	
MHM	6842	-	
MHM	6843	-	
MHM	6844	-	
MHM	6845	-	
MHM	6855	+	
MHM	6856	+	
MHM	6857	+	
MHM	6858	+	
MHM	6859	+	
MHM	6860	+	
MHM	6861	+	
MHM	6862	+	

Egalisi  
ermittelte

I

- + Gleich oder besser als Vergleich  
- Schlechter als Vergleich

Kürzel	Vers-Nr	Zeitstufe Oliv	Zeitstufe Blau	Zeitstufe s-Kombi	Zeitstufe k-Kombi	Spitzigfärbung Flocke Reaktiv	Kundenversuche
VUW	5009			+	+		
VUW	5882			-	-		



VUW	5887			+	-		
VUW	5888			+	-		
VUW	5893	-	+	+	+		
VUW	5894	-	+	+	+		
VUW	5899	-					
VUW	6103	-	+	+	+		
VUW	6104	-	+	+	+		
VUW	6105	-					
VUW	6106	-					
VUW	6107	-					
VUW	6108	-					
VUW	6109	-					
VUW	6114	-					
VUW	6115	-					
VUW	6118	-					
VUW	6119	-					
VUW	6138	-	-	+	+		
VUW	6139	-	+	+	+		
VUW	6140	-					
VUW	6141	-					
VUW	6143	-					
VUW	6144	-					
VUW	6146	-					
VUW	6147	-					
VUW	6166	-					
VUW	6167	-					
VUW	6168	+	+	+	+		
VUW	6169	+	+	+	+		
VUW	6180	+					
VUW	6181	-					
VUW	6182	-					
VUW	6183	-					
VUW	6184	+					
VUW	6185	-					
VUW	6186	-					
VUW	6187	-					
VUW	6526	+	-	+	+		
VUW	6527	+	-	+	+		
<b>Kürzel</b>	<b>Vers-Nr</b>	<b>Zeitstufe Oliv</b>	<b>Zeitstufe Blau</b>	<b>Zeitstufe s-Kombi</b>	<b>Zeitstufe k-Kombi</b>	<b>Spitzigfär- bung Flocke Reaktiv</b>	<b>Kunden- versuche</b>
VUW	6534	+	-	+	-		
VUW	6535	+	-	+	-		

VUW	6537	-	-	+	+		
VUW	6538	-	-	+	+		
VUW	6539	-					
VUW	6540	-					
VUW	6541	-					
VUW	6542	-					
VUW	6543	-					
VUW	6544	-					
VUW	6545	-					
VUW	6546	-					
VUW	6547	-					
VUW	6548	-					
VUW	6549	-					
VUW	6550	-					
VUW	6553	+	-	+	+		
VUW	6554	+	-	-	+		
VUW	6557	-	-	+	-		
VUW	6558	-	-	+	-		
VUW	6560	+	-	-	+		
VUW	6561	+	-	-	+		
VUW	6567	-	-	-	-		
VUW	6577	+					
VUW	6590	-					
VUW	6592	-					
VUW	6593	-					
VUW	6597	-					
VUW	6598	-					
VUW	6599	-					
VUW	6600	-					
VUW	6601	-					
VUW	6602	-					
VUW	6606	-					
VUW	6607	-					
VUW	6612					+	+
VUW	6615	-	-	+	+		
VUW	6616	-	+	+	+		
VUW	6617	-	-	+	+		
VUW	6618	-	-	+	+		
VUW	6619	-					
VUW	6620	-					

**Projekt SP96F87-114 "Biologisch  
abbaubare Dispergatoren"**

+ Gleich oder besser als Vergleich  
- Schlechter als Vergleich

### Dispergierhilfsmittel

Kürzel	Vers-Nr	Vortest ohne Substrat	UK-Test	Vortest mit Substrat
MHM	3076		-	
MHM	5372	+	-	
MHM	5391	+	-	
MHM	5392	+	-	
MHM	5497	-		
MHM	5498	-		
MHM	5615	+	-	
MHM	5616	+	-	
MHM	5617	+	-	
MHM	5627	-		
MHM	5860	+	-	
MHM	5861	-		-
MHM	5867	-		-
MHM	5869	-		-
MHM	5870	-		-
MHM	5872			-
MHM	5873	-		-
MHM	5874		-	+
MHM	5875	-		+
MHM	5876	-		+
MHM	5877	-		-
MHM	5878	-		-
MHM	5879	-		
MHM	5880	+	-	
MHM	5882	-		-
MHM	5883	-		-
MHM	5884	-		-
MHM	5885	-		-
MHM	5886	-		-
MHM	6108	-		-
MHM	6110	-		-
MHM	6112	-	-	+
MHM	6126	-	-	+
MHM	6127	-	-	+
MHM	6141	-		
MHM	6142	-		
MHM	6143	-		

Kürzel	Vers-Nr	Vortest ohne Substrat	UK-Test	Vortest mit Substrat
MHM	6145	+	-	
MHM	6150	-		
MHM	6158	-		-
MHM	6165	+	-	
MHM	6166	-		
MHM	6167	-		
MHM	6168	-		
MHM	6171	+	-	
MHM	6184	-		
MHM	6218	-		
MHM	6219	-		
MHM	6275	+	-	
MHM	6326	+	-	
MHM	6370		-	
MHM	6377	+	-	
MHM	6381	+	+	
MHM	6452	+	-	
MHM	6461	-		
MHM	6462	-		
MHM	6463	-		
MHM	6464	+	+	
MHM	6465	+	-	
MHM	6466	+	+	
MHM	6467	+	+	
MHM	6468	+	+	
MHM	6469	-		
MHM	6470	-		
MHM	6472	-		
MHM	6473	-		
MHM	6474	-		
MHM	6476	-		
MHM	6480	-		
MHM	6481	-		
MHM	6482	+	+	+
MHM	6541		-	
MHM	6542		-	
MHM	6544		-	
MHM	6546		-	
MHM	6609		-	
MHM	6610		-	
MHM	6611		-	

MHM	6612		-	
MHM	6613			
MHM	6624		-	

+ Gleich oder besser als Vergleich

- Schlechter als Vergleich

## Egalisierungshilfsmittel

Kürzel	Vers-Nr	Zeitstufe Oliv	Zeitstufe Blau	Zeitstufe s-Kombi	Zeitstufe k-Kombi	X-Spül-Färbung k-Kombi	X-Spül-Färbung s-Kombi
VUW	3419	-	+				
VUW	3423	+	+				
VUW	3448	-	+				
VUW	3450	-	+				
VUW	3455	-	+				
VUW	3465	-	-			-	-
VUW	3696				+	+	+
VUW	3776	-	+	+			
VUW	3777	+	+				
VUW	3778	+	+				
VUW	3779	+	+				
VUW	3781	-	-				
VUW	5097	-	-				
VUW	5099	-	-				
VUW	5201	-	-				
VUW	5203	-	-		-		+
VUW	5240				-		+
VUW	5241				-		+
VUW	5275	-	-				
VUW	5277	-	-		+		
VUW	5278	+	+	-			
VUW	5287	-	+				
VUW	5299	-	+				
VUW	5506	-	-				
VUW	5507	-	-				
VUW	5508	-	-				
VUW	5512	-	-				
VUW	5513	-	-				
VUW	5514	-	+		+		
VUW	5569	-	+	-	+		
VUW	5572	-	+	-	-		
VUW	5576	-	+	-	+		
VUW	5580	-	+	+			
VUW	5820	+	+				

<b>VUW</b>	<b>5822</b>	<b>+</b>	<b>+</b>		<b>+</b>		
<b>VUW</b>	<b>5847</b>	<b>+</b>	<b>+</b>	<b>-</b>			