

(19)



(11)

**EP 2 009 175 A2**

(12)

**EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG**

(43) Veröffentlichungstag:

**31.12.2008 Patentblatt 2009/01**

(51) Int Cl.:

**D06P 5/13** <sup>(2006.01)</sup>

**D06L 3/10** <sup>(2006.01)</sup>

**C11D 3/00** <sup>(2006.01)</sup>

(21) Anmeldenummer: **08010663.6**

(22) Anmeldetag: **12.06.2008**

(84) Benannte Vertragsstaaten:

**AT BE BG CH CY CZ DE DK EE ES FI FR GB GR  
HR HU IE IS IT LI LT LU LV MC MT NL NO PL PT  
RO SE SI SK TR**

Benannte Erstreckungsstaaten:

**AL BA MK RS**

(30) Priorität: **29.06.2007 DE 102007030424**

(71) Anmelder: **Brauns-Heitmann GmbH & Co. KG  
34414 Warburg (DE)**

(72) Erfinder:

- **Gibbels, Uwe, Dr.  
34414 Warburg (DE)**
- **Nentwig, Rüdiger  
34431 Marsberg (DE)**

(74) Vertreter: **Maxton Langmaack & Partner**

**Postfach 51 08 06  
50944 Köln (DE)**

(54) **Mischung zum Entfärben und/oder Entgrauen von Wäschestücken**

(57) Zur Lösung der Aufgabe, eine Entfärbermischung zur Verfügung zu stellen, welche einfach anwendbar ist und gute Entfärbungsleistungen zeigt, wird eine Mischung zum Entfärben und/oder Entgrauen von Wäschestücken vorgeschlagen, umfassend etwa 5 g/l

bis etwa 30 g/l mindestens eines dithionithaltigen Bleichmittels und etwa 1 g/l bis etwa 25 g/l mindestens eines disulfithaltigen Mittels.

**EP 2 009 175 A2**

**Beschreibung**

**[0001]** Die vorliegende Erfindung betrifft eine Mischung zum Entfärben und/oder Entgrauen von Wäschestücken, insbesondere zu Haushaltzwecken.

**[0002]** Entfärber zur Herstellung gattungsgemäßer Mischungen sind aus dem Stand der Technik bekannt. Aus der DE 38 31 098 C2 ist eine Wirkstoffkombination für Mittel zum Entfärben, Abziehen von Fehlfärbungen und Aufhellen von gefärbten Textilien bekannt, welche Thioharnstoffdioxid enthält und zwei jeweils pulverartig rieselfähige, bis zu einem Gebrauch in einem Gebinde getrennt voneinander verpackt und unmittelbar vor Gebrauch zur Bildung einer Flotte gemeinsam in eine wässrige Lösung zu überführende Komponenten aufweist, wobei die eine Komponente das Thioharnstoffdioxid bildet und die andere Komponente aus einer in einem bestimmten Konzentrationsverhältnis zur Konzentration des Thioharnstoffdioxides bestehenden Konzentration einer in wässriger Lösung alkalisch reagierenden Substanz besteht. Die alkalische Substanz ist dabei insbesondere Natriumcarbonat.

**[0003]** EP 0 615 018 A1 offenbart einen Textilentfärber, insbesondere für Haushaltzwecke, der in wässriger Lösung eine alkalische Entfärbeflotte für zu entfärbende Textilien bildet. Der dort offenbarte Textilentfärber zeichnet sich durch ein lagerfähiges Pulvergemisch ebenfalls mit Thioharnstoffdioxid als entfärbende Wirkstoffkomponente, ferner mit Natriumcarbonat oder einem anderen wasserlöslichen Carbonat oder Hydrogencarbonat der Alkalimetalle als Alkaliträger und mit einem Entschäumer zum Austragen von Sauerstoff aus der Entfärbeflotte oder mit einem Schaumverhüter in der Entfärbeflotte aus. Dabei enthält die Entfärbermischung vorzugsweise 3 Gew% bis 25 Gew% Thioharnstoffdioxid. Des Weiteren kann noch Harnstoff zugesetzt werden, durch welchen die Entfärbewirksamkeit der Entfärbermischung überraschend erhöht werden kann. Der Entschäumer oder Schaumverhüter kann ein Silikon, Siloxan oder aber auch ein langkettiger Alkohol, ein hoch polymeres Glykol, ein Fettsäurepolyglykolester oder ein Trialkylmethylamin sein.

**[0004]** Nachteilig an diesen aus dem Stand der Technik bekannten Entfärbermischungen auf der Basis von Thioharnstoffdioxid, auch bekannt unter dem Namen Formamidinsulfinsäure, ist, dass es bei diesen Entfärbermischungen zur Bildung von in aller Regel blaufarbigen Punkten auf dem zu entfärbenden Textil kommen kann. Diese blauen Punkte dürften wohl daher rühren, dass insbesondere bei Zugabe optischer Aufheller diese ungleichmäßig auf dem zu entfärbenden Gewebe verteilt werden, und sich durch Reaktion mit dem reduktiven Bleichmittel in alkalischer Lösung ein blauer Farbstoff bildet. Derartige blaue Sprenkel bilden sich sowohl auf neuen als auch auf gebrauchten Textilien, insbesondere bei solchen auf Basis von Kunststofffasern oder sonstigen Geweben wie Baumwollgeweben, einschließlich Mischgeweben.

**[0005]** Des Weiteren sind aus dem Stand der Technik bekannt Entfärber auf der Basis von Natriumdithionit. So offenbart z. B. die DE 195 03 480 A1 ein Verfahren zum Entfärben von Textilmaterialien und einen hierfür geeigneten Entfärber, wobei dieser Entfärber zusammengesetzt ist bevorzugt aus einem reduktivem Bleichmittel in einer Menge von 20 Gew% bis 50 Gew%, einem Alkalispender in einer Menge von 35 Gew% bis 75 Gew%, einem Streckmittel in einer Menge von 0 Gew% bis 45 Gew% und einem optischen Aufheller in einer Menge von 0 Gew% bis 3 Gew%. Als reduktives Bleichmittel dient dabei Natriumdithionit, der Alkalispender umfasst Natriumhydrogencarbonat und/oder Natriumcarbonat. Des Weiteren sind offenbart Mischungen mit 50 Gew% Natriumdithionit und 50 Gew% Natriumcarbonat, im Übrigen jedoch Mischungen, die neben Natriumcarbonat stets Natriumhydrogencarbonat aufweisen. Dabei können Natriumcarbonat und Natriumhydrogencarbonat in etwa gleichen Mengen vorliegen, es kann jedoch auch Natriumhydrogencarbonat im Überschuss verwendet werden im Verhältnis zum Natriumcarbonat. Nachteilig an der Lehre der DE 195 03 480 A1 ist, dass bei den dort offenbarten Mischungen mit Natriumhydrogencarbonat aufgrund einer Reaktion mit dem Natriumdithionit es in Einzelfällen zu einer Selbsterhitzung der Mischung kommen kann, so dass diese Mischungen nicht marktfähig sind. Im Übrigen weist die dort offenbarte Mischung, welche nicht Natriumhydrogencarbonat enthält, einen relativ hohen pH-Wert auf, diese ist stark alkalisch. Bei sämtlichen Mischungen gemäß der Offenbarung der DE 195 03 480 A1 treten die auch bei Entfärbern auf der Basis von Thioharnstoffdioxid bekannten blauen Sprenkel auf.

**[0006]** Es ist daher Aufgabe der vorliegenden Erfindung, eine Mischung zum Entfärben und/oder Entgrauen von Wäschestücken, insbesondere zu Haushaltzwecken, zur Verfügung zu stellen, mit welcher die aus dem Stand der Technik bekannten Entfärbermischungen verbessert werden, und diese insbesondere auch praxisnah anwendbar sind.

**[0007]** Diese Aufgabe wird gelöst durch eine Mischung zum Entfärben und/oder Entgrauen von Wäschestücken umfassend etwa 5 g/l bis etwa 30 g/l mindestens eines dithionithaltigen Bleichmittels und etwa 1 g/l bis etwa 25 g/l mindestens eines disulfithaltigen Mittels. Durch den Einsatz eines disulfithaltigen Mittels wird der pH-Wert der erfindungsgemäßen Mischung im Unterschied zu denjenigen aus dem Stand der Technik bekannten Mischungen bis in den leicht sauren Bereich verschoben. Dabei wird vorteilhafterweise vermieden, dass Schwefeldioxid gebildet wird, welches sich üblicherweise im sauren Bereich aus der Zersetzung des dithionithaltigen Bleichmittels bildet. Darüber hinaus wird vorteilhafterweise die Bildung blauer Sprenkel auf den Wäschestücken vermieden. Schließlich weisen eine Reihe der erfindungsgemäßen Mischungen aus Natriumdithionit, Natriumdisulfid und/oder Natriumcarbonat und/oder Natriumhydrogencarbonat nicht die Gefahr einer Selbsterhitzung auf.

**[0008]** Vorteilhafterweise umfasst die Mischung das dithionithaltige Bleichmittel in einer Menge von etwa 5 g/l bis etwa 20 g/l. Dies bedeutet, dass bei Flottenvolumen von 8 bis 12,5 l, welche marktüblich sind, ein dithionithaltiges

Bleichmittel in einer Menge von etwa 40 g bis etwa 250 g eingesetzt wird. Das Bleichmittel ist dabei bevorzugt Natriumdithionit, es können jedoch auch andere dithionithaltige Verbindungen eingesetzt werden, wie beispielsweise Ammoniumverbindungen oder sonstige Alkalimetallverbindungen.

**[0009]** Vorteilhafterweise weist die erfindungsgemäße Mischung das disulfithaltige Mittel in einer Menge von etwa 2 g/l bis etwa 10 g/l auf, entsprechend bei den vorgenannten marktüblichen Flottenmengen in einer Menge von etwa 16 g bis etwa 125 g des disulfithaltigen Mittels. Das disulfithaltige Mittel ist vorzugsweise ausgewählt aus einer Gruppe umfassend Natriumdisulfit, Ammoniumdisulfit und/oder Kaliumdisulfit, wobei besonders bevorzugt Natriumdisulfit ist.

**[0010]** Die erfindungsgemäße Mischung umfasst vorzugsweise weiterhin mindestens ein Alkalimittel. Das Alkalimittel ist dabei vorteilhafterweise gewählt aus einer Gruppe umfassend Natriumcarbonat, Natriumhydrogencarbonat, Ammoniumcarbonat, Ammoniumhydrogencarbonat, Kaliumcarbonat, Kaliumhydrogencarbonat, Trinatriumphosphat, Natriumhydroxid und/oder Natriumsesquicarbonat. Das zugesetzte Alkalimittel bewirkt, dass aufgrund der pH-Wert-Minderung beim Entfärbevorgang der pH-Wert der Flotte auf einen Wert unter 4 absinkt, und so mögliche Korrosionsschäden an einer für die Entfärbung eingesetzten Waschmaschine vermieden werden. Vorteilhafterweise wird dabei das Alkalimittel in einer Konzentration eingesetzt, welche etwa gleich groß ist wie die Konzentration an dem dithionithaltigen Mittel. Aber auch ein Verhältnis der Konzentrationen an Alkalimittel zu dithionithaltigem Mittel in einem Bereich von etwa 2:1 zu 1:2 führt zu guten Entfärbeergebnissen. Die Menge des eingesetzten Alkalimittels liegt bevorzugt in einem Bereich von etwa 2 g/l bis etwa 20 g/l. Vorteilhafterweise wird dabei Natriumhydrogencarbonat und/oder Natriumcarbonat als Alkalimittel eingesetzt. Der pH-Wert einer wässrigen Lösung der erfindungsgemäßen Mischung liegt dabei vorteilhafterweise vor Entfärbung in einem Bereich von etwa 5 bis etwa 9, weiter bevorzugt in einem Bereich von etwa 6 bis etwa 8,5. Nach dem Entfärben weist die wässrige Lösung der erfindungsgemäßen Mischung einen pH-Wert von größer etwa 4,5, bevorzugt einen pH-Wert in einem Bereich von etwa 5 bis etwa 6 oder 6,5 auf. Durch diesen im sauren Bereich liegenden pH-Wert der wässrigen Lösung der erfindungsgemäßen Mischung nach Entfärbung wird, insbesondere bei Zusatz von Blaupunktsuppressoren, sichergestellt, dass die Bildung blauer Sprengel auf den zu entfärbenden/zu entgrauenden Wäschestücken vermieden wird.

**[0011]** Die erfindungsgemäße Mischung umfasst weiterhin Streckmittel, Duftmittel, Geruchsinhibitoren, Sulfidfänger, Tenside jeglicher Art, Korrosionsinhibitoren und/oder Blaupunktsuppressoren.

**[0012]** Sofern ein Streckmittel eingesetzt wird, wird dieses vorzugsweise ausgewählt aus einer Gruppe umfassend Natriumsulfat, Ammoniumsulfat, Natriumchlorid, Ammoniumchlorid, Ammoniumacetat und/oder Diammoniumhydrogenphosphat. Das Streckmittel kann dabei in Konzentrationen bis zu 30 g/l in der wässrigen Mischung vorliegen. Es werden bevorzugt solche Streckmittel eingesetzt, welche Ammonium-Kationen aufweisen. Besonders bevorzugt ist als Streckmittel Natriumsulfat und/oder Ammoniumsulfat. Duftmittel und Geruchsinhibitoren können allein oder in Mischungen in Konzentrationen in einem Bereich von 0,001 g/l bis etwa 0,6 g/l in der erfindungsgemäßen Mischung enthalten sein. Als Duftmittel sind dabei bevorzugt ausgewählt die aus dem Stand der Technik bekannten Duftöle. Besonders bevorzugt kann Linalool (3,7 Dimethyl-1,6-octadien-3-ol) eingesetzt werden, weil dieses in der Lage ist, beim Entfärbevorgang auftretende unangenehme Gerüche auf Basis schwefelhaltiger Geruchskörper zu markieren und so die Wirkung der übrigen Duftstoffe zu steigern. Als Sulfidfänger können eingesetzt werden insbesondere Aceton, Formaldehyd, reduzierbare Zucker, wie Traubenzucker und Fruchtzucker, sowie nicht reduzierbare Zucker wie z. B. Rohrzucker. Dabei wurde festgestellt, dass insbesondere geeignet als Sulfidfänger Rohrzucker, Natriumascorbat und/oder Natriumthiosulfat sind, da diese die Entfärbungsleistung der erfindungsgemäßen Mischung am wenigsten beeinträchtigen.

**[0013]** Besonders bevorzugt umfasst die erfindungsgemäße Mischung mindestens einen Blaupunktsuppressor, ausgewählt aus einer Gruppe umfassend mindestens eine quartäre Ammoniumverbindung und/oder mindestens ein Polyvinylpyrrolidon. Unter Blaupunktsuppressoren im Sinne der vorliegenden Erfindung sind Substanzen oder Substanzmischungen zu verstehen, die das unerwünschte Auftreten von blauen Punkten oder Sprengeln weiter verhindern oder unterdrücken helfen bzw. deren Anzahl in signifikanter Weise vermindern können. Dabei wurde überraschenderweise festgestellt, dass durch den Einsatz derartiger Blaupunktsuppressoren in der erfindungsgemäßen Mischung, welche grundsätzlich bereits die Bildung blauer Sprengel im Entfärbungsvorgang vermeidet, ein synergetischer Effekt auftritt, so dass bei erfindungsgemäßen Mischungen, welche insbesondere Blaupunktsuppressoren in einer Menge in einem Bereich von etwa 0,1 g/l bis etwa 5 g/l aufweisen, auch gewebeunabhängig eine so gut wie vollständige Verhinderung der Bildung von blauen Sprengeln festzustellen ist. Dabei tritt dieser Effekt weiter vorzugsweise dann auf, wenn die erfindungsgemäße Mischung in wässriger Lösung sich zumindest nach der Entfärbung im leicht sauren Bereich bewegt, also beispielsweise einen pH-Wert in einem Bereich von etwa 5 bis 7 aufweist.

**[0014]** Unter dem Begriff der Polyvinylpyrrolidone (PVP) im Sinne der vorliegenden Erfindung werden sowohl Copolymere als auch Block-Copolymere und Random-Block-Copolymere, aber auch Polyvinylpolyrrolidone (PVPP; Kurzbezeichnung: Crospovidon) verstanden. Crospovidone sind unlösliche, vernetzte Polyvinylpyrrolidone, die sich beim Erhitzen von Vinylpyrrolidon mit Alkalien oder Divinylverbindungen als so genannte "Popcorn-Polymere" bilden. Der Einsatz derartiger Polyvinylpyrrolidon-Derivate ist im Sinne der vorliegenden Erfindung besonders bevorzugt. Weiter bevorzugt im Sinne der vorliegenden Erfindung ist der Einsatz einer Mischung von Blaupunktsuppressoren umfassend mindestens eine quartäre Ammoniumverbindung und mindestens ein Polyvinylpyrrolidon. Bevorzugte Blaupunktsup-

**EP 2 009 175 A2**

pressoren im Sinne der vorliegenden Erfindung sind aus der nachstehenden Tabelle 1 ersichtlich.

5

10

15

20

25

30

35

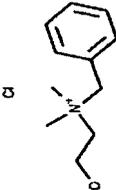
40

45

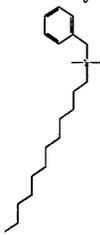
50

55

Tabelle 1: Blaupunktsuppressoren

Name	Hersteller	Synonym(e)/Alternative Bezeichnung	Chemische Formel	CAS-Nr.
Praepagen 4317	Clariant	Di-oleicacidtriethanolamine esterquat		
Praepagen HY	Clariant	Mischung aus N-Dodecyl-N,N,N-trimethylammonium-chlorid und N-Tetradecyl-N,N,N-trimethylammonium-chlorid		
Praepagen TQ	Clariant	Triethanolamin esterquat		
Genamin DSAC	Clariant	Dimethyldioctadecyl-ammoniumchlorid Dialkyldimethyl-ammoniumchlorid Distearyldimoniumchlorid		107-64-2
Genamin KDMP	Clariant	Behentrimoniumchlorid Alkytrimethylammonium-chlorid		17301-53-0
Carsoquat SDQ-85	I Lonza	Stearyl-dimethylbenzyl-Ammoniumchlorid Stearylkoniumchlorid (CTFA)		122-19-0
Benzylidimethyl (2-hydroxyethyl)-ammoniumchlorid	Sigma Aldrich			7221-40-1
Tetrabutyl-ammonium-chlorid	Sigma Aldrich	Tetrabutyl-ammoniumchlorid		1112-67-0

(fortgesetzt)

Name	Hersteller	Synonym(e)/Alternative Bezeichnung	Chemische Formel	CAS-Nr.
Hexadecyl-trimethyl-ammonium-chlorid	Sigma Aldrich	N-Hexadecyl-N,N,N-trimethylammoniumchlorid Hexadecyltrimethylammoniumchlorid Cetyltrimethylammoniumchlorid Cetrimoniumchlorid	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{14}\text{CH}_2-\text{N}^+(\text{CH}_3)_3 \text{Cl}^-$	112-02-7
Barquat CB 50	Lonza	N-Alkyl(C 12-18)-N, N-dimethyl-N-benzyl-Ammoniumchlorid bzw. Alkyldimethylbenzyl-Ammoniumchlorid		31789-71-7
Barquat MS 100	Lonza	N-Alkyl(C 12-16)-N,N-dimethyl-N-benzyl-Ammoniumchlorid Alkyldimethylbenzyl-Ammoniumchlorid		38424-85-1
Sokalan HP 66 K	BASF	1-Vinyl-2-pyrrolidon, 1-Vinylimidazol-Copolymer		333724-47-3
Sokalan HP 56 Granulat	BASF	1-Vinyl-2-pyrrolidon, 1-Vinylimidazol-Copolymer		29297-55-0
Sokalan HP 70	BASF	Polyamin		
Sokalan HP 56 flüssig	BASF	1-Vinyl-2-pyrrolidon, 1-Vinylimidazol-Copolymer		29297-55-0
Luvitec K 17 Pulver	BASF	Polyvinylpyrrolidon		9003-39-8
Luvitec K30 Pulver	BASF	Polyvinylpyrrolidon, 2-Pyrrolidione, 1-ethenyl-, homopolymer		9003-39-8
Luviskol K30 Pulver	BASF	Polyvinylpyrrolidon, 2-Pyrrolidione, 1-ethenyl-, homopolymer		9003-39-8

(fortgesetzt)

Name	Hersteller	Synonym(e)/Alternative Bezeichnung	Chemische Formel	CAS-Nr.
Luviskol VA37E	BASF	Vinylacetat, 1-Vinyl 2-pyrrolidon Copolymer, Ethanol		
Luviset Clear	BASF	1-Vinyl-2-pyrrolidon, Methacrylamid, 1-Vinylimidazol		
Luviquat Excellence	BASF	1 H-Imidazolium, 1-ethenyl-3-methyl-, chloride, polymer mit 1-ethenyl-2-pyrrolidione, Polyquaternium-16		95144-24-4
Luviquat FC 370	BASF	1 H-Imidazolium, 1-ethenyl-3-methyl-, chloride, polymer mit 1-ethenyl-2-pyrrolidione, Polyquaternium-16		
Luviquat Hold	BASF	1 H-Imidazolium, 1-Ethenyl-3-methyl-, Methylsulfat, Polymer mit 1-Ethenylhexahydro-2H-azepin-2-on und 1-Ethenyl-2-Pyrrolidinon, Polypaternium-46		174761-16-1
Luviquat Mono CP	BASF	Cetyltrimethyl-(2-hydroxyethyl)-ammoniumdihydrogenphosphat, Hydroxyethyl Cetyldimonium Phosphat		
Luviquat Mono LS	BASF	Quaternäre Ammoniumverbindungen, Kokosalkyltrimethyl-Methylsulfat, Cocotrimonium Methosulfat		
Luviquat PQ 11 PN LS	BASF	Poly(1-ethenylpyrrolidin -2-on/ethenyl(2-methyl-2-(dimethylamino)prop-2-enoat)/diethylsulfat, Polyquaternium-11		53633-54-8
Luviquat Supreme	BASF	1 H-Imidazolium- 1-ethenyl-3-methyl, methylsulfate, polymer mit 1-ethenyl-1 H-imidazol, 1-ethenyl-2-Pyrrolidinon und 2-methyl-2-propenamid-, Polyquaternium-68		827346-45-2
Luviquat UltraCare	BASF	1 H-Imidazolium, 1-ethenyl-3-methyl, methylsulfate, polymer mit 1-ethenyl-2-pyrrolidinon, Polyquaternium-44		

(fortgesetzt)

Name	Hersteller	Synonym(e)/Alternative Bezeichnung	Chemische Formel	CAS-Nr.
<b>Quartamin TH-V</b>	<b>Kao Chemical GmbH</b> Kupferstr. 1 46446 Emmerich	Alkytrimethylammoniumchlorid, Propan-2-ol		268-075-4, 200-661-7
Lupasol BO 150 Lupasol FC Lupasol FG Lupasol G 20 Lupasol G 35 Lupasol G 100 Lupasol G 500 Lupasol P Lupasol HF Lupasol PO Lupasol PO 100 Lupasol PR 8515 Lupasol PS Lupasol SK Lupasol WF	<b>BASF</b>	Polyethylenimine		CAS-Nr. nicht bekannt
TexCare DFC 5 TexCare DFC 6 TexCare DFC 9 TexCare DFC 16	<b>Clariant</b>	Polyamin-Derivate		CAS-Nr. nicht bekannt
<b>Chromabond S 403</b>	<b>ISP GLOBAL TECHNOLOGIES (DEUTSCH LAND) GMBH</b> Emil-Hoffmann-Str. 1 a 50996 Köln	Polyvinylpyridin-N-Oxid		58984-27-3
<b>Chromabond S 400</b>	ISP	Polyvinylpyridin-N-Oxid		58984-27-3
<b>Sandopur DK fl</b> <b>Genamin CTAC</b>	<b>Clariant</b>	Fettalkoholpolyglykolether, Polyamin-Derivat Cetyltrimethylammonium-chlorid		- 112-02-7
<b>Duralikan RN</b>	Thor GmbH Landwehrstr. 1 67346 Speyer	Alkaliphosphat		-
<b>Duralikan CTI</b>	Thor	Organisches Polymer		-
<b>Duralikan TL 844</b>	Thor	Polyvinylpyrrolidon		-
<b>Bethamin GFL</b>	<b>Dr. Th. Böhme KG</b> <b>Chem. Fabrik GmbH &amp; CO</b> 82538 Geretsried	Quartäre Fettacyl-ammonium Verbindung		--
<b>Tebestat 1152</b>	<b>Böhme</b>	Quartäre Alkylammonium-verbinding		-

(fortgesetzt)

Name	Hersteller	Synonym(e)/Alternative Bezeichnung	Chemische Formel	CAS-Nr.
Colorfix NCC	Böhme	Quartäre Alkylammonium-verbinding		-
Marloquest HSCB	SASOL	Polyether/Polyester Copolymer		
Marloquest L235 M	SASOL	Polyether/Polyester Copolymer		
Marloquest SL	SASOL	Polyether/Polyester Copolymer		
Marloquest U	SASOL	Polyether/Polyester Copolymer		
Carsoquat CT 425	LONZA	Cetyl Trimethyl Ammonium Chlorid		112-02-7
Arquad 2HT-75	ALDRICH	Di-Talgfettalkohol dimethyl-ammoniumchloride		61789-80-8
abifor 501 v1	Billeter AG Industriegebiet Degernau 79793 Wutöschingen	aliphatisches hochmolekulares Copolyamid		--

[0015] Besonders bevorzugt ist der Blaupunktsuppressor bei Auswahl einer quartären Ammoniumverbindung ausgewählt aus einer Gruppe umfassend Dimethyl-substituierte quartäre Ammoniumverbindungen, wobei weiter bevorzugt Dialkyl-Dimethyl- und/oder Monoalkyl-Monobenzyl-Dimethyl-substituierte quartäre Ammoniumverbindungen sind. Bevorzugt besteht der Alkylrest der quartären Ammoniumverbindung aus linearen und/oder verzweigten Kohlenstoffketten mit 4 bis 20 Kohlenstoffatomen. Der Blaupunktsuppressor liegt dabei bevorzugt als Chloridsalz vor. Im Sinne der vorliegenden Erfindung können dabei auch Mischungen unterschiedlicher Blaupunktsuppressoren auf Basis von quartären Ammoniumverbindungen, auch in Kombination mit Polyvinylpyrrolidon als Blaupunktsuppressoren, auch Mischungen derselben, in der Entfärbermischung vorliegen.

[0016] Weiterhin kann die erfindungsgemäße Mischung sonstige übliche, auch Waschmitteln zugesetzte Substanzen aufweisen. So kann die Entfärbermischung z. B. optische Aufheller aufweisen, da diese nicht nachteilig zu der Bildung von blauen Sprenkeln aufgrund des Vorsehens eines Blaupunktsuppressors in der erfindungsgemäßen Entfärbermischung führen. Des Weiteren können der Entfärbermischung Enzyme, Schauminhibitoren, Weichmacher und sonstige Hilfsmittel zugesetzt sein.

[0017] Überraschenderweise hat sich gezeigt, dass auch das Vorliegen nur geringer Mengen an Blaupunktsuppressoren, insbesondere von Mengen in einem Bereich von 0,1 g/l bis 1g/l in der erfindungsgemäßen Mischung zu hervorragenden Entfärbungsergebnissen führen, was mit der deutlich verringerten Alkalität der erfindungsgemäßen Mischung im Vergleich zu den aus dem Stand der Technik bekannten Mischungen begründet sein dürfte.

[0018] Besonders bevorzugt ist eine Mischung umfassend etwa 10 g/l bis etwa 20 g/l Natriumdithionit als Bleichmittel, etwa 2 g/l bis etwa 10 g/l Natriumdisulfit als disulfithaltiges Mittel sowie etwa 2 g/l bis etwa 10 g/l Natriumcarbonat und/oder Natriumhydrogencarbonat als Alkalimittel. Weiter bevorzugt kann eine solche Mischung ein Blaupunktsuppressor ausgewählt aus der Gruppe der Polyvinylpyrrolidone und/oder quartären Ammoniumverbindungen in einer Menge von 0,1 g/l bis etwa 0,3 g/l umfassen.

[0019] Schließlich betrifft die vorliegende Erfindung ein Verfahren zum Entfärben und/oder Entgrauen von Wäschestücken, insbesondere zu Haushaltszwecken, wobei eine erfindungsgemäße Mischung in eine Waschmaschine gegeben und anschließend insbesondere bei einer Temperatur von mindestens etwa 30 °C die Entfärbung über einen Zeitraum von wenigstens 10 Sekunden durchgeführt wird. Grundsätzlich ist festzustellen, dass bei einer höheren Temperatur die Entfärbung schneller verläuft. So wird bei einer Temperatur von etwa 90°C der Entfärbungsvorgang nach etwa 10 bis 20 Sekunden abgeschlossen sein, wohingegen bei einer Temperatur in einem Bereich von etwa 40 °C bis etwa 50 °C der Entfärbungsvorgang nach etwa 2 bis 3 Minuten praktisch abgeschlossen ist. Selbstverständlich kann die erfindungsgemäße Mischung auch derart eingesetzt werden, dass die Entfärbung nicht in einer Waschmaschine, sondern beispielsweise in einem Eimer vorgenommen wird, wobei dann zunächst die erfindungsgemäße Mischung in Wasser mit einer bestimmten Temperatur gelöst und anschließend die zu entfärbenden Wäschestücke in das Behältnis gegeben werden.

[0020] Besonders vorteilhaft an der erfindungsgemäßen Mischung ist, dass diese unmittelbar direkt in die Trommel zu Beginn des Waschvorganges in eine Waschmaschine eingegeben werden kann oder aber in das übliche Einfüllfach. Zur Erzielung optimaler Entfärbungsleistungen ist es daher nicht notwendig, wie aus dem Stand der Technik bekannt, erst nach Aufheizung des Wassers etwa 10 bis 15 Minuten nach Start des Waschprogrammes der Waschmaschine nachfolgend eine Entfärbermischung zuzugeben. Die erfindungsgemäße Mischung zeichnet sich daher durch eine äußerst einfache, üblichen Waschmitteln angeglichene Handhabung aus.

[0021] Selbstverständlich kann mit der erfindungsgemäßen Mischung auch eine Kaltentfärbung beim Raumtemperatur, das heißt Temperaturen in einem Bereich von etwa 15 °C bis etwa 25 °C, gegebenenfalls unter Luftabschluss, wie in der DE 195 03 480 A1 beschrieben, vorgenommen werden. Allerdings sind mit der erfindungsgemäßen Mischung bei einer derartigen Entfärbung die Entfärbungsdauern erheblich geringer, so dass schon in aller Regel nach weniger als einer Stunde gute Entfärbungsergebnisse erzielt werden. Diese und weitere Vorteile der vorliegenden Erfindung werden anhand der nachfolgenden Beispiele näher erläutert.

### Gewebeproben

[0022] Die Entfärbungs- und Entgrauungsleistungen verschiedener erfindungsgemäßer Mischungen wurden für Baumwollgewebe getestet. Das übliche Baumwollgewebe mit einer Größe von 1,5 x 2,2 m wurde dabei bezogen von der Firma Setex-Textil-GmbH, Frankenstraße 15, 46499 Hamminkeln, Deutschland, wobei das Baumwollgewebe mit einem optischen Aufheller gebleicht war. Dieses entspricht etwa einem Gewebe, wie es für Bettlaken üblicherweise verwendet wird. Das Baumwollgewebe wurde mit den folgenden Echtfarben auf Basis von Reaktivfarbstoffen (A - F) bzw. Direktfarben (G - I) (als Volltonfärbung bzw. 1/100 Tongefärbung) gefärbt (die folgenden Angaben beziehen sich auf ein Laken von 1,5 x 2,2 m in Volltonfärbung, für eine 1/100 Tonfärbung müssen die Mengen entsprechen verringert werden):

## EP 2 009 175 A2

5	A.	Schwarz	Remazol Tiefschwarz N gran. 150%	4,50 g
			Remazol Gelb RR gran.	1,00 g
			Remazol Orange BN	7,50 g
			Levafix Marine CA gran	12,50 g
			Remazol Rot GWF gran	0,50 g
			Levafix marineblau E-BNA gran.	0,35 g
			Remazol Ultrarot RGB	0,50 g
10	B.	Dunkelblau	Orange BN	3,35 g
			Levafix Marine blau E-BNA	7,20 g
			Remazol Rot RB gran. 133%	2,50 g
			Remazol Schwarz gran. 133 %	2,92 g
15	C.	Dunkelgrün	Levafix Marine CA gran.	7,50 g
			Remazol Br. Gelb RGB gran.	4,50 g
20	D.	Türkis	Remazol Türkisblau G 133 % - Z	18,00 g
			Remazol Marineblau GG gran. 133%	0,59 g
			Remazol BR Gelb RGB gran	0,32 g
25	E.	Rot	Remazol Br. Gelb RGB gran	4,50 g
			Remazol Orange RR gran.	1,40 g
			Remazol Rot GWF gran.	6,00 g
30	F.	Gelb	Remazol Gelb RR gran.	7,00 g
35	G.	Schwarz	Sirius Blau S-BRR	1,32 g
			Telon Marine AMF0,05 g	1,02 g
			Sirius Schwarz OB-V	6,00 g
			Telon Schwarz AMF 01	2,70 g
			Sirius Orange K-CF	0,67 g
			telon Gelb A3R 010,04 g	0,72 g
40	H.	Rot	Supranol Orange GSN	2,76 g
			Sirius Rot F3B	1,26 g
			Sirius Scharlach K-CF	4,26 g
			Telon Rot M 3B0,06 g	1,20 g
45	I.	Dunkelblau	Sirius Blau S-BRR	2,34 g
			Telon Rubin A5B 01	0,18 g
			Sirius Rubin K-2BL	0,60 g
			Telon Blau AFN	1,20 g
			Telon Gelb A3R 01	0,18 g
			Telon Marine AMF	1,20 g
			Sirius Schwarz OB-V	2,34 g
50			Isolan Schwarz 2S-LDN	0,60 g

**[0023]** Die vorgenannten Farbstoffe wurden von der Firma Dystar Textilfarben GmbH & Co. KG, Köln, bezogen. Die Mischungen B, F und I werden in einer Waschmaschine AEG Öko-Lavamat 85739, die Mischungen A, D, G in einer Waschmaschine Miele Novotronic W 531, die Mischungen C, E und H in einer Waschmaschine AEG Öko-Lavamat 70529 bei einer Flottenmenge von 12,5 Litern und einer Temperatur von 30 °C unter Einsatz der vorgenannten Farbmischungen A - jeweils Baumwollgewebestücke gefärbt, wobei die eingesetzte Stoffmenge etwa 600 g betrug. Als Fixierer für die

## EP 2 009 175 A2

Mischungen A bis F wurde für jede der durchgeführten Färbungen 50 g Natriummetasilikat und 950 g Natriumchlorid eingesetzt.

[0024] Die solchermaßen gefärbten Baumwollgewebe in Form etwa A4-großer Teilstücke wurden nachfolgend mit unterschiedlichen erfindungsgemäßen Mischungen entfärbt. Dazu wurden die erfindungsgemäßen, in einen Beutel abgepackten Mischungen direkt vor Beginn des Waschganges in eine Waschmaschine AEG Öko Lavamat Euroline in die Trommel in einer Menge von 250 g insgesamt zugegeben, mit Ausnahme der Mischung 5, welche in einem etwa 200 g schweren Beutel zugegeben wurde. Zusätzlich wurden noch als Ballaststoff weiße Baumwollbettlaken in einer Menge von etwa 1800 g zugegeben. Die DIN A4-großen Teststücke wurden in einer Menge von etwa 200 g zugegeben, entsprechend etwa 18 Stück. Die Ballaststoffe wurden lediglich zugegeben, um realistisch Beladungsverhältnisse und damit praxisnahe Versuchsbedingungen zu erhalten.

### Erfindungsgemäße Mischungen

[0025] Die eingesetzten erfindungsgemäßen Mischungen sind in Ihrer Zusammensetzung der nachfolgenden Tabelle 2 zu entnehmen.

Tabelle 2: Mischungen 1 - 7

	1	2	3	4	5	6	7
Natriumdithionit [g/l]	10	10	10	10	10	10	10
Natriumdisulfit [g/l]	10	10	5	5	2,5	10	5
PVP [g/l]	-	0,1	0,1	0,1	0,2	0,1	0,1
Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> [g/l]	-	-	5	5	2,5	-	-
Parfümöl [g/l]	0,08	0,08	0,08	0,08	0,065	0,08	0,08
Linalool [g/l]	0,008	0,008	0,008	0,008	0,008	0,008	0,008
Tensid (Isotridecanol, ethoxiliert (>5-20 EO (Ethylenoxideinheiten)) [g/l]		-	-	0,2	-	-	-
Natriumhydrogencarbonat [g/l]	-	-	-	-	-	10	5

[0026] Das Tensid hat die CAS-Nr.: 69011-36-5 und wurde bezogen von Sasol, Paul-Baumann-Str. 1, 45764 Marl.

[0027] Bei einer Entfärbung bei einer Temperatur von 60°C mit einem üblichen Koch-/Buntwäscheprogramm über ca. 120 Minuten wurden dabei mit sämtlichen Mischungen 1 bis 7 gute bis sehr gute Entfärberleistungen festgestellt, wobei besonders gute Entfärberleistungen mit den Mischungen 3, 5 und 7 erhalten worden sind.

[0028] Sämtliche Mischungen 1 bis 7 zeichnen sich durch eine besonders gute Entfärberleistung bei der "Sofortzugabe" direkt zu Beginn des Entfärbevorgangs in der Waschmaschine aus. Ferner zeichnen sie sich dadurch aus, dass die Bildung blauer Sprengel vermieden wird, bei den Mischungen 3, 5 und 7 sogar so gut wie vollständig. Der pH-Wert sämtlicher Mischungen 1 bis 7 nach Entfärbung lag in einem Bereich zwischen 5 und 6, wohingegen der pH-Wert zu Beginn der Flotte des Entfärbevorgangs etwa 7,5 - 8 betrug, mit Ausnahme der Mischungen 1 und 2, bei welchen der pH-Wert zu Beginn des Entfärbevorgangs in der Flotte etwa 6 - 6,5 betrug. Durch die leicht saure Flotte nach Entfärbung kann dabei sowohl die Entfärberleistung, als auch der synergetische Effekt bei Zusatz von Blaupunktsuppressoren überraschenderweise weiter gesteigert werden.

### Patentansprüche

1. Mischung zum Entfärben und/oder Entgrauen von Wäschestücken umfassend etwa 5 g/l bis etwa 30 g/l mindestens eines dithionithaltigen Bleichmittels und etwa 1 g/l bis etwa 25 g/l mindestens eines disulfithaltigen Mittels.
2. Mischung gemäß Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet, dass** diese etwa 10 g/l bis etwa 20 g/l des Bleichmittels umfasst.
3. Mischung gemäß einem der vorhergehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet, dass** das Bleichmittel Natriumdithionit ist.

## EP 2 009 175 A2

4. Mischung gemäß einem der vorhergehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet, dass** diese etwa 2 g/l bis etwa 10 g/l des disulfithaltigen Mittels aufweist.
- 5 5. Mischung gemäß einem der vorhergehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet, dass** das disulfithaltigen Mittel ausgewählt ist aus einer Gruppe umfassend Natriumdisulfit, Ammoniumdisulfit und/oder Kaliumdisulfit.
6. Mischung gemäß einem der vorhergehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet, dass** diese weiterhin mindestens ein Alkalimittel umfasst.
- 10 7. Mischung gemäß Anspruch 6, **dadurch gekennzeichnet, dass** das Alkalimittel ausgewählt ist aus einer Gruppe umfassend Natriumcarbonat, Natriumhydrogencarbonat, Ammoniumcarbonat, Ammoniumhydrogencarbonat, Kaliumcarbonat, Kaliumhydrogencarbonat, Trinatriumphosphat, Natriumhydroxid und/oder Natriumsesquicarbonat.
- 15 8. Mischung gemäß einem der vorhergehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet, dass** diese weiterhin umfasst Streckmittel, Duftmittel, Geruchsinhibitoren, Sulfidfänger, Tenside, Korrosionsinhibitoren und/oder Blaupunkt-suppressoren.
- 20 9. Mischung gemäß Anspruch 8, **dadurch gekennzeichnet, dass** das Streckmittel ausgewählt ist aus einer Gruppe umfassend Natriumsulfat, Ammoniumsulfat, Natriumchlorid, Ammoniumchlorid, Ammoniumacetat und/oder Diammoniumhydrogenphosphat.
- 25 10. Mischung gemäß einem der Ansprüche 8 oder 9, **dadurch gekennzeichnet, dass** der Blaupunkt-suppressor ausgewählt ist aus einer Gruppe umfassend mindestens eine quartäre Ammoniumverbindung und/oder mindestens ein Polyvinylpyrrolidon.
- 30 11. Mischung gemäß einem der Ansprüche 7 bis 9, **dadurch gekennzeichnet, dass** diese etwa 0,1 g/l bis etwa 5 g/l mindestens eines Blaupunkt-suppressors aufweist.
- 35 12. Mischung gemäß einem der vorhergehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet, dass** diese als Bleichmittel etwa 10 g/l bis etwa 20 g/l Natriumdithionit, als disulfithaltiges Mittel etwa 2 g/l bis etwa 10 g/l Natriumdisulfit sowie als Alkalimittel etwa 2 g/l bis etwa 10 g/l Natriumcarbonat und/oder Natriumhydrogencarbonat umfasst.
- 40 13. Mischung gemäß einem der vorhergehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet, dass** die Konzentration an Alkalimittel etwa gleich groß ist wie die Konzentration des disulfithaltigen Mittels.
- 45 14. Mischung gemäß einem der vorhergehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet, dass** diese in wässriger Lösung einen pH-Wert in einem Bereich von etwa 5 bis etwa 9, bevorzugt etwa 6,5 bis etwa 8,5, aufweist.
- 50 15. Mischung gemäß einem der vorhergehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet, dass** diese nach Entfärbung in wässriger Lösung einen pH-Wert von größer als etwa 4,5, bevorzugt einen pH-Wert in einem Bereich von etwa 5 bis etwa 6, aufweist.
- 55 16. Verfahren zum Entfärben und/oder Entgrauen von Wäschestücken, **dadurch gekennzeichnet, dass** eine Mischung gemäß einem der Ansprüche 1 bis 15 in eine Waschmaschine gegeben und anschließend bei einer Temperatur von mindestens etwa 30 °C die Entfärbung über einen Zeitraum von wenigstens 10 Sekunden durchgeführt wird.

**IN DER BESCHREIBUNG AUFGEFÜHRTE DOKUMENTE**

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

**In der Beschreibung aufgeführte Patentdokumente**

- DE 3831098 C2 [0002]
- EP 0615018 A1 [0003]
- DE 19503480 A1 [0005] [0005] [0005] [0021]