



Europäisches Patentamt  
European Patent Office  
Office européen des brevets



(11) **EP 1 000 133 B1**

(12) **EUROPÄISCHE PATENTSCHRIFT**

(45) Veröffentlichungstag und Bekanntmachung des Hinweises auf die Patenterteilung:  
**24.04.2002 Patentblatt 2002/17**

(21) Anmeldenummer: **98940230.0**

(22) Anmeldetag: **15.07.1998**

(51) Int Cl.7: **C11D 1/30**, C11D 3/382,  
C11D 3/395, C11D 3/20,  
C11D 3/36, C11D 3/37,  
C11D 3/08, C11D 3/10,  
D06L 3/06

(86) Internationale Anmeldenummer:  
**PCT/EP98/04398**

(87) Internationale Veröffentlichungsnummer:  
**WO 99/05245 (04.02.1999 Gazette 1999/05)**

(54) **VERWENDUNG VON ELEKTROLYTGEMISCHEN ALS SEQUESTRIERMITTEL**

USE OF ELECTROLYTE MIXTURES AS SEQUESTERING AGENTS

UTILISATION DE MELANGES ELECTROLYTIQUES COMME AGENTS SEQUESTRANTS

(84) Benannte Vertragsstaaten:  
**ES FR IT**

(30) Priorität: **24.07.1997 DE 19731881**

(43) Veröffentlichungstag der Anmeldung:  
**17.05.2000 Patentblatt 2000/20**

(73) Patentinhaber: **Henkel Kommanditgesellschaft auf Aktien**  
**40589 Düsseldorf (DE)**

(72) Erfinder:  
• **JOSA, Jaime**  
**E-08222 Terrassa (ES)**

• **Fabry, Bernd, Dr.**  
**41352 Korschenbroich (DE)**

(56) Entgegenhaltungen:  
**EP-A- 0 361 646** **GB-A- 2 271 119**  
**US-A- 5 104 584** **US-A- 5 780 412**

• **DATABASE WPI Section Ch, Week 8536 Derwent Publications Ltd., London, GB; Class A97, AN 85-219547 XP002086383 & JP 60 139799 A (LION CORP), 24. Juli 1985**

• **DATABASE WPI Section Ch, Week 9305 Derwent Publications Ltd., London, GB; Class A87, AN 93-042670 XP002086384 & JP 04 370196 A (DAIICHI KOGYO SEIYAKU CO LTD), 22. Dezember 1992**

**EP 1 000 133 B1**

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

**Beschreibung**

**Gebiet der Erfindung**

5 **[0001]** Die Erfindung betrifft die Verwendung von ausgewählten Elektrolytgemischen als Sequestriermittel zur Herstellung von wäßrigen Bleichmitteln.

**Stand der Technik**

10 **[0002]** Während zur Wäsche stark verschmutzter Textilien in vielen Staaten Europas pulverförmige oder flüssige Vollwaschmittel eingesetzt werden, die ihr Leistungsvermögen erst bei höheren Temperaturen erreichen, wird beispielsweise von den Verbrauchern in den USA und Spanien die Kaltwäsche vorgezogen, bei der man neben einem Waschmittel zur Entfernung besonders schwieriger Flecken ein flüssiges Bleichmittel, vorzugsweise auf Hypochloritbasis, zusetzt.

15 **[0003]** Aus dem Stand der Technik sind eine Vielzahl von flüssigen Bleichmitteln bekannt. So wird beispielsweise in der **EP-A 0274885** (ICI) der Einsatz von Mischungen linearer und verzweigter Aminoxide zur Herstellung viskoser Hypochloritbleichmittel empfohlen. Gemäß der Lehre der **EP-A 0145084** (Unilever) können für diesen Zweck auch Mischungen von Aminoxiden mit Seifen, Sarkosinaten, Tauriden oder Zuckerestern eingesetzt werden. Aus den Schriften **EP-A 0137551** und **EP-A 0447261** (Unilever) ist der Einsatz von Aminoxiden mit Seife oder Sarcosinat und weiteren anionischen Tensiden, beispielsweise Alkylsulfaten, Alkylethersulfaten, sekundären Alkylsulfonaten oder Alkylbenzolsulfonaten als verdickende Komponente für Hypochloritlösungen bekannt. Aus der **EP-A1 0447261** sind weiterhin wäßrige Bleichmittelzusammensetzungen mit einem Gehalt an Natriumhypochlorit und anionischen Tensiden bekannt. Die Hypochloritkonzentration dieser Mittel liegt jedoch bei 0,1 bis 8 Gew.-% Aktivchlor. Im Deutschen Patent **DE-C1 4333100** hat die Anmelderin schließlich Chlorbleichlaugen auf Basis von Hypochloriten, Fettalkoholethersulfaten, Aminoxiden und Aminoxidphosphonsäuren vorgeschlagen. Die Verwendung von Silicaten bzw. Carbonaten als Puffer in Chlorbleichlaugen ist beispielsweise den Druckschriften **US 4,623,476** (Procter & Gamble) sowie **EP-A1 0079102** und **EP-A1 0137551** (Unilever) zu entnehmen.

25 **[0004]** An Bleichmittel der genannten Art werden vom Verbraucher hohe Anforderungen gestellt: Sie müssen textilverträglich sein, d.h. durch die Behandlung mit der an sich aggressiven Chemikalie Hypochlorit müssen die Flecken ohne Angriff des Gewebes entfernt werden. Da ein Hautkontakt mit den Bleichmitteln nicht ausgeschlossen ist, müssen die Zubereitungen ferner so dermatologisch verträglich wie nur eben möglich sein. Ein besonderes Problem besteht darin, daß Hypochloritlösungen auch Metalle angreifen und die gelösten Metallspuren auf den Textilfasern während der Wäsche abgelagert werden können, was sich letztendlich in einer Vergilbung des Gewebes widerspiegelt. Mittel des Marktes versuchen zwar diese Redeposition durch die Mitverwendung von Silicaten zu verhindern, in der Praxis erweist sich diese Maßnahme jedoch nicht immer als zufriedenstellend.

35 **[0005]** Demzufolge hat die komplexe Aufgabe der Erfindung darin bestanden, der Vergilbung der Wäsche durch den Einfluß von Schwermetallionen entgegenzuwirken und Sequestriermittel zur Verfügung zu stellen, die die Herstellung von wäßrigen Bleichmitteln, insbesondere von Chlorbleichlaugen erlauben, welche gleichzeitig chlorstabil, textilschonend und möglichst hautverträglich sind, eine ausreichend hohe Viskosität aufweisen und bei hohem Fleckentfernungsvermögen entsprechend die Ablagerung von Metallspuren auf dem Gewebe zuverlässig verhindern.

**Beschreibung der Erfindung**

45 **[0006]** Gegenstand der Erfindung ist die Verwendung von Elektrolytgemischen, enthaltend

- (a) Ligninsulfonate und
- (b) mindestens ein weiteres Elektrolytsalz, ausgewählt aus der Gruppe, die gebildet wird von Polyacrylaten, Phosphonaten, Silicaten, Carbonaten und Citraten

50 als Sequestriermittel zur Herstellung von wäßrigen Bleichmitteln.

**[0007]** Überraschenderweise wurde gefunden, daß der Zusatz geringer Mengen der genannten Elektrolytgemische zu wäßrigen Bleichmitteln, insbesondere zu Hypochloritlösungen, die Ablagerung von Metallen auf dem Gewebe während der Wäsche signifikant vermindert und der Vergilbung der Fasern entgegenwirkt. Die Erfindung schließt die Erkenntnis ein, daß die Mitverwendung von milden, chlorstabilen Tensiden wie vorzugsweise Alkylethersulfaten, Aminoxiden, Alkyl- und/oder Alkenyloligoglykosiden und Fettsäuresalzen zu einer weiteren Verbesserung der Stabilisierung gegen Vergilbung, der Reinigungsleistung und der dermatologischen Verträglichkeit führt. Die erfindungsgemäßen Mittel weisen schließlich durch die gelbildende Wirkung der Ligninsulfonate eine ausreichend hohe Viskosität auf, so daß eine Dosierung durch den Verbraucher problemlos möglich ist.

Ligninsulfonate

**[0008]** Unter Ligninsulfonaten sind die Alkali-, Erdalkali-, Ammonium-, Aluminium- oder Zinksalze der Ligninsulfonsäure zu verstehen die beispielsweise beim Sulfit-Aufschluß von Holz als Reaktionsprodukt von natürlichem Lignin und schwefliger Säure anfallen. Die im Sinne der Erfindung in Betracht kommenden Ligninsulfonate können Molekulargewichte von durchschnittlich 500 bis 200.000, vorzugsweise 10.000 bis 50.000 Dalton aufweisen, die Anzahl der Sulfonsäuregruppen kann bezogen auf eine Phenylpropaneinheit im Bereich von 1 bis 5 liegen.

Alkalihypochlorite

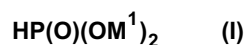
**[0009]** Die wäßrigen Bleichmittel können Wasserstoffperoxid enthalten, vorzugsweise handelt es sich jedoch um Chlorbleichlaugen mit einem Gehalt an Alkalihypochlorit. Unter Alkalihypochloriten sind Lithium-, Kalium- und insbesondere Natriumhypochlorit zu verstehen. Die Hypochlorite können in Mengen von 1,5 bis 10, vorzugsweise 2 bis 8 und insbesondere 4 bis 6 Gew.-% - bezogen auf die Mittel - eingesetzt werden.

Elektrolytsalze

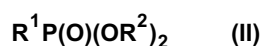
**[0010]** Die Ligninsulfonate werden zusammen mit mindestens einem weiteren Elektrolytsalz eingesetzt. Hierbei kann es sich um Alkali- und/oder Erdalkalisilicate, -carbonate, -citrate bzw. deren Mischungen handeln; typische Beispiele sind Natriumsilicat, Kaliumsilicat, Natriumcarbonat, Kaliumcarbonat, Natriumcitrat, Kaliumcitrat und Magnesiumcitrat.

**[0011]** In einer bevorzugten Ausführungsform der Erfindung werden als Elektrolytsalze Polyelektrolyte vom Typ der Polyacrylate eingesetzt. Hierunter sind nicht nur die Homopolymere der Acrylsäure, sondern auch der Methacrylsäure sowie deren Ester mit niederen linearen oder verzweigten Alkoholen mit 1 bis 8 Kohlenstoffen zu verstehen. Der Gattungsbegriff Polyacrylate umfaßt auch die Copolymere der genannten Stoffe. Das durchschnittliche Molekulargewicht der Polyacrylate kann über einen weiten Bereich streuen und liegt zwischen 300 und 5.000.000, vorzugsweise 1.000 bis 1.000.000, insbesondere 50.000 bis 500.000 und besonders bevorzugt 100.000 bis 250.000 Dalton.

**[0012]** In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform der Erfindung werden als Elektrolytsalze Phosphonate eingesetzt. Hierunter sind sowohl anorganische Phosphonate (auch bekannt als sekundäre Phosphite) der Formel (I),



in der M für ein Alkali- oder Erdalkalimetall, Aluminium oder Zink, vorzugsweise für Natrium steht, als auch organische Phosphonate der Formel (II) zu verstehen,



**[0013]** in der R<sup>1</sup> und R<sup>2</sup> unabhängig voneinander für Wasserstoff oder lineare oder verzweigte, gegebenenfalls funktionalisierte Kohlenwasserstoffreste mit 1 bis 22, vorzugsweise 4 bis 12 Kohlenstoffatomen stehen, mit der Maßgabe, daß R<sup>1</sup> und R<sup>2</sup> nicht gleichzeitig Wasserstoff bedeuten können. Typische Beispiele sind für anorganische Phosphonate sind Natriumphosphonat (= Natriumphosphit), Calciumphosphonat (= Calciumphosphit) und Zinkphosphonat (= Zinkphosphit). Bezüglich der Herstellung und Eigenschaften dieser Verbindungen vgl. **Holleman-Wiberg, Lehrbuch der Anorganischen Chemie, Walter de Gruyter, Berlin, 81.-90. Auflage, 1976, S. 458/459.** Beispiele für organische Phosphonate sind Methylphosphonat, Ethylphosphonat, Butylphosphonat, 2-Ethylhexylphosphonat sowie aminofunktionalisierte Phosphonate wie beispielsweise Aminomethylenphosphonat oder Aminoethylenphosphonat. Als weitere Gruppe von geeigneten Phosphonaten kommen Spezies in Betracht, die über funktionelle Gruppen miteinander verknüpft sind, wie beispielsweise das Nitrotris(methylenphosphonat) oder das Nitrotris(ethylenphosphonat). Besonders bevorzugt ist der Einsatz von Aminoxidphosphonsäuren, wie sie beispielsweise unter der Bezeichnung Sequion® von der Firma Bozetto/IT angeboten werden.

**[0014]** Die Elektrolytsalze unterstützen die Sequestrierwirkung der Ligninsulfonate und gewährleisten, daß die Zubereitungen einen konstant hohen alkalischen pH-Wert im Bereich von 10 bis 14 aufweisen. Die Ligninsulfonate und die Elektrolytsalze können im Gewichtsverhältnis 95 : 5 bis 5 : 95, vorzugsweise 80 : 20 bis 20 : 80 und insbesondere 60 : 40 bis 40 : 60 eingesetzt werden. Die Einsatzmenge der Elektrolytgemische, enthaltend Ligninsulfonate und Elektrolytsalze kann 0,01 bis 5, vorzugsweise 0,1 bis 2 und insbesondere 0,5 bis 1 Gew.-% - bezogen auf die Mittel - betragen.

Chlorstabile Tenside

[0015]

5 (a) **Alkylethersulfate.** Alkylethersulfate stellen bekannte anionische Tenside dar, die durch Sulfatierung von nichtionischen Tensiden vom Typ der Alkylpolyglycoether und nachfolgende Neutralisation erhalten werden. Die im Sinne der erfindungsgemäßen Mittel in Betracht kommenden Alkylethersulfate folgen der Formel (III),



in der R<sup>3</sup> für einen Alkylrest mit 12 bis 18, insbesondere 12 bis 14 Kohlenstoffatomen, q für Zahlen 2 bis 5, insbesondere 2 bis 3 und X für Natrium oder Kalium steht. Typische Beispiele sind die Natriumsalze von Sulfaten des C<sub>12/14</sub>-Kokosalkohol+2. +2,3- und +3-EO-Adduktes. Die Alkylethersulfate können eine konventionelle oder eingengte Homologenverteilung aufweisen. Vorzugsweise werden die Alkylethersulfate in Mengen von 1 bis 8, vorzugsweise 1,5 bis 6 und insbesondere 2 bis 4 Gew.-% - bezogen auf die Mittel - eingesetzt.

20 (b) **Aminoxide.** Auch Aminoxide stellen bekannte Stoffe dar, die gelegentlich den kationischen, in der Regel jedoch den nichtionischen Tensiden zugerechnet werden. Zu ihrer Herstellung geht man von tertiären Fettaminen aus, die üblicherweise entweder einen langen und zwei kurze oder zwei lange und einen kurzen Alkylrest aufweisen, und oxidiert sie in Gegenwart von Wasserstoffperoxid. Die im Sinne der Erfindung in Betracht kommenden Aminoxide folgen der Formel (IV),



35 in der R<sup>4</sup> für einen linearen oder verzweigten Alkylrest mit 12 bis 18 Kohlenstoffatomen sowie R<sup>5</sup> und R<sup>6</sup> unabhängig voneinander für R<sup>4</sup> oder einen gegebenenfalls hydroxysubstituierten Alkylrest mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen stehen. Vorzugsweise werden Aminoxide der Formel (IV) eingesetzt, in denen R<sup>4</sup> und R<sup>5</sup> für C<sub>12/14</sub>- bzw. C<sub>12/18</sub>-Kokosalkylreste stehen und R<sup>6</sup> einen Methyl- oder einen Hydroxyethylrest bedeutet. Ebenfalls bevorzugt sind Aminoxide der Formel (IV), in denen R<sup>4</sup> für einen C<sub>12/14</sub>- bzw. C<sub>12/18</sub>- Kokosalkylrest steht und R<sup>5</sup> und R<sup>6</sup> die Bedeutung eines Methyl- oder Hydroxyethylrestes haben. Die Aminoxide werden üblicherweise in Mengen von 0,5 bis 5, vorzugsweise 1 bis 4 Gew.-% - bezogen auf die Mittel - eingesetzt.

40 (c) **Alkyl- und/oder Alkenyloligoglykoside.** Alkyl- und Alkenyloligoglykoside stellen bekannte nichtionische Tenside dar, die der Formel (V) folgen.



50 in der R<sup>7</sup> für einen Alkyl- und/oder Alkenylrest mit 4 bis 22 Kohlenstoffatomen, G für einen Zuckerrest mit 5 oder 6 Kohlenstoffatomen und p für Zahlen von 1 bis 10 steht. Sie können nach den einschlägigen Verfahren der präparativen organischen Chemie erhalten werden. Stellvertretend für das umfangreiche Schrifttum sei hier auf die Schriften **EP-A1 0301298** und **WO 90/03977** verwiesen. Die Alkyl- und/oder Alkenyloligoglykoside können sich von Aldosen bzw. Ketosen mit 5 oder 6 Kohlenstoffatomen, vorzugsweise der Glucose ableiten. Die bevorzugten Alkyl- und/oder Alkenyloligoglykoside sind somit Alkyl- und/oder Alkenyloligoglykoside. Die Indexzahl p in der allgemeinen Formel (V) gibt den Oligomerisierungsgrad (DP), d. h. die Verteilung von Mono- und Oligoglykosiden an und steht für eine Zahl zwischen 1 und 10. Während p in einer gegebenen Verbindung stets ganzzahlig sein muß und hier vor allem die Werte p = 1 bis 6 annehmen kann, ist der Wert p für ein bestimmtes Alkyloligoglykosid eine analytisch ermittelte rechnerische Größe, die meistens eine gebrochene Zahl darstellt. Vorzugsweise werden Alkyl- und/oder Alkenyloligoglykoside mit einem mittleren Oligomerisierungsgrad p von 1,1 bis 3,0 eingesetzt. Aus

anwendungstechnischer Sicht sind solche Alkyl- und/oder Alkenyloligoglykoside bevorzugt, deren Oligomerisierungsgrad kleiner als 1,7 ist und insbesondere zwischen 1,2 und 1,4 liegt. Der Alkyl- bzw. Alkenylrest R<sup>7</sup> kann sich von primären Alkoholen mit 4 bis 11, vorzugsweise 8 bis 10 Kohlenstoffatomen ableiten. Typische Beispiele sind Butanol, Capronalkohol, Caprylalkohol, Caprinalkohol und Undecylalkohol sowie deren technische Mischungen, wie sie beispielsweise bei der Hydrierung von technischen Fettsäuremethylestem oder im Verlauf der Hydrierung von Aldehyden aus der Roelen'schen Oxosynthese erhalten werden. Bevorzugt sind Alkyloligoglycoside der Kettenlänge C<sub>8</sub>-C<sub>10</sub> (DP = 1 bis 3), die als Vorlauf bei der destillativen Auftrennung von technischem C<sub>8</sub>-C<sub>18</sub>-Kokosfettalkohol anfallen und mit einem Anteil von weniger als 6 Gew.-% C<sub>12</sub>-Alkohol verunreinigt sein können sowie Alkyloligoglycoside auf Basis technischer C<sub>9/11</sub>-Oxoalkohole (DP = 1 bis 3). Der Alkyl- bzw. Alkenylrest R<sup>7</sup> kann sich ferner auch von primären Alkoholen mit 12 bis 22, vorzugsweise 12 bis 14 Kohlenstoffatomen ableiten. Typische Beispiele sind Laurylalkohol, Myristylalkohol, Cetylalkohol, Palmoleylalkohol, Stearylalkohol, Isostearylalkohol, Oleylalkohol, Elaidylalkohol, Petroselinylalkohol, Arachylalkohol, Gadoleylalkohol, Behenylalkohol, Erucylalkohol, Brassidylalkohol sowie deren technische Gemische, die wie oben beschrieben erhalten werden können. Bevorzugt sind Alkyloligoglycoside auf Basis von gehärtetem C<sub>12/14</sub>-Kokosalkohol mit einem DP von 1 bis 3. Vorzugsweise werden die Glykoside in Mengen von 1,5 bis 6, vorzugsweise 2 bis 4 Gew.-% - bezogen auf die Mittel - eingesetzt.

(d) **Fettsäuresalze.** Als weitere Tenside können die erfindungsgemäßen Mittel Fettsäuresalze der Formel (VI) enthalten,



in der R<sup>8</sup>CO für einen Acylrest mit 12 bis 22 Kohlenstoffatomen und X für ein Alkalimetall steht. Typische Beispiele sind die Natrium- und/oder Kaliumsalze der Laurinsäure, Myristinsäure, Palmitinsäure, Palmoleinsäure, Stearinsäure, Isostearinsäure, Ölsäure, Elaidinsäure, Petroselinsäure, Linolsäure, Linolensäure, Elaeostearinsäure, Arachinsäure, Gadoleinsäure, Behensäure und Erucasäure sowie deren technische Mischungen, wie sie bei der Druckspaltung technischer Fette und Öle anfallen. Vorzugsweise werden Salze technischer Kokos- oder Talgfettsäuren eingesetzt. Da die erfindungsgemäßen Rezepturen stark alkalisch eingestellt sind können anstelle der Salze auch die Fettsäuren eingesetzt werden, die beim Eintragen in die Mischung in situ neutralisiert werden. Vorzugsweise enthalten diejenigen erfindungsgemäßen Mittel als fakultative Komponente Fettsäuresalze, bei denen eine besondere Schaumarmut erwünscht ist. Vorzugsweise werden die Seifen in Mengen von 1,5 bis 6, vorzugsweise 2 bis 4 Gew.-% - bezogen auf die Mittel - eingesetzt.

### Gewerbliche Anwendbarkeit

**[0016]** Die unter der erfindungsgemäßen Verwendung der Elektrolytgemische erhältlichen Bleichmittel weisen in der Regel einen nicht-wässrigen Anteil von 5 bis 35 und vorzugsweise 8 bis 15 Gew.-% auf und eignen sich vorzugsweise für die Behandlung von textilen Flächengebilden, wie beispielsweise Garnen, Stoffbahnen und insbesondere Textilien. Üblicherweise erfolgt ihre Anwendung bei niedrigen Temperaturen, d.h. im Bereich der Kaltwäsche (ca. 15 bis 25°C). Die Mittel zeichnen sich nicht nur durch eine ausgezeichnete Fleckentfernung aus, sondern verhindern zuverlässig die Ablagerung von Metallspuren auf den Fasern und beugen somit auch der Vergilbung vor. Obschon die eigentliche Verwendung der Mittel auf die Entfernung von Flecken bei der Wäsche gerichtet ist, eignen sie sich grundsätzlich auch für andere Zwecke, in denen Hypochloritlösungen Anwendung finden, beispielsweise für die Reinigung und Desinfektion harter Oberflächen

**[0017]** Als weitere Hilfs- und Zusatzstoffe kommen beispielsweise weitere chlorstabile Tenside bzw. Hydrotrope in Betracht, wie etwa Alkylsulfate, Alkylsulfonate, Alkylbenzolsulfonate, Xylolsulfonate, Sarcosinate, Tauride, Isethionate, Sulfosuccinate, Betaine, Zuckerester, Fettalkoholpolyglycoether und Fettsäure-N-alkylglucamide. Vorzugsweise macht die Summe aller Tenside höchstens 10 bis 15 Gew.-% der Gesamtmenge an Inhaltsstoffen in der Rezeptur aus. Die erfindungsgemäßen Mittel können Alkalimetallverbindungen enthalten, vorzugsweise Natriumhydroxid oder Kaliumhydroxid, mit deren Hilfe der pH-Wert der Rezepturen auf einen optimalen Wert von 10 bis 14, vorzugsweise 12,5 bis 13,5 eingestellt werden kann. Darüber hinaus können die Mittel aktivchlorstabile Duftstoffe, optische Aufheller, Farbstoffe und Pigmente in Mengen von insgesamt 0,01 bis 0,5 Gew.-% - bezogen auf die Mittel - enthalten. Zu den als aktivchlorbeständig bekannten Duftstoffen zählen beispielsweise monocyclische und bicyclische Monoterpenalkohole sowie deren Ester mit Essig- oder Propionsäure (z.B. Isobomeal, Dihydroterpenöl, Isobomylacetat, Dihydroterpenylacetat). Weitere Duftstoffe, die für diesen Zweck in Betracht kommen, sind beispielsweise in den Druckschriften **EP-A1 0622451** (Procter & Gamble) sowie **JP-A Sho 62/89800** (Raison) genannt. Bei den optischen Aufhellern kann es sich beispielsweise um das Kalisalz der 4,4'-bis-(1,2,3-Triazolyl)-(2-)-Stilbin-2,2-sulfonsäure handeln, das unter der

## EP 1 000 133 B1

Marke Phorwite® BHC 766 vertrieben wird. Als Farbpigmente kommen u.a. grüne Chlorophthalocyanine (Pigmosol® Green, Hostaphine® Green) oder gelbes Solar Yellow BG 300 (Sandoz) in Frage. Die Herstellung der Mittel erfolgt mittels Umrühren. Gegebenenfalls kann das erhaltene Produkt zur Abtrennung von Fremdkörpern und/oder Agglomeraten dekantiert oder filtriert werden. Die Mittel weisen zudem eine Viskosität oberhalb von 100 mPas - gemessen bei 20°C in einem Brookfield-Viskosimeter - auf.

### Beispiele

**[0018]** Zur Untersuchung der Bleichwirkung wurde verschmutztes Gewebe mit verschiedenen Chlorbleichlaugen behandelt. Die Vergilbung des Gewebes wurde photometrisch bestimmt, wobei der Ausgangswert des verschmutzten Gewebes als Standard (100 %) diente. Die Messungen wurden in einer Flotte mit einem Metallionengehalt von 300 ppb Fe und 100 ppb Mn durchgeführt; die Wasserhärte betrug 1000 ppm CaCl<sub>2</sub>, der Gehalt an Hydrogencarbonat 0,013 Gew.-%. Das Flottenverhältnis (Gewebe : Wasser) lag bei 1 : 50, die Einwirkzeit betrug 30 min bei einer Temperatur von 40°C. Die Ergebnisse sind in Tabelle 1 zusammengefaßt; die Mengenangaben verstehen sich als Gew.-%. Die Beispiele 1 bis 8 sind erfindungsgemäß die Beispiele V1 und V2 dienen zum Vergleich.

Tabelle 1

<b>Bleichwirkung</b>										
<b>Zusammensetzung</b>	<b>1</b>	<b>2</b>	<b>3</b>	<b>4</b>	<b>5</b>	<b>6</b>	<b>7</b>	<b>8</b>	<b>V1</b>	<b>V2</b>
Natriumhypochlorit	5,0									
Natriumhydroxid	0,5									
Ligninsulfonat-Na-Salz (M = 50.000)	0,1	0,1	0,1	0,1	-	-	-	-	-	0,2
Ligninsulfonat-Ca-Salz (M = 100.000)	-	-	-	-	0,1	0,1	0,1	0,1	-	-
Polyacrylat*	0,1	-	-	-	0,1	-	0,1	0,1	-	-
2-Ethylhexylphosphonat	-	0,1	-	-	-	-	-	-	-	-
Aminoxidphosphonsäure**	-	-	0,1	-	0,1	0,1	0,1	0,1	-	-
Natriumsilicat***	-	-	-	0,1	-	0,1	0,1	0,1	0,2	-
Natriumcarbonat	-	-	-	-	-	-	-	0,1	-	-
<b>Vergilbung[%-rel]</b>	83	83	83	83	82	81	81	80	101	92

\*) Polyacrylsäure, ca. 15.000 Dalton

\*\*) Sequion®/Bozetto

\*\*\*) Modul 2.0

### Patentansprüche

1. Verwendung von Elektrolytgemischen, enthaltend

(a) Ligninsulfonate und

(b) mindestens ein weiteres Elektrolytsalz ausgewählt aus der Gruppe, die gebildet wird von Polyacrylaten, Phosphonaten, Silicaten, Carbonaten und Citraten,

als Sequestrieremittel zur Herstellung von wäßrigen hypochlorithaltigen Bleichmitteln.

2. Verwendung nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet, daß** man Alkali-, Erdalkali-, Ammonium-Aluminium- und/oder Zinksalze der Ligninsulfonsäure einsetzt.

3. Verwendung nach den Ansprüchen 1 und 2, **dadurch gekennzeichnet, daß** man Ligninsulfonate mit einem durchschnittlichen Molekulargewicht im Bereich von 500 bis 200.000 Dalton einsetzt.

4. Verwendung nach den Ansprüchen 1 bis 3, **dadurch gekennzeichnet, daß** man als Phosphonat-Elektrolytsalze Aminoxidphosphonsäuren einsetzt.

## EP 1 000 133 B1

5. Verwendung nach den Ansprüchen 1 bis 4, **dadurch gekennzeichnet, daß** man als Polyacrylat-Elektrolytsalze Homo- oder Copolymere der Acrylsäure, der Methacrylsäure sowie deren Ester mit niederen linearen oder verzweigten Alkoholen mit 1 bis 8 Kohlenstoffen einsetzt.
- 5 6. Verwendung nach Anspruch 5, **dadurch gekennzeichnet, daß** man Polyacrylate mit einem durchschnittlichen Molekulargewicht von 300 und 5.000.000 Dalton einsetzt.
7. Verwendung nach den Ansprüchen 1 bis 6, **dadurch gekennzeichnet, daß** man als Elektrolytsalze Natriumsilicat, Kaliumsilicat, Natriumcarbonat, Kaliumcarbonat, Natriumcitrat, Kaliumcitrat, Magnesiumcitrat oder deren Mischungen einsetzt.
- 10 8. Verwendung nach den Ansprüchen 1 bis 7, **dadurch gekennzeichnet, daß** man die Ligninsulfonate und die Elektrolytsalze im Gewichtsverhältnis 95 : 5 bis 5 : 95 einsetzt.
- 15 9. Verwendung nach den Ansprüchen 1 bis 8, **dadurch gekennzeichnet, daß** man die Elektrolytgemische in Mengen von 0,01 bis 5 Gew.-% - bezogen auf die wäßrigen Bleichmittel - einsetzt.
10. Verwendung nach den Ansprüchen 1 bis 9, **dadurch gekennzeichnet, daß** man die Elektrolytgemische zusammen mit chlorstabilen Tensiden einsetzt, die ausgewählt sind aus der Gruppe, die gebildet wird von Alkylethersulfaten, Aminoxiden, Alkyl- und/oder Alkenyloligoglykosiden und/ oder Fettsäuresalzen.
- 20 11. Verwendung nach den Ansprüchen 1 bis 10, **dadurch gekennzeichnet, daß** man die Elektrolytgemische zusammen mit chlorstabilen Duftstoffen einsetzt.

25

### Claims

1. The use of electrolyte mixtures containing
- 30 (a) lignin sulfonates and  
(b) at least one other electrolyte salt selected from the group consisting of polyacrylates, phosphonates, silicates, carbonates and citrates
- as sequestering agents for the production of water-based hypochlorite-containing bleaching preparations.
- 35 2. The use claimed in claim 1, **characterized in that** alkali metal, alkaline earth metal, ammonium, aluminium and/ or zinc salts of ligninsulfonic acid are used.
- 40 3. The use claimed in claims 1 and 2, **characterized in that** ligninsulfonates with an average molecular weight of 500 to 200,00 dalton are used.
4. The use claimed in claims 1 to 3, **characterized in that** amine oxide phosphonic acids are used as the phosphonate electrolyte salts.
- 45 5. The use claimed in claims 1 to 4, **characterized in that** homopolymers or copolymers of acrylic acid, methacrylic acid and esters thereof with lower linear or branched C<sub>1-8</sub> alcohols are used as the polyacrylate electrolyte salts.
6. The use claimed in claim 5, **characterized in that** polyacrylates with an average molecular weight of 300 to 5,000,000 dalton are used.
- 50 7. The use claimed in claims 1 to 6, **characterized in that** sodium silicate, potassium silicate, sodium carbonate, potassium carbonate, sodium citrate, potassium citrate, magnesium citrate or mixtures thereof are used as the electrolyte salts.
- 55 8. The use claimed in claims 1 to 7, **characterized in that** the lignin sulfonates and the electrolyte salts are used in a ratio by weight of 95:5 to 5:95.
9. The use claimed in claims 1 to 8, **characterized in that** the electrolyte mixtures are used in quantities of 0.01 to

5% by weight, based on the water-containing bleaching preparation.

10. The use claimed in claims 1 to 9, **characterized in that** the electrolyte mixtures are used together with chlorine-stable surfactants selected from the group consisting of alkyl ether sulfates, amine oxides, alkyl and/or alkenyl oligoglycosides and/or fatty acid salts.

11. The use claimed in claims 1 to 10, **characterized in that** the electrolyte mixtures are used together with chlorine-stable perfumes.

## Revendications

1. Utilisation de mélanges d'électrolytes contenant :

- a) des ligninosulfonates et
- b) au moins un autre sel d'électrolyte choisi dans le groupe qui est formé des polyacrylates, des phosphonates, des silicates, des carbonates et des citrates, en tant qu'agent séquestrant en vue la préparation d'agents de blanchiment aqueux contenant de l'hypochlorite.

2. Utilisation selon la revendication 1, **caractérisée en ce qu'** on met en oeuvre des sets de métal alcalin, de métal alcalino-terreux, d'ammonium, d'aluminium et/ou de zinc de l'acide ligninosulfonique.

3. Utilisation selon l'une quelconque des revendications 1 et 2, **caractérisée en ce qu'** on met en oeuvre des ligninosulfonates ayant un poids moléculaire moyen dans la zone de 500 à 200.000 daltons.

4. Utilisation selon l'une quelconque des revendications 1 à 3, **caractérisée en ce qu'** on met en oeuvre des acides phosphoriques d' amino-oxydes comme phosphonates électrolytiques.

5. Utilisation selon les revendications 1 à 4, **caractérisée en ce qu'** on met en oeuvre comme sets d'électrolyte de polyacrylate des homo- ou des copolymères de l'acide acrylique, de l'acide méthacrylique ainsi que leurs esters avec des alcools inférieurs linéaires ou ramifiés ayant de 1 à 8 atomes de carbone.

6. Utilisation selon la revendication 5, **caractérisée en ce qu'** on met en oeuvre des polyacrylates ayant un poids moléculaire moyen allant de 300 à 5.000.000 daltons.

7. Utilisation selon l'une quelconque des revendications 1 à 6, **caractérisée en ce qu'** on met en oeuvre comme sels d'électrolytes le silicate de sodium, le silicate de potassium, le carbonate de potassium, le citrate de sodium, le citrate de potassium, le citrate de magnésium ou leurs mélanges.

8. Utilisation selon l'une quelconque des revendications 1 à 7, **caractérisée en ce qu'** on met en oeuvre les ligninosulfonates et les sels d'électrolytes dans un rapport en poids de 95:5 à 5:95.

9. Utilisation selon l'une quelconque des revendications 1 à 8, **caractérisée en ce qu'** on met en oeuvre les mélanges d'électrolytes en quantités allant de 0,01 à 5 % en poids, rapporté aux agents de blanchiment aqueux.

10. Utilisation selon l'une quelconque des revendications 1 à 9, **caractérisée en ce qu'**

## EP 1 000 133 B1

on met en oeuvre les mélanges d'électrolytes conjointement avec des agents tensioactifs stables au chlore choisis dans le groupe formé des sulfates d'éther d'alkyle, des amino-oxydes, des alkyl- et/ou alkenyloligoglycosides, et/ ou des sels d'acide gras;

5 11. Utilisation selon l'une quelconque des revendications 1 à 10,  
**caractérisée en ce qu'**

on met en oeuvre les mélanges d'électrolytes conjointement avec des parfums stables au chlore.

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55