

①②

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

②① Anmeldenummer: **83102771.9**

⑤① Int. Cl.³: **C 11 D 3/37**

②② Anmeldetag: **21.03.83**

③① Priorität: **29.03.82 DE 3211532**

⑦① Anmelder: **Henkel Kommanditgesellschaft auf Aktien,
Postfach 1100 Henkelstrasse 67,
D-4000 Düsseldorf 1 (DE)**

④③ Veröffentlichungstag der Anmeldung: **05.10.83**
Patentblatt 83/40

⑦② Erfinder: **Weber, Rudolf, Am Nettesfeld 4,
D-4000 Düsseldorf 13 (DE)**
Erfinder: **Pochandke, Winfried, Hegelstrasse 19,
D-4019 Baumberg (DE)**
Erfinder: **Andree, Hans, Dr.,
Landrat-Trimborn-Strasse 25, D-5653 Leichlingen (DE)**

⑧④ Benannte Vertragsstaaten: **AT BE CH DE FR GB IT LI NL**

⑤④ **Mittel zum Waschen und färbungsschonenden Bleichen von Textilien.**

⑤⑦ Waschmittel auf Basis von nichtionischen Tensiden oder Gemischen aus nichtionischen und zwitterionischen Tensiden enthalten neben bleichenden Verbindungen wasserlösliche Polymere zum Schutz gefärbter Textilien vor Farbveränderungen. Die wasserlöslichen Polymere sind synthetische amino- und/oder amidgruppenhaltige Polyethylenimine, Polyamine, Polyaminamide, Polyacrylamide sowie gegebenenfalls zusätzlich zu den genannten Polymeren Melamin -/oder Harnstoff/Formaldehyd-Polymere. Als bleichende Verbindungen können sowohl Aktivchlor- als auch Aktivsauerstoff-Verbindungen verwendet werden.

EP 0 090 310 A1

Düsseldorf, den 24. März 1982

Dr. Ms/Br.

P a t e n t a n m e l d u n g

D 6330 EP

"Mittel zum Waschen und färbungsschonenden Bleichen von Textilien"

Die Erfindung betrifft ein Waschmittel auf Basis von nichtionischen Tensiden oder Gemischen aus nichtionischen und zwitterionischen Tensiden mit einem Gehalt an bleichenden Verbindungen und Zusätzen zum Schutz gefärbter Textilien vor Farbveränderungen und die Verwendung dieses Waschmittels zum gleichzeitigen Waschen und Bleichen verschmutzter Textilien.

Von den Schmutzarten, die auf getragener Wäsche vorhanden sein können, lassen sich manche Flecken nur oder besonders gut durch Bleichen entfernen. Viele Waschmittel enthalten daher bleichend wirkende Verbindungen, die bestimmte Verschmutzungen durch Oxidation entfernen. Die am häufigsten verwendeten oxidierenden Bleichmittel sind Perverbindungen und Aktivchlor-Verbindungen. Die Perverbindungen sind gegenüber Textilfarbstoffen und gegenüber den üblichen Textilfasern wenig aggressiv; sie wirken erst bei erhöhter Temperatur bleichend. Als Aktivchlor-Verbindung wird zum Bleichen meist Natriumhypochlorit verwendet; dieses wirkt bereits in der Kälte gut bleichend, führt aber schon bei mittleren Waschartemperaturen zu schweren Schäden an Textilfasern und -farbstoffen. Organische Aktivchlor-Verbindungen, beispielsweise Dichlorisocyanurat, sind ebenfalls bekannt; auch diese weisen die gleichen Nachteile wie die anorganischen auf, so daß Textilien, die gegenüber bleichend

wirkenden Verbindungen empfindlich sind, nicht ohne Schädigung mit Waschmitteln gewaschen werden können, die zur Unterstützung der reinigenden Wirkung Bleichmittel enthalten. Bisher ist es nicht gelungen, diesen Nachteil
5 derartiger Waschmittel zu beseitigen, ohne die Bleichwirkung auf ein unzumutbares Maß zu reduzieren.

Die DE-AS 22 32 353 betrifft Waschmittel auf Basis von nichtionischen Tensiden und wasserlöslichen Vinylpyrrolidon-Polymeren, wobei die Waschmittel im wesentlichen
10 frei von anionischen Tensiden sind. Diese Waschmittel, die außerdem zwitterionische Tenside und bleichende Peroxyverbindungen enthalten können, verbessern die Hemmwirkung gegenüber Farbstoffübertragung beim gemeinsamen
15 Waschen von gefärbten und weißen Textilien, verändern aber bleichempfindliche Färbungen in starkem Maße.

In der älteren, nicht veröffentlichten Deutschen Patentanmeldung P 31 24 210.3 wird ebenfalls ein Waschmittel vorgeschlagen, das die Farbstoffübertragung bei
20 der gemeinsamen Wäsche von farbigen und weißen bzw. hellfarbigen Textilien verhindert. Dieses Waschmittel auf Basis von nichtionischen und/oder zwitterionischen Tensiden enthält synthetische, wasserlösliche, amino- und/oder amidogruppenhaltige Polymere. Bleichende Ver-
25 bindungen zur Entfernung von bleichbaren Verschmutzungen sind in diesem Waschmittel nicht vorgesehen.

Aufgabe der vorliegenden Erfindung war daher die Bereitstellung eines Bleichmittel enthaltenden Waschmittels
30 auf Basis von nichtionischen und/oder zwitterionischen Verbindungen mit verbesserter Reinigungswirkung gegenüber bleichbaren Verschmutzungen, wobei bleichempfindliche Textilien geschützt werden.

35

Es wurde nun gefunden, daß Waschmittel mit einem Gehalt an nichtionischen Tensiden oder Gemischen aus nichtionischen und zwitterionischen Tensiden, bleichenden Verbindungen und wasserlöslichen Polymeren, die dadurch
5 gekennzeichnet sind, daß sie synthetische, wasserlösliche, polymere amino- und/oder amidogruppenhaltige Verbindungen aus der Gruppe der Polyethylenimine, Polyamine, Polyaminamide und Polyacrylamide zusammen mit Aktivchlor- oder Aktivsauerstoff-Bleichmitteln enthalten,
10 gute Reinigungs- und Bleichwirkung entfalten, ohne nennenswerte schädigende Wirkung auf gefärbte Textilien auszuüben.

Derartige Polymere, die einzeln oder gegebenenfalls in
15 Kombination untereinander und gegebenenfalls zusammen mit mit sonstigen wasserlöslichen polymeren Melamin- bzw. Harnstoff/Formaldehyd-Verbindungen in den erfindungsgemäßen Waschmitteln eingesetzt werden können, sind bekannte, synthetisch hergestellte Verbindungen, die
20 beispielsweise in der Papierindustrie als Retentionsmittel zur besseren Abscheidung der Papierfaser-Rohstoffe und Füllstoffe verwendet werden. Nach ihrem strukturellen Aufbau lassen sich diese Polymere in vier Gruppen einteilen: Polyethylenimine, Polyamine, Polyaminamide und Polyacrylamide, wovon die Polyethylenimine, die Polyamine und Polyaminamide besonders
25 bevorzugt sind.

Geeignete Polyethylenimine werden durch säurekatalysierte Polymerisation von Ethylenimin erhalten und können
30 durch Harnstoff und Epichlorhydrin bzw. Dichlorethan modifiziert werden. Polyethylenimine können primäre, sekundäre oder tertiäre Aminogruppen sowie quartäre Ammoniumgruppen enthalten. Wäßrige Lösungen von Polyethylenimin
35 en reagieren basisch. Das Molekulargewicht kann bis zu etwa 1 000 000 betragen.

- Polyamine sind Additions- oder Kondensationsprodukte aus mehrwertigen aliphatischen Aminen und Substanzen mit mehreren reaktionsfähigen Gruppen, z.B. Epichlorhydrin oder Alkylendihalogeniden. Sie enthalten daher stets
- 5 mehrere sekundäre, tertiäre oder auch quartäre Stickstoffatome, sowie eventuell auch Hydroxylgruppen im Molekül. Sie sind dementsprechend hydrophile, polare Verbindungen, die sich wie Polyelektrolyte verhalten und wasserlöslich sind, soweit sie nicht große hydrophobe
- 10 Gruppen im Molekül enthalten. In wässriger Lösung reagieren die Polyamine basisch. Geeignete Verbindungen sind beispielsweise in der US-Patentschrift 2 969 302 beschrieben.
- 15 Polyaminamide enthalten gleichzeitig Amino- und Amidogruppen im Molekül. Sie werden beispielsweise hergestellt durch Kondensation von mehrbasischen Säuren, zum Beispiel zweibasischen, gesättigten, aliphatischen, C_3 - bis C_8 -Säuren und Polyaminen, sowie mit Sub-
- 20 stanzen, die mehrere reaktionsfähige Gruppen enthalten, wie beispielsweise Epichlorhydrin. Auch diese Verbindungen reagieren in wässriger Lösung basisch. Geeignete Polyaminamide sind zum Beispiel in der US-Patentschrift Nr. 2 926 154 beschrieben.
- 25 Geeignete Polyacrylamide sind hochmolekulare Polymere mit Molekulargewichten von mehreren Millionen. Durch Einbau von Carboxylgruppen, die beispielsweise durch partielle Hydrolyse gebildet werden, neben Amidogruppen erhält man
- 30 anionische Polyacrylamide, während Aminogruppen enthaltene Polyacrylamide in wässriger Lösung basisch reagieren. Aminogruppen lassen sich zum Beispiel durch Reaktion mit Alkali und Hypobromit oder Hypochlorit einführen.

Allen genannten Polymeren ist gemeinsam, daß sie wasserlöslich sind. Derartige Polymere sind handelsübliche Produkte. Besonders geeignet als Zusatz zu den erfindungsgemäßen Waschmitteln sind die in Wasser stark basisch reagierenden Polyethylenimine und Polyamine. Beispiele für handelsübliche besonders geeignete Polyethylenimine sind "Retaminol E" und für Polyamine, "Retaminol K", der Firma Bayer AG, Leverkusen, Bundesrepublik Deutschland. Diese Polymere können entweder allein oder zusammen mit wasserlöslichen Polymeren aus Melamin beziehungsweise Harnstoff und Formaldehyd zugesetzt werden. Beispiele hierfür sind die Handelsprodukte "Pressal R 50" oder "Melan 125" der Firma Henkel, Düsseldorf, Bundesrepublik Deutschland. Weitere für die erfindungsgemäßen Waschmittel geeignete Polymere sind beispielsweise die in "Encyclopedia of Polymer Science and Technology", John Wiley & Sons, Inc., New York, 1968, Vol. 9, S. 762 beschriebenen wasserlöslichen Polymere auf Basis von Alkylenimin, Acrylamid sowie Melamin bzw. Harnstoff u. Formaldehyd. Ein Zusatz dieser Polymeren zu den erfindungsgemäßen Waschmitteln bewirkt in Kombination mit den genannten amino- und/oder amido-gruppenhaltigen Polymeren eine Verstärkung des färbungsschonenden Effekts.

Die Konzentration der genannten Polymeren in einem erfindungsgemäßen Waschmittel auf Basis von nichtionischen, zwitterionischen oder amphoteren Tensiden liegt im Bereich von etwa 0,5 bis 50 Gew.-%. Die Anwendungskonzentration des Waschmittels liegt im Bereich von 1 bis 20 g/l Waschlauge, vorzugsweise im Bereich von 3 bis 15 g/l.

Als nichtionische Tenside sind Anlagerungsprodukte von 2-40, vorzugsweise 2-20 Mol Ethylenoxid an 1 Mol Fettalkohol oder Oxoalkohol, Alkylphenol, Fettsäure, Fettamin, Fettsäureamid oder Alkansulfonamid verwendbar. Besonders wichtig sind die Anlagerungsprodukte von 5-16 Mol Ethylenoxid an Kokos- oder Talgfettalkohole, an Oleylalkohol oder an sekundäre Alkohole mit 8-18, vorzugsweise 12 - 18 C-Atomen, sowie an Mono- oder Dialkylphenole mit 6 - 14 C-Atomen in den Alkylresten. Neben diesen wasserlöslichen Nonionics sind aber auch nicht beziehungsweise nicht vollständig wasserlösliche Polyglykoether mit 1 - 4 Ethylenglykoetherresten im Molekül von Interesse, insbesondere wenn sie zusammen mit wasserlöslichen nichtionischen oder anionischen Tensiden eingesetzt werden.

Weiterhin sind als nichtionische Tenside die wasserlöslichen, 20 - 250 Ethylenglykoethergruppen und 10 - 100 Propylenglykoethergruppen enthaltenden Anlagerungsprodukte von Ethylenoxid an Polypropylenglykol (= Pluronic^(R)), Alkyldiamin-polypropylenglykol (= Tetronics^R) und Alkylpolypropylenglykole mit 1 bis 10 Atomen in der Alkylkette brauchbar, in denen die Polypropylenglykolkette als hydrophober Rest fungiert.

Auch nichtionische Tenside vom Typ der Aminoxide oder Sulfoxide sind verwendbar.

Die zwitterionischen oder amphoteren Tenside enthalten im Molekül sowohl saure Gruppen, wie zum Beispiel die Carboxyl-, Sulfo-, Schwefelsäurehalbester-, Phosphono- oder Phosphorsäureteilestergruppen, als auch basische Gruppen, wie zum Beispiel Amino-, Imino- oder Ammoniumgruppierungen. Zwitterionische Verbindungen mit einer

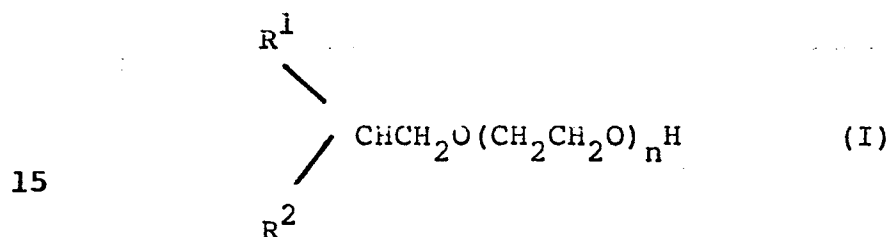
vierfach substituierten, d.h. quartären Ammoniumgruppe werden als Betaine bezeichnet, wenn sie im Molekül auch eine kovalent gebundene Säuregruppe besitzen und die positive und negative Ladung intramolekular ausgeglichen ist. Im weiteren Sinne gehören zur Klasse der Betaine auch die entsprechend substituierten quartären Phosphonium- und tertiären Sulfoniumverbindungen. Die oberflächenaktiven Betaine besitzen am Stickstoff im allgemeinen einen höhermolekularen aliphatischen Kohlenwasserstoffrest mit hydrophobem Charakter und zwei niedere Alkylreste mit 1 bis 3 Kohlenstoffatomen, die durch eine oder zwei Hydroxylgruppen substituiert oder direkt oder über ein Heteroatom miteinander verbunden sein können. Die wasserlöslichmachende Carboxylat-, Sulfonat- oder Sulfatgruppe ist über den vierten Substituenten, der meist aus einem kurzkettigen, gegebenenfalls eine Doppelbindung oder eine Hydroxylgruppe aufweisenden aliphatischen Rest besteht, mit dem Ammoniumstickstoff verbunden. Als Tenside sind auch solche Sulfonatbetaine geeignet, bei denen die anionische, wasserlöslichmachende Gruppe direkt an den langkettigen, für die Kapillaraktivität verantwortlichen hydrophoben Kohlenwasserstoffrest gebunden ist. Derartige Sulfobetaine lassen sich beispielsweise aus den aus C_8 - C_{20} - α -Olefinen mit SO_3 herstellbaren Sultonen und einem tertiären Amin mit drei kurzkettigen aliphatischen Resten erhalten. Typische Vertreter derartiger oberflächenaktiver Betaine sind beispielsweise die Verbindungen 3-(N-Hexadecyl-N,N-dimethylammonio)-propansulfonat; 3-(N-Talgalkyl-N,N-dimethylammonio)-2-hydroxypropansulfonat; 3-(N-Hexadecyl-N,N-bis(2-hydroxyethyl)-ammonio-2-hydroxypropylsulfat; 3-(N-Cocosaalkyl-N,N-bis(2,3-dihydroxypropyl)-ammonio)-propansulfonat; N-Tetradecyl-N,N-dimethylammonioacetat; N-Hexadecyl-N,N-bis(2,3-dihydroxypropyl)-ammonioacetat.

Beispiele für bevorzugte Tenside der erfindungsgemäßen Waschmittel sind Fettalkoholgemische mit 12 bis 18 C-Atomen, woran durchschnittlich 9,5 Mol Ethylenoxid angelagert sind.

5

Ein anderes Beispiel für die Tensidkomponente eines erfindungsgemäßen Waschmittels ist die folgende Kombination aus zwei verschiedenen nichtionischen Tensiden der Formel:

10



15

Diese Formel umfaßt Verbindungen, bei denen R^1 eine geradkettige Alkylgruppe und R^2 zu 20 bis 75 Gewichtsprozent - bezogen auf den dem Alkylpolyglykolether zugrunde liegenden Alkohol - eine $C_1 - C_4$ - Alkylgruppe und im übrigen Wasserstoff bedeuten, wobei die Gesamtzahl der Kohlenstoffatome in R^1 und R^2 11 bis 15 beträgt, und n einen Wert von 5 bis 9 bedeutet, und wobei n so ausgewählt ist, daß der Ethylenoxidanteil des Alkylpolyglykolethers etwa 50 bis 65 Gewichtsprozent beträgt. Sie umfaßt ferner Verbindungen, bei denen R^1 eine geradkettige Alkylgruppe und R^2 entweder Wasserstoff, oder zu 20 bis 75 Gewichtsprozent - bezogen auf den dem Alkylpolyglykolether zugrunde liegenden Alkohol - eine $C_1 - C_4$ - Alkylgruppe und im übrigen Wasserstoff bedeutet, wobei die Gesamtzahl der Kohlenstoffatome in R^1 und R^2 6 bis 10 beträgt und n einen Wert von 3 bis 8 bedeutet, und wobei n so ausgewählt ist, daß der Ethylenoxidanteil des Alkylpolyglykolethers etwa 55 bis 70 Gewichtsprozent beträgt.

20

25

30

35

Das Mengenverhältnis der zuerst genannten Verbindungen in der Kombination zu den zuletzt genannten Verbindungen beträgt vorzugsweise 2 : 1 bis 1 : 2; die Menge der Tenside beträgt insgesamt 10 bis 30 Gewichtsprozent des
5 erfindungsgemäßen Mittels. Bei den nichtionischen Tensiden der Formel I handelt es sich um Fettalkohol- oder Oxoalkohol-Ethoxylate mit einer bestimmten Länge der Kohlenstoffkette und einem bestimmten Ethoxylierungsgrad. Die genannten Tenside sind in der DE-OS 28 17 834
10 näher beschrieben.

Gut brauchbar sind auch Anlagerungsprodukte von 6 bis 12 Mol Ethylenoxid an Oxoalkohole oder Alkylphenole mit 8 bis 12 C-Atomen in der Alkylgruppe. Auch Gemische der
15 genannten nichtionischen Tenside untereinander oder mit zwitterionischen Tensiden sind gut brauchbar.

Die als Bleichmittel dienenden Aktivchlorverbindungen können anorganischer oder organischer Natur sein.

20 Zu den anorganischen Aktivchlorverbindungen gehören Alkalihypochlorite, die insbesondere in Form ihrer Mischsalze beziehungsweise Anlagerungsverbindungen an Orthophosphate oder an kondensierte Phosphate wie beispielsweise an Pyro- und Polyphosphate oder an Alkali-
25 silikate verwandt werden können.

Als organische Aktivchlorverbindungen kommen insbesondere die N-Chlorverbindungen in Frage, bei denen ein
30 oder zwei Chloratome an ein Stickstoffatom gebunden sind, wobei vorzugsweise die dritte Valenz der Stickstoffatome an eine negative Gruppe führt, insbesondere an eine CO- oder SO₂-Gruppe. Zu diesen Verbindungen gehören Dichlor- und Trichlorcyanursäure beziehungsweise
35

deren Salze, chlorierte Alkylguanide oder Alkylbiguanide, oder Alkylbiguanide, chlorierte Hydantoine und chlorierte Melamine.

- 5 Unter den als Bleichmittel dienenden, in Wasser H_2O_2 liefernden Verbindungen haben das Natriumperborattetrahydrat ($\text{NaBO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}_2 \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$) und das -monohydrat ($\text{NaBO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}_2$) besondere Bedeutung. Es sind aber auch andere H_2O_2 -liefernde Borate brauchbar, zum Beispiel der
- 10 Perborax $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}_2$. Diese Verbindungen können teilweise oder vollständig durch andere Aktivsauerstoffträger, insbesondere durch Peroxyhydrate, wie Peroxycarbonate ($\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 1,5 \text{H}_2\text{O}_2$), Peroxypyrophosphate, Citratperhydrate, Harnstoff- H_2O_2 - oder Melamin- H_2O_2 -Verbin-
- 15 dungen sowie persäure Salze, wie zum Beispiel Caroate (KHSO_5), Perbenzoate, Perazelainate oder Perphthalate ersetzt werden. Auch Wasserstoffperoxid (H_2O_2) selbst ist ein geeignetes Bleichmittel.
- 20 Es empfiehlt sich, übliche wasserlösliche und/oder wasserunlösliche Stabilisatoren für die Peroxyverbindungen zusammen mit diesen in Mengen von 0,25 - 10 Gewichtsprozent einzuarbeiten. Beispiele für geeignete Stabilisatoren sind Erdalkalimetallsilikate, wie
- 25 Magnesiumsilikat, oder wasserlösliche organische Komplexbildner.

- Um beim Waschen bereits bei Temperaturen unterhalb von 80°C , insbesondere im Bereich von 60 bis 40°C eine befriedigende Bleichwirkung zu erreichen, werden bevorzugt
- 30 aktivatorhaltige Bleichkomponenten in die Präparate eingearbeitet. Als Aktivatoren für in Wasser H_2O_2 liefernde Perverbindungen dienen vor allem bestimmte, mit diesem H_2O_2 -organische Persäure bildende N-Acyl-, O-Acyl-
- 35 Verbindungen.

Bei der Aktivierung der Perverbindungen durch die genannten N-Acyl- und O-Acylverbindungen werden Carbonsäuren, wie zum Beispiel Essigsäure, Propionsäure, Benzoesäure frei, und es empfiehlt sich, zum Binden dieser

5 Carbonsäuren entsprechende Alkalimengen zuzusetzen.

Bei wirksamen Aktivatoren ist eine Aktivierung bereits bei Einsatzmengen von 0,05 Mol Aktivator pro g-Atom Aktivsauerstoff zu erkennen. Bevorzugt arbeitet man mit

10 0,1 bis 1 Mol Aktivator; die Menge kann allerdings auf bis 2 Mol Aktivator pro g-Atom Aktivsauerstoff gesteigert werden. Beispiele für besonders geeignete Aktivatoren sind Tetraacetylglykoluril und Tetraacetylethylen-

15 diamin.

Erfindungsgemäße Waschmittel mit Aktivchlorverbindungen sind gegenüber den Aktivsauerstoff enthaltenden Mitteln bevorzugt.

20 Die erfindungsgemäßen Mittel können pulverförmig, flüssig oder pastös und dabei gerüststofffrei oder gerüststoffhaltig sein.

Als Gerüststoffe kommen anorganische und organische

25 Verbindungen in Frage. Zu den anorganischen zählen Phosphate, vor allem das Natriumtripolyphosphat, sowie die wasserunlöslichen, feinteiligen Alumosilikate Zeolith A und Zeolith X. Organische Gerüststoffe sind die komplexbildenden Phosphonate, Polycarboxylate, Ami-

30 nopolycarboxylate, die Salze von polymeren Carbonsäuren oder von Mischpolymerisaten aus Maleinsäureanhydrid und Ethylen, Propylen oder Vinylmethylether. Aminopolycarboxylate werden vorzugsweise flüssigen Mitteln als

35 Schwermetallkomplexbildner zur Verbesserung der Lagerfähigkeit zugesetzt.

- In den erfindungsgemäßen Präparaten können weiterhin Schmutzträger enthalten sein, die den von der Faser abgelösten Schmutz in der Flotte suspendiert halten und so das Vergrauen verhindern. Hierzu sind wasserlösliche
- 5 Kolloide meist organischer Natur geeignet, wie beispielsweise die wasserlöslichen Salze polymerer Carbon-säuren, Leim, Gelatine, Salze von Ethercarbonsäuren oder Ethersulfonsäuren der Stärke oder Cellulose oder Salze
- 10 Stärke. Auch wasserlösliche, saure Gruppen enthaltende Polyamide sind für diesen Zweck geeignet. Weiterhin lassen sich lösliche Stärkepräparate und andere als die oben genannten Stärkeprodukte verwenden, wie zum Beispiel abgebaute Stärke, Aldehydstärken und so weiter.
- 15 Auch Polyvinylpyrrolidon ist brauchbar.

- Die Bestandteile der erfindungsgemäßen Wasch- und Waschlösungsmittel, insbesondere die Gerüstsubstanzen werden meist so ausgewählt, daß die Präparate neutral bis deut-
- 20 lich alkalisch reagieren, so daß der pH-Wert einer 1 %igen Lösung des Präparates meist im Bereich von 7-12 liegt. Dabei haben Feinwaschmittel meist neutrale bis schwach alkalische Reaktion (pH-Wert = 7 - 9,5), während Einweich-, Vorwasch- und Kochwaschmittel stärker alka-
- 25 lisch (pH-Wert = 9,5 - 12, vorzugsweise 10 - 11,5) eingestellt sind.

Die Zusammensetzung der erfindungsgemäßen Mittel liegt vorzugsweise innerhalb der folgenden Grenzen:

- 30 5 bis 40 Gewichtsprozent nichtionische und/oder zwitter ionische Tenside

0,5 bis 50 Gewichtsprozent wasserlösliche Polymere

1 bis 15 Gewichtsprozent Aktivchlor/- oder Aktivsauer-
stoff in Form von Aktivchlor oder Aktivsauer-
5 stoff abgebenden Verbindungen

0 bis 40 Gewichtsprozent Gerüststoffe

Rest Aktivatoren und/oder Stabilisatoren für
10 bleichende Verbindungen, übliche Wasch-
mittelbestandteile in geringen Mengen, Füll-
stoffe, Wasser.

Das Gewichtsverhältnis von polymerer Verbindung zu Ten-
15 sid beträgt 1 : 10 bis 5 : 1, vorzugsweise 1 : 5 bis
3 : 1 und insbesondere 2 : 1 bis 1 : 1. Die in geringen
Mengen gegebenenfalls vorhandenen üblichen Waschmittel-
bestandteile sind zum Beispiel Schmutzträger, Schwer-
metallkomplexbildner, optische Aufheller beispielsweise
20 solche für Baumwolle oder synthetische Fasern, Lösungs-
mittel, hydrotrope Stoffe, vor allem für flüssige, aber
auch für pastöse oder feste Präparate, Textilweichma-
cher, Farbstoffe, Duftstoffe oder Konservierungsstoffe.
Außer in Waschmitteln kann die Kombination aus den ge-
25 nannten wasserlöslichen Polymeren und den Aktivchlor-
oder Aktivsauerstoffverbindungen auch in färbungs-
schonenden, bleichenden Mitteln zum Vorwaschen, Ein-
weichen oder zum ausschließlichen Bleichen umgesetzt
werden. In den erfindungsgemäßen Mitteln sind die
30 Aktivchlorverbindungen in einer solchen Konzentration
enthalten, daß sie in den Behandlungsflotten zu einem
Gehalt von 0,02 bis 2 g Aktivchlor pro Liter oder 0,2
bis 10 g Aktivsauerstoff pro Liter führen, wobei das
Gewichtsverhältnis von polymeren Verbindungen zur Ak-
35 tivchlor- oder Aktivsauerstoffmenge 5 : 1 bis 1 : 5,
vorzugsweise 2 : 1 bis 1 : 2 beträgt.

Gegenstand der Erfindung ist ferner ein Verfahren zum Waschen und färbungsschonenden Bleichen von empfindlichen Textilien in wäßrigen Flotten, die wasserlösliche polymere Verbindungen sowie nichtionische Tenside oder Gemische aus nichtionischen und zwitterionischen Tensiden enthalten. Das Wasch- und Bleichverfahren ist dadurch gekennzeichnet, daß man die Textilien bei 30 bis 95 °C mit wäßrigen Flotten, enthaltend 1 bis 20 g, vorzugsweise 3 bis 15 g eines Waschmittels mit einem Gehalt an nichtionischen oder Gemischen aus nichtionischen und zwitterionischen Tensiden und synthetischen, wasserlöslichen amino- und/oder amidogruppenhaltigen Polymeren aus der Gruppe der Polyethylenimine, Polyamine, Polyaminamide und Polyacrylamide zusammen mit Aktivchlor- oder Aktivsauerstoff- Bleichmitteln enthält, behandelt, wobei man das Mittel oder die einzelnen Bestandteile des Mittels in einer solchen Menge der wäßrigen Flotte zusetzt, daß in der Flotte pro Liter 0,02 bis 2 g Aktivchlor oder 0,2 bis 10 g Aktivsauerstoff enthalten sind.

20

25

30

35

BeispieleBeispiele 1 bis 4

- 5 In einer Modellwaschlauge, die 0,25 g Tensid ($C_{12/18}$ -Fettalkohol, kondensiert mit ca. 9,5 Mol Ethylenoxid) pro Liter enthielt, wurden die folgenden Prüftextilien bei 60 °C, 18 °d Wasserhärte, 60 min lang gewaschen:

10 Rohnessel

Nessel, mit Tee angeschmutzt

15 Nessel, mit grünem Schwefelfarbstoff
angefärbt

Die Teeanschmutzung dient als Indikator für die bleichende Wirkung der Waschmittel; der grüne Schwefelfarbstoff ist gegenüber Bleichmitteln empfindlich. Eine
20 geringe oder keine Aufhellung des Farbstoffes stellt bei guter Entfernung der Teeanschmutzung ein Maß für die schonende Bleiche durch die erfindungsgemäßen Mittel dar.

25 Die Remissionswerte, gemessen mit einem Spektralphotometer, Typ: Zeiss Elrepho, Filter R 460, wurden vor und nach der Wäsche ermittelt (vergleiche die im Anschluß an Beispiel 6 aufgeführte Tabelle 1, Beispiel 2).

30 In gleicher Weise wurden die gleichen Prüftextilien in einer Modellwaschlauge gewaschen, die zusätzlich zu dem oben genannten Tensid 0,5 g Aktivchlor (als Natriumhypochlorit aus einer Bleich-Lauge mit 120 g Aktivchlor pro Liter) enthielt. Die Remissionswerte zeigen, daß die

35

Teeanschmutzung entfernt wird und das Nesselgewebe nach der bleichenden Wäsche weißer ist als im Rohzustand. Erwartungsgemäß fand auch eine beträchtliche Aufhellung der grüngefärbten Probe statt (Beispiel 3).

5

Wurden die gleichen Textilien nun in gleicher Weise mit einem erfindungsgemäßen Mittel gewaschen, so daß die Waschlauge pro Liter

- 10 0,25 g $C_{12/18}$ -Fettalkohol + 9,5 Mol Ethylenoxid
0,5 g Aktivchlor (aus Natriumhypochlorit-Bleichlauge)
0,25 g einer ca. 25 %igen wäßrigen Lösung eines stark basisch reagierenden Polyamins ("Retaminol K", Bayer AG, Leverkusen, Bundesrepublik

15 Deutschland)

- 0,125 g eines niedermolekularen wasserlöslichen Melamin/Formaldehyd-Kondensationsproduktes (Molverhältnis 1 : 3), "Melan 125", HENKEL, Düsseldorf, Bundesrepublik Deutschland)

- 20 0,125 g eines wasserlöslichen Kondensationsproduktes aus (Melamin/Harnstoff), Formaldehyd, "Pressal R 50", HENKEL, Düsseldorf, Bundesrepublik Deutschland

- 25 enthielt, erkannte man an den Remissionswerten, (Beispiel 4) daß die Reinigungs- und Bleichwirkung des erfindungsgemäßen Mittels mit Zusatz an wasserlöslichen Polymeren praktisch genauso gut war, wie die der polymerenfreien Waschlauge, daß aber durch den Polymeren-
- 30 Zusatz die empfindliche Grünfärbung in hohem Maße geschont wurde. Bei dem vergilbungsanfälligen Polyurethan-Elastomeren "Lycra" war zu beobachten, daß der Weißgrad nach der Wäsche mit dem erfindungsgemäßen Mittel höher war, als der Weißgrad nach der Wäsche mit einem bleich-
- 35 mittelhaltigen aber polymerenfreien Mittel und sogar höher war, als der Ausgangswert (Beispiele 3 und 4).

Beispiele 5 und 6

In gleicher Weise wie im Beispiel 4 wurden in den Beispielen 5 und 6 die gleichen Prüftextilien mit Modell-

5 waschlaugen gewaschen, die hinsichtlich Tensid- und Aktivchlor-Gehalt der Waschlauge von Beispiel 3 entsprachen und pro Liter die folgenden polymeren Zusätze enthielten:

10 Beispiel 5

0,25 g einer ca. 25 %igen wäßrigen Lösung eines in Wasser stark bis mäßig basisch reagierenden Polyethylenimins ("Retaminol E", Bayer AG, Leverkusen, Bundesrepublik Deutschland)

15 0,125 g eines niedermolekularen wasserlöslichen Melamin/Formaldehyd-Kondensationsproduktes (Molverhältnis 1 : 3), "Melan 125", HENKEL, Düsseldorf, Bundesrepublik Deutschland)

20 0,125 g eines wasserlöslichen Kondensationsproduktes aus (Melamin/Harnstoff)/Formaldehyd, "Pressal R 50", HENKEL, Düsseldorf, Bundesrepublik Deutschland)

Beispiel 6

25 0,25 g einer 20 bis 25 %igen wäßrigen Lösung eines schwach kationischen Polyamidamins aus mehrwertigen aliphatischen Säuren mit mehrwertigen aliphatischen Aminen ("Retaminol EC", Bayer AG, Leverkusen, Bundesrepublik Deutschland)

30 0,125 g eines niedermolekularen wasserlöslichen Melamin/Formaldehyd-Kondensationsproduktes (Molverhältnis 1 : 3), "Melan 125", HENKEL, Düsseldorf, Bundesrepublik Deutschland)

35 0,125 g eines wasserlöslichen Kondensationsproduktes aus (Melamin/Harnstoff)/Formaldehyd, "Pressal R 50", HENKEL, Düsseldorf, Bundesrepublik Deutschland)

Aus den Remissionswerten, die an den Prüftextilien (Rohnessel und mit Tee angeschmutzte Nessel) erhalten wurden, ist zu erkennen, daß die reinigende und bleichende Wirkung der Polymere enthaltenden erfindungsgemäßen Mittel (Beispiele 4 bis 6) auf dem Niveau der polymerenfreien Mittel (Beispiel 3) liegt, daß aber der gegenüber Bleichmitteln empfindliche Schwefelgrün-Farbstoff bei Anwendung der erfindungsgemäßen Mittel in hohem Maße geschnont wird und daß ferner der Weißgrad von Lycra bei Anwendung erfindungsgemäßer Mittel über dem Ausgangswert (Beispiel 1) liegt.

Vergleichbare Ergebnisse wurden auch erhalten, wenn man statt des Tensids der geschilderten Beispiele dieselbe Menge anderer nichtionische oder zwitterionische Tenside oder Tensidgemische einsetzte, beispielsweise ein 1:1-Gemisch aus C_{14}/C_{15} -Oxoalkohol-Ethoxylat mit durchschnittlich 58 Gewichtsprozent Ethylenoxid ("Dobanol 45-7", Shell) und C_{10}/C_{12} -Fettalkohol-Ethoxylat mit durchschnittlich 60 Gewichtsprozent Ethylenoxid ("Marlipal KF", Chemische Werke Hüls, Marl, Bundesrepublik Deutschland).

25

30

35

Tabelle 1

Remissionswerte der Prüftextilien				
Nr.	Roh- nessel	Nessel mit Teean- schmutzung	Nessel mit Schwefel- grün	Lycra weiß
1 Ausgangs- wert	56,2	29,4	28,2	71,6
2 Waschlauge + Tensid	50,3	30,6	27,7	69,1
3 Tensid + Aktivchlor	63,7	63,7	55,7	66,5
4 erfindungs- gemäß	62,6	63,3	38,8	74,8
5 erfindungs- gemäß	59,6	59,2	38,4	74,3
6 erfindungs- gemäß	60,8	57,1	37,3	74,8

Beispiele 7 bis 9

Die folgenden Beispiele beschreiben die Wirkung erfindungsgemäßer Mittel, die als bleichende Substanz Per-

Verbindungen enthalten. Die Mittel weisen folgende Grundzusammensetzung auf:

	7,0 Gewichtsprozent Talgfettalkohol + 11 Mol
5	Ethylenoxid
	28,0 Gewichtsprozent Natriumtripolyphosphat
	15,0 Gewichtsprozent Natriumalumosilikat
	2,5 Gewichtsprozent Natriumsilikat
	1,5 Gewichtsprozent Magnesiumsilikat
10	35,0 Gewichtsprozent Natriumsulfat
	Rest Wasser

Die zu prüfenden Textilien wurden in einer Waschlauge,
15 die 5 g/l von diesem Waschmittel (Beispiel 7) und zusätzlich 5 g/l Natriumperborat-Tetrahydrat enthielt, bei 60 °C ohne Zusatz (Beispiel 8) und mit Zusatz von den genannten wasserlöslichen Polymeren (Beispiel 9) gewaschen.

20

Die pro Liter Waschlauge zugesetzte Menge an Polymeren betrug:

- 0,25 g einer ca. 25 %igen wäßrigen Lösung eines stark
25 basisch reagierenden Polyamins ("Retaminol K", Bayer AG, Leverkusen, Bundesrepublik Deutschland)
- 0,125 g eines niedermolekularen wasserlöslichen
Melamin/Formaldehyd-Kondensationsproduktes
30 (Molverhältnis 1 : 3), ("Melan 125", HENKEL, Düsseldorf, Bundesrepublik Deutschland)
- 0,125 g eines wasserlöslichen Kondensationsproduktes aus
Melamin/Harnstoff/Formaldehyd, ("Pressal R 50",
HENKEL, Bundesrepublik Deutschland)

35

Die Prüftextilien waren mit Schwefelgrün gefärbtes Nesselgewebe und graues Cordsamtgewebe aus Baumwolle.

Das Ergebnis der Waschversuche ist in Tabelle 2 enthalten.

5 Tabelle 2

Remission der Prüftextilien				
10	Nr.	Waschlauge	Nessel, gefärbt mit Schwefelgrün	Baumwoll-Cord grau
	7	Waschmittel	29,9	19,4
15	8	Waschmittel + Perborat	32,4	42,1
	9	Waschmittel erfindungs- gemäß	30,5	20,2
20				

Wie zu erkennen ist, wurden bei Anwendung der erfindungsgemäßen Mittel die Färbungen weitaus besser geschont als bei Anwendung der gleichen Mittel, die die wasserlöslichen Polymeren nicht enthielten.

Ein vergleichbares Bild ergab sich, wenn man in der Waschlauge pro Liter 3 g Wasserstoffperoxid als bleichende Komponente einsetzte, oder wenn man das Talgfettalkohol-Ethoxylat durch Oxoalkohol- oder Alkylphenol-Ethoxylate in gleicher Menge ersetzte.

Patentansprüche

1. Mittel zum Waschen und färbungsschonenden Bleichen
mit einem Gehalt an nichtionischen Tensiden oder Ge-
5 mischen aus nichtionischen und zwitterionischen
Tensiden, wasserlöslichen Polymeren und bleichenden
Verbindungen, dadurch gekennzeichnet, daß es wasser-
lösliche, synthetische, amino- und/oder amidogruppen-
haltige Polymere aus der Gruppe der Polyethylenimine,
10 Polyamine, Polyaminamide und Polyarylamide und zusam-
men mit Aktivchlor- oder Aktivsauerstoff-Bleich-
mitteln enthält.
2. Mittel nach Anspruch 1, gekennzeichnet durch einen
15 Gehalt an Polymeren aus der Gruppe der Polyethylen-
imine, Polyamine und Polyaminamide.
3. Mittel nach den Ansprüchen 1 und 2, dadurch gekenn-
zeichnet, daß es zusätzlich wasserlösliche Melamin-
20 beziehungsweise Harnstoff-/Formaldehyd-Polymere
enthält.
4. Mittel nach den Ansprüchen 1 bis 3, dadurch gekenn-
zeichnet, daß es
25 5 - 40 Gew.% nichtionische oder Gemische aus
nichtionischen und zwitterionischen
Tensiden
0,5 - 50 Gew.% Polymere nach den Ansprüchen 1 bis 3
1 - 15 Gew.% Aktivchlor oder Aktivsauerstoff in
30 Form von Aktivchlor oder Aktivsauer-
stoff abgebenden Verbindungen
0 - 40 Gew.% Gerüststoffe
Rest Aktivatoren, Stabilisatoren, übliche
Waschmittelbestandteile in geringen
35 Mengen, Füllstoffe, Wasser
enthält.

5. Mittel nach den Ansprüchen 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß das Gewichtsverhältnis von polymerer Verbindung nach den Ansprüchen 1 bis 3 zu Tensid
5 1 : 10 bis 5 : 1, vorzugsweise 1 : 5 bis 3 : 1 und insbesondere 2 : 1 bis 1 : 1 beträgt.
6. Mittel nach den Ansprüchen 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß das Gewichtsverhältnis von Polymeren
10 nach den Ansprüchen 1 bis 3 zur Aktivchlor- oder Aktivsauerstoffmenge 5 : 1 bis 1 : 5, vorzugsweise 2 : 1 bis 1 : 2 beträgt.
7. Verfahren zum Waschen und färbungsschonenden Bleichen
15 von Textilien in wäßrigen Flotten, die wasserlösliche polymere Verbindungen und nichtionische Tenside oder Gemische aus nichtionischen und zwitterionischen Tensiden enthalten, dadurch gekennzeichnet, daß man die Textilien mit wäßrigen Flotten, hergestellt durch
20 Auflösen von 1 bis 20 g, vorzugsweise 3 bis 16 g Waschmittel nach den Ansprüchen 1 bis 6 in Wasser bei 30 bis 95 °C behandelt, mit der Maßgabe, daß man das Mittel oder die einzelnen Bestandteile des Mittels in dem Wasser in einer solchen Menge auflöst, daß die
25 Flotte pro Liter 0,02 bis 2 g Aktiv-Chlor oder 0,2 bis 10 g Aktiv-Sauerstoff enthält.
8. Verfahren zum Waschen und Bleichen von Textilien in
30 Waschlaugen, die wasserlösliche polymere Verbindungen nichtionischen und/oder zwitterionischen Tensiden besteht, dadurch gekennzeichnet, daß man die Textilien mit Waschlaugen, hergestellt durch Auflösen von 1 bis 10 g, vorzugsweise 3 bis 6 g Waschmittel nach den Ansprüchen 1 bis 6 in Wasser behandelt.



Europäisches
Patentamt

EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

0090310
Nummer der Anmeldung

EP 83 10 2771

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betrifft Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int. Cl. ³)
Y	DE-A-2 165 900 (HENKEL & CIE) * Seite 8, Absatz 4; Anspruch 1 *	1	C 11 D 3/37
Y	--- DE-A-2 814 169 (HENKEL KGaA) * Seite 3, Absatz 3; Ansprüche 1, 4 *	1	
D, P A	--- DE-A-3 124 210 (HENKEL KGaA) * Anspruch 1 * & EP-A1-0068232 (Kat. P, A)	1	
A	--- DE-A-2 232 353 (PROCTER & GAMBLE EUROPEAN TECHNICAL CENTER) * Seite 1, Absatz - Seite 2, Absatz 1; Ansprüche 1, 4, 9 *		

Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt.			
Recherchenort BERLIN		Abschlußdatum der Recherche 07-06-1983	Prüfer SCHULTZE D
KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTEN X : von besonderer Bedeutung allein betrachtet Y : von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer anderen Veröffentlichung derselben Kategorie A : technologischer Hintergrund O : nichtschriftliche Offenbarung P : Zwischenliteratur T : der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze E : älteres Patentedokument, das jedoch erst am oder nach dem Anmeldedatum veröffentlicht worden ist D : in der Anmeldung angeführtes Dokument L : aus andern Gründen angeführtes Dokument & : Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument			