

12 **EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG**

21 Anmeldenummer: **90102401.8**

51 Int. Cl.⁵: **C11D 3/37, C11D 3/20,**
D06P 5/04

22 Anmeldetag: **07.02.90**

30 Priorität: **10.02.89 CH 486/89**

43 Veröffentlichungstag der Anmeldung:
16.08.90 Patentblatt 90/33

64 Benannte Vertragsstaaten:
BE CH DE DK ES FR GB IT LI

71 Anmelder: **CIBA-GEIGY AG**
Klybeckstrasse 141
CH-4002 Basel(CH)

72 Erfinder: **Berendt, Hans-Ulrich**
Langgartenweg 25
Ch-4123 Allschwil(CH)
Erfinder: **Guth, Christian**
Rheinstrasse 25
CH-4127 Birsfelden(CH)

74 Vertreter: **Zumstein, Fritz, Dr. et al**
Bräuhausstrasse 4
D-8000 München 2(DE)

54 **Waschmittel für die Nachwäsche von faserreaktiven Drucken und Färbungen.**

57 **Wasserfreies oder wässriges Waschmittel enthaltend**

(A) mindestens ein in Wasser lösliches oder dispergierbares anorganisches Salz aus der Klasse der Polyphosphate oder Silikate eines Alkalimetalles, besonders ein Alkalimetasilikat und

(B) ein Salz einer monomeren Hydroxycarbonsäure oder einer polymeren aliphatischen Carbonsäure.

Dieses Waschmittel wird hauptsächlich bei Nachwaschen von Drucken oder Färbungen mit Reaktivfarbstoffen auf cellulosehaltigen Textilmaterialien verwendet.

EP 0 382 183 A1

Waschmittel für die Nachwäsche von faserreaktiven Drucken und Färbungen

Die vorliegende Erfindung betrifft eine (abgesehen von Kristallwasser) praktisch wasserfreie oder wässrige Zubereitung, die sich beim Nachwaschen von Drucken oder Färbungen mit Reaktivfarbstoffen auf cellulosehaltigen Textilmaterialien verwenden lässt, sowie ein entsprechendes Waschverfahren. Insbesondere eignet sich die erfindungsgemässe Zubereitung, wenn die Nachwäsche mit mineralreichem, hartem Wasser durchgeführt wird.

Die erfindungsgemässe Zubereitung ist dadurch gekennzeichnet, dass sie

(A) mindestens ein in Wasser lösliches oder dispergierbares anorganisches Salz aus der Klasse der Polyphosphate oder Silikate eines Alkalimetalles z.B. Natrium oder Kalium, und

(B) ein Salz einer monomeren Hydroxycarbonsäure oder einer polymeren aliphatischen Carbonsäure enthält.

Neben den genannten Komponenten (A) und (B) kann die erfindungsgemässe Zubereitung noch zusätzlich Zusatz- und Hilfsstoffe enthalten.

Die Komponenten (A) und (s) können als Einzelverbindungen oder als Gemische untereinander vorhanden sein. Vorzugsweise werden sie einzeln eingesetzt.

Die erfindungsgemässe Zubereitung enthält, bezogen auf die gesamte Zubereitung, insbesondere 40 bis 85 Gewichtsprozent der Komponente (A) 3 bis 40 Gewichtsprozent, vorzugsweise 3 bis 30 Gewichtsprozent der Komponente (B) und 0 bis 30 Gewichtsprozent der Zusatz- und Hilfsstoffe.

Als Komponente (A), welche die eigentliche Wirksubstanz der neuen als Nachwaschmittel in Betracht kommenden Zubereitung darstellt, kommen vorteilhafterweise wasserlösliche Alkalimetallsilikate, vorzugsweise Natriumsilikate mit einem $\text{Na}_2\text{O}:\text{SiO}_2$ -Verhältnis von 1:1 bis 1:3,5, insbesondere Alkalimetallmetasilikate und vor allem Kalium- oder Natriummetasilikate - 5 bis 10-Hydrate sowie Magnesiumsilikat.

Gut geeignet sind auch als Komponente (A), Natriumdiphosphat, Natriumtripolyphosphat und die entsprechenden Kaliumsalze.

Besonders bevorzugt ist Natriummetasilikat-9-Hydrat.

Als Komponente (B) verwendet man vorteilhafterweise Alkalimetallsalze, wie z.B. Natrium-, Kalium- oder Lithiumsalze von aliphatischen Hydroxylgruppen enthaltenden Mono- oder vorzugsweise Polycarbonsäuren mit 3 bis 10 Kohlenstoffatomen. Beispiele für derartige Säuren sind Glykolsäure, Milchsäure, Hydroxyacrylsäure, Hydroxybuttersäure, Weinsäure, Zitronensäure, 2,2'-Dihydroxybernsteinsäure, Gluconsäure, Mannonsäure, Glycerinsäure sowie Biscarboxymethylglycerinsäure oder Triscarboxymethylglycerin.

Weiterhin eignen sich polymere Carbonsäuren mit einem Molekulargewicht von mindestens 450 in Form der wasserlöslichen Natrium-, Kalium- oder Ammoniumsalze. Diese Polymerisate stellen vorteilhafterweise polymerisierte ethylenisch ungesättigte Mono- oder Dicarbonsäuren von 3 bis 7 Kohlenstoffatomen, wie z. B. Polyacrylsäure oder Polymerisate von Methacrylsäure, Crotonsäure, α -Hydroxy(meth)acrylsäure, Maleinsäure, Itaconsäure, Teraconsäure, Fumarsäure, Citraconsäure oder Mesaconsäure sowie die Copolymerisate der genannten Carbonsäuren untereinander oder mit Vinylverbindungen insbesondere C_2 - C_4 -Olefinen, wie z.B. Ethylen, Propylen, Isobutylen sowie Acrylnitril, Acrylamid, Vinylacetat, Vinylpropionat, Vinylalkylether oder Styrol.

Als besonders brauchbare Komponenten (B) haben sich folgende Produkte erwiesen:

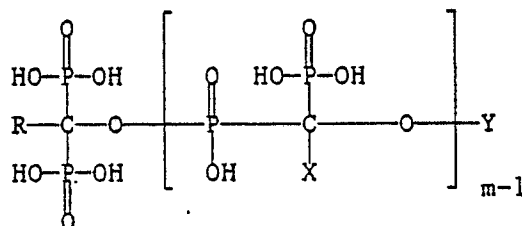
(a) Natriumgluconat oder vor allem Trinatriumcitrat

(b) ein teilweise hydrolysiertes Polymaleinsäureanhydrid. Dieses liegt in der Regel teilweise in Form eines wasserlöslichen Salzes vor und besitzt vorzugsweise ein Molekulargewicht von 500 bis 5000.

(c) Polyacrylsäure oder Copolymerisate aus Acrylsäure und Acrylnitril oder Acrylamid mit vorzugsweise einer Viskosität bei 20°C von 1'000 bis 3'000 $\text{m}^*\text{Pa}\cdot\text{s}$ entsprechend einem Molekulargewicht zwischen 5'000 und 100'000, die in Form der wasserlöslichen Natrium- oder Kaliumsalze vorliegen.

Ausser den Komponenten (A) und (B) kann die neue Zubereitung zusätzlich als Komponente (C) ein Gemisch aus monomeren und oligomeren Phosphorverbindungen der Formel

(1)



10 enthalten, worin Y Wasserstoff oder -CO-T, R, T und X je Alkyl mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen und m 1 bis 15 bedeuten.

Als Alkylrest für R, X und T in den Phosphorverbindungen der Formel (1) kommen beispielsweise Methyl, Ethyl, n-Propyl, Isopropyl, n-Butyl, sek.-Butyl oder Isobutyl in Betracht, wobei Methyl bevorzugt ist.

15 Ist Y -CO-T, so sind T und R vorzugsweise identisch. Y bedeutet jedoch vorzugsweise Wasserstoff. Als Grenzwerte für m ist 1 bis 12 bevorzugt, wobei im Gemisch Monomere und Oligomere mit mittleren Werten für m von 2 bis 9 den Hauptanteil bilden.

Diese Gemische sind an sich bekannt und werden nach bekannten Methoden hergestellt. So werden sie beispielsweise durch Umsetzung von Phosphortrichlorid, Essigsäure und gegebenenfalls Essigsäureanhydrid in wässrigem Medium hergestellt.

20 Die Mengen, in denen Komponente (C) in der Zubereitung vorhanden sein kann, bewegen sich vorteilhafterweise von 0 bis 15 Gewichtsprozent, und sofern vorhanden, vorzugsweise 0,1 bis 12 Gewichtsprozent, bezogen auf die gesamte Zubereitung.

Als weiterer Mischungsbestandteil (Komponente (D)) kann die erfindungsgemässe Zubereitung ein Monosaccharid vom Typ der Aldosen und Ketosen bzw. deren Hydrierungsprodukte mit 4 bis 7 Kohlenstoffatomen im Molekül enthalten. Beispiele sind Fructose, Maltose, Sorbose und besonders Glucose, Sorbit oder Mannit.

Der nötigenfalls zur Erzielung einer raschen Dispergierbarkeit in kurzer Zeit erforderliche Zusatz an Monosaccharid, liegt insbesondere im Bereich von 5 bis 10 Gewichtsprozent, bezogen auf die gesamte Menge der erfindungsgemässen Zubereitung.

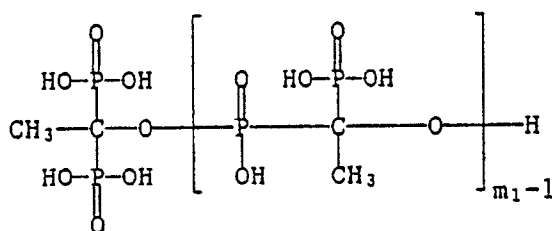
30 Besonders bevorzugte erfindungsgemässe Zubereitungen enthalten mindestens folgende Komponenten (Aa) Ein Natriummetasilikat,

(Bb₁) Trinatriumcitrat oder

(Bb₂) eine wässrige Lösung einer polymerisierten ethylenisch ungesättigten Mono- oder Dicarbonsäure von 3 bis 5 Kohlenstoffatomen oder

35 (Bb₃) Natriumgluconat zusammen mit einer wässrigen Lösung eines Gemisches aus einer monomeren und einer oligomeren Phosphorverbindung der Formel

(2)



worin m₁ 1 bis 12 bedeutet. Die Zusammensetzungen

(Aa) + (Bb₂)

50 (Aa) + (Bb₃)

enthalten vorteilhafterweise zusätzlich ein Monosaccharid.

Die erfindungsgemässen Nachwaschmittel können durch einfaches Verrühren der genannten Komponenten (A) und (B) und gegebenenfalls (C) und/oder (D) in Wasser oder ohne Wasser hergestellt werden. Man erhält homogene Mischungen, die, sofern sie wässrig sind, bei Raumtemperatur gut lagerstabil und sedimentationsfrei sind.

55 Wasserfreie Mittel enthalten vorzugsweise als alleinige Bestandteile, jeweils bezogen auf das Gemisch 65 bis 85 Gewichtsprozent der Komponente (A), insbesondere Natriummetasilikat und 15 bis 35 Gewichtsprozent der Komponente (B), insbesondere Trinatriumcitrat.

Wässrige Zubereitungen enthalten vorzugsweise, jeweils bezogen auf das gesamte Gemisch
40 bis 60 Gewichtsprozent der Komponente (A) insbesondere Natriummetasilikat

5 bis 35 Gewichtsprozent der Komponente (B)

5 bis 15 Gewichtsprozent der Komponente (C)

5 0 bis 15, vorzugsweise 3 bis 12 Gewichtsprozent der Komponente (D) und mindestens 25 Gewichtsprozent Wasser.

10 Gewünschtenfalls können erfindungsgemässe Zubereitungen zusätzlich noch Essigsäureester, Malonsäurediester, Bernsteinsäurediester, Adipinsäurediester, 2-Ethylhexanol, Neopentylglykol, Benzylalkohol, Furfurylalkohol, Alkylbenzole, Tetralin, Dekalin, Paraffinöle oder auch Silikonöle oder Ethylenbisfettsäureamide enthalten. Der Zusatz von Fettalkoholpolyglykolethern ist nicht notwendig.

Die erfindungsgemässen Zubereitungen werden insbesondere beim Nachwaschen von Färbungen oder Drucken auf Cellulosefasern oder Mischgewebe aus Cellulose und synthetischem organischem Material, z.B. linearen Polyestern oder modifizierter Cellulose (Celluloseester) eingesetzt, wobei als Cellulosematerial solches aus natürlicher oder regenerierter Cellulose in Betracht kommt, wie z.B. Hanf, Leinen, Jute,
15 Viskose-Seide, Zellwolle oder insbesondere Baumwolle und der allfällige Polyesteranteil gegebenenfalls vor oder nach der Cellulose gefärbt wird. Unter Cellulosefärbungen oder Cellulosedrucken werden hierbei die nach beliebigen Verfahren mit Reaktivfarbstoffen erzeugten Färbungen oder Drucke verstanden, wobei die Anwendung der erfindungsgemässen Zubereitungen als Nachbehandlung erfolgt.

Das Färbematerial kann in beliebigen Verarbeitungsstadien vorliegen, z.B. als loses Material (Flocke),
20 als dubliertes, vorverstrecktes Stapelfaserband oder in Form von Fäden, Garnen, insbesondere aber Geweben oder Gewirken. Unter Reaktivfarbstoffen werden die üblichen anionischen Farbstoffe verstanden, welche mit der Cellulose eine chemische Bindung eingehen, z.B. die im Colour Index, 3rd Edition (1971) Vol. 3 auf den Seiten 3391-3562 aufgeführten "Reactive Dyes".

Die erfindungsgemässe Zubereitung ermöglicht es, die üblichen Waschoperationen der obengenannten
25 mit Reaktivfarbstoffen erzeugten Drucke oder Färbungen auch mit Hartwasser (Brauchwasser), wie es aus der Wasserleitung unmittelbar zur Verfügung steht, mit gutem Erfolg durchzuführen. Dadurch wird die Wasserhärte ohne den üblichen Zusatz von Elektrolyten, Ionenaustauschern und/oder Komplexbildnern und vor allem ohne Verwendung von phosphathaltigen Verbindungen, wie z.B. Phosphonsäuren oder anorganischen Phosphaten eliminiert, die in jüngster Zeit mehr und mehr durch die ökologischen und gesetzgeberischen Forderungen nach phosphatfreien Produkten eingeschränkt worden sind.

Die Erfindung betrifft somit weiter ein Verfahren zum Waschen von mit Reaktivfarbstoffen erzeugten Drucken oder Färbungen auf cellulosehaltigen Textilmaterialien unter Verwendung der erfindungsgemässen Waschmittel. Dieses Verfahren besteht darin, dass man die bedruckten und gefärbten Textilien vorteilhafterweise bei einer Temperatur von 60 bis 100 °C in einer wässrigen Waschflotte, die die erfindungsgemässe
35 Zubereitung, vorzugsweise in Mengen von 1-10 g/l, enthält, behandelt. Die Textilien werden anschliessend von der Waschflotte entfernt und mit frischem Wasser bis zur völligen Entfernung der Waschflottenbestandteile gespült. Man erhält somit Druckfärbungen, deren Weissfond nicht angefärbt ist, und Färbungen aus dem Ausziehverfahren, die die erwünschten Nassechtheiten vor allem Waschechtheiten aufweisen.

In den nachfolgenden Beispielen sind die Teile Gewichtsteile und die Prozentangaben Gewichtsprozen-
40 te.

Herstellungsbeispiele

Beispiel 1:

In einer Kugelmühle werden 800 g Natriummetasilikat-9 Hydrat und 200 g Trinatriumcitrat-2 Hydrat homogen vermischt.

50 Von dieser pulverförmigen Mischung kann vor Gebrauch eine wässrige Zubereitung hergestellt werden, das Produkt kann aber auch bei der Anwendung direkt dem Bad zugegeben werden.

Beispiel 2:

55 In einem Rührgefäss werden bei Raumtemperatur und unter ständigem Rühren
500 g Natriummetasilikat-9 Hydrat
400 g einer wässrigen Lösung von hydrolysiertem Polymaleinsäureanhydrid (50 %) (Na-Salz)

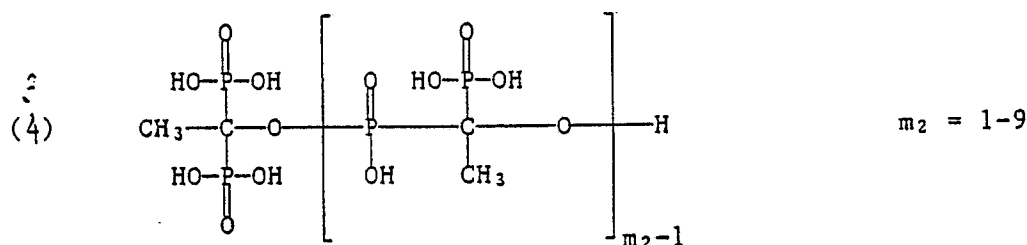
100 g Zucker
gemischt. Man erhält eine homogene und lagerstabile dünnflüssige Lösung.

5 Beispiel 3:

In einem Rührgefäß werden bei Raumtemperatur und unter ständigem Rühren
500 g Natriummetasilikat-9 Hydrat
300 g Polyacrylsäure (Viskosität bei 23 °C 1600 m·Pa·s)
10 200 g Wasser
gemischt. Man erhält eine homogene und lagerstabile Lösung.

15 Beispiel 4:

In einem Rührgefäß werden bei Raumtemperatur und unter ständigem Rühren
500 g Natriummetasilikat-9 Hydrat
45 g Natriumgluconat und
116 g eines Gemisches aus monomeren und oligomeren Phosphorsäureestern der Formel

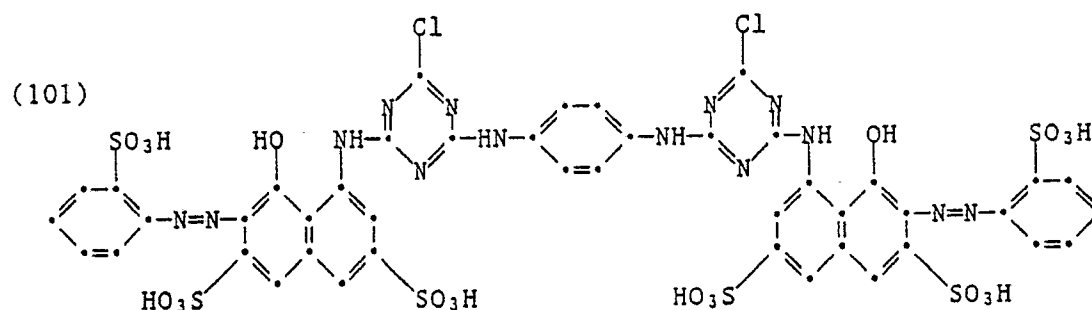


30 100 g Zucker und
309 g Wasser
gemischt. Man erhält eine lagerstabile Lösung.

35 Anwendungsbeispiele

Beispiel 5:

40 A) Auf einer geschlossenen Haspelkufe werden 10 kg Tricot (195 g/m²) aus gebleichter und mercerisierter Baumwolle in 400 Liter Wasser unter Zugabe von 400 g eines Farbstoffes der Formel



55 32 kg Natriumchlorid und
800 g m-Nitrobenzolsulfonsäure als Natriumsalz
eingesetzt. Alsdann wird die Färbeflotte auf 95 °C erhitzt, worauf das Färbbad 30 Minuten bei 85 °C
gehalten wird. Hierauf gibt man zur Färbeflotte

8 kg Natriumcarbonat und

1,2 l Natriumhydroxydlösung (30%ig)

zu und färbt das Tricot noch 60 Minuten bei 85° C. Danach wird die Flotte abgekühlt und die gefärbte Ware gespült und getrocknet.

5 B) Je ein gemäss A) gefärbter Baumwoll-Tricot-Abschnitt wird in einem Ahiba-Färbeapparat bei einem Flottenverhältnis von 1:50 20 Minuten bei Kochtemperatur mit folgenden drei Waschflotten behandelt:

1. Entsalztes Wasser

2. Wasser von Härte 20° deutsche Härte (dH)

3. Wasser von Härte 20° dH + 4 g/l der Zubereitung gemäss Herstellungsbeispiel 1.

10 Anschliessend werden die einzelnen Waschproben zusammen 10 Minuten in kaltem Permutit-Wasser gespült.

Die behandelten gefärbten Muster werden auf 100 % Wasseraufnahme geschleudert und in Anlehnung an SNV-Norm 19832 auf Nassbügelechteit geprüft. Dabei wird ein weisser Baumwollabschnitt in destilliertem Wasser genetzt und auf 100 % Wasseraufnahme abgeschleudert. Der feuchte gefärbte Tricotabschnitt 15 wird auf einen trockenen weissen Baumwollabschnitt gelegt und mit dem feuchten weissen Abschnitt gedeckt. In einer auf 180° C eingestellten Bügelpresse werden dann die Waschproben zusammen während 2 Minuten gepresst. Das weisse vorgeNetzte Begleitgewebe wird dann auf Bügelechteit beurteilt.

Der gemäss dem Waschversuch 3 erhaltene gefärbte Abschnitt färbt den weissen Abschnitt bei der Prüfung der Bügelechteit nicht an, während die weisse Baumwolle von den gemäss den Waschversuchen 20 1 und 2 erhaltenen Abschnitten stark angefärbt wird.

Beispiel 6:

25 A) Gebleichtes und mercerisiertes Baumwollsatin (120 g/m²) wird auf einer Rouleaux-Druckmaschine mit 1 kg Druckpaste der Zusammensetzung:

900 g Stammverdünnung bestehend aus

550 Teilen Alginatverdünnungsmittel 5%ig

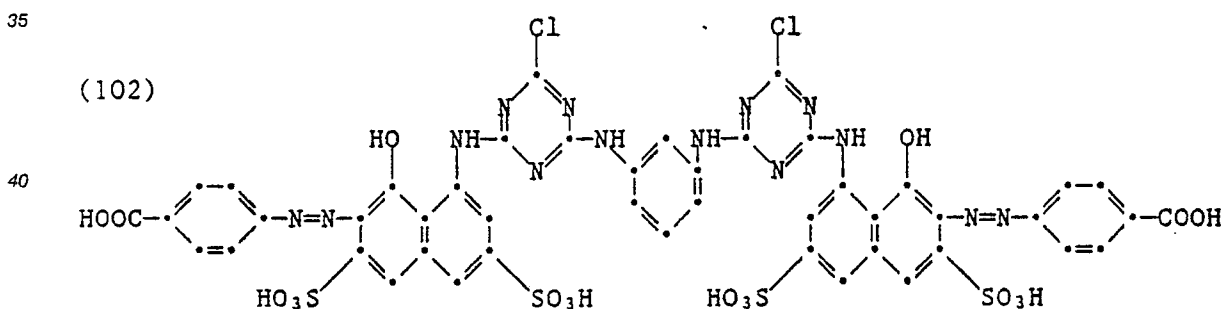
150 Teilen Harnstoff

30 10 Teilen m-Nitrobenzolsulfonsäure (Natriumsalz)

60 Teilen Natriumcarbonatlösung 30%ig

230 Teilen Wasser,

50 g eines Farbstoffes der Formel



50 g Wasser

bedruckt. Die Ware wird dann 8 Minuten bei 101° C gedämpft und anschliessend 5 Minuten kalt gespült.

(B) Es werden 3 Waschflotten auf Kochtemperatur (98° C) erhitzt:

50 1. Entsalztes Wasser

2. Wasser von Härte 20° dH

3. Wasser von Härte 20° dH + 4 g/l der Zubereitung gemäss Herstellungsbeispiel 1.

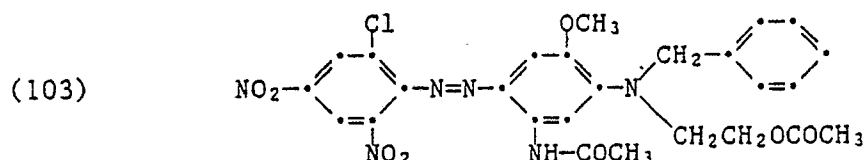
In jede dieser Waschflotten werden bei einem Flottenverhältnis von 1:60 jeweils nacheinander 3 der gemäss A) bedruckten Abschnitte während 5 Minuten bei Kochtemperatur behandelt, in kaltem Wasser 55 gespült und an der Luft getrocknet.

Man erhält mit der Waschflotte 3. eine Ware, die auf unbedruckten Teilen keine Anfärbung aufweist. Dagegen ist der Weissanteil der mit Waschflotten 1. und 2. behandelten Drucke stark angefärbt.

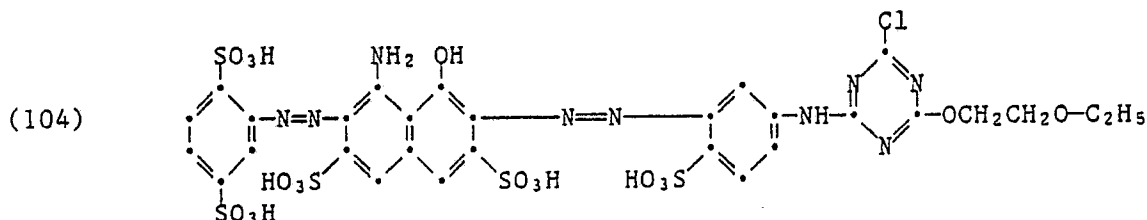
Beispiel 7:

(A) Ein Gewebe (208 g/m²) aus 67 % Polyester und 33 % Baumwolle wird auf einer Schablone mit einer Druckpaste bedruckt, welche die Zusammensetzung

- 5 938 g Stammverdücker bestehend aus
 500 Teilen Alginatverdicker
 50 Teilen Harnstoff
 8 Teilen Natriumbicarbonat und
 442 Teilen Wasser,
 10 30 g eines Farbstoffes der Formel



und 32 g eines Farbstoffes der Formel



- 30 hat. Die Ware wird dann 8 Minuten im HT-Dämpfer bei 180 ° C behandelt und anschliessend 5 Minuten kalt gespült.

(B) Es werden 3 Waschflotten auf Kochtemperatur (98 ° C) erhitzt:

1. Entsalztes Wasser
 2. Wasser von Härte 20 ° dH
 35 3. Wasser von Härte 20 ° dH + 4 g/l der Zubereitung gemäss Herstellungsbeispiel 1.

In jede dieser Waschflotten werden bei einem Flottenverhältnis von 1:60 jeweils nacheinander 3 der gemäss A) bedruckten Abschnitte während 5 Minuten bei Kochtemperatur behandelt, in kaltem Wasser gespült und anschliessend an der Luft getrocknet.

- Man erhält mit der Waschflotte 3. eine Ware, die auf unbedruckten Teilen keine Anfärbung aufweist.
 40 Dagegen ist der Weissanteil der mit Waschflotten 1. und 2. behandelten Drucke stark angefärbt.

Ansprüche

- 45 1. Wasserfreies oder wässriges Waschmittel, dadurch gekennzeichnet, dass es
 (A) mindestens ein in Wasser lösliches oder dispergierbares anorganisches Salz aus der Klasse der Polyphosphate oder Silikate eines Alkalimetalles und
 (B) ein Salz einer monomeren Hydroxycarbonsäure oder einer polymeren aliphatischen Carbonsäure enthält.
 50 2. Waschmittel gemäss Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass Komponente (A) ein Alkalimetallmetasilikat ist.
 3. Waschmittel gemäss Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass Komponente (A) ein Natriumsilikat mit einem Na₂O:SiO₂-Verhältnis von 1:1 bis 1:3,5 ist.
 4. Waschmittel gemäss einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, dass Komponente (A) Natriummetasilikat-9-Hydrat ist.
 55 5. Waschmittel gemäss einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, dass Komponente (B) ein Alkalimetallsalz einer aliphatischen, Hydroxylgruppen enthaltenden Mono- oder Polycarbonsäure mit 3 bis 10 Kohlenstoffatomen ist.

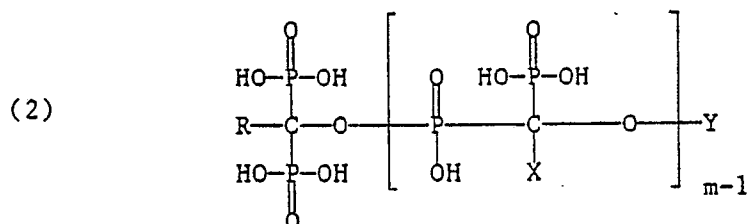
6. Waschmittel gemäss Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, dass die Hydroxycarbonsäure Gluconsäure oder Zitronensäure ist.

7. Waschmittel gemäss einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, dass die Komponente (B) eine polymere aliphatische Carbonsäure mit einem Molekulargewicht von mindestens 450 in Form eines Natrium-, Kalium- oder Ammoniumsalzes ist.

8. Waschmittel gemäss Anspruch 7, dadurch gekennzeichnet, dass die polymere Carbonsäure ein teilweise hydrolysiertes Polymaleinsäureanhydrid mit einem Molekulargewicht von 500 bis 5000 ist.

9. Waschmittel gemäss Anspruch 7, dadurch gekennzeichnet, dass die polymere Carbonsäure Polyacrylsäure mit einer Viskosität bei 20 °C von 1000 bis 3000 mPa·s ist.

10. Waschmittel gemäss einem der Ansprüche 1 bis 9, dadurch gekennzeichnet, dass es zusätzlich als Komponente (C) ein Gemisch aus monomeren und oligomeren Phosphorverbindungen der Formel

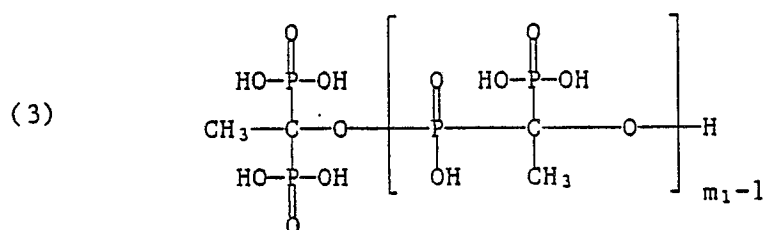


worin Y Wasserstoff oder -CO-T, R, T und X je Alkyl mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen und m 1 bis 15 bedeuten, enthält.

11. Waschmittel gemäss einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, dass es aus einem Natriummetasilikat und Trinatriumcitrat besteht.

12. Waschmittel gemäss einem der Ansprüche 1 bis 4, 7 und 8, dadurch gekennzeichnet, dass es ein Natriummetasilikat und eine wässrige Lösung einer polymerisierten aethylenisch ungesättigten Mono- oder Dicarbonsäure von 3 bis 5 Kohlenstoffatomen enthält.

13. Waschmittel gemäss einem der Ansprüche 1 bis 6 und 10, dadurch gekennzeichnet, dass es ein Natriummetasilikat, Natriumgluconat und eine wässrige Lösung eines Gemisches aus einer monomeren und einer oligomeren Phosphorverbindung der Formel



worin m_1 1 bis 12 bedeutet, enthält.

14. Waschmittel gemäss Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass es bezogen auf das gesamte Gemisch 65 bis 85 Gewichtsprozent Natriummetasilikat und 15 bis 35 Gewichtsprozent Trinatriumcitrat enthält.

15. Waschmittel gemäss Ansprüchen 1 und 10, dadurch gekennzeichnet, dass es bezogen auf das gesamte Gemisch 40 bis 60 Gewichtsprozent Natriummetasilikat 5 bis 35 Gewichtsprozent der Komponente (B) und zusätzlich 5 bis 15 Gewichtsprozent der Komponente (C) enthält.

16. Waschmittel gemäss Anspruch 15, dadurch gekennzeichnet, dass es zusätzlich als Komponente (D) 3 bis 12 Gewichtsprozent eines Monosaccharides enthält.

17. Verwendung des Waschmittels gemäss einem der Ansprüche 1 bis 16 beim Nachwaschen von Drucken oder Färbungen mit Reaktivfarbstoffen auf cellulosehaltigen Textilmaterialien.

18. Verfahren zum Waschen von mit Reaktivfarbstoffen erzeugten Drucken oder Färbungen auf cellulosehaltigen Textilmaterialien, dadurch gekennzeichnet, dass man die bedruckten oder gefärbten Textilien mit einer wässrigen Waschflotte behandelt, die das in einem der Ansprüche 1 bis 16 definierte Waschmittel enthält.

5

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55



EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betrifft Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int. Cl.5)
X,Y	DE-A-3139091 (SANDOZ) * Beispiele; Ansprüche * ---	1-9, 17, 18	C11D3/37 C11D3/20 D06P5/04
Y	GB-A-2024874 (SANDOZ) * das ganze Dokument * ---	1, 7-9, 17, 18	
Y	DE-A-3100836 (SANDOZ) * das ganze Dokument * ---	1, 5, 6, 17, 18	
X	FR-A-2273761 (SOCIETE FRANCAISE DES SILICATES SPECIAUX) * Ansprüche 1-4, 9 * ---	1-3, 5, 6	
A	EP-A-114788 (CIBA GEIGY) * Ansprüche 1-3 * ---	1, 7-10, 13, 17, 18	
A	DE-A-2029598 (LA CITRIQUE BELGE) * Ansprüche 1, 2, 5 * ---	1, 10	
A	DE-A-2435479 (HENKEL) * Ansprüche 1, 2 * ---	1-3, 6, 9, 10	RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (Int. Cl.5)
A	EP-A-215637 (UNILEVER) * Ansprüche 1-3 * -----	1, 16	C11D D06P
Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt			
Recherchenort DEN HAAG		Abschlußdatum der Recherche 18 MAI 1990	Prüfer PFANNENSTEIN H.
KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTE X : von besonderer Bedeutung allein betrachtet Y : von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer anderen Veröffentlichung derselben Kategorie A : technologischer Hintergrund O : mündliche 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			