

DOCUMENT MADE AVAILABLE UNDER THE PATENT COOPERATION TREATY (PCT)

International application number:	PCT/EP2018/078352
International filing date:	17 October 2018 (17.10.2018)
Document type:	Certified copy of priority document
Document details:	Country/Office: DE
	Number: 10 2017 125 010.7
	Filing date: 25 October 2017 (25.10.2017)
Date of receipt at the International Bureau:	19 October 2018 (19.10.2018)

Remark: Priority document submitted or transmitted to the International Bureau in compliance with Rule 17.1(a),(b) or (b-bis)

BUNDESREPUBLIK DEUTSCHLAND



Prioritätsbescheinigung DE 10 2017 125 010.7 über die Einreichung einer Patentanmeldung

Aktenzeichen: 10 2017 125 010.7

Anmeldetag: 25. Oktober 2017

Anmelder/Inhaber: CHT Germany GmbH, 72072 Tübingen, DE

Bezeichnung: Verfahren zur Entfernung von Manganoxid-Ab-
lagerungen von textilen Oberflächen

IPC: D06P 5/04; D06C 29/00; C11D 7/26;
D06P 5/15; D06L 4/00

Die angehefteten Stücke sind eine richtige und genaue Wiedergabe der Teile der am 25. Oktober 2017 eingereichten elektronischen Dokumente dieser Patentanmeldung unabhängig von gegebenenfalls durch das Druckverfahren bedingten Farbabweichungen.

München, den 17. Juli 2018
Deutsches Patent- und Markenamt
Die Präsidentin

Im Auftrag

Weiss

Unser Zeichen: 172063DE HPJ/TT

24.10.2017

Verfahren zur Entfernung von Manganoxid-Ablagerungen von textilen Oberflächen

Gegenstand der Erfindung ist ein Verfahren zur Entfernung von Manganoxid-Ablagerungen von beispielsweise mit Indigo und/oder Schwefelschwarz gefärbten Textilien, die einer Bleichbehandlung mit beispielsweise Kaliumpermanganat unterzogen wurden, wobei Mischungen aus Ascorbinsäure und organischen Carbonsäuren zum Einsatz kommen sowie die Verwendung derartiger Mischungen zur Entfernung von Manganoxiden.

Der unvermindert anhaltende modische Trend zu wash out und used-look Effekten bedingt, dass ein Großteil aller mit Indigo oder anderen Farbstoffen gefärbten Denimartikel in weiteren Verarbeitungsschritten durch Waschprozesse, oft in Kombination mit chemischen Behandlungen, ganz oder lokal, meist an beim Tragen exponierten Stellen, aufgehellt beziehungsweise gebleicht werden.

Der Bleichbehandlung geht oftmals eine abrasive Wäsche mit Enzymen und/oder Bimssteinen voraus. Die Bleichbehandlung selbst kann in einem zweiten Bad, das ein Bleichmittel enthält, erfolgen, um die Färbung des kompletten Artikels zusätzlich aufzuhellen und Hell-Dunkel-

Kontraste zu verstärken. Daneben wird aber auch die gezielte, lokale Aufhellung der Artikel an entsprechend exponierten Stellen als wesentliches Mittel eingesetzt, um beispielsweise einer Jeans eine wirklich authentische Optik zu verleihen. Dazu wird die Denimoberfläche zuerst lokal begrenzt, beispielsweise an den Oberschenkeln und im Gesäßbereich, mechanisch durch Schleifen aufgeraut. Anschließend wird gezielt an diesen Stellen mit einer Bleichlösung besprüht, die den Farbstoff mehr oder weniger, je nach gewünschter Intensität des Aufhelleffekts, zerstört.

Ein sehr häufig eingesetztes Bleichmittel zur Erzielung solcher Aufhelleffekte ist Kaliumpermanganat. Speziell für die partielle Bleiche von Denimartikeln im Sprühverfahren ist seine Verwendung Stand der Technik.

Die Verwendung von Permanganat als verdünnte, wässrige Lösung hat in der praktischen Anwendung Vorteile: Die Bleichwirkung erfolgt sehr rasch innerhalb weniger Minuten, es sind keine erhöhten Temperaturen notwendig; das Bleichmittel selbst ist lagerstabil und der erzielte Bleicheffekt ist gut reproduzierbar.

Nachteilig ist aber unter anderem, dass das in Wasser gut lösliche Permanganat-Ion bei der Oxidation des Indigos selbst überwiegend in unlösliche Manganoxide, vor allem Mangandioxid (Braunstein), umgewandelt wird. Dadurch bilden sich auf dem Gewebe dunkel- bis rotbraune Ablagerungen, die den Bleicheffekt zunächst überdecken und die durch eine einfache Wäsche mit Wasser und Tensid nicht entfernt werden können.

Deshalb ist ein zusätzlicher Behandlungsschritt notwendig, der auch als „Neutralisierung“ bezeichnet wird und bei dem das unlösliche Mangandioxid unter Verwendung von Reduktionsmitteln in wasserlösliche Mangansalze niedriger Oxidationsstufen umgewandelt wird.

Gebräuchliche Reduktionsmittel sind Schwefelverbindungen wie Natriumhydrogensulfit, Natrium-Metabisulfit, wie beispielsweise in der US 4,795,476 beschrieben, oder Natriumdithionit. Nachteilig ist eine starke Geruchsbildung und eine Belastung des Abwassers durch überschüssiges Reduktionsmittel aufgrund des hohen chemischen Sauerstoffbedarfs (CSB). Wegen der Enzymgiftigkeit kann der Neutralisationsschritt zudem nicht für eine Cellulasenbehandlung genutzt werden.

Die ebenfalls weitverbreiteten Hydroxylammoniumsalze wie beispielsweise Bis(hydroxylammonium)sulfat werden als vermutlich krebserzeugend und organschädigend eingestuft und besitzen zudem eine sehr hohe aquatische Toxizität.

Aus diesem Grund wurden schon mehrfach umwelt- und anwenderfreundlichere Alternativen zur Neutralisation vorgeschlagen. So offenbaren beispielsweise US 5,006,124 und JPH0657627 die Verwendung von Wasserstoffperoxid als Reduktionsmittel für Mangandioxid, insbesondere in Kombination mit Komplexbildnern. In der US 5,205,835 ist die Verwendung einer Mischung aus Wasserstoffperoxid, Peressigsäure und Essigsäure (Gleichgewichtssperessigsäure) beschrieben.

Die Vorgehensweise mit Komplexbildnern ist zwar grundsätzlich effektiv aber unwirtschaftlich und findet in der Praxis keine Anwendung, denn die benötigten Mengen an Chemikalien sind vergleichsweise hoch und

die Behandlung muss bei erhöhter Temperatur im Alkalischen durchgeführt werden, was einen zusätzlichen Schritt zur pH-Neutralisation erforderlich macht.

Die Verwendung von Gleichgewichtssperessigsäure vermeidet zwar diese Nachteile, aber auch hier sind die Kosten hoch und Lagerung und Verwendung aufgrund des sehr unangenehmen Geruchs sind vor allem in wärmeren Regionen problematisch.

Ein Reduktionsmittel mit einem hervorragenden Eigenschaftsprofil im Hinblick auf Umweltverträglichkeit und Unbedenklichkeit in der Anwendung ist die in zahlreichen Organismen gebildete Ascorbinsäure (Vitamin C), die als Antioxidans vielfach in der Lebensmittelherstellung Verwendung findet.

Grundsätzlich ist die Eignung von Ascorbinsäure aufgrund ihrer reduzierenden Eigenschaften zum Auflösen bzw. Entfernen von Übergangsmetalloxiden bekannt. CN1126245 beschreibt die Verwendung von Ascorbinsäurelösungen zum Auslaugen von gemahlenem, manganhaltigem Erz.

Ascorbinsäurelösungen mit Netzmitteln werden in der DE 2 040 546 als effektiv zur Entfernung von metalloxidhaltigen Belägen in Trinkwasserbehältern beschrieben.

In WO 2014/111267 wird die Verwendung einer Kombination aus Ascorbinsäure und Hydroxyethandiphosphonsäure (HEDP) zur Entfernung von Metalloxiden von Textilien oder textilen Oberflächen vorgeschlagen.

- 5 -

Der Fokus liegt hier aber klar auf der Entfernung von Eisenoxid beziehungsweise Rostpartikeln, um die katalytische Zersetzung von Wasserstoffperoxid bei der Bleiche von Textilien aus Baumwolle zu verhindern, die den Bleicheffekt beeinträchtigen oder zur Warenschädigung bis hin zur Lochbildung führen kann.

Von Khan et al. (Khan et al., Journal of Colloid and Interface Science (2005), 290(1), 184-189) wird die Reduktion von kolloidal gelöstem Mangandioxid durch Ascorbinsäure als schnell und effektiv beschrieben, wogegen eine Kombination mit Phosphaten hemmend wirken soll.

Es wurde gefunden, dass unter Verwendung von Ascorbinsäure und unter bestimmten Bedingungen Manganoxidablagerungen, die bei der Bleichbehandlung von Denimartikeln mit Permanganat auf dem Textilmaterial abgelagert werden, schnell und effektiv entfernt werden können.

Eine vollständige Entfernung von farbigen Manganoxiden, um einen klaren Blauton bei weißem Fasergrundmaterial und gutem Kontrast zu erzielen, ist bei einer Behandlung mit reiner Ascorbinsäure möglich, jedoch sind die benötigten Einsatzmengen hoch und das Verfahren damit gegenüber den etablierten Reduktionsmitteln in hohem Maße unwirtschaftlich.

Die Aufgabe der vorliegenden Erfindung ist es nun, ein Verfahren bereitzustellen zur Behandlung von Textilien, die insbesondere mit Indigo und/oder Schwefelschwarz, gegebenenfalls in Kombination mit anderen Farbstoffen, gefärbt und anschließend einer Bleichbehandlung, insbe-

sondere mit Permanganaten, unterzogen wurden, um die infolge der Bleichbehandlung entstandenen Ablagerungen beziehungsweise Anschmutzungen mit Manganoxiden, insbesondere mit Mangandioxid, zu entfernen.

Das Verfahren soll in seiner reinigenden Wirkung vergleichbare Ergebnisse wie unter Verwendung von schwefelbasierten Reduktionsmitteln oder Hydroxylammoniumsalzen ermöglichen, dabei aber mögliche Nachteile und Gefahren für die Umwelt und die Anwender signifikant verringern. Insbesondere sollen keine umweltgefährlichen oder für die menschliche Gesundheit schädlichen Chemikalien verwendet und ein Eintrag aquatisch toxischer Substanzen ins Abwasser ausgeschlossen werden. Darüber hinaus soll das Verfahren mit wirtschaftlichen Einsatzmengen schnell und effektiv durchführbar sein.

In einer ersten Ausführungsform wird die der Erfindung zugrundeliegende Aufgabe gelöst durch ein Verfahren zur Entfernung von Manganoxiden von textilen Stoffen, wobei man die textilen Stoffe mit einer Mischung umfassend Ascorbinsäure und mindestens eine weitere organische Carbonsäure behandelt.

Durch die erfindungsgemäße Kombination von Ascorbinsäure und mindestens einer weiteren organischen Carbonsäure kann die Effektivität der Ascorbinsäure drastisch gesteigert beziehungsweise die benötigten Mengen deutlich reduziert werden.

Geeignet sind als weitere organische Säure niedermolekulare organische Carbonsäuren wie Essigsäure, Glykolsäure oder Milchsäure. Als besonders effektiv erweisen sich chelatbildende mehrwertige Säuren wie

- 7 -

beispielsweise Zitronensäure, wobei vermutet wird, dass aufgrund ihrer Komplexierungswirkung gegenüber Metallionen ein zusätzlicher synergistischer Effekt auftritt, ohne dass die Erfindung durch diese Theorie darauf beschränkt wäre.

In einer bevorzugten Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens werden textile Stoffe eingesetzt, die Manganoxide enthalten, die aus einer vorangegangenen Behandlung mit Permanganaten stammen.

Die erfindungsgemäße Behandlung der mit Manganoxid kontaminierten Textilien kann in langer Flotte in einem üblichen Waschaggregat, beispielsweise einer Trommelwaschmaschine, bei Raumtemperatur oder leicht erhöhter Temperatur, beispielsweise bis 50 °C, erfolgen.

Der Waschflotte wird eine Mischung umfassend Ascorbinsäure und weitere organische Säuren in einem bevorzugten Gewichtsverhältnis von 1:9 bis 1:1, insbesondere im Verhältnis 1:5 bis 1:2, zugesetzt. Die Menge an zugesetzter Säuremischung beträgt je nach Verschmutzungsgrad an Manganoxid vorzugsweise zwischen 0,5 g/l und 5,0 g/l.

In einer bevorzugten Ausführungsform ist die mindestens eine weitere organische Carbonsäure ausgewählt aus der Gruppe der mono-, di- oder trifunktionellen niedermolekularen Carbonsäuren, insbesondere solcher mit bis zu 8 C-Atomen. Auch gegebenenfalls weitere eingesetzte Carbonsäuren entstammen bevorzugt den hier genannten Gruppen.

Bevorzugte monofunktionelle organische Carbonsäuren umfassen Essigsäure, Glykolsäure, Milchsäure, Ameisensäure, und Propionsäure. Be-

vorzugte difunktionelle organische Carbonsäuren umfassen Weinsäure, Malonsäure, Maleinsäure, Fumarsäure, Oxalsäure, Bernsteinsäure, Oxobernsteinsäure, Glutarsäure, Adipinsäure und Asparaginsäure. Bevorzugte trifunktionelle organische Carbonsäuren umfassen Zitronensäure und (2R,3S)-Isozitronensäure.

Besonders bevorzugt ist die mindestens eine weitere organische Carbonsäure eine chelatbildende Carbonsäure. Ganz besonders bevorzugt ist Zitronensäure.

Als weitere Additive können der Behandlungsflotte Verdickungsmittel, Farbstoffe, Netzmittel, Dispergiermittel, Komplexbildner, Enzyme und/oder weitere an sich bekannte Hilfsmittel zugesetzt werden.

In einer bevorzugten Ausführungsform umfasst die erfindungsgemäß eingesetzte Mischung eine wässrige Lösung, die Ascorbinsäure und mindestens eine weitere organische Carbonsäure, insbesondere Zitronensäure, enthält.

Das erfindungsgemäße Verfahren wird bevorzugt bei einer Temperatur von 20 bis 60 °C durchgeführt. Besonders bevorzugt ist eine Temperatur zwischen 20 und 40 °C. Die Behandlung erfolgt in einer bevorzugten Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens über einen Zeitraum von 5 bis 40 Minuten, besonders bevorzugt über einen Zeitraum von 5 bis 20 Minuten.

Je nach Art der verwendeten weiteren organischen Carbonsäure(n), dem Mischungsverhältnis und der Menge der eingesetzten Mischung

stellt sich dabei bevorzugt ein pH-Wert der Flotte von 3,0 bis 6,0 ein. Besonders bevorzugt ist bezüglich des Manganoxid entfernenden Effekts ein pH-Wert von 3,5 bis 5,5 und ganz besonders bevorzugt von 4,0 bis 5,0.

Mit Hilfe der vorliegenden Erfindung können Manganoxidablagerungen beziehungsweise -ansammlungen von den verschiedensten Textilien beziehungsweise textilen Stoffen entfernt werden. In einer bevorzugten Ausführungsform werden textile Stoffe aus Cellulosefasern oder aus Cellulosefasern in Mischung mit Natur- oder Synthesefasern eingesetzt, die ganz oder teilweise mit unterschiedlichen Farbstoffen gefärbt sind. Das erfindungsgemäße Verfahren wird bevorzugt mit textilen Stoffen, die mit Indigo und/oder Schwefelschwarz sowie gegebenenfalls in Kombination mit Küpen-, Direkt-, Schwefel- oder Dispersionsfarbstoffen gefärbt sind, durchgeführt.

Das erfindungsgemäße Verfahren ist dabei in der Lage, Manganoxidablagerungen zu entfernen, die sowohl im Rahmen einer Vollbleiche mit Permanganat, beispielsweise aus langer Flotte, als auch bei einer lokalen Bleiche an bestimmten Stellen eines Artikels, zum Beispiel im Sprühverfahren, entstanden sind.

In einer weiteren Ausführungsform wird die der Erfindung zugrundeliegende Aufgabe gelöst durch die Verwendung einer Mischung umfassend Ascorbinsäure und mindestens eine weitere organische Carbonsäure, insbesondere Zitronensäure, sowie gegebenenfalls Wasser zur Entfernung von Manganoxiden von textilen Stoffen.

Die Wirksamkeit des erfindungsgemäßen Verfahrens wurde auf unterschiedlichen Denimqualitäten nach einer Standard-Vollbleiche mit Kaliumpermanganat im direkten Vergleich mit dem Stand der Technik Na-Metabisulfit und Bis(hydroxylammonium)sulfat geprüft.

Die Bestimmung der Effektivität der Manganoxid-Entfernung erfolgte dabei durch zwei unterschiedliche Methoden:

- Farbmetrische Vermessung der gebleichten und neutralisierten Warenmuster und Bestimmung der Maßzahl b^* beziehungsweise des Farbabstands Δb nach CIELAB mit Datacolor International SF 600 Plus-CT, Blende 30 mm LAV, 4-fach-Messung, Kalibrierung Normlicht D 65. Die Maßzahl b^* ermöglicht die Gewichtung des blau/gelben Farbanteils zwischen - 80 (reines Blau) und + 80 (reines Gelb)
- Gehalt der gebleichten und neutralisierten Warenmuster an Mangan durch Bestimmung über ICP-OES (optische Emissionsspektrometrie mittels induktiv gekoppelten Plasmas) nach DIN EN ISO 11885.

Ausführungsbeispiele:

Alle nachfolgend aufgeführten Beispiele wurden mit einer handelsüblichen Denimware ausgeführt, jeweils als Rohware (Material 1) und nach

einer praxisüblichen kombinierten Vorbehandlung aus Stonewash und Entschlichtung (Vorwäsche mit Bimsstein und Enzymen, Material 2). Beide Warenqualitäten wurden einer Vollbleiche mit Kaliumpermanganat unterzogen. Hierzu wurde die Ware (komplette Hosen im Stück) 10 Minuten bei 40 °C mit 1,5 g/l KMnO_4 bei einem Flottenverhältnis (FV) von 1:10 behandelt, 5 min bei einem FV von 1:10 mit Wasser kalt gespült, geschleudert und im Tumbler getrocknet.

Das so erhaltene, gleichmäßig mit Manganoxid angeschmutzte Material enthielt im Mittel 4900 ppm Mangan bei einer CIELAB Maßzahl $b^* = 6,6$ (Rohware) bzw. 5100 ppm Mangan und $b^* = 10,9$ (nach Vorbehandlung).

Dieses Material wurde anschließend einer Neutralisationsbehandlung unterzogen (10 min bei 40 °C, FV 1:10), gespült und getrocknet. Tabelle 1 gibt eine Übersicht über die durchgeführten Behandlungen. Die Mangangehalte und Farbabstände als Maß für die Effektivität der Behandlung sind aufgelistet in Tabelle 2 (Material 1) beziehungsweise Tabelle 3 (Material 2).

Vergleichsbeispiel 1:

Eine Behandlung nur mit Weichwasser ohne Neutralisationsmittel führt zu keiner nennenswerten Entfernung der Manganoxidanschmutzung. Entsprechend sind die Mangangehalte bei beiden behandelten Materialien 1 und 2 kaum reduziert (4820 ppm beziehungsweise 4570 ppm) und die Farbabstände Δb zum unbehandelten Material zeigen praktisch keine Veränderung des gelbbraunen Farbtons (0,9 beziehungsweise 0,3)

Vergleichsbeispiel 2 :

Nach einer Behandlung mit 1,0 g/l Bis(hydroxylammonium)sulfat ist der Mangangehalt drastisch reduziert (150 ppm beziehungsweise 160 ppm) und der Farbabstand Δb zeigt die drastische Verschiebung von Gelb nach Blau (- 24,6 beziehungsweise - 27,0) und damit einen sehr guten Neutralisationseffekt.

Vergleichsbeispiel 3:

Mit 1,0 g/l Na-Metabisulfit lässt sich ebenfalls ein guter Neutralisationseffekt erzielen. Die Behandlung ist aber nicht gleichermaßen effektiv, entsprechend sind die Restgehalte an Mangan höher und der Blauton weniger klar.

Vergleichsbeispiel 4:

Mit 0,2 g/l Ascorbinsäure ohne Zusatz einer organischen Carbonsäure kann nur ein kleiner Teil des Manganoxids entfernt werden und der Neutralisationseffekt ist gering.

Vergleichsbeispiele 5 und 6:

Diese Beispiele zeigen den Effekt des Zusatzes nicht erfindungsgemäßer Säuren. Das Mischungsverhältnis wurde so gewählt, das bei einem Gehalt von 0,2 g/l Ascorbinsäure in der Behandlungsflotte der gleiche pH-Wert von 4,5 wie mit Zitronensäure erzielt wird.

In Mischung mit dem Komplexbildner Hydroxyethandiphosphonsäure (HEDP) kann zwar der Effekt gegenüber der gleichen Menge reiner Ascorbinsäure erkennbar gesteigert werden, bleibt aber hinsichtlich Manganentfernung deutlich hinter der erfindungsgemäß bevorzugten Kombination mit Zitronensäure zurück und der gemessene Farbabstand spiegelt die immer noch gut erkennbare Überlagerung des Indigo-Farbtons durch Braunsteinreste wieder (Vergleichsbeispiel 5).

Mit Phosphorsäure als Zusatz (Vergleichsbeispiel 6) ist dieser Befund noch deutlicher erkennbar, möglicherweise auch bedingt durch die Bildung schwerlöslicher Phosphate.

Vergleichsbeispiele 7 und 8:

Anhand dieser Beispiele wird deutlich, dass organische Carbonsäuren ohne Zusatz von Ascorbinsäure, ebenso wie Ascorbinsäure alleine, keinen zufriedenstellenden Neutralisationseffekt aufweisen; es liegt also eine synergistische Wirkung vor.

Zitronensäure (Vergleichsbeispiel 7) vermag zwar, vermutlich aufgrund der komplexierenden Eigenschaften gegenüber Metallionen, den Mangan Gehalt erkennbar zu reduzieren, der optische Effekt bleibt aber stark hinter der Kombination mit Ascorbinsäure zurück und der Farbabstand Δb zeigt die bräunlich-gelbe Verfärbung durch Manganoxidreste noch deutlich an.

Im Fall von Essigsäure (Vergleichsbeispiel 8) ist optisch nahezu kein Effekt der Behandlung erkennbar (Δb bei beiden Materialien vernachlässigbar).

sigbar gering) und nur bei Material 2 wurde der Mangangehalt etwas reduziert.

Beispiel 1:

Mit der gleichen Menge Ascorbinsäure wie in Vergleichsbeispiel 4, aber in Kombination mit Zitronensäure im Mischungsverhältnis 1 : 3 Gewichtsteile, wird dagegen eine hervorragende Neutralisation erzielt, die hinsichtlich der Klarheit und Brillanz des Blautons mit der Referenz in Vergleichsbeispiel 2 absolut vergleichbar ist.

Beispiel 2:

Auch in Kombination mit Essigsäure (Mischungsverhältnis 1 : 3,5 Gewichtsteile) lässt sich mit der gleichen Menge Ascorbinsäure ein sehr guter Neutralisationseffekt erzielen, der hinsichtlich Manganentfernung und Farbabstand der Referenz in Vergleichsbeispiel 3 entspricht. Im Vergleich zur Zitronensäure müssen aber etwas höhere Mengen zugesetzt werden.

Vergleichs- beispiel	Neutralisation	Mischungs- verhältnis	Konzentration	pH-Wert in der Flotte
1	nur Weichwasser	-	-	7,4
2	Bis(hydroxyl- ammonium)sulfat	-	1,00 [g/l]	5,2
3	Na-Metabisulfit	-	1,00 [g/l]	3,5
4	Ascorbinsäure	-	0,20 [g/l]	6,6
5	Ascorbinsäure + HEDP	1 : 2,4	0,68 [g/l]	4,5
6	Ascorbinsäure + Phosphorsäure	1 : 2,4	0,68 [g/l]	4,5
7	nur Zitronensäure	-	0,60 [g/l]	4,5
8	nur Essigsäure	-	0,76 [g/l]	4,5
Beispiel				
1	Ascorbinsäure + Zitronensäure	1 : 3,0	0,80 [g/l]	4,5
2	Ascorbinsäure + Essigsäure	1 : 3,8	0,96 [g/l]	4,5

Tabelle 1 Übersicht Neutralisationsbehandlungen

- 16 -

Vergleichs- beispiel	Neutralisation	Mangangehalt	Mangan- entfernung	Farbabstand Δb
1	nur Weichwasser	4820 [ppm]	2,4 %	0,3
2	Bis(hydroxyl- ammonium)sulfat	150 [ppm]	97,0 %	-24,6
3	Na-Metabisulfit	680 [ppm]	86,2 %	-22,4
4	Ascorbinsäure	4080 [ppm]	17,4 %	-6,5
5	Ascorbinsäure + HEDP	3600 [ppm]	27,1 %	-17,8
6	Ascorbinsäure + Phosphorsäure	3310 [ppm]	33,0 %	-14,7
7	nur Zitronensäure	2550 [ppm]	48,4 %	-10,8
8	nur Essigsäure	4560 [ppm]	7,7 %	1,9
Beispiel				
1	Ascorbinsäure + Zitronensäure	520 [ppm]	89,5 %	-23,2
2	Ascorbinsäure + Essigsäure	740 [ppm]	85,0 %	-22,8

Tabelle 2 Ergebnisse der Neutralisationsbehandlungen auf Material 1

- 17 -

Vergleichs- beispiel	Neutralisation	Mangangehalt	Mangan- entfernung	Farbabstand Δb
1	nur Weichwasser	4570 [ppm]	11,1 %	0,9
2	Bis(hydroxyl- ammonium)sulfat	160 [ppm]	96,9 %	-27,0
3	Na-Metabisulfit	1420 [ppm]	72,4 %	-24,7
4	Ascorbinsäure	4210 [ppm]	18,1 %	-12,3
5	Ascorbinsäure + HEDP	3410 [ppm]	33,7 %	-20,5
6	Ascorbinsäure + Phosphorsäure	3420 [ppm]	33,5 %	-18,9
7	nur Zitronensäure	2030 [ppm]	60,5 %	-19,2
8	nur Essigsäure	4090 [ppm]	20,4 %	-0,1
Beispiel				
1	Ascorbinsäure + Zitronensäure	860 [ppm]	83,3 %	-26,3
2	Ascorbinsäure + Essigsäure	1100 [ppm]	78,6 %	-24,6

Tabelle 3 Ergebnisse der Neutralisationsbehandlungen auf Material 2

Patentansprüche:

1. Verfahren zur Entfernung von Manganoxiden von textilen Stoffen durch Behandlung mit einer Mischung enthaltend Ascorbinsäure und mindestens eine weitere organische Carbonsäure.
2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass man textile Stoffe einsetzt, die Manganoxide enthalten, die gegebenenfalls aus einer vorangegangenen Behandlung mit Permanganaten stammen.
3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass das Gewichtsverhältnis von weiterer organischer Carbonsäure und Ascorbinsäure in der Mischung in einem Bereich von 9 zu 1 bis 2 zu 1 liegt.
4. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, dass mindestens eine weitere organische Carbonsäure ausgewählt ist aus der Gruppe der mono-, di- oder trifunktionellen niedermolekularen Carbonsäuren, chelatbildenden Carbonsäuren und Zitronensäure.
5. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, dass die Mischung in Form einer wässrigen Lösung eingesetzt wird, die Ascorbinsäure und mindestens eine weitere organische Carbonsäure, insbesondere Zitronensäure, enthält. .

6. Verfahren nach Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, dass die Behandlung bei einer Temperatur von 20 bis 60 °C, insbesondere von 20 bis 40 °C, erfolgt.
7. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, dass die Behandlung über einen Zeitraum von 5 bis 40 Minuten, insbesondere von 5 bis 20 Minuten, erfolgt.
8. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, dass die Behandlung bei einem pH-Wert von 3 bis 6, insbesondere von 3,5 bis 5,5, erfolgt.
9. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, dass man textile Stoffe aus Cellulosefasern oder aus Cellulosefasern in Mischung mit Natur- oder Synthesefasern einsetzt, die ganz oder teilweise mit unterschiedlichen Farbstoffen gefärbt sind.
10. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 9, dadurch gekennzeichnet, dass man textile Stoffe einsetzt, die mit Indigo und/oder Schwefelschwarz, gegebenenfalls in Kombination mit Küpen-, Direkt-, Schwefel- oder Dispersionsfarbstoffen, gefärbt sind.
11. Verwendung einer Mischung enthaltend Ascorbinsäure und mindestens eine weitere organische Carbonsäure, insbesondere Zitronensäure, sowie gegebenenfalls Wasser zur Entfernung von Manganoxiden von textilen Stoffen.

- 20 -

Zusammenfassung

Gegenstand der Erfindung ist ein Verfahren zur Entfernung von Manganoxid-Ablagerungen von beispielsweise mit Indigo und/oder Schwefelschwarz gefärbten Textilien, die einer Bleichbehandlung mit beispielsweise Kaliumpermanganat unterzogen wurden, wobei Mischungen aus Ascorbinsäure und organischen Carbonsäuren zum Einsatz kommen sowie die Verwendung derartiger Mischungen zur Entfernung von Manganoxiden.