

Substitution von Natriumperborat durch Natriumpercarbonat in der Farbechtheitsprüfung von Textilien*

Feste Vollwaschmittel, egal ob als Pulver, Konzentrat oder Tabs zählen zu den leistungsstärksten Waschmitteln. Sie enthalten ein effektives Builder- und Enthärterssystem, waschaktive Substanzen (Tenside), Polymere und Enzyme zur Schmutzentfernung, optische Aufheller zur Verbesserung des Weißgrades und vor allem Bleichmittel und Bleichaktivatoren für eine wirksame Fleckentfernung. Als Bleichmittel wurde in den zurückliegenden Jahrzehnten Natriumperborat verwendet, da es leicht zu dosieren ist, eine gute Lagerstabilität hat und die Fasern sowie die Farbstoffe nicht über das notwendige Maß hinaus schädigt. Die Tatsache, dass der aktive Sauerstoff des Perborats erst bei höheren Temperaturen freigesetzt wird, spielte keine Rolle, da generell bei Temperaturen bis zum Siedepunkt des Wassers gewaschen wurde. Die Tendenz zur Energieeinsparung führte aber dazu, dass die 60°-Wäsche die sogenannte Kochwäsche ersetzte. Und der Trend zu niedrigen Waschttemperaturen hält weiter an, so dass heute auch unter Umwelt- und Nachhaltigkeitsgründen fast 70% aller Wäschen in deutschen Haushalten bei $\leq 40^{\circ}\text{C}$ stattfinden. Da die Bleichwirkung der Peroxoverbindungen aber erst oberhalb von 60°C wirksam wird, musste ein bei tieferen Temperaturen wirkender Bleichaktivator zugegeben werden. Um über die Zwischenstufe der Peroxoessigsäure bereits zwischen 30°C und 40°C die Bleichaktivität des Perborats zu mobilisieren, wird heute als Bleichaktivator vor allem Tetraacetylenhildiamin (TAED) eingesetzt.

Doch das Inverkehrbringen und die Verwendung von Natriumperborat ist als Stoff oder Bestandteil von Produkten zur Abgabe an die breite Öffentlichkeit (Verbraucherprodukte) gemäß der „VERORDNUNG (EU) Nr. 109/2012 DER KOMMISSION vom 09. Februar 2012 zur Änderung der Verordnung (EG) Nr. 1907/2006 des Europäischen Parlaments und des Rates zur Registrierung, Bewertung, Zulassung und Beschränkung chemischer Stoffe (REACH)“ in Bezug auf Anhang XVII (CMR-Stoffe) seit dem 01.06.2013 verboten. Der Grund ist, dass Natriumperborat mit dem Gefahrensymbol GHS08 versehen wurde, da es sowohl das Kind im Mutterleib schädigen kann, als auch vermutlich die Fruchtbarkeit beeinträchtigt. Die Waschmittelindustrie hat darauf bereits reagiert und verwendet stattdessen als Bleichkomponente Natriumpercarbonat.

Der Unterschied zwischen den beiden Bleichmitteln Natriumperborat und Natriumpercarbonat liegt in der Menge des freiwerdenden Wasserstoffperoxids.

Wird im Natriumperborat nur ein Molekül H_2O_2 freigesetzt, werden im Natriumpercarbonat drei freigesetzt.

Wenn also die eingesetzte Menge des Percarbonats im stöchiometrischen Verhältnis zu der des Perborats verringert wird, müssten die Ergebnisse, was die Farbechtheit betrifft, theoretisch identisch sein, da die gleiche Menge an bleichaktiver Substanz wirkt.

Bleichmittel werden bei textilen Normprüfverfahren bei der Bestimmung der Farbechtheiten in der Haushalts- und Industriegewäsche eingesetzt. Betroffen sind folgende Prüfverfahren:

- DIN EN ISO 105-C06: Farbechtheit bei der Haushaltswäsche und der gewerblichen Wäsche
- DIN EN ISO 105-C07: Farbechtheit gegen das Nassscheuern von pigmentbedruckten Textilien
- DIN EN ISO 105-C08: Farbechtheit bei der Haushalts- und gewerblichen Wäsche unter Verwendung eines phosphatfreien Testwaschmittels und eines bei niedrigen Temperaturen wirkenden Bleichaktivators
- DIN EN ISO 105-C09: Farbechtheit gegen oxidative Bleiche in der Haushaltswäsche und der gewerblichen Wäsche unter Verwendung eines phosphatfreien Testwaschmittels und eines bei niedrigen Temperaturen wirkenden Bleichaktivators
- DIN EN ISO 105-C12: Farbechtheit bei der industriellen Wäsche

Die Deutsche Echtheitskommission DEK, die für die Prüfverfahren zur Bestimmung von Farbechtheiten in Deutschland zuständig ist, hatte 2014 eine Vergleichsuntersuchung in Zusammenarbeit mit der Entwicklungsabteilung „Laundry & Home Care“ der Fa. Henkel durchgeführt, um zu überprüfen, ob die verringerte Einwaage des Percarbonats im Vergleich zum Perborat zu vergleichbaren Ergebnissen führt. Für diesen Vergleich wurden das 14er Monitor Farbsset der A.I.S.E (International Association for Soaps, Detergents and Maintenance Products) herangezogen, das auch für die Prüfungen von Waschmaschinen eingesetzt wird (Tabelle 1). Als Prüfmethode wurde die DIN EN ISO 105-C09 gewählt, da diese Prüfung mit höheren Konzentrationen der Bleichmittel arbeitet als bei den normalen Wäschen. Die Ergebnisse sind in Tabelle 2 zusammengefasst.

Tabelle 1: Charakteristik der A.I.S.E. Testfärbungen.

A.I.S.E.-Färbung	Faserstoff	Farbstoff
AISE-01	Cellulose	Sulphur Black 1
AISE-03		Vat Green 1
AISE-05		Vat Blue 4
AISE-08		Direct Yellow 106
AISE-16		Reactive Red 141
AISE-20		Reactive Black 5 (1%)
AISE-21		Reactive Black 5 (6%)
AISE-22		Reactive Orange 16
AISE-24		Reactive Blue 71
AISE-26		Reactive Violet 5

Fortsetzung Tabelle 1: Charakteristik der A.I.S.E. Testfärbungen.

A.I.S.E.-Färbung	Faserstoff	Farbstoff
AISE-27		Reactive Yellow 138:1
AISE-29		Reactive Orange 107, Reactive Red 198, Reactive Black 5
AISE-33	Polyester	Disperse Blue 284
AISE-39	Polyamid	Acid Red 315

Tabelle 2: Ergebnisse der Tests an ausgewählten A.I.S.E.-Färbungen bei Prüfung nach DIN EN ISO 105-C09 sowohl mit Natriumperborat als auch mit Natriumpercarbonat.

A.I.S.E.-Färbung	Prüfung nach DIN EN ISO 105-C09, Änderung der Farbe	
	Natriumperborat	Natriumpercarbonat
AISE-01	1-2	1
AISE-03	4-5	4-5
AISE-05	4	4
AISE-08	5	5
AISE-16	4-5	4-5
AISE-20	2-3	2-3
AISE-21	3-4	3
AISE-22	2-3	2
AISE-24	4	4
AISE-26	4	4
AISE-27	5	5
AISE-29	3	3
AISE-33	5	5
AISE-39	5	4-5

Es ist ersichtlich, dass die Farbechtheitszahlen für die Änderung der Farbe innerhalb der für Farbechtheitsprüfungen üblichen Toleranzen von einer halben Echtheitszahl vergleichbar sind, wenn der Zusatz an Natriumpercarbonat entsprechend der Stöchiometrie verringert wird.

Auf dieser Basis hat die DEK einen internen Rundversuch (Lit. 1) unter Beteiligung von fünf akkreditierten Prüflabors durchgeführt, bei dem die Waschechtheit nach DIN EN ISO 105-C08 bei 60°C sowohl mit Natriumperborat als auch mit Natriumpercarbonat als Bleichmittel an ausgewählten A.I.S.E. Färbungen bestimmt wurde. Der Gehalt an Bleichmittel Natriumperborat bzw. Natriumpercarbonat wurde entsprechend ihrem stöchiometrischen Verhältnis 1:0,67 eingestellt, d.h. statt 1 g/l Natriumperborat wurden 0,67 g/l Natriumpercarbonat eingesetzt.

Als Begleitgewebe wurde Einzelfaser- als auch Multifaserbegleitgewebe eingesetzt. Die Ergebnisse der Prüfungen eines Teilnehmers am Rundversuch mit den Einzelfaserbegleitgeweben sind in Tabelle 3 sowie in den Diagrammen 1 bis 2 zusammengefasst.

Tabelle 3: Ergebnisse der Tests eines Rundversuchsteilnehmers an ausgewählten A.I.S.E.-Färbungen bei Prüfung nach DIN EN ISO 105-C08 sowohl mit Natriumperborat als auch mit Natriumpercarbonat.

Färbung	Prüfung nach DIN EN ISO 105-C08					
	Natriumperborat			Natriumpercarbonat		
	Anbluten CO	Anbluten CV	Änderung der Farbe	Anbluten CO	Anbluten CV	Änderung der Farbe
AISE-01	4	4-5	4	4	4-5	4
AISE-03	4-5	4-5	4-5	4-5	4-5	4-5
AISE-05	4-5	5	4	4-5	5	4
AISE-08	2	4	4-5	2	3-4	4-5
AISE-16	2-3	4-5	4-5	2-3	4-5	4-5
AISE-20	4-5	4-5	4-5	4-5	4-5	4-5
AISE-21	4-5	5	4-5	4-5	5	4-5
AISE-22	4	5	4	4	4-5	4
AISE-24	2-3	4	4	2-3	4	4
AISE-26	4-5	5	4	4-5	5	4
AISE-27	3	4-5	4-5	3	4-5	4-5
AISE-29	4-5	5	4	4-5	5	4
	Anbluten PES	Anbluten CO	Änderung der Farbe	Anbluten PES	Anbluten CO	Änderung der Farbe
AISE-33 (PES)	4-5	5	4-5	4-5	5	4-5
	Anbluten PA	Anbluten CO	Änderung der Farbe	Anbluten PA	Anbluten CO	Änderung der Farbe
AISE-39 (PA)	3-4	4-5	4	3-4	4	4

Diagramm 1: Vergleich Anbluten an CO.

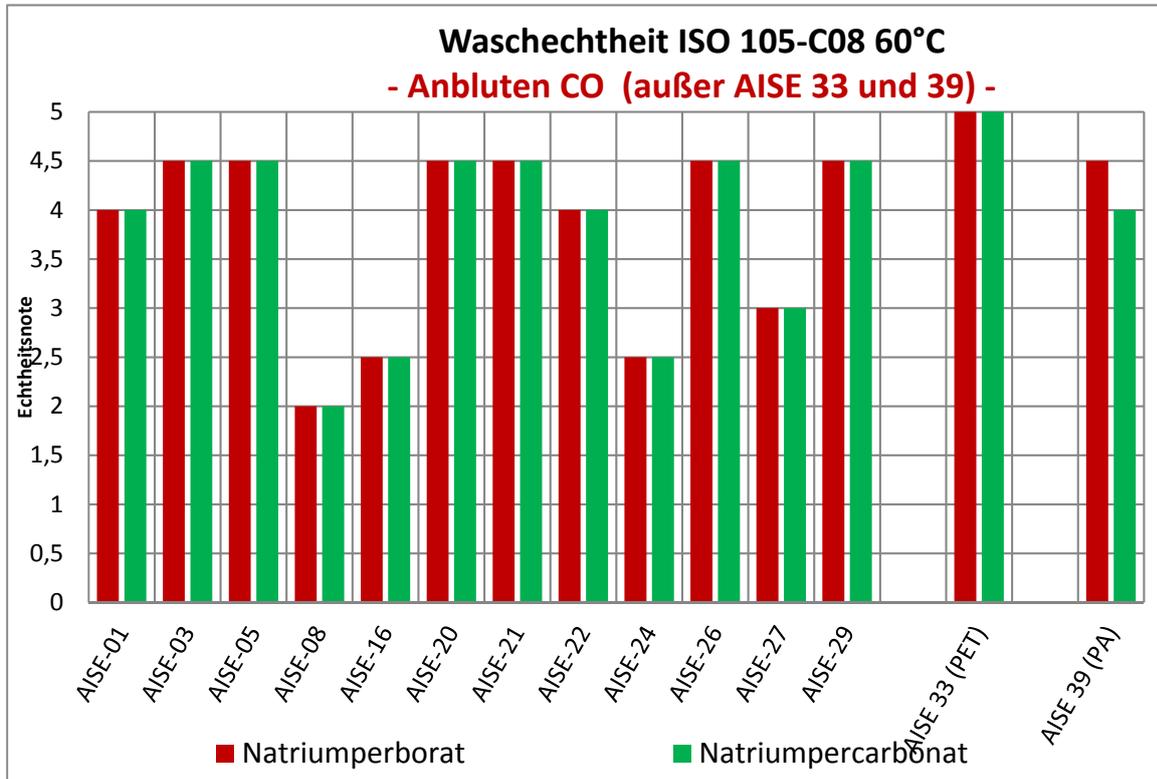


Diagramm 2: Vergleich Anbluten an CV.

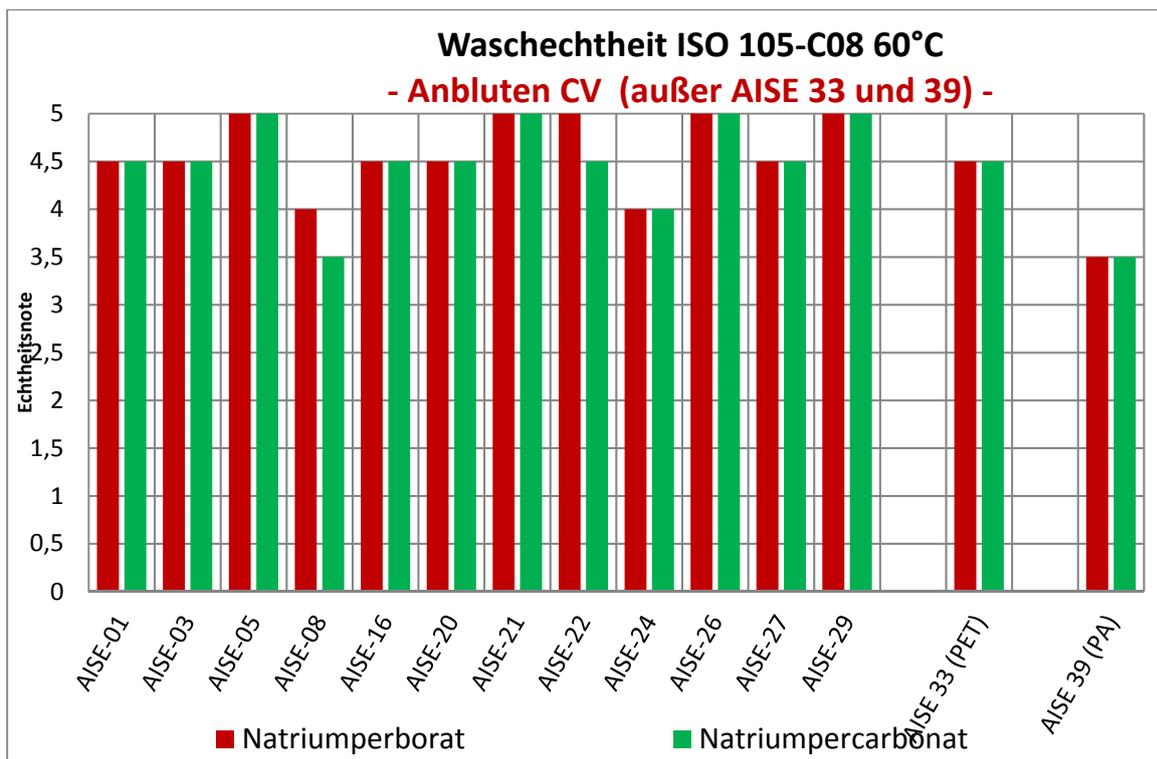
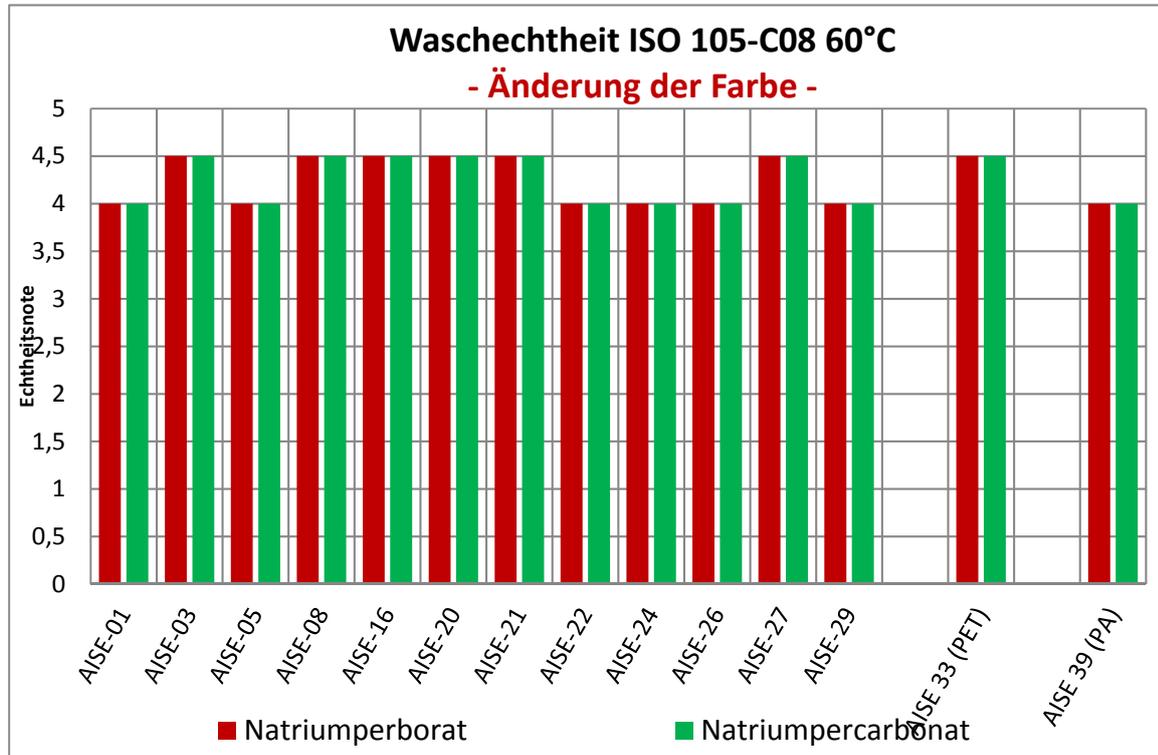


Diagramm 3: Vergleich Änderung der Farbe.

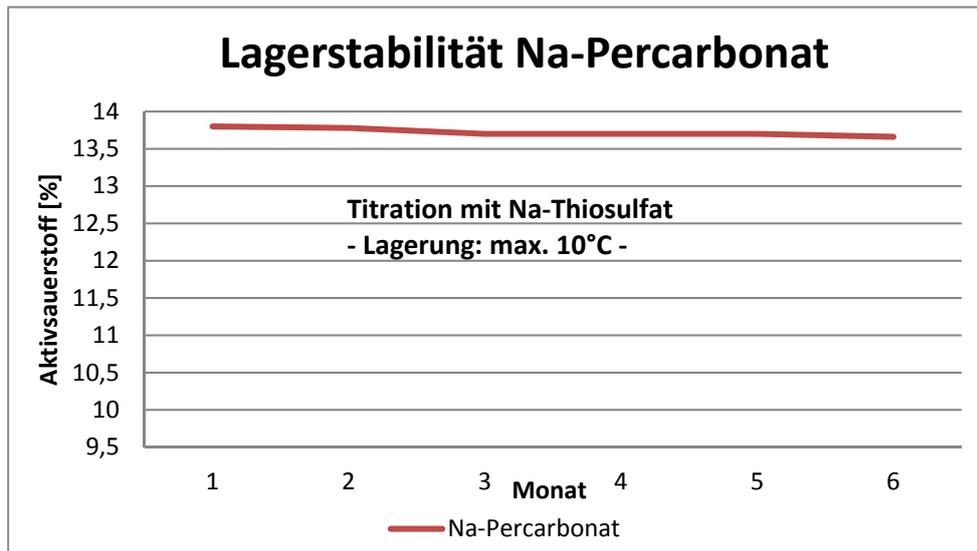


Hinweis zu Diagramm 1, 2 und 3: Die gemäß zugrundeliegender Norm korrekte Angabe einer halben Farbechtheitsstufe (z.B. 4 bis 5) ist aus Darstellungsgründen in den Diagrammen als Dezimalzahl angegeben (d.h. 4 bis 5 als 4,5).

Damit ist nachgewiesen, dass der Austausch von Natriumperborat durch Natriumpercarbonat keinen Einfluss auf die ermittelten Echtheitszahlen hat; von 406 durchgeführten Prüfungen weicht nur 1% der Ergebnisse um eine ganze Echtheitszahl voneinander ab, d.h. 99% der Ergebnisse stimmen überein und sind vergleichbar.

Abschließend musste noch die Frage geklärt werden, ob die Lagerfähigkeit des Natriumpercarbonats der des Natriumperborats entspricht. Hierzu wurde der Aktivsauerstoffgehalt mittels Titration mit Natriumthiosulfat nach einem Monat und bis zu sechs Monaten Lagerung bei 10°C regelmäßig überprüft. Die Ergebnisse sind in Diagramm 4 zusammengefasst. Eine Abnahme des Gehaltes an Aktivsauerstoff kann für diesen Zeitraum nicht festgestellt werden.

Diagramm 4: Lagerstabilität von Natriumpercarbonat.



Zusammenfassung

Das Verbot der Verwendung von Natriumperborat hat keine Auswirkungen auf die Prüfung von Farbechtheiten bei der Haushalts- und Industrewäsche entsprechend der ISO/DIN EN ISO 105-C-Reihe, da mit Natriumpercarbonat ein gleichwertiger Ersatz zur Verfügung steht. Wird bei der Dosierung der Bleichkomponente im Testwaschmittel berücksichtigt, dass gleiche Mengen an frei werdenden Peroxoverbindungen entstehen, stimmen die bei der Prüfung ermittelten Farbechtheitszahlen überein, die Vergleichspräzision beträgt 99%. Auch die Lagerfähigkeit des Natriumpercarbonats entspricht der des Natriumperborats.

Da die Waschmittelindustrie bereits auf Natriumpercarbonat umgestellt hat, würde die Anpassung der Normen der ISO/DIN EN ISO 105-C-Reihe dazu beitragen, dass die Zusammensetzung der Testwaschmittel wieder denen der am Markt befindlichen Vollwaschmittel entspricht.

Die DEK setzt sich bereits seit Längerem bei der ISO mit Nachdruck dafür ein, in den entsprechenden Normen das Natriumperborat durch Natriumpercarbonat zu ersetzen. Solange dies nicht der Fall ist, wurden diese Arbeiten dazu durchgeführt, für die tägliche Laborpraxis nachzuweisen, dass ein gleichwertiger Ersatzstoff für das verbotene Natriumperborat verfügbar ist. Basierend auf den vorliegenden Ergebnissen ist eindeutig belegt, dass bei Verwendung der anteiligen Menge an Natriumpercarbonat anstelle von Natriumperborat die Ergebnisse von Farbechtheitsprüfungen sowohl vergleichbar als auch wiederholbar sind. Dies gilt ohne Einschränkung für Einzelfaser- als auch Mehrfaserbegleitgewebe.

Referenz

- 1) Weck A., Substitution von Natriumperborat-Tetrahydrat durch Natriumcarbonat-Peroxohydrat bei textilen Prüfungen, WIWeB R1/0000015933, Erding, 26.09.2014

*Autoren

Dr. Wolfgang Schiller	ehemaliger Präsident von DEK e.V., Berlin
Ulrich Kraemer †	ehemaliger Geschäftsführer von DEK e.V. und DEK GmbH, Erding
Catrin Helbig	STFI, Chemnitz
Alexander Dietel	WIWeB, Erding
Andreas Metzger	Präsident von DEK e.V., Erding TÜV Rheinland LGA Products GmbH, Köln Geschäftsführer von DEK e.V. und DEK GmbH, Erding
Thomas Rechenbach	Henkel AG & Co KGaA, Düsseldorf
Andreas Schönfeld	Zschimmer & Schwarz Mohsdorf GmbH & Co KG, Burgstädt