

⑫ **EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG**

⑰ Anmeldenummer: 88103336.9

① Int. Cl. 4: **C11D 3/395**, C11D 3/39

⑱ Anmeldetag: 04.03.88

⑳ Priorität: 21.03.87 DE 3709347

㉑ Veröffentlichungstag der Anmeldung:
28.09.88 Patentblatt 88/39

㉒ Benannte Vertragsstaaten:
AT BE CH DE ES FR GB IT LI NL SE

㉓ Anmelder: **Degussa Aktiengesellschaft**
Weissfrauenstrasse 9
D-6000 Frankfurt am Main 1(DE)

㉔ Erfinder: **Dankowski, Manfred, Dr.**
Finkenweg 24
D-8752 Mömbris(DE)

Erfinder: **Prescher, Günter, Dr.**
Liesingstrasse 2
D-6450 Hanau 9(DE)

Erfinder: **Lieser, Thomas, Dr.**
Fürstenbergstrasse 4
D-6450 Hanau 9(DE)

Erfinder: **Leonhardt, Wolfgang, Dr.**
Röderbergweg 41
D-6000 Frankfurt am Main 1(DE)

⑤④ **Peroxycarbonsäure enthaltende wässrige Bleichmittelsuspensionen, Verfahren zu ihrer Herstellung und ihre Verwendung.**

⑤⑦ Die erfindungsgemäßen wäßrigen Bleichmittelsuspensionen auf der Basis einer in einer Trägerflüssigkeit in Gegenwart einer kolloidalen Kieselsäure und eines Säuerungsmittels suspendierten wasserunlöslichen Peroxycarbonsäure weisen gegenüber bekannten Suspensionen auf dieser Basis eine verbesserte Lagerbeständigkeit auf und sind wirtschaftlicher herstellbar. Erreicht wird dies durch gießfähige bis pastöse Bleichmittelsuspensionen, welche 0,5 bis 9 Gew.-% Kieselsäure, bezogen auf die Suspension, und ein hydratbildendes, Peroxycarbonsäuren phlegmatisierendes Neutralsalz in einer Menge von 10 bis 400 Gew.-%, berechnet hydratfrei und bezogen auf eingesetzte Peroxycarbonsäure, enthalten. Bevorzugte Bleichmittelsuspensionen enthalten 10 - 30 Gew.-% Diperoxycarbonsäure, 5 - 20 Gew.-% Natriumsulfat und 2 bis 6 Gew.-% pyrogene Kieselsäure, jeweils bezogen auf die Suspension. Die Verwendung ungetrockneter hydrophilisierter und gegebenenfalls in-situ phlegmatisierter Peroxycarbonsäuren ist besonders bevorzugt.

Die Herstellung der Bleichmittelsuspensionen erfolgt durch homogenes Suspendieren der Peroxycarbonsäure in der verdickten Trägerflüssigkeit.

Die lagerstabilen Bleichmittelsuspensionen finden Verwendung als Wäschebleichmittel sowie zur Herstellung von Reinigungs- und Desinfektionsmitteln.

EP 0 283 791 A2

Peroxycarbonsäure enthaltende wäßrige Bleichmittelsuspensionen, Verfahren zu ihrer Herstellung und ihre Verwendung

Die Erfindung richtet sich auf lagerstabile, gießfähige bis pastöse, wäßrige Bleichmittelsuspensionen, enthaltend eine praktisch wasserunlösliche Peroxycarbonsäure, vorzugsweise eine in Gegenwart einer starken Säure hydrophilisierte Diperoxydicarbonsäure mit 8 bis 18 C-Atomen, in einer mit einer kolloidalen Kieselsäure verdickten Trägerflüssigkeit. Die Erfindung betrifft ferner ein sicheres Verfahren zur Herstellung solcher Bleichmittelsuspensionen, sowie die Verwendung derselben zu Bleich- und Desinfektionszwecken.

Wäßrige, Peroxycarbonsäuren enthaltende Bleichmittelsuspensionen sind aus der GB-PS 1 535 804, entsprechend US-PS 3 996 152 und US-PS 4 017 412, bekannt. Solche Bleichmittelzusammensetzungen können vorteilhaft alkalischen Waschflotten in Waschmaschinen zugesetzt oder als Bleichmittel Anwendung finden.

Die Verwendung von Bleichmittelsuspensionen im Vergleich zu festen, im allgemeinen teilchenförmigen Bleichmittelzusammensetzungen hat den Vorteil, auf aufwendige und bei Peroxycarbonsäuren in sicherheitstechnischer Hinsicht nicht unproblematische Trocknungs- und Granulierungsschritte verzichten zu können. Wesentliche Voraussetzungen für die problemlose und sichere Handhabung von Bleichmittelsuspensionen im kommerziellen und häuslichen Bereich sind aber außer ihrer Wirksamkeit eine gute chemische Beständigkeit und insbesondere physikalische Stabilität bezüglich einer Fest-Flüssig-Phasentrennung und Handhabungssicherheit auch im Falle von aus Gebinden ausgelaufener oder verspritzter Suspension.

Die wäßrigen Bleichmittelzusammensetzungen gemäß GB-PS 1 535 804 enthalten im wesentlichen wasserunlösliche Peroxycarbonsäuren, welche in einer ein Verdickungsmittel enthaltenden wäßrigen Trägerflüssigkeit suspendiert sind. Diese Zusammensetzungen sind verdickt bis geliert und ihre Viskosität beträgt 200 bis 100.000 cP. Als Verdickungsmittel werden Stärken, Cellulosederivate, natürliche Gummis, synthetische organische Polymere sowie anorganische Verdickungsmittel aus der Gruppe kolloidalen Kieselsäuren und hydrophiler Tone beansprucht.

Wesentlicher Nachteil der bekannten Bleichmittelzusammensetzungen der GB-PS 1 535 804 ist, zumindest soweit es sich nicht um gelierte Systeme handelt, ihre in der Regel völlig ungenügende Lagerstabilität. Die Suspensionen sind physikalisch instabil, da es zur Trennung der festen von der flüssigen Phase kommt. Diese Instabilität macht sich im allgemeinen schon rasch nach Herstellung der Suspension, sehr häufig bereits innerhalb eines Tages oder gar Stunden bemerkbar. Demgegenüber fordert die Fachwelt aber eine höhere, bevorzugt mehrwöchige Lagerstabilität.

Ein weiterer durch die physikalische Instabilität hervorgerufener Nachteil betrifft die erschwerte Redispersierbarkeit der die Peroxycarbonsäure enthaltenden verdichteten Phase. Schließlich stellen mit einer niedrigen Konzentration eines Verdickungsmittels hergestellte Bleichmittelsuspensionen ein erhöhtes Gefahrenpotential dar, weil nach Eintrocknen von beispielsweise verschütteter Suspension eine nicht oder ungenügend phlegmatisierte Peroxycarbonsäure verbleibt.

Es hat nicht an Versuchen gefehlt, Bleichmittelsuspensionen mit verbesserter Lagerstabilität und verringertem Gefahrenpotential zu schaffen. So sind aus der EP-A 0 160 342 wäßrige Bleichmittelsuspensionen bekannt, wonach wasserunlösliche Peroxysäuren in einer ein Tensid und ein Elektrolyt enthaltenden wäßrigen Flüssigkeit suspendiert sind. Die begrenzte chemische Stabilität dieser Tensid-strukturierten Suspensionen konnte nach der Lehre der EP-A 0 176 124 und EP-A 0 201 958 zwar verbessert werden, dennoch genügensie hinsichtlich ihrer physikalischen Stabilität den an sie gestellten Anforderungen in keiner Weise.

Die GB-PS 1 535 804 weist auf die Verwendung von kolloidalen Kieselsäuren, insbesondere pyrogenen Kieselsäuren hin. Um die gewünschte Verdickung zu erhalten, bedarf es aber einer Zusatzmenge von 10 bis 50 Gew.-%, bezogen auf die Suspension. Eine so hohe Einsatzmenge an hochwertigen, im allgemeinen sehr teuren pyrogenen Kieselsäuren ist aber in höchstem Maße unwirtschaftlich, so daß weiterhin ein Bedarf an verbesserten Bleichmittelsuspensionen besteht.

Aufgabe der Erfindung sind somit gießfähige bis pastöse Bleichmittelsuspensionen mit gegenüber bekannten Suspensionen erhöhter Lagerstabilität. Hierunter werden solche Systeme verstanden, welche auch nach zweiwöchiger Lagerung praktisch keine Fest-Flüssig-Phasentrennung und nur einen geringen Aktivsauerstoffverlust aufweisen. Weitere Aufgaben richten sich auf die Erhöhung der Wirtschaftlichkeit der Zusammensetzung sowie ein technisch einfaches und gefahrlos handhabbares Herstellverfahren.

Überraschenderweise wurde gefunden, daß man lagerstabile Bleichmittelsuspensionen mit geringerer Einsatzmenge an verdickend wirkenden kolloidalen Kieselsäuren erhält, wenn die Suspensionen ein hydratbildendes Neutralsalz enthalten.

Gelöst wird die der Erfindung zugrundeliegende Aufgabe somit durch eine gießfähige bis pastöse

wäßrige Bleichmittelsuspension mit einem pH-Wert zwischen etwa 1 und etwa 6, enthaltend eine wäßrige Trägerflüssigkeit, eine teilchenförmige, praktisch wasserunlösliche Peroxycarbonsäure, ein Säuerungsmittel und eine verdickend wirkende kolloidale Kieselsäure, welche dadurch gekennzeichnet ist, daß sie 0,5 bis 9 Gew.-% Kieselsäure, bezogen auf die Bleichmittelsuspension, und ein hydratbildendes, Peroxycarbonsäuren phlegmatisierendes Neutralsalz in einer Menge von 10 bis 400 Gew.-%, berechnet hydratfrei und bezogen auf eingesetzte Peroxycarbonsäure, enthält.

Die erfindungsgemäßen Bleichmittelsuspensionen können sowohl gießfähig als auch pastös sein. Die Viskosität steigt üblicherweise mit zunehmender Konzentration an Verdickungsmittel sowie mit zunehmender Menge an suspendierter Peroxycarbonsäure an. Um die Suspensionen fließfähig zu machen, genügen Scherkräfte, wie sie beim Gießen auftreten bis zu solchen, wie sie beim manuellen Ausdrücken aus einer Tube auftreten. Bevorzugte Bleichmittelsuspensionen zeigen strukturviskoses und thixotropes Verhalten; ihre Fließgrenze kann im Bereich um 0,1 bis 15 Pa, die Viskosität, gemessen bei 20 °C im Rotationsviskosimeter bei einer Schergeschwindigkeit von 50/s, um 20 bis 2000 mPa.s liegen.

Erfindungsgemäße Bleichmittelsuspensionen mit guter Lagerstabilität zeigen auch nach zweiwöchiger Lagerung praktisch keine Anzeichen einer Phasentrennung. Eine im Verlauf von einigen Wochen in seltenen Fällen auftretende geringfügige Phasentrennung wirkt sich nicht nachteilig aus, weil die Suspension durch zum Beispiel leichtes Schütteln - zur Überschreitung der Fließgrenze - problemlos wieder homogenisiert werden kann. Eine gute chemische Stabilität liegt vor, wenn der Aktivsauerstoffverlust nach vier bis sechswöchiger Lagerung bei Raumtemperatur unter 5%, bezogen auf den nach Herstellung der Suspension festgestellten Aktivsauerstoffgehalt, liegt.

Die Trägerflüssigkeit für die praktisch wasserunlöslichen Peroxycarbonsäuren besteht aus 90 - 100 Gew.-% Wasser und 0 - 10 Gew.-% eines organischen Lösungsmittels, jeweils bezogen auf die Trägerflüssigkeit. Verwendbar sind wasserlösliche organische Lösungsmittel, beispielsweise niedere Alkohole, unter der Maßgabe, daß die Peroxycarbonsäuren in der Trägerflüssigkeit praktisch nicht gelöst werden. Wasser als Trägerflüssigkeit wird bevorzugt.

Die erfindungsgemäßen Bleichmittelsuspensionen enthalten eine oder mehrere teilchenförmige Peroxycarbonsäuren, welche praktisch wasserunlöslich sind, worunter eine Löslichkeit von unter 1 g pro 100 ml Wasser verstanden wird. Geeignet sind feste Peroxycarbonsäuren, welche einen Schmelz- bzw. Zersetzungspunkt oberhalb 40°C aufweisen. Die Korngröße der Peroxycarbonsäuren kann im Bereich von 1 bis 500 µm, bevorzugt 4 bis 100 µm, liegen. Eine enge Korngrößenverteilung wird im allgemeinen bevorzugt, und zwar insbesondere in wenig verdickten Systemen. Eine enge Korngrößenverteilung ist üblicherweise auch im Hinblick auf die Anwendung vorteilhaft.

Es können wasserunlösliche aliphatische oder aromatische Peroxycarbonsäuren mit ein, zwei oder ggf. drei Peroxycarbonsäuregruppen verwendet werden. Die Peroxycarbonsäuren können auch eine Sulfonsäuregruppe enthalten. Geeignet sind aliphatische Peroxycarbonsäuren mit 6 bis 18 C-Atomen und aromatischen Peroxycarbonsäuren mit 7 bis 14 C-Atomen. Bevorzugt sind aliphatische Diperoxydicarbonsäuren mit 8 bis 18 C-Atomen, beispielsweise Diperoxyazelaensäure, Diperoxydodecandisäure, in 2-Stellung C₆ bis C₁₂-alkylsubstituierte Diperoxybernstein- bzw. Diperoxyglutarsäure, sowie Diperoxyphthalsäuren und Diperoxyphthalindicarbonsäuren. Besonders bevorzugt ist Diperoxydodecandisäure. Die Bleichmittelsuspensionen können eine, zwei oder mehrere Peroxycarbonsäuren enthalten, bevorzugt enthalten sie aber eine Peroxycarbonsäure.

Die Bleichmittelsuspensionen enthalten 1 - 40 Gew.-%, vorzugsweise 5 - 30 Gew.-% und ganz besonders 15 - 30 Gew.-% Peroxycarbonsäure, bezogen auf die Bleichmittelsuspension.

Die erfindungsgemäßen Bleichmittelsuspensionen enthalten verdickend wirkende kolloidale Kieselsäuren in einer Menge von 0,5 bis 9 Gew.-%, bezogen auf die Suspension. Die Kieselsäuren sind hydrophil und verleihen den Trägerflüssigkeiten sowohl eine höhere Viskosität als auch thixotropes Fließverhalten. Geeignet sind insbesondere pyrogene Kieselsäuren mit einer spezifischen BET-Oberfläche von etwa 50 - 400 m²/g und einer Partikelgröße im Bereich von etwa 5 bis 50 nm. Unter pyrogenen Kieselsäuren werden solche verstanden, welche durch Flammenhydrolyse von Siliciumverbindungen, wie beispielsweise Siliciumtetrachlorid, hergestellt werden und hydrophil sind.

Grundsätzlich können auch durch Fällungsverfahren hergestellte Kieselsäuren mit einer BET-Oberfläche von 100 bis 700 m²/g und einer Teilchengröße um 20 nm Anwendung finden. Der Fachmann wird diese Kieselsäuren durch die Herstellung von Probesuspensionen auf ihre Eignung testen. Bevorzugt verdickt man mit 1 bis 7 Gew.-%, bezogen auf die Suspension, einer pyrogenen Kieselsäure.

Es war nicht vorauszusehen, daß Kieselsäuren in Gegenwart eines hydratbildenden, Peroxycarbonsäuren phlegmatisierenden Neutralsalzes den wäßrigen Bleichmittelsuspensionen die verbesserte Lagerstabilität verleihen. Zusätzlich ermöglicht die Anwesenheit eines im allgemeinen preiswerten hydratbildenden Neutralsalzes in der Suspension die Reduzierung der Aufwandmenge an in der Regel

teurer Kieselsäure. Auch die Handhabungssicherheit, beispielsweise im Falle des Austrocknens der Suspension, wird erhöht, wenn die Suspension ein hydratbildendes Neutralsalz in einer solchen Menge erhält, daß die Peroxycarbonsäuren ausreichend phlegmatisiert werden. Die erfindungsgemäßen Suspensionen enthalten 1 bis 40 Gew.-%, bevorzugt 2 - 20 Gew.-%, bezogen auf die Suspension, an hydratbildendem Neutralsalz, wobei die Menge als hydratreies Salz berechnet ist. Bezogen auf die Peroxycarbonsäure beträgt die Menge an Neutralsalz, berechnet als hydratreies Salz, im allgemeinen 10 bis 400 Gew.-%, bevorzugt 20 bis 100 Gew.-%. Weniger als 10 Gew.-%, bezogen auf Persäure, sind zwar möglich, dies wird aber im Hinblick auf die dann reduzierte Handhabungssicherheit der Suspension und die Verringerung des erfindungsgemäßen Effektes - Erhöhung der Lagerstabilität durch die gemeinsame Anwesenheit einer Kieselsäure und eines hydratbildenden, Peroxycarbonsäuren phlegmatisierenden Neutralsalzes - nicht empfohlen.

Das Neutralsalz liegt in der Bleichmittelsuspension teilweise oder vollständig gelöst vor. Bevorzugte Bleichmittelsuspensionen enthalten bei üblicher Lagertemperatur um 20°C einen Teil des Neutralsalzes, ggf. als ein Hydrat desselben, in ungelöster Form.

Vorteilhafte hydratbildende Neutralsalze sind diejenigen der Alkalimetalle, des Magnesiums oder Aluminiums mit Schwefelsäure, Pyroschwefelsäure, Phosphorsäure, Pyrophosphorsäure oder Tripolyphosphorsäure. Besonders bevorzugt sind Alkalimetallsulfate, insbesondere Natriumsulfat. Auch verschiedene hydratbildende Neutralsalze können gleichzeitig anwesend sein.

Der pH-Wert der erfindungsgemäßen Bleichmittelsuspensionen liegt zwischen etwa 1 und etwa 6 und bevorzugt zwischen 2 und 5. Die chemische Stabilität der Peroxycarbonsäuren nimmt bei pH-Werten um oder über 6 ab. Das zur Einstellung des pH-Wertes erforderliche Säuerungsmittel kann eine mit Peroxycarbonsäuren verträgliche Mineralsäure, wie Schwefelsäure oder Phosphorsäure, ein stark saures Salz, wie Natriumhydrogensulfat oder Natriumdihydrogenphosphat, oder eine organische Säure wie Methansulfonsäure, Citronensäure oder Weinsäure, sein. Besonders bevorzugt sind Schwefelsäure und/oder Alkalimetallhydrogensulfat.

Überraschenderweise wurde gefunden, daß die Lagerstabilität von erfindungsgemäßen Bleichmittelsuspensionen dann besonders gut ist, wenn sie eine in Gegenwart einer starken Säure hydrophilisierte Peroxycarbonsäure enthalten. Die Benetzbarkeit der wenig hydrophilen, wasserunlöslichen Peroxycarbonsäuren mit der wäßrigen Trägerflüssigkeit wird offensichtlich dadurch verbessert, daß die Peroxycarbonsäure bei oder nach ihrer Herstellung in direkten Kontakt mit einer starken Säure, vorzugsweise Schwefelsäure, kommt. Solche hydrophilisierten Peroxycarbonsäuren sind beispielsweise erhältlich aus der zugrundeliegenden Carbonsäure oder ihrem Anhydrid und Wasserstoffperoxid in Gegenwart von Schwefelsäure nach einem Verfahren gemäß US-PS 4 244 884, DE-OS 33 20 497, DE-OS 34 38 529 oder in Form der in-situ-phlegmatisierten Produkte gemäß US-PS 4 287 135, DE-OS 3 220 496 oder EP-B 0 045 290. Das in der Bleichmittelsuspension anwesende Säuerungsmittel kann ganz oder teilweise aus der Hydrophilisierung und/oder in-situ-Phlegmatisierung der Peroxycarbonsäure, das hydratbildende Neutralsalz ganz oder teilweise aus der Phlegmatisierung stammen.

Es zeigte sich ferner völlig unerwartet, daß eine feuchte, das heißt nach ihrer Herstellung nicht getrocknete hydrophilisierte Peroxycarbonsäure den sie enthaltenden Bleichmittelsuspensionen eine höhere physikalische Stabilität verleiht als eine getrocknete hydrophilisierte Peroxycarbonsäure. Offensichtlich wird durch die Trocknung die Oberflächenstruktur der hydrophilisierten Peroxycarbonsäuren in ungünstiger Weise verändert. Der Einsatz ungetrockneter, ggf. in-situ-phlegmatisierter, hydrophilisierter Peroxycarbonsäuren bei der Herstellung der erfindungsgemäßen Bleichmittelsuspensionen ist besonders fortschrittlich, weil sich eine technisch aufwendige und sicherheitstechnisch nicht unproblematische Trocknung der Peroxycarbonsäure erübrigt und Suspensionen mit besserer Lagerstabilität erhalten werden.

Gemäß einer bevorzugten Ausführungsform enthalten die Suspensionen 10 - 30 Gew.-% Diperoxydodecandisäure, 5 - 20 Gew.-% Natriumsulfat (berechnet als Na_2SO_4) und 2 bis 6 Gew.-% pyrogene Kieselsäure, jeweils bezogen auf die Bleichmittelsuspensionen, und Schwefelsäure und/oder Natriumhydrogensulfat als Säuerungsmittel.

Die beste Lagerstabilität dieser Suspensionen erhält man durch Verwendung einer bei der Herstellung mittels Schwefelsäure hydrophilisierten und anschließend durch Zugabe von Natriumhydroxid unter Bildung von Natriumsulfat phlegmatisierten nicht getrockneten Diperoxydodecandisäure.

Zusätzlich zu den oben erörterten Bestandteilen der erfindungsgemäßen Bleichmittelsuspensionen können diese damit verträgliche andere Substanzen enthalten, um die Bleichmittelsuspensionen dem jeweiligen Anwendungszweck optimal anzupassen. Im allgemeinen werden die dafür infrage kommenden Einsatzmengen, bezogen auf die Peroxycarbonsäure und das Neutralsalz, gering sein.

Typische Zusatzstoffe sind:

- Andere als hydratbildende neutrale Phlegmatisierungsmittel, beispielsweise saure phlegmatisierend wir-

kende Stoffe, wie Hydrogen- und Dihydrogenphosphate, Borsäure oder Kieselsäure.

- Chelatkomplexbildner zur Komplexierung von zersetzend wirkenden Metallionen und damit zur Verbesserung der chemischen Stabilität der suspendierten Peroxycarbonsäuren. Beispiele solcher Komplexbildner sind Ethylendiamintetraessigsäure, Diethylentriaminpentaessigsäure, bevorzugt aber 2-Hydroxyethylidendi-
- 5 phosphonsäure, Ethylendiamintetra(methylenphosphonsäure) oder Diethylentriaminpenta(methylenphosphorsäure).
- Stabilisatoren wie Dipicolinsäure oder Trialkylphosphanoxide.
- Anionische und/oder nichtionische Tenside, zum Beispiel Alkylbenzolsulfonate, Alkylethersulfate, Alkylsulfonate, Ethoxylate und/oder Propoxylate von Fettalkoholen, Alkylphenolen, Fettsäuren oder
- 10 Fettsäureamiden.
- Parfümstoffe, optische Aufheller, Antioxidantien.

Die Tenside und zusätzlichen Phlegmatisierungsmittel können in Mengen bis 20 Gew.-%, die übrigen Zusatzstoffe im allgemeinen unter 1 Gew.-%, jeweils bezogen auf die Suspension, anwesend sein. Der Fachmann wird sich durch orientierende Lagerversuche ein Bild machen, ob und in welchem Umfang er

15 die von ihm vorgesehenen Zusatzstoffe ohne Beeinträchtigung der chemischen und physikalischen Stabilität den erfindungsgemäßen Suspensionen zusetzen kann.

Wie bereits dargestellt, sind die erfindungsgemäßen Bleichmittelsuspensionen physikalisch und chemisch über mehrere Wochen lagerstabil und erlauben damit eine sichere Handhabung während des Lagerns, des Transports und des Gebrauchs. Eine Phasentrennung, Aufschwimmen oder Absetzen des Feststoffs

20 oder Inhomogenitäten innerhalb der Suspension, wie sie bei bisher bekannten Bleichmittelsuspensionen - schon nach kurzer Lagerzeit auftritt, zeichnet sich bei den erfindungsgemäßen nicht oder in seltenen Fällen erst nach mehreren Wochen ab und ist zudem leicht reversibel. Durch die Anwesenheit des hydratbildenden Phlegmatisierungsmittels bleibt auch eine eingetrocknete Bleichmittelsuspension sicher.

Die erfindungsgemäßen Bleichmittelsuspensionen werden hergestellt durch homogenes Suspendieren

25 einer wasserunlöslichen Peroxycarbonsäure in einer verdickend wirkende kolloidale Kieselsäure, ein hydratbildendes, Peroxycarbonsäuren phlegmatisierendes Neutralsalz und ein Säuerungsmittel enthaltenden wäßrigen Trägerflüssigkeit. Die einzelnen Komponenten der Suspension gibt man in den zuvor genannten Mengen in die Trägerflüssigkeit, wobei man vor, nach oder bevorzugt gemeinsam mit der Zugabe der Persäure das Neutralsalz und Säuerungsmittel einbringt, homogen suspendiert und den pH-Wert auf 1 bis 6

30 einstellt. Vorzugsweise suspendiert man zunächst die kolloidale Kieselsäure in der Trägerflüssigkeit und fügt daran anschließend die übrigen obligatorischen und gegebenenfalls fakultativen Komponenten der Bleichmittelsuspension hinzu und homogenisiert unter Aufwendung von Scherkräften, beispielsweise durch intensives Rühren oder Schütteln. Ein Propellerrührer mit einer Rührgeschwindigkeit von etwa 1000 - 2000

UpM und eine Rührdauer zwischen 5 und 20 Minuten sind zur Homogenisierung in der Regel geeignet.

Gemäß einer bevorzugten Ausführungsform suspendiert man in der verdickten Trägerflüssigkeit eine in

35 Gegenwart einer starken Säure hydrophilisierte und gegebenenfalls auch phlegmatisierte Peroxycarbonsäure, wobei das Phlegmatisierungsmittel ein hydratbildendes Neutralsalz ist und das Säuerungsmittel aus der Hydrophilisierungs- und/oder Phlegmatisierungsstufe anhaftet. Besonders vorteilhaft setzt man eine ungetrocknete hydrophilisierte Peroxycarbonsäure mit aus ihrer Herstellung stammendem anhaftendem

40 Säuerungsmittel und anhaftender Feuchte und gegebenenfalls aus der Phlegmatisierung stammendem anwesenden hydratbildenden Neutralsalz ein. Die zuletzt genannten bevorzugten Ausführungsformen zeichnen sich durch die leichte Benetzbarkeit der Perverbindung, die erhöhte Lagerstabilität der resultierenden Bleichmittelsuspension und vor allem durch die einfache, weil eine Säuerungsmittel und Neutralsalz enthaltende Peroxycarbonsäure in die verdickte Trägerflüssigkeit eingetragen wird, und sichere, weil zu

45 keinem Zeitpunkt die Peroxycarbonsäure unphlegmatisiert ist oder getrocknet werden muß, Suspensionsherstellung aus.

Die erfindungsgemäßen Bleichmittelsuspensionen lassen sich zur Bleiche von Wäsche in Kombination mit Waschmitteln einsetzen. Tee-, Kaffee- und andere Flecken werden beispielsweise bei der Wäsche bei

50 20 bis 60 °C aus Textilien entfernt, wenn man eine erfindungsgemäße Bleichmittelsuspension zu einer alkalischen Waschflotte, enthaltend übliche Waschmittelbestandteile, insbesondere waschaktive Tenside, anorganische Polyphosphat- und/oder Zeolith-Gerüststoffe, organische Chelatbildner, Natriumsilikat, Alkalien und Natriumsulfat, gibt. Die Bleichmittelsuspension wird in einer solchen Menge der Waschflotte zugesetzt, daß der aus der Peroxycarbonsäure freisetzbare Aktivsauerstoff 1 bis 30 ppm beträgt. Die Waschmittelbestandteile sind in üblicher waschwirksamer Konzentration in der Waschflotte gelöst bzw.

55 gleichmäßig verteilt.

Die Bleichmittelsuspensionen lassen sich auch als Bleichbooster sowie zur Herstellung von Reinigungsmitteln und Desinfektionsmitteln verwenden.

Die nachstehenden Beispiele machen die Erfindung deutlich.

Herstellung der Bleichmittelsuspension:

In einem 250 ml Becherglas, ausgestattet mit einem dreiflügeligen Propellerrührer, legt man die Trägerflüssigkeit, in den Beispielen Wasser, vor. Nach Zugabe des Verdickungsmittels unter Rühren werden die Peroxycarbonsäure und die weiteren Bestandteile eingetragen und durch intensives Rühren homogen suspendiert. Die eingesetzten Diperoxydodecandisäuren (DPDDA) wurden, soweit nicht anders angegeben, gemäß DE-OS 33 20 497 (hydrophilisierte DPDDA) bzw. DE-OS 33 20 496 (phlegmatisierte, hydrophilisierte DPDDA) hergestellt; durch ihnen anhaftende Säure lag der pH-Wert der Suspensionen um 3,5 bis 4.

Zur Prüfung der physikalischen Stabilität wird die Suspension in einen graduierten 100 ml-Standzylinder überführt und bei Raumtemperatur gelagert. Instabilitäten während der Lagerung machen sich als eine wenig oder keinen Feststoffhaltende Phase bemerkbar, wobei diese "oben", "unten" oder als "Lücke" innerhalb der 100 ml-Schicht auftreten kann. Die chemische Stabilität wird durch jodometrische oder potentiometrische Titration bestimmt, wobei letztere die Erfassung sowohl der Peroxy carbonsäure als auch der ihr zugrundeliegenden und bei der Persäurezersetzung entstehenden Carbonsäure gestattet.

Beispiel 1

25 gew.-%ige DPDDA-Suspensionen gemäß nachstehenden Tabelle werden in üblicher Weise durch 10 minütiges Suspendieren bei 1700 UpM hergestellt und im 100 ml-Standzylinder auf ihre Lagerstabilität untersucht. Die Suspensionen A und B enthalten kein Verdickungsmittel, bereits die eingesetzten Peroxycarbonsäuren wirken verdickend, jedoch unterschiedliche Mengen an aus der Phlegmatisierung stammendem Natriumsulfat; die stabilisierende Wirkung des Neutralsalzes wird deutlich. Die Suspension C gemäß GB-PS 1 535 804 enthält als Verdickungsmittel 1,5 Gew.-% der pyrogenen Kieselsäure Aerosil® 200 (Degussa AG, Frankfurt a.M.), jedoch kein phlegmatisierend wirkendes, hydratbildendes Neutralsalz. Die Suspension D ist erfindungsgemäß und Suspension C deutlich überlegen.

Suspension	A	B	C	D
	ohne Verdickungsmittel		mit Aerosil [®] 200	
	DPDDA 87/9 *	DPDDA 64/32 *	DPDDA 92/0 *	DPDDA 64/32 *
Physikalische Stabilität nach				
1 Std.	6 ml/unten	stabil	stabil	stabil
2 Stdn.	8 ml/ "	1 ml/unten	stabil	stabil
5 Stdn.	8 ml/ "	1 ml/ "	2 ml/unten	stabil
24 Stdn.	9 ml/ "	8 ml/ "	10 ml/ "	stabil

*) Die Ziffern nach dem Schrägstrich bedeuten den Gehalt an Na₂SO₄, diejenigen davor den DPDDA-Gehalt in der eingesetzten hydrophilisierten, getrockneten Peroxycarbonsäure. DPDDA 64/32 und DPDDA 87/9 haftete ausreichend Säuerungsmittel an; bei Suspension C mit DPDDA 92/0 wurde pH 3,6 durch Zugabe von H₂SO₄ eingestellt.

Beispiel 2

Gemäß der allgemeinen Vorschrift suspendiert man (10 Minuten bei 2000 UpM) ungetrocknete, mit Na_2SO_4 in-situ-phlegmatisierte hydrophilisierte Diperoxydodecandisäure mit einem Gehalt von 61,9 Gew.-% DPDDA und ca. 24,3 Gew.-% Na_2SO_4 in mit 1,0, 2,5 bzw. 5,0 Gew.-%, bezogen auf die Suspension, einer pyrogenen Kieselsäure (Aerosil® 200, Degussa AG, Frankfurt a.M.) verdicktem Wasser. Der DPDDA-Gehalt in der Suspension beträgt 25 Gew.-%. Das Verhalten der Suspensionen während der Lagerung bei Raumtemperatur folgt aus der Tabelle:

Suspensionen	A	B	C
Pyrogene Kieselsäure (Gew.-%)	1%	2,5%	5,0%
Pysikalische Stabilität			
nach 1 Tag	stabil	stabil	stabil
nach 4 Tagen	4 ml/oben	2 ml/oben	stabil
nach 11 Tagen	7 ml/oben	2 ml/oben	stabil
nach 18 Tagen	10ml/oben	3 ml/oben	stabil
nach 32 Tagen	13ml/oben	2 ml/oben	stabil

Suspension A ist nicht ausreichend lagerstabil, während Suspension B in den ersten Tagen geringfügig sedimentiert, dann aber stabil ist. Der DPDDA-Gehalt der sehr lagerstabilen Suspension C hat sich während der 32-tägigen Lagerung praktisch nicht verändert.

Beispiel 3

Im 2 l-Becherglas stellt man aus den unten genannten Einsatzstoffen in bekannter Weise 25 gew.-%ige DPDDA-Suspensionen her, wobei man jedoch mit einem Halbmondührer 15 Minuten bei 1300 UpM suspendiert. Man setzt ungetrocknete bzw. getrocknete, mit Na_2SO_4 in-situ phlegmatisierte hydrophilisierte Diperoxydodecandisäure (DPDDA) ein und lagert die Suspensionen bei Raumtemperatur.

Suspensionen	A	B
5 "getrocknete DPDDA" mit 70 Gew.-% DPDDA und 26 Gew.-% Na ₂ SO ₄	429 g	-
10 "ungetrocknete DPDDA" mit 61 Gew.-% DPDDA und 22,5 Gew.-% Na ₂ SO ₄	-	492 g
15 pyrogene Kieselsäure (Aerosil R 200, Degussa AG)	60 g	60 g
20 Turpinal SL (Henkel KGaA) (= 60%ige Hydroxyethyliden- diphosphorsäure)	10 g	10 g
Wasser	701 g	638 g
25 pH-Wert der Suspension	3,8	3,6
30 Physikalische Stabilität		
nach 1 Woche	4 mm/oben	stabil
nach 2 Wochen	4 mm/oben	stabil
nach 4 Wochen	6 mm/oben	stabil
nach 6 Wochen	10 mm/oben	stabil

35

Die Suspension A sedimentierte langsam und ließ nach 4 Wochen ein Konzentrationsgefälle innerhalb der Schichthöhe (insgesamt 120 mm) erkennen.

Die Suspension B war völlig stabil, und auch nach 6-wöchiger Lagerung war keine Inhomogenität innerhalb der Schichthöhe zu erkennen.

40

Die Suspension B zeigte eine Fließgrenze von etwa 2 Pa, ein leichtes strukturviskoses und kaum thixotropes Verhalten; die Viskosität betrug 380 mPa.s bei einer Schergeschwindigkeit von 10/s bzw. 180 mPa.s bei 50/s (gemessen im Rotationsviskosimeter Rotovisko RV 3 der Firma Haake).

45

Beispiel 4

50

Aus hydrophilisiertem DPDDA mit einem Gehalt von 95 % DPDDA, ca. 4 % Dodecandisäure und 1 % Restfeuchte wurde in bekannter Weise eine 2,5 Gew.-% pyrogene Kieselsäure (Aerosil® 200), 9,3 Gew.-% Natriumsulfat und 25 Gew.-% DPDDA, jeweils bezogen auf die Suspension, enthaltende Suspension hergestellt und ein pH-Wert von 4,5 durch Zugabe von Schwefelsäure eingestellt.

Die Trägerflüssigkeit war Wasser, wasserfreies Natriumsulfat wurde nach der Persäure in die Suspension eingerührt.

Nach 1-wöchiger Lagerung im 100 ml-Meßzylinder schieden sich "oben" 1 ml, nach 2-wöchiger Lagerung 2 ml einer fast klaren Phase ab.

55

Ansprüche

- 1.) Lagerstabile, gießfähige bis pastöse wäßrige Bleichmittelsuspension mit einem pH-Wert zwischen etwa 1 und etwa 6, enthaltend eine wäßrige Trägerflüssigkeit, eine teilchenförmige, praktisch wasserunlösliche Peroxycarbonsäure, ein Säuerungsmittel und eine verdickend wirkende kolloidale Kieselsäure, dadurch gekennzeichnet, daß sie 0,5 bis 9 Gew.-% Kieselsäure, bezogen auf die Bleichmittelsuspension, und ein hydratbildendes, Peroxycarbonsäuren phlegmatisierendes Neutralsalz in einer Menge von 10 bis 400 Gew.-%, berechnet hydratrei und bezogen auf eingesetzte Peroxycarbonsäure, enthält.
- 2.) Bleichmittelsuspension nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß sie 1 bis 7 Gew.-%, bezogen auf die Suspension, pyrogene Kieselsäure enthält und die Trägerflüssigkeit aus 90 - 100 Gew.-% Wasser unter 0 - 10 Gew.-%, bezogen auf die Trägerflüssigkeit, eines organischen Lösungsmittels besteht.
- 3.) Bleichmittelsuspension nach einem der Ansprüche 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß sie eine in Gegenwart einer starken Säure hydrophilisierte Peroxycarbonsäure, vorzugsweise erhältlich bei der Peroxycarbonsäureherstellung aus der zugrundeliegenden Carbonsäure oder ihrem Anhydrid und Wasserstoffperoxid in Gegenwart von Schwefelsäure, enthält.
- 4.) Bleichmittelsuspension nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß sie 1 bis 40 Gew.-%, vorzugsweise 5 bis 30 Gew.-%, bezogen auf die Suspension, Peroxycarbonsäure enthält.
- 5.) Bleichmittelsuspension nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß sie ein hydratbildendes Neutralsalz der Alkalimetalle, des Magnesiums oder Aluminiums mit Schwefelsäure, Pyroschwefelsäure, Phosphorsäure, Pyrophosphorsäure oder Tripolyphosphorsäure enthält.
- 6.) Bleichmittelsuspension nach einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß sie eine aliphatische oder aromatische Diperoxydicarbonsäure mit 8 bis 14 C-Atomen enthält.
- 7.) Bleichmittelsuspension nach einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß sie als Säuerungsmittel Schwefelsäure und/oder ein Alkalimetallhydrogensulfat und als hydratbildendes Neutralsalz ein Alkalimetallsulfat enthält.
- 8.) Bleichmittelsuspension nach einem der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, daß sie zusätzlich andere neutrale oder saure Phlegmatisierungsmittel, wie Borsäure, und/oder Chelatbildner, wie solche aus der Gruppe der N-methylenphosphonatsubstituierten Alkylpolyamine, und/oder Stabilisatoren, wie Dipicolinsäure oder Trialkylphosphanoxide, und/oder anionische und/oder nichtionische Tenside enthält.
- 9.) Bleichmittelsuspension nach Ansprüchen 2 und 3 und einem oder mehreren der Ansprüche 4 bis 8, dadurch gekennzeichnet, daß sie 10 bis 30 Gew.-% Diperoxydodecandisäure, 5 bis 20 Gew.-% Natriumsulfat und 2 - 6 Gew.-% pyrogene Kieselsäure, jeweils bezogen auf die Bleichmittelsuspension, und Schwefelsäure und/oder Natriumhydrogensulfat als Säuerungsmittel enthält.
- 10.) Verfahren zur Herstellung einer Bleichmittelsuspension gemäß einem der Ansprüche 1 bis 9 durch homogenes Suspendieren einer teilchenförmigen, praktisch wasserunlöslichen Peroxycarbonsäure in einer verdickend wirkende kolloidale Kieselsäure, ein Säuerungsmittel und Zusatzstoffe enthaltenden wäßrigen Trägerflüssigkeit, dadurch gekennzeichnet, daß man 0,5 bis 9 Gew.-% kolloidale Kieselsäure, bezogen auf die Bleichmittelsuspension, verwendet und vor, während oder nach Zugabe der Peroxycarbonsäure zur Trägerflüssigkeit in diese 10 bis 400 Gew.-%, bevorzugt 20 - 100 Gew.-%, berechnet hydratrei und bezogen auf eingesetzte Peroxycarbonsäure, eines hydratbildenden, Peroxycarbonsäuren phlegmatisierenden Neutralsalzes einträgt.
- 11.) Verfahren nach Anspruch 10, dadurch gekennzeichnet, daß man eine in Gegenwart einer starken Säure hydrophilisierte und gegebenenfalls phlegmatisierte Peroxycarbonsäure einsetzt.
- 12.) Verfahren nach Anspruch 11, dadurch gekennzeichnet, daß man die hydrophilisierte Peroxycarbonsäure mit aus ihrer Herstellung stammendem anhaftenden Säuerungsmittel und anhaftender Feuchte und ggf. aus der Phlegmatisierung stammendem hydratbildenden Neutralsalz einsetzt.
- 13.) Verwendung einer Bleichmittelsuspension gemäß Ansprüchen 1 bis 9 zur Bleiche und Desinfektion, vorzugsweise als Bleichmittel in Kombination mit Waschmitteln oder als Bleichbooster.

50

55