

② **EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG**

② Anmeldenummer: 88103337.7

⑤ Int. Cl.4: C11D 3/395 , C11D 3/39

② Anmeldetag: 04.03.88

③ Priorität: 21.03.87 DE 3709348

④ Veröffentlichungstag der Anmeldung:
28.09.88 Patentblatt 88/39

④ Benannte Vertragsstaaten:
AT BE CH DE ES FR GB IT LI NL SE

⑦ Anmelder: **Degussa Aktiengesellschaft**
Weissfrauenstrasse 9
D-6000 Frankfurt am Main 1(DE)

⑦ Erfinder: **Dankowski, Manfred, Dr.**
Finkenweg 24
D-8752 Mömbris(DE)
Erfinder: **Leonhardt, Wolfgang, Dr.**
Röderbergweg 41
D-6000 Frankfurt am Main 1(DE)
Erfinder: **Lieser, Thomas, Dr.**
Fürstenbergstrasse 4
D-6450 Hanau 9(DE)
Erfinder: **Diehl, Manfred, Dr.**
Zeisselstrasse 7
D-6000 Frankfurt am Main 1(DE)
Erfinder: **Prescher, Günter, Dr.**
Liesingstrasse 2
D-6450 Hanau 9(DE)

⑤ **Peroxycarbonsäure enthaltende wässrige Bleichmittelsuspensionen, Verfahren zu ihrer Herstellung und ihre Verwendung.**

⑤ Die erfindungsgemäßen wäßrigen Bleichmittelsuspensionen auf der Basis einer in einer Trägerflüssigkeit in Gegenwart eines organischen Verdickungsmittels und Säuerungsmittels suspendierten wasserunlöslichen Peroxycarbonsäure weisen gegenüber bekannten Suspensionen auf dieser Basis eine verbesserte Lagerbeständigkeit auf. Erreicht wird dies durch gießfähige bis pastöse Bleichmittelsuspensionen, welche ein Xanthan- oder Agar-Polysaccharid als Verdickungsmittel und zusätzlich ein hydratbildendes, Peroxycarbonsäuren phlegmatisierendes Neutralsalz enthalten. Bevorzugte Suspensionen weisen einen pH von 2 - 5 auf und enthalten 10 - 30 Gew.-% Diperoxydodecandisäure, 5 - 20 Gew.-% Natriumsulfat und 0,1 - 1,0 Gew.-% Xanthan. 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 0 283 792 A2

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

Die Erfindung richtet sich auf lagerstabile, gießfähige bis pastöse wäßrige Bleichmittelsuspensionen mit einem pH-Wert zwischen etwa 1 und 6, enthaltend eine praktisch wasserunlösliche Peroxycarbonsäure, vorzugsweise eine in Gegenwart einer starken Säure hydrophilisierte Diperoxydicarbonsäure mit 8 bis 18 C-Atomen, in einer mit speziellen Polysacchariden verdickten Trägerflüssigkeit. Die Erfindung betrifft ferner
 5 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
 10 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 Bleichmittelsu-
 15 sensionen 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
 20 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 kolloidaler Kie-
 selsäuren 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
 25 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 aber bereits innerhalb eines Tages oder gar Stunden bemerkbar. Demgegenüber fordert die Fachwelt aber eine höhere, bevorzugt mehrwöchige Lagerstabilität.

Ein weiterer durch die physikalische Instabilität mit Phasentrennung hervorgerufener Nachteil betrifft die
 30 erschwerte Redispergierbarkeit der die Peroxycarbonsäure enthaltenden verdichteten Phase. Schließlich stellen mit organischen Verdickungsmitteln hergestellte Bleichmittelsuspensionen ein erhöhtes Gefahrenpotential dar, weil nach Eintrocknen von beispielsweise verschütteter Suspension eine praktisch nicht phlegmatisierte Peroxycarbonsäure verbleibt. Versuche, durch Zugabe eines Phlegmatisierungsmittels, wie Na-
 35 triumsulfat, das Gefahrenpotential zu mindern, schlugen fehl, weil sich die Eigenschaften der Suspensionen noch verschlechterten - vgl. EP-A-0 176 124, Seite 2, 1. Absatz, und EP-A-0 160 342, Seite 3, 3. Absatz.

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 Bleichmittelsu-
 40 sensionen bekannt, wonach wasserunlösliche Peroxysäuren in einer ein Tensid und ein Elektrolyt enthaltenden wäßrigen Flüssigkeit suspendiert sind. Bevorzugt enthalten diese gießfähigen Suspensionen Natriumsulfat sowie ein anionisches und/oder nichtionisches Tensid. Ein wesentlicher Nachteil dieser Systeme, nämlich die sehr begrenzte chemische Stabilität, konnte durch den Einsatz von Alkalimetallsalzen von Alkylbenzolsulfonsäuren, vgl. EP-A-0 176 124, oder durch Einstellung eines auf 3,5 bis 4,1 begrenzten pH-Wertes, vgl. EP-A-0 201 958, behoben werden. Die physikalische Stabilität dieser Tensid-strukturierten Bleichmittelsu-
 45 sensionen wird aber, wie anhand von Vergleichsbeispielen festgestellt wurde, den an solche Systeme gestellten Anforderungen nicht gerecht.

Das Bedürfnis nach einer in chemischer und physikalischer Hinsicht ausreichend stabilen Bleichmittel-
 suspension wurde somit durch die bisher bekannten Verdickungsmittel- bzw. Tensid-strukturierten Systeme nicht befriedigend gedeckt.

50 Aufgabe der Erfindung sind somit gießfähige bis pastöse wäßrige Bleichmittelsuspensionen mit erhöhter Lagerstabilität. Hierunter werden solche Systeme verstanden, welche auch nach zweiwöchiger Lagerung praktisch keine Fest-Flüssig-Phasentrennung und nur einen geringen Aktivsauerstoffverlust aufweisen. Eine weitere Aufgabe betrifft ein Verfahren zur Herstellung der erfindungsgemäßen Suspensionen, das technisch einfach durchführbar ist und bevorzugt den Einsatz von ungetrockneten, gegebenenfalls

phlegmatisierten Peroxycarbonsäuren gestattet.

Gelöst wird diese Aufgabe 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 organisches Verdickungsmittel sowie ein Säuermittel, welche dadurch gekennzeichnet ist, daß sie ein Xanthan-oder Agar-Polysaccharid als Verdickungsmittel und ein hydratbildendes, Peroxycarbonsäuren phlegmatisierendes Neutralsalz 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. Die mit Xanthan-oder Agar-, insbesondere aber Xanthan-Polysacchariden verdickten Suspensionen zeigen ein pseudoplastisches Verhalten; nach Überschreitung der Fließgrenze fließen sie unter Einwirkung von Schergefälle leichter. Um die Suspensionen fließfähig zu machen, genügen Scherkräfte, wie sie beim Gießen auftreten bis zu solchen, wie sie beim manuellen Ausdrücken einer Paste aus einer Tube auftreten. Bevorzugte Bleichmittelsuspensionen zeigen strukturviskoses und zum Teil schwach thixotropes Verhalten; ihre Fließgrenze kann im Bereich um 0,5 bis 50 Pa., ihre Viskosität, gemessen bei 20 °C im Rotationsviskosimeter bei einer Schergeschwindigkeit von 50/s, um 20 bis 2000 mPa.s liegen. Besonders bevorzugt sind Suspensionen mit 50 bis 1000 mPa.s bei 50/s und einer Fließgrenze um 2 - 20 Pa.

Erfindungsgemäße Bleichmittelsuspensionen mit guter Lagerstabilität zeigen auch nach zwei- bis sechswöchiger 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 zwischen etwa 1 und 500 µm, bevorzugt 4 - 100 µm liegen. Eine enge Korngrößenverteilung ist üblicherweise auch im Hinblick auf die Anwendung vorteilhaft.

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

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

Völlig überraschend wurde gefunden, daß aus der Vielzahl der zur Herstellung von Bleichmittelsuspensionen aus der GB-PS 1 535 804 bekannten organischen Verdickungsmittel nur Xanthan- und Agar-Polysaccharide, wobei die Xanthan-Polysaccharide bevorzugt sind, zur Herstellung der erfindungsgemäßen lagerstabilen Bleichmittelsuspensionen geeignet sind. Die gemäß der GB-PS 1 535 804 bevorzugten organischen Verdickungsmittel wie Stärken, Cellulosederivate oder Carboxypolymethylen, ergaben keine ausreichend lagerstabilen Bleichmittelsuspensionen. Auch unter den in der GB-PS 1 535 804 zwar erwähnten, aber nicht bevorzugten, natürlichen Gummis erwies sich, wie aus Vergleichsversuchen folgt, beispielsweise Gummi arabicum als völlig ungeeignet, da damit hergestellte Bleichmittelsuspensionen kaum ein bis zwei Stunden lagerstabil sind. Es war darüber hinaus nicht zu erwarten, daß gerade Xanthan- und Agar-Polysaccharide in Gegenwart eines hydratbildenden, Peroxycarbonsäuren phlegmatisierenden Neutralsalzes zu besonders lagerstabilen Bleichmittelsuspensionen führen. Neutralsalze in Gegenwart anderer als der erfindungsgemäß eingesetzten Verdickungsmittel führen, wie bereits bekannt, im allgemeinen zu einer Ver-

schlechterung der Suspensionsstabilität.

Xanthan ist ein hochmolekulares, durch Fermentation erhältliches Polysaccharid, dessen Grundbausteine Mannose, Glucose und Glucuronsäure, zum Teil als Na-, K- oder Ca-Salz sind. Die Agar-Polysaccharide - Agar enthält Agarose und Agaropectin - stammen aus bestimmten Rotalgen. Die Bleichmittelsuspensionen enthalten 0,01 bis 5 Gew.-%, bevorzugt 0,05 bis 2 Gew.-% und ganz besonders bevorzugt 0,1 bis 1 Gew.-%, jeweils bezogen auf die Bleichmittelsuspension, Xanthan oder 0,05 - 0,5 Gew.-% Agar. Gegebenenfalls können zusätzlich andere mit Xanthan bzw. Agar sowie den anderen Komponenten der Bleichmittelsuspension verträgliche anorganische oder organische Verdickungsmittel verwendet werden; bevorzugt setzt man aber Xanthan allein ein.

Die erfindungsgemäßen Bleichmittelsuspensionen enthalten zum Zwecke der Erhöhung der Lagerstabilität der Suspension und Phlegmatisierung der Peroxycarbonsäure ein hydratbildendes Neutralsalz in einer Menge von etwa 1 bis etwa 40 Gew.-%, bevorzugt 2 bis 20 Gew.-%, berechnet hydratfrei und bezogen auf die Suspension.

Bezogen auf die Peroxycarbonsäure beträgt die Menge an Neutralsalz - wie oben berechnet als hydratfreies Neutralsalz - im allgemeinen 10 bis 400 Gew.-%, bevorzugt aber 20 bis 100 Gew.-%. Eine Neutralsalzmenge unter 10 Gew.-%, bezogen auf die Peroxycarbonsäure, ist zwar möglich, dies reduziert aber die Handhabungssicherheit. 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. Die Viskosität der Bleichmittelsuspension nimmt im allgemeinen mit steigender Menge anwesenden hydratbildenden Neutralsalzes zu; diese Viskositätserhöhung wirkt sich vorteilhaft auf die physikalische Stabilität der Suspension aus. Falls erwünscht, kann somit unter Erhalt der Viskosität die Menge Xanthan oder Agar in der Suspension reduziert werden, wenn man die Menge an Neutralsalz erhöht.

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 starke anorganische Säure, wie Schwefelsäure oder Phosphorsäure, ein stark saures Salz, wie Natriumhydrogensulfat oder Natriumdihydrogenphosphat, oder eine starke organische Säure, wie Methansulfonsäure, Zitronensäure 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 33 20 496 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, d.h. 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 solcher ungetrockneter, gegebenenfalls in situ-phlegmatisierter 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 und 0,1 bis 1 Gew.-% Xanthan, jeweils bezogen auf die Bleichmittelsuspension, 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 infragekommenden Einsatzmengen, bezogen auf die Peroxycarbonsäure und das Neutralsalz, gering sein.

Typische Zusatzstoffe sind:

- Andere als hydratbildende, neutrale Phlegmatisierungsmittel, beispielsweise saure, phlegmatisierend wirkende 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-phosphonsäure, Ethylendiamintetra(methylenphosphonsäure) oder Diethylentriaminpenta(methylenphosphonsäure).
- Stabilisatoren wie Dipicolinsäure oder Trialkylphosphanoxide.
- Anionische und/oder nichtionische Tenside, zum Beispiel Alkylbenzolsulfonate, Alkylethersulfate, Alkylsulfonate, Ethoxylate und/oder Propoxylate von Fettalkoholen, Alkylphenolen, Fettsäuren oder 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 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 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 der wasserunlöslichen Peroxycarbonsäure in einer ein Xanthan- oder Agar-Polysaccharid enthaltenden wäßrigen Trägerflüssigkeit, in welche man vor, während oder nach der Zugabe der Persäure ein hydratbildendes Neutralsalz und ein Säuerungsmittel einbringt. Vorzugsweise löst man das Verdickungsmittel, gegebenenfalls bei erhöhter Temperatur, in der Trägerflüssigkeit auf 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 geeignet. Die Komponenten werden in den zuvor genannten Mengen eingesetzt.

Gemäß einer bevorzugten Ausführungsform suspendiert man in der verdickten Trägerflüssigkeit eine in Gegenwart einer starken Säure hydrophilisierte und gegebenenfalls phlegmatisierte Peroxycarbonsäure, wobei das Phlegmatisierungsmittel ein hydratbildendes Neutralsalz ist und das Säuerungsmittel aus der Hydrophilisierungs- und/oder Phlegmatisierungsstufe anhaftet. Besonders vorteilhaft setzt man eine eingetrocknete hydrophilisierte Peroxycarbonsäure mit aus ihrer Herstellung stammendem anhaftendem Säuerungsmittel und anhaftender Feuchte und gegebenenfalls aus der Phlegmatisierung stammendem anwesendem hydratbildendem 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 keinem Zeitpunkt die Persäure 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 20 - 60 °C leicht aus Textilien entfernt, wenn man eine erfindungsgemäße Bleichmittelsuspension zu einer alkalischen Waschflotte, enthaltend übliche Waschmittelbestandteile, insbesondere waschaktive Tenside, anorganische Polyphosphat- oder Zeolith-Gerüststoffe, organische Chelatbildner, Natriumsilikat, Alkalien und

Natriumsulfat, gibt. Die Bleichmittelsuspension setzt man in einer solchen Menge der Waschflotte zu, daß der aus der Peroxycarbonsäure freisetzbare Aktivsauerstoff 1 bis 30 ppm beträgt; die Waschmittelbestandteile sind in üblicher waschwirksamer Konzentration in der Waschflotte gelöst bzw. gleichmäßig verteilt.

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

Die nachstehenden Beispiele machen die Erfindung deutlich.

- 10 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 bzw. Tensids und Auflösen desselben 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.

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 Feststoff enthaltende 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 Persäure als auch der ihr zugrundeliegenden und bei der Persäurezerersetzung entstehenden Carbonsäure gestattet.

25

Beispiel 1 (Vergleichsbeispiel)

Bleichmittelsuspensionen analog EP-A-0 176 124, enthaltend 13,3 bzw. 25 Gew.-% Diperoxydodecandisäure (DPDDA) und Natriumalkylbenzolsulfonat (Meranil®A von Henkel KGaA, Düsseldorf, bzw. Marlon®A 390 von Chemische Werke Hüls, Marl). Suspendiert wurde "ungetrocknete DPDDA" mit einem Gehalt von 61,9 Gew.-% DPDDA und 24,3 Gew.-% Na₂SO₄ (Beispiele 1 A und 1 B) bzw. durch Trocknung bei 30 °C im Vakuum hieraus gewonnene "getrocknete DPDDA" mit 68,5 Gew.-% DPDDA und 26,9 Gew.-% Na₂SO₄, wobei das Säuerungsmittel aus der Herstellung und Phlegmatisierung gemäß DE-OS 33 20 496 anhaftete.

35

40

45

50

55

Suspensionen (Einsatzstoffe in g pro 150 g Suspension)				
	A	B	C	
5	"DPDDA ungetrocknet"	32,2	32,2	-
	"DPDDA getrocknet"	-	-	54,8
	Meranil [®] A	9	-	-
10	Marlon [®] A 390	-	9	0,8
	Turpinal [®] SL *)	-	1,3	1,3
	Na ₂ SO ₄ (zusätzlich)	17,5	17,5	-
15	Wasser	91,3	90	93,7
Suspendieren (Min/UpM)				
	10/2000	10/2000	10/2000	
pH der Suspension				
20	3,6	3,5	3,8	
Physikalische **) Stabilität				
25	nach 1 Stunde	Lücke bei 5-20 ml	Lücke bei 8-15 ml	oben 20 ml
	nach 1 Tag	Lücke bei 9-38 ml	Lücke bei 5-35 ml	

30 *) 60 %ige Hydroxyethylidendiphosphonsäure der Firma Henkel KGaA,
Düsseldorf.

***) Schichthöhe insgesamt 18,5 cm.

35

Beispiel 2 (Vergleichsbeispiel)

40 Bleichmittelsuspensionen analog GB-PS 1 535 804, enthaltend 25 Gew.-% DPDDA und 0,1 bzw. 0,5
Gew.-% Gummi arabicum (Beispiel 2 A und 2 B) bzw. 0,5 Gew.-% Carboxypolymethylen (Carbopol[®]) der
Firma B.F. Goodrich Co.) (Beispiel 2 C und 2 D). Eingesetzt wurde das gleiche "DPDDA-getrocknet" wie im
Beispiel 1, Suspendieren 10 Minuten bei 2000 UpM.

45

50

55

Suspension (Angaben in Gew.-%)	2 A	2 B	2 C	2 D
5 DPDDA	25	25	25	25
Na ₂ SO ₄	10	10	10	10
Gummi arabicum	0,1	0,5		
10 Carbopol ^(R) 934	-	-	0,5	-
" 941	-	-	-	0,5
pH-Wert	3,8	3,7	3,7	3,7
15 Physikalische Stabilität nach 1 Stunde	unten/ 10 ml	unten/ 1 ml	oben/ 1 ml	stabil
20 nach 1 Tag	unten/ 20 ml	Lücke bei 50-60 ml	oben/ 7 ml	unten/ 15 ml

Die Verwendung der hydrophilisierten, mit Na₂SO₄ phlegmatisierten Peroxycarbonsäure führt weder bei den Carbopol^(R)-Typen noch bei Gummi arabicum zu einer ausreichenden Stabilität der Suspension.

30

Beispiel 3

Erfindungsgemäße Bleichmittelsuspensionen, enthaltend 25 Gew.-% DPDDA und Xanthan (KELZAN der Firma Kelco Co., Oklahoma/USA). Eingesetzt wurde das phlegmatisierte "DPDDA-getrocknet" gemäß Beispiel 1. Xanthan wurde vor Zugabe der Persäure unter Erwärmen gelöst. Suspensiert wurde 10 Minuten bei 2000 UpM bei 20 °C.
Schichthöhe im Standzylinder 18,5 cm.

40

45

50

55

Suspension (Bestandteile in Gew.-%)		3 A	3 B	3 C	3 D
5	DPDDA	25	25	25	25
	Na ₂ SO ₄	10	10	10	10
	Xanthan	0,1	0,3	0,5	0,5
10	Hydroxyethyliden- diphosphonsäure	-	-		0,5
	pH-Wert	3,6	3,6	3,6	3,5
15	Physikalische Stabilität				
20	nach 1 Tag	1 ml/oben	stabil	stabil	stabil
	nach 7 Tagen	3 ml/oben	stabil	stabil	stabil
	nach 14 Tagen	3 ml/oben	1 ml/oben	stabil	stabil
25	nach 25 Tagen		2 ml/oben	1 ml/oben	stabil
	nach 53 Tagen				stabil
30	Chemische Stabilität (Gew.-% DPDDA)				
	nach 1 Stunde			25,3	24,6
	nach 14 Tagen			24,6	24,3
35	nach 36 Tagen				24,4
	nach 109 Tagen			24,1	24,1

40

Durch den Komplexbildner (Beispiel 3 D) wird die chemische Stabilität deutlich erhöht: praktisch keine Volumenexpansion. Durch am Feststoff sich bildende und anhaftende Gasblasen stieg das Volumen in den Beispielen 3 A und 3 B um etwa 2 % pro Woche, in Beispiel 3 C um etwa 1,5 % pro Woche.

45

Beispiel 4

Im 2 l Becherglas wurden in bekannter Weise 25 gew.-%ige DPDDA-Suspensionen hergestellt, wobei jedoch mit einem Halbmondührer 15 Minuten bei 1300 UpM suspendiert wurde. Xanthan wurde zunächst in heißem Wasser gelöst, nach Abkühlen wurde die Suspension hergestellt, wobei ungetrocknetes und getrocknetes phlegmatisiertes hydrophilisiertes DPDDA eingesetzt wurde.

55

Suspension	4 A	4 B
5 "getrocknetes DPDDA" mit 70 Gew.-% DPDDA und 26 Gew.-% Na ₂ SO ₄	429 g	
10 "ungetrocknetes DPDDA" mit 61 Gew.-% DPDDA und 22,5 Gew.-% Na ₂ SO ₄	-	492 g
Xanthan	6 g	6 g
15 Turpinal SL (Henkel KGaA, Düsseldorf) (\approx 60 %ige Hydroxyethylidendi- phosphonsäure)	10 g	10 g
Wasser	755 g	692 g
20 pH-Wert der Suspension	3,8	3,6
25 Physikalische Stabilität (12 cm hohe Schicht in Pulverflasche)		
nach 1 Woche	stabil	stabil
nach 2 Wochen	↓ zunehmende Sedi- menta- tion	stabil
30 nach 4 Wochen		stabil
nach 6 Wochen		stabil

35

Suspension B hatte eine Fließgrenze von 11 Pa, zeigte strukturviskoses Fließverhalten mit schwach ausgeprägter Thixotropie; Viskosität 400 mPa.s bei 50/s.

40 Beispiel 5

Eine Suspension wurde wie üblich hergestellt aus : 39,5 g DPDDA (mit einem Gehalt von 95 % DPDDA, 4 % Dodecandisäure und 1 % Restfeuchte), 0,4 g Xanthan, 14 g Na₂SO₄ und 96,5 g Wasser; der pH-Wert wurde durch H₂SO₄-Zugabe auf 4,5 eingestellt. Die Suspension zeigte innerhalb zwei Wochen keine
45 Veränderung.

Beispiel 6

50: Erfindungsgemäße Bleichmittelsuspension, enthaltend 25 Gew.-% DPDDA und 0,1 bzw. 0,2 Gew.-% Agar-Agar als Verdickungsmittel. Herstellung der Suspension gemäß allgemeiner Vorschrift; Suspendieren bei 20 °C mit Propellerrührer, 10 Minuten, 2000 UpM.

55

	5 A	5 B	5 C
5 Suspensionen (Bestandteile in Gew.-%)			
DPDDA (76 %ig) ¹⁾	25	25	
DPDDA (68,5 %ig) ²⁾			25
10 Agar-Agar	0,1	0,2	0,2
Hydroxyethyliden- diphosphonsäure	-	-	0,5
15 Physikalische Stabilität			
nach 1 Tag	stabil	1 ml/oben	stabil
nach 8 Tagen	Lücke bei 6 - 10 ml	2 ml/oben	2 ml/ oben
20 nach 14 Tagen	Lücke bei 7 - 14 ml	2 ml/oben	2 ml/ oben
nach 32 Tagen			3 ml/ oben
25 nach 53 Tagen (Schichthöhe 18,5 cm)			4 ml/ oben
30			

1) Eingesetzt wurde getrocknete, phlegmatisierte hydrophilisierte DPDDA mit 76 Gew.-% DPDDA und ca. 20 Gew.-% Na₂SO₄.

2) Eingesetzt wurde "getrocknete DPDDA" gemäß Beispiel 1.

35

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 organisches Verdickungsmittel sowie ein Säuerungsmittel, dadurch gekennzeichnet, daß sie ein Xanthan-oder Agar-Polysaccharid als Verdickungsmittel und ein hydratbildendes, Peroxycarbonsäuren phlegmatisierendes Neutralsalz enthält.

2.) Bleichmittelsuspension nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß sie 0,01 bis 5,0 Gew.-%, bevorzugt 0,05 bis 2 Gew.-% eines Xanthan-Polysaccharids, bezogen auf die Bleichmittelsuspension, enthält und die Trägerflüssigkeit aus 90 - 100 Gew.-% Wasser und 0 - 10 Gew.-% eines organischen Lösungsmittels besteht.

3.) Bleichmittelsuspension nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß sie ein hydratbildendes neutrales Salz der Alkalimetalle, des Magnesiums oder Aluminiums, mit Schwefelsäure, Pyroschwefelsäure, Phosphorsäure, Pyrophosphorsäure oder Tripolyphosphorsäure in einer Menge von 1 bis 40 Gew.-%, berechnet hydratfrei und bezogen auf die Bleichmittelsuspension, enthält.

4.) Bleichmittelsuspension nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß sie als Säuerungsmittel Schwefelsäure und/oder ein Alkalimetallhydrogensulfat und als hydratbildendes Neutralsalz ein Alkalimetallsulfat enthält.

5.) Bleichmittelsuspension nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß sie 1 bis 40 Gew.-%, bevorzugt 5 - 30 Gew.-%, bezogen auf die Bleichmittelsuspension, Peroxycarbonsäure 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 zusätzlich andere neutrale oder saure Phlegmatisierungsmittel, wie Borsäure, und/oder Chelatbildner, wie solche aus der Gruppe der N-methylenphosphonat-substituierten Alkylenpolyamine, und oder Stabilisatoren, wie Dipicolinsäure oder Trialkylphosphanoxide, und/oder anionische und/oder nichtionische Tenside enthält.

5 8.) Bleichmittelsuspension nach einem der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, daß sie 10 - 30 Gew.-% Diperoxydodecandisäure, 5-20 Gew.-% Natriumsulfat und 0,1 - 1 Gew.-% Xanthan, jeweils bezogen auf die Bleichmittelsuspension, und Schwefelsäure und/oder Natriumhydrogensulfat als Säuerungsmittel enthält.

9.) Bleichmittelsuspension nach einem der Ansprüche 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, daß sie eine in
10 Gegenwart einer starken Säure hydrophilisierte Peroxycarbonsäure, vorzugsweise erhältlich bei der Peroxycarbonsäureherstellung aus der zugrundeliegenden Säure oder ihrem Anhydrid und Wasserstoffperoxid in Gegenwart von Schwefelsäure, enthält.

10.) Verfahren zur Herstellung einer Bleichmittelsuspension gemäß einem der Ansprüche 1 bis 9 durch
15 homogenes Suspendieren einer teilchenförmigen, praktisch wasserunlöslichen Peroxycarbonsäure in einer ein organisches Verdickungsmittel, ein Säuerungsmittel und Zusatzstoffe enthaltenden wäßrigen Trä-
erflüssigkeit, dadurch gekennzeichnet, daß man als Verdickungsmittel ein Xanthan-oder Agar-Polysaccharid
verwendet, und vor, während oder nach Zugabe der Peroxycarbonsäure zur Trägerflüssigkeit in diese ein
hydratbildendes, Peroxycarbonsäuren phlegmatisierendes Neutralsalz einbringt.

11.) Verfahren nach Anspruch 10, dadurch gekennzeichnet, daß man 0,01 bis 5 Gew.-%, bevorzugt 0,05
20 bis 2 Gew.-%, bezogen auf die Bleichmittelsuspension, eines Xanthan-Polysaccharids in der
Trägerflüssigkeit, bestehend aus 90 - 100 Gew.-% Wasser und 10 bis 0 Gew.-%, bezogen auf das Gewicht
der Trägerflüssigkeit, eines organischen Lösungsmittels, löst, in die so verdickte Lösung die Peroxycar-
bonsäure, das hydratbildende Neutralsalz und das Säuerungsmittel einträgt und die praktisch wasser-
unlösliche Peroxycarbonsäure und das ungelöste Neutralsalz homogen suspendiert.

12.) Verfahren nach Anspruch 10 oder 11, dadurch gekennzeichnet, daß man eine in Gegenwart einer
25 starken Säure hydrophilisierte und gegebenenfalls phlegmatisierte Peroxycarbonsäure einsetzt.

13.) Verfahren nach Anspruch 12, dadurch gekennzeichnet, daß man die hydrophilisierte Peroxycar-
bonsäure mit aus ihrer Herstellung stammendem anhaftenden Säuerungsmittel und anhaftender Feuchte
und ggf. aus der Phlegmatisierung stammendem anwesenden hydratbildenden Neutralsalz einsetzt.

30 14.) Verwendung einer Bleichmittelsuspension gemäß Ansprüchen 1 bis 9 zur Bleiche und Desinfektion,
vorzugsweise als Bleichmittel in Kombination mit Waschmitteln oder als Bleichbooster.

35

40

45

50

55