

19



Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets

11 Veröffentlichungsnummer:

**0 332 050
A1**

12

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

21 Anmeldenummer: 89103637.8

51 Int. Cl.⁴: **C11D 3/395 , C11D 3/28**

22 Anmeldetag: 02.03.89

30 Priorität: 10.03.88 DE 3807921

43 Veröffentlichungstag der Anmeldung:
13.09.89 Patentblatt 89/37

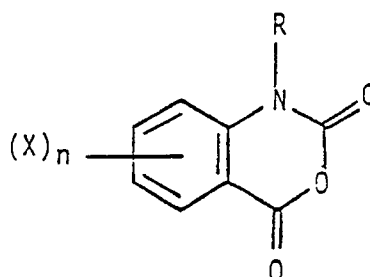
64 Benannte Vertragsstaaten:
ES

71 Anmelder: **Henkel Kommanditgesellschaft auf Aktien**
Postfach 1100 Henkelstrasse 67
D-4000 Düsseldorf 1(DE)

72 Erfinder: **Merz, Thomas, Dr.**
Werstener Dorfstrasse 54
D-4000 Düsseldorf 13(DE)
Erfinder: **Kottwitz, Beatrix, Dr.**
Urdenbacher Allee 51
D-4000 Düsseldorf 13(DE)
Erfinder: **Poethkow, Jörg**
Hasseler Richtweg 79
D-4000 Düsseldorf(DE)
Erfinder: **Lehmann, Rudolf, Dr.**
Schnugsheide 2
D-5653 Leichlingen 1(DE)

54 **Aktivatoren für anorganische Perverbindungen.**

57 Als Aktivatoren werden Isatosäureanhydrid oder bestimmte Derivate dieser Verbindung verwendet, die der allgemeinen Formel entsprechen:



Darin bedeutet R einen der Reste H, Methyl, Ethyl, n-Propyl, iso-Propyl, n-Butyl, iso-Butyl, Propenyl, Butenyl, Cyclohexyl, Phenyl oder Benzyl; X ist ausgewählt aus der Gruppe Methyl, Methoxy, Chlor, Brom und SO_3^- ; und n kann die Werte 0, 1 und 2 annehmen. Diese Verbindungen führen zu einer außergewöhnlichen Steigerung der Oxidationswirkung anorganischer Perverbindung. Bevorzugte Einsatzgebiete sind Oxidations-, Desinfektions- und Bleichflotten.

EP 0 332 050 A1

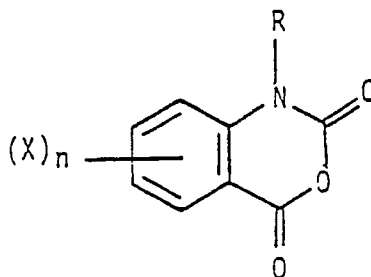
Aktivatoren für anorganische Perverbindungen

Anorganische Perverbindungen, insbesondere Wasserstoffperoxid und feste Perverbindungen, die sich in Wasser unter Freisetzung von Wasserstoffperoxid lösen, wie Natriumperborat und Natriumcarbonat-Perhydrat, werden seit langem als Oxidationsmittel zu Desinfektions- und Bleichzwecken verwendet. Die Oxidationswirkung dieser Substanzen hängt in verdünnten Lösungen stark von der Temperatur ab; so erzielt man beispielsweise mit H_2O_2 oder Perborat in alkalischen Bleichflotten erst bei Temperaturen oberhalb von etwa 80°C eine ausreichend schnelle Bleiche verschmutzter Textilien. Bei niedrigeren Temperaturen kann die Oxidationswirkung der anorganischen Perverbindungen durch Zusatz sogenannter Aktivatoren verbessert werden, für die zahlreiche Vorschläge in der Literatur bekannt geworden sind. Unter anderem wurden Carbonsäureanhydride für diesen Zweck vorgeschlagen (DE 893 049) und in Bleichmitteln verwendet (DE 19 12 579). Durch Zusatz dieser Substanzen kann die Bleichwirkung wäßriger Peroxidflotten so weit gesteigert werden, daß bereits bei 60°C nahezu die gleichen Wirkungen wie mit der Peroxidflotte allein bei 95°C eintreten.

Im Bemühen um energiesparende Wasch- und Bleichverfahren gewinnen in den letzten Jahren auch Anwendungstemperaturen deutlich unterhalb 60°C , insbesondere unterhalb 45°C bis herunter zur Kaltwassertemperatur an Bedeutung.

Bei diesen Temperaturen läßt die Wirkung der bekannten Aktivatoren aber bereits deutlich nach. Es hat deshalb nicht an Bestrebungen gefehlt, für diesen Temperaturbereich wirksamere Aktivatoren zu entwickeln, ohne daß bis heute ein überzeugender Erfolg zu verzeichnen gewesen wäre. Auch die vorliegende Erfindung hat die Verbesserung der Oxidations- und Bleichwirkung anorganischer Perverbindung bei niedrigen Temperaturen unterhalb von 80°C , insbesondere im Temperaturbereich von ca. 15 bis 45°C zum Ziel.

Es wurde nun gefunden, daß bei Verwendung von Isatosäureanhydrid oder einigen seiner Derivate als Aktivatoren in diesem Temperaturbereich eine außerordentliche Steigerung der Oxidations- und Bleichwirkung anorganischer Perverbindungen in Oxidations-, Bleich- und Waschflotten erreicht wird. Es handelt sich bei diesen Aktivatoren um Verbindungen mit der Formel



Isatosäureanhydrid ($\text{R} = \text{H}$, $n = 0$) hat den systematischen Namen 1H-Benz[d][1,3]oxazin-2,4-dion. Es ist als großtechnisches Produkt an sich bekannt. Bei den als Aktivatoren geeigneten Derivaten des Isatosäureanhydrids handelt es sich um Verbindungen der Formel I, in denen R, X und n eine der folgenden Bedeutungen haben:

R = Methyl, Ethyl, n-Propyl, iso-Propyl, n-Butyl, iso-Butyl, Propenyl, Butenyl, Cyclohexyl, Phenyl oder Benzyl;

X = Methyl, Methoxy, Chlor, Brom oder SO_3^- ;

n = 0, 1 oder 2.

Auch diese Verbindungen sind zum Teil an sich bekannt und käuflich, oder sie können analog zu den bekannten Verbindungen synthetisiert werden (siehe DE 499 822 und Beilsteins Handbuch der organischen Chemie, Band 27, System-Nummer 4298, Hauptwerk und 1. bis 4. Ergänzungswerk).

Bevorzugt werden von diesen Verbindungen die im Benzolring nicht substituierten Vertreter ($n = 0$), in denen R einen der Reste Methyl, Ethyl, n-Propyl oder iso-Propyl darstellt. Besonders bevorzugt wird das nicht substituierte Isatosäureanhydrid ($\text{R} = \text{H}$, $n = 0$).

Bei dem erfindungsgemäßen Verfahren können Isatosäureanhydrid und seine Derivate als Aktivatoren überall dort eingesetzt werden, wo es auf eine besondere Steigerung der Oxidationswirkung anorganischer Perverbindungen bei niedrigen Temperaturen ankommt, z. B. bei der Bleiche von Textilien, Haaren oder harten Oberflächen, bei der Oxidation organischer oder anorganischer Zwischenprodukte und bei der

Desinfektion. Dabei übertreffen die meisten dieser Aktivatoren in ihren Eigenschaften die besten bisher bekannten Carbonsäureanhydridaktivatoren bei weitem.

Die erfindungsgemäße Verwendung besteht darin, Bedingungen zu schaffen, unter denen Wasserstoffperoxid und Isatosäureanhydrid bzw. seine Derivate miteinander reagieren können, mit dem Ziel, stärker oxidierend wirkende Folgeprodukte zu erhalten. Solche Bedingungen liegen insbesondere dann vor, wenn beide Reaktionspartner in wäßriger alkalischer Lösung aufeinander treffen.

Je nach Verwendungszweck können die Bedingungen weit variiert werden. So kommen neben rein wäßrigen Lösungen auch Mischungen aus Wasser und geeigneten organischen Lösungsmitteln, z. B. für die Anwendung in der Desinfektion oder bei der Oxidation von Zwischenprodukten, als Reaktionsmedium in Frage. Der pH-Wert des Reaktionsmediums kann in weiten Grenzen, vom schwach sauren Bereich (pH 4) bis in den stark alkalischen Bereich (pH 13), je nach Anwendungszweck gewählt werden. Bevorzugt wird der alkalische Bereich von pH 8 bis pH 11, da er für die Aktivierungsreaktion und die Stabilität der gebildeten Perverbindung besonders vorteilhaft ist. Aus diesem Grunde wird der erfindungsgemäße Aktivator auch bevorzugt zusammen mit einem Natriumperborat oder mit Natriumcarbonat-Perhydrat verwendet, die in ihren Lösungen bereits pH-Werte dieses Bereichs aufweisen. Beispiele anderer geeigneter Perverbindungen sind Phosphat-Perhydrate und Harnstoffperoxid. Gelegentlich kann es auch zweckmäßig sein, den pH-Wert des Mediums nach erfolgter Aktivierungsreaktion durch geeignete Zusätze nochmals, vor allem in den sauren Bereich, zu verschieben. Die Einsatzmengen an Perverbindungen werden im allgemeinen so gewählt, daß in den Lösungen zwischen 10 ppm und 10 % Aktivsauerstoff, vorzugsweise zwischen 50 und 5000 ppm Aktivsauerstoff vorhanden sind. Auch die verwendete Menge an Aktivator hängt vom Anwendungszweck ab. Je nach gewünschtem Aktivierungsgrad werden 0,03 - 1 Mol, vorzugsweise 0,1 - 0,5 Mol Aktivator pro Mol anorganischer Perverbindung verwendet, doch können in besonderen Fällen diese Grenzen auch über- oder unterschritten werden.

Das erfindungsgemäße Isatosäureanhydrid bzw. seine Derivate können zur Aktivierung in reiner Form oder, wenn dies, beispielsweise zur Erhöhung der Lagerstabilität, zweckmäßig ist, in speziellen Anbietungsformen, wie Tabletten, Granulaten oder in feinteiliger umhüllter Form (sogenannte Prills), eingesetzt werden. Besonderer Bedeutung kommt dabei solchen körnigen Formen zu, die durch Agglomerationsgranulation hergestellt werden. Für die maschinelle Dosierung eignen sich Lösungen in organischen Lösungsmitteln oder flüssige Dispersionen, die den Aktivator enthalten.

Bevorzugt erfolgt der Einsatz in vorkonfektionierten Mitteln im Gemisch mit den zu aktivierenden Perverbindungen und gegebenenfalls weiteren, für den gewünschten Bleich- oder Oxidationsprozeß erforderlichen Komponenten, wie pH-regulierenden Mitteln und Stabilisatoren für Perverbindungen. Dabei können neben Isatosäureanhydrid und/oder seinen Derivaten auch andere Aktivatoren zugegen sein. Durch die Abmischung mit ausgesuchten Mengen an Perverbindungen und weiteren Zusatzstoffen wird die Anwendung erleichtert und der Anwender erzielt sicherer das gewünschte Ergebnis, da sich beim Auflösen der Mittel ohne weiteres Zutun die optimalen Bedingungen einstellen. Derartige Mittel sind deshalb ein weiterer Gegenstand der vorliegenden Erfindung.

Auf dem Gebiet der Textilwäsche können die erfindungsgemäßen Aktivatoren mit nahezu allen üblichen Bestandteilen von Wasch- und Bleichmitteln kombiniert werden. Man kann auf diese Weise Mittel aufbauen, die sich speziell zur Textilbehandlung bei niedrigen Temperaturen eignen und auch solche, die in mehreren Temperaturbereichen bis hinauf zum traditionellen Bereich der Kochwäsche geeignet sind.

Hauptbestandteile solcher Wasch- und Bleichmittel sind, neben Perverbindungen und Aktivator, Gerüstsubstanzen (Builders) und Tenside. Daneben können andere übliche Hilfsstoffe und Begleitstoffe, wie Vergrauungsinhibitoren, Peroxidstabilisatoren, Elektrolyte, optische Aufheller, Enzyme, Parfümöle, Schaumregulatoren und avivierende Substanzen in diesen Mitteln vorliegen, wenn dies zweckmäßig ist.

Beispiele üblicher Gerüstsubstanzen sind kondensierte Phosphate, Alkalisilikate, Alkalicarbonate, Salze von Aminocarbonsäuren, wie Nitrilotriessigsäure, Salze von Polyphosphonsäuren, wie Hydroxyethandiphosphonsäure, Salze von Polycarbonsäuren, wie Citronensäure oder Polyacrylsäure und unlösliche Natriumaluminiumsilikate vom Typ Zeolith NaA und NaX.

Als Tenside kommen insbesondere solche vom Typ der nichtionischen und synthetischen anionischen Tenside in Frage. Beispiele für nichtionische Tenside sind die aus langkettigen Alkoholen oder Alkylphenolen und Ethylenoxid hergestellten Polyethylenglykolmonoalkyl- und Polyethylenglykolmonophenylether sowie die langkettigen Alkylglycoside.

Bei den anionischen Tensiden handelt es sich in erster Linie um Sulfate und Sulfonate langkettiger Verbindungen, beispielsweise Alkylbenzolsulfonate, Fettsäureestersulfonate, Alkansulfonate, Olefinsulfonate, Fettalkoholsulfate und Sulfate von Polyethylenglykolmonoethern. Weiterhin können Seifen und Salze langkettiger Acylcyanamide verwendet werden.

Typische Wasch- und Bleichmittel gemäß der Erfindung haben etwa folgende Zusammensetzung:

0,5 bis 20 Gew.-%, vorzugsweise 5 bis 15 Gew.-% anionische und/oder nichtionische Tenside,
 0,5 bis 60 Gew.-%, vorzugsweise 5 bis 40 Gew.-% Gerüstsubstanzen aus der Gruppe kondensierte
 Phosphate, Alkalisilikate, Alkalicarbonat, Natriumaluminiumsilikate und deren Mischungen,
 0 bis 20 Gew.-%, vorzugsweise 0,5 bis 8 Gew.-% Gerüstsubstanzen aus der Gruppe Salze von Aminocar-
 5 bonsäuren, Salze von Polyphosphonsäuren, Salze von Polycarbonsäuren und deren Mischungen,
 2 bis 35 Gew.-%, vorzugsweise 5 bis 30 Gew.-% anorganische Perverbindungen,
 0,3 bis 20 Gew.-%, vorzugsweise 1 bis 10 Gew.-% Isatosäureanhydrid und/oder seine Derivate,
 ad 100% übliche Hilfs- und Begleitstoffe und Wasser

Neben kombinierten Wasch- und Bleichmitteln kommen als Konfektionierungsform der erfindungsgemä-
 10 ßen Aktivatoren für die Textilwäsche auch Mittel in Betracht, die als Zusätze zu peroxidhaltigen oder
 peroxidfreien Waschmitteln angewendet werden. Sie enthalten im wesentlichen Aktivator bzw. ein Gemisch
 aus Aktivator und Perverbindung sowie gegebenenfalls weitere Hilfs- und Zusatzstoffe, insbesondere
 Stabilisatoren, pH-regulierende Mittel, Verdickungsmittel und Tenside.

Typische Bleichzusatzmittel gemäß der Erfindung haben etwa folgende Zusammensetzung:

15 5 bis 50 Gew.-%, vorzugsweise 15 bis 35 Gew.-% anorganische Perverbindung,
 2 bis 30 Gew.-%, vorzugsweise 5 bis 25 Gew.-% Isatosäureanhydrid und/oder seine Derivate,
 0 bis 5 Gew.-%, vorzugsweise 0,1 bis 3 Gew.-% Peroxidstabilisatoren,
 0 bis 40 Gew.-%, vorzugsweise 5 bis 30 Gew.-% pH-regulierende Mittel,
 ad 100 Gew.-% andere übliche Hilfs- und Zusatzstoffe.

20 Zur Reinigung harter Oberflächen bestimmte Mittel enthalten neben Perverbindung und Aktivator
 insbesondere Tenside, Gerüstsubstanzen und, im Falle von Polier- und Scheuermitteln, abrasiv wirkende
 Bestandteile. Da diese Mittel häufig bei Raumtemperatur angewendet werden, wirkt sich hier die Verwen-
 dung der erfindungsgemäßen Aktivatoren besonders vorteilhaft auf die bleichende und keimtötende Wir-
 kung aus.

25 Besondere Bedeutung besitzen konfektionierte Mittel bei der Anwendung in der Desinfektion, da hier im
 allgemeinen erhöhte Anforderungen an die Anwendungssicherheit gestellt werden. Desinfektionsmittel auf
 Basis der erfindungsgemäßen Aktivatoren enthalten neben diesem und anorganischen Perverbindungen im
 allgemeinen noch weitere Hilfs- und Zusatzstoffe, wie pH-regulierende Substanzen, Stabilisatoren und
 Tenside. In besondere Fällen können sie spezielle Mikrobizide zusätzlich enthalten, die die an sich sehr
 30 breite abtötende Wirkung der aktivierten Perverbindung gegenüber bestimmten Keimen verstärken.

Typische Desinfektionsmittel gemäß der Erfindung haben etwa folgende Zusammensetzung:

5 bis 40 Gew.-%, vorzugsweise 10 bis 20 Gew.-% anorganische Perverbindungen,
 2 bis 40 Gew.-%, vorzugsweise 5 bis 20 Gew.-% Isatosäureanhydrid und/oder seine Derivate,
 0 bis 5 Gew.-%, vorzugsweise 0,1 bis 3 Gew.-% Peroxidstabilisatoren,
 35 0,1 bis 20 Gew.-%, vorzugsweise 0,2 bis 5 Gew.-% Tenside,
 ad 100 Gew.-% weitere Hilfs- und Zusatzstoffe.

Die erfindungsgemäße Verwendung der Aktivatoren ist aber keinesfalls auf die Anwendung in konfektio-
 nierter Form dieser geschilderten oder anderer Arten beschränkt. So steht beispielsweise im gewerblichen
 Bereich im allgemeinen die Einzeldosierung von Reagenzien im Vordergrund, da sie oft das kostengünsti-
 40 gere Verfahren darstellt.

Beispiele

45 Die verwendeten Abkürzungen haben folgende Bedeutung:

AS	=	Acrylsäure
CMC	=	Carboxymethylcellulose
EDTA	=	Tetranatriumsalz der Ethylendiamintetraessigsäure
EDTMP	=	Hexanatriumsalz der Ethylendiamintetramethylenphosphonsäure (Peroxidstabilisator)
EO	=	Ethylenoxid
HEC	=	Hydroxyethylcellulose
MA	=	Maleinsäureanhydrid

55

1. Phosphathaltiges, bleichendes Textilwaschmittel in Pulverform.

5

10

15

Zusammensetzung (in Gewichtsprozent):	
Seife (C ₁₂ -C ₁₈)	1,5
Na-Dodecylbenzolsulfonat	9,0
Fettalkoholethoxylat (C ₁₂ -C ₁₈ + 10 EO)	3,5
Natriumtriphosphat	20,0
Natriumsilikat (3,2)	5,0
Zeolith NaA	15,0
EDTMP	0,3
MA-AS-Copolymer (60 : 40)	1,5
Natriumperboratmonohydrat	18,0
Isatosäureanhydrid	3,0
Aufheller, Parfüm, Enzym	ad 100
Carboxymethylcellulose, Na ₂ SO ₄ und Wasser	

Bei Anwendungskonzentration von 5 bis 10 g/l wurden mit diesem Mittel bei Waschttemperaturen von 20 bis 95 °C hervorragende Bleichergebnisse erzielt.

20

2. Prüfung der Bleichwirksamkeit an verschiedenen Testanschmutzungen auf Textilien.

Die Prüfung erfolgte im Launderometer, Typ Atlas Standard, unter Verwendung eines phosphatfreien Waschmittels bei folgenden Bedingungen:

25

Flottenvolumen 250 ml

Gewebe: 6,3 g Füllgewebe (weiße Baumwolle)

2,1 g Testgewebe

Wasserhärte: 17 ° d. H.

30

Temperaturen: 30 oder 40 °C

Waschzeit: 30 Minuten einschließlich Aufheizzeit (3 °C/min)

Spülen: 3 x 30 sec.

35

40

45

Waschmittelzusammensetzung (Gew.-%):	
Alkylbenzolsulfonat-Na-Salz	7
Talgalkohol + 5 EO	5,5
Na ₂ CO ₃	12
Natriumsilikat (3,2)	3,3
Zeolith NaA	28
EDTA	0,3
Natriumperborattetrahydrat	28
CMC + HEC	1,5
Na ₂ SO ₄ und Wasser	ad 100

Dosierung: Waschmittel 7,16 g/l

Aktivator 143 mg/l oder 1,26 mMol/l

50

Die Auswertung der Versuche wurde durch Remissionsmessung an den getrockneten Geweben vorgenommen. Die Ergebnisse, die in den folgenden Tabellen zusammengefaßt sind, stellen die Remissionswerte in % dar, bezogen auf BaSO₄ = 100, die bei einer Wellenlänge von 460 nm gemessen wurden. Höhere Werte zeigen helleres Gewebe an.

55

Tabelle 1

Versuche bei 30 °C					
Aktivator	Dosierung pro Liter	Rotwein auf Baumwolle	Johannisbeere auf Baumwolle	Tee auf veredelter Baumwolle	Rotwein auf Polyester/Baumwolle
ohne	-	46,1	51,8	33,9	54,2
Isatosäureanhydrid	143 mg 1,26 mMol	52,6 55,1	55,4 59,2	41,0 44,5	58,6 59,1
Phthalsäureanhydrid	143 mg 1,26 mMol	47,5 47,7	51,3 53,8	35,7 36,0	53,7 54,1
Bernsteinsäureanhydrid	143 mg 1,26 mMol	47,3 47,7	54,8 53,7	36,6 36,1	53,8 53,8

Tabelle 2

Aktivator	Dosierung pro Liter	Versuche bei 40 °C			
		Rotwein auf veredelter Baumwolle	Tee auf veredelter Baumwolle	Rotwein auf Polyester/Baumwolle	Tee auf Polyester/Baumwolle
ohne	-	44,5	38,0	54,4	51,3
Isosäureanhydrid	143mg	49,6	45,5	58,2	53,6
	1,26 mMol	52,7	47,7	60,7	53,3
Phthalsäureanhydrid	143 mg	45,0	39,2	55,2	50,8
	1,26 mMol	45,8	41,1	54,8	51,4
Bernsteinsäureanhydrid	143 mg	45,0	40,0	54,8	50,4
	1,26 mMol	44,6	39,2	54,8	50,3

Aus den Remissionswerten wird deutlich, daß mit Isatosäureanhydrid bei beiden Temperaturen eine sehr viel stärkere Aktivierung des Perborats als mit herkömmlichen Anhydridaktivatoren erreicht wird. Ähnlich gute Ergebnisse wurden bei Verwendung von N-Methylisatosäureanhydrid erhalten.

5

3. Prüfung der Bleichwirksamkeit an Textilien unter US-amerikanischen Waschbedingungen.

Die Prüfung erfolgte in einer Drehflügelwaschmaschine vom Typ Whirlpool unter Verwendung des phosphathaltigen Waschmittels Tide bei folgenden Bedingungen:

10 Flottenvolumen: 65 l

Gewebe: 2,3 kg Füllgewebe (weiße Baumwolle)

+ 8 Testanschmutzungen (je 1 Lappen von 2,1 g)

Wasserhärte: 5,6 °dH (99 mg CaCO₃, Ca : Mg = 3 : 1)

Waschzeit: 14 Minuten

15 Temperatur: 24 °C (cold wash)

Dosierung: 1,35 g Waschmittel

(pro Liter) + 67,5 mg Perboratmonohydrat

+ 54 mg Aktivator

20 Die Auswertung erfolgte durch Remissionsmessung wie in Beispiel 2. Tabelle 3 enthält die Versuchsergebnisse an verschiedenen Testanschmutzungen im Vergleich zu heute üblichen Aktivatoren (Mittelwerte aus 4 Versuchen):

25

30

35

40

45

50

55

Tabelle 3

Aktivator	Versuche bei 24 °C			
	Johannisbeere auf Baumwolle	Rotwein auf veredelter Baumwolle	Tee auf veredel-Baumwolle	Rotwein auf Polyester/Baumwolle
Ohne Perborat und Aktivator	40,5	36,9	27,1	47,7
Isatosäureanhydrid	45,7	39,6	33,0	50,3
Tetraacetyllethylendiamin	42,7	38,0	31,1	48,7
Isononansäuresulfophenylester-Na-Salz	41,8	38,5	30,3	48,9

Die Ergebnisse zeigen, daß Isatosäureanhydrid auch unter US-amerikanischen Waschbedingungen vorteilhaft eingesetzt werden kann.

Eine ähnliche Steigerung der Oxidationswirkung anorganischer Perverbindungen erzielt man auch auf anderen Anwendungsgebieten.

5

4. Prüfung der Lagerstabilität

Die Lagerung erfolgte in Mischung mit einem pulverförmigen phosphatfreien Waschmittel, wobei diese
10 Mischung 3 Gew.-% an Aktivator entweder in reiner Form oder in Form von Agglomerationsgranulat enthielt.

Das Waschmittel hatte folgende Zusammensetzung (in Gew.-%):	
Seife	1,5
Na-Dodecylbenzolsulfonat	8,0
Fettalkoholethoxylat	4,0
Na ₂ CO ₃	8
Natriumsilikat (3,2)	3,5
Zeolith NaA	25
Hydroxyethandiphosphonat(Na-Salz)	0,3
MA-AS-Copolymer (60 : 40)	5
Natriumperborattetrahydrat	26
Aufheller, Parfüm, Enzym, Carboxymethylcellulose Na ₂ SO ₄ und Wasser	ad 100

25 Die Aktivatorgranulate waren aus den reinen, pulverförmigen Aktivatoren und Carboxymethylcellulose als Bindemittel gemäß DE 30 11 998 hergestellt worden und enthielten 94 Gew.-% Aktivsubstanz.

Die Lagerung der Mischungen, die die Aktivatoren in granulierter Form enthielten, erfolgte in kaschier-
ten Kartons in einer Klimazelle bei 30 °C und 80 % relativer Feuchte. Die anderen Mischungen wurden in
unkaschierten Kartons im Labor gelagert. In allen Fällen wurde zu Beginn, sowie nach 4 und 8 Wochen
30 Lagerzeit jodometrisch die Persäure bestimmt, die sich beim Auflösen der Mischungen in Wasser unter
Standardbedingungen bildete. Tabelle 3 enthält die Ergebnisse in relativen Zahlen, bezogen auf 100 %
Persäurebildung zu Beginn der Lagerung. Bei beiden Lagerbedingungen zeigt sich die überlegene Stabilität
des Isatosäureanhydrids.

35

Tabelle 4

Aktivator	Persäurebildung in % nach		
	0 Wochen	4 Wochen	8 Wochen
Bernsteinsäureanhydride	100	30	0
Phthalsäureanhydrid	100	19	0
Isatosäureanhydrid	100	85	67
Bernsteinsäureanhydrid, granuliert	100	16	0
Phthalsäureanhydrid, granuliert	100	0	-
Isatosäureanhydrid, granuliert	100	88	58

50 5. Desinfektionsmittel

55

Zusammensetzung (Gewichtsprozent)	
Natriumperboratmonohydrat	12,0
Isatosäureanhydrid	12,0
Na ₂ CO ₃	15,0
Na ₄ P ₂ O ₇	25,0
EDTMP	1,2
Nonylphenoethoxylat (9 EO)	1,3
Na ₂ SO ₄ und Wasser	ad 100

Das pulverförmige Mittel wurde nach dem Auflösen im Wasser bei Raumtemperatur in Form eines Bades zur Instrumentendesinfektion eingesetzt. Bei Einsatzmengen von etwa 4 g pro Liter betrugen die notwendigen Desinfektionszeiten weniger als 60 Minuten.

6. Prüfung der desinfizierenden Wirkung

Diese Prüfung wurde im sogenannten qualitativen Suspensionsversuch gemäß den Richtlinien für die Prüfung und Bewertung chemischer Desinfektionsverfahren der Deutschen Gesellschaft für Hygiene und Mikrobiologie (DGHM), Stand 1981, ausgeführt. Bei diesem Test werden je 10 ml der zu prüfenden Desinfektionsmittelverdünnung mit 0,1 ml einer Keimsuspension (10⁷ -10⁸ Keime/ml) bei 20 °C gut vermischt. Nach Einwirkungszeiten von 5, 15, 30 und 60 Minuten werden jeweils 0,1 ml dieser Mischungen entnommen und in 10 ml eines Kulturmediums geimpft. Durch Bebrüten dieser Subkulturen bei 37 °C (72 h) wird geprüft, ob noch vermehrungsfähige Keime vorhanden sind.

Prüflösung: Waschmittel gemäß Beispiel 2 in Wasser von 17 °dH, auf pH 10 eingestellt,

Dosierung: Waschmittel: 10 g/l

Aktivator: 150, 300 oder 600 mg/l

Temperatur: 37 °C

Kulturmedium: Caseinpepton-Sojabohnenmehlpepton-Agar

Die Ergebnisse mit vier Testkeimen sind in der folgenden Tabelle als maximale Abtötungszeiten in Minuten angegeben:

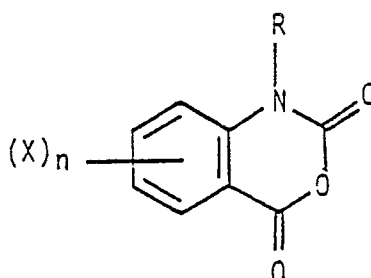
Tabelle 5

Aktivator	Konzentration mg/l	Staph. aureus	E.coli	Pseud. aeruginosa	Candida albicans
Isatosäureanhydrid	0	> 60	> 60	> 60	> 60
	600	5	5	5	5
	300	5	5	5	5
N-Methylisatosäureanhydrid	150	5	5	> 60	60
	600	5	15	30	5
	300	15	30	60	15
	150	60	> 60	> 60	> 60

Auch aus diesen Daten wird die hervorragende Aktivierungswirkung der erfindungsgemäßen Aktivatoren deutlich.

Ansprüche

1. Verwendung eines Isatosäureanhydrids der Formel



in der R einen der Reste H, Methyl, Ethyl, n-Propyl, iso-Propyl, n-Butyl, iso-Butyl, Propenyl, Butenyl, Cyclohexyl, Phenyl oder Benzyl bedeutet, X aus der Gruppe H, Methyl, Methoxy, Chlor, Brom und SO_3^- ausgewählt ist und n entweder 0,1 oder 2 ist, als Aktivator für anorganische Perverbindungen in Oxidations-, Desinfektions- und Bleichflotten.

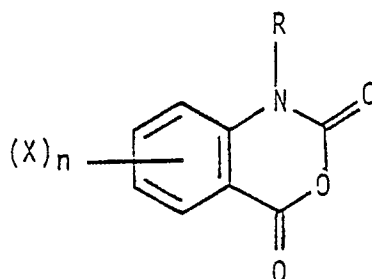
2. Verwendung eines Isatosäureanhydrids nach Anspruch 1, wobei in der Formel n den Wert 0 hat und R entweder H, Methyl, Ethyl, n-Propyl oder iso-Propyl bedeutet.

3. Verwendung nach Anspruch 1 des unsubstituierten Isatosäureanhydrids.

4. Verwendung nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß die Aktivierung in überwiegend wäßriger Lösung bei einem pH-Wert zwischen 8 und 11 erfolgt.

5. Verwendung nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß zur Aktivierung von 1 Mol Aktivsauerstoff aus der anorganischen Perverbindung 1 = 0,03 Mol, vorzugsweise 0,5 - 0,1 Mol an Aktivator eingesetzt wird.

6. Oxidations-, Bleich- oder Desinfektionsmittel, enthaltend eine anorganische Perverbindung und einen Aktivator sowie gegebenenfalls pH-regulierende Mittel und Stabilisatoren für die Perverbindung, dadurch gekennzeichnet, daß es als Aktivator ein Isatosäureanhydrid enthält, das der Formel



entspricht, in der R einen der Reste H, Methyl, Ethyl, n-Propyl, iso-Propyl, n-Butyl, iso-Butyl, Propenyl, Butenyl, Cyclohexyl, Phenyl oder Benzyl bedeutet, X aus der Gruppe H, Methyl, Methoxy, Chlor, Brom und SO_3^- ausgewählt ist und n entweder 0,1 oder 2 ist.

7. Mittel nach Anspruch 6, enthaltend ein Isatosäureanhydrid, bei dem in der Formel n den Wert 0 hat und R einen der Reste H, Methyl, Ethyl, n-Propyl und iso-Propyl bedeutet.

8. Mittel nach Anspruch 6, enthaltend unsubstituiertes Isatosäureanhydrid.

9. Mittel nach einen der Ansprüche 6 bis 8, dadurch gekennzeichnet, daß die anorganische Perverbindung ausgewählt ist aus der Gruppe Natriumperborate, Natriumpercarbonat und deren Mischungen.

10. Mittel nach einen der Ansprüche 6 bis 8, dadurch gekennzeichnet, daß es auf 1 Mol der anorganischen Perverbindung 1 - 0,03 Mol, vorzugsweise 0,5 - 0,1 Mol Aktivator enthält.

11. Wasch- und Bleichmittel gemäß Anspruch 6, bestehend aus:
0,5 bis 20 Gew.-%, vorzugsweise 5 bis 15 Gew.-% anionische und/oder nichtionische Tenside,
0,5 bis 60 Gew.-%, vorzugsweise 5 bis 40 Gew.-% Gerüstsubstanzen aus der Gruppe kondensierte Phosphate, Alkalisilikate, Alkalicarbonat, Natriumaluminiumsilikate und deren Mischungen,
0 bis 20 Gew.-%, vorzugsweise 0,5 bis 8 Gew.-% Gerüstsubstanzen aus der Gruppe Salze von Aminocarbonsäuren, Salze von Polyphosphonsäuren, Salze von Polycarbonsäuren und deren Mischungen,

2 bis 35 Gew.-%, vorzugsweise 5 bis 30 Gew.-% anorganische Perverbindungen,
0,3 bis 20 Gew.-%, vorzugsweise 1 bis 10 Gew.-% Aktivator,
ad 100 % übliche Hilfs- und Begleitstoffe und Wasser.

12. Bleichzusatzmittel gemäß Anspruch 6, bestehend aus:

- 5 5 bis 50 Gew.-%, vorzugsweise 15 bis 35 Gew.-% anorganische Perverbindung,
2 bis 30 Gew.-%, vorzugsweise 5 bis 25 Gew.-% Aktivator,
0 bis 5 Gew.-%, vorzugsweise 0,1 bis 3 Gew.-% Peroxidstabilisatoren,
0 bis 40 Gew.-%, vorzugsweise 5 bis 30 Gew.-% pH-regulierende Mittel,
ad 100 Gew.-% andere übliche Hilfs- und Zusatzstoffe.
- 10 13. Desinfektionsmittel gemäß Anspruch 6, bestehend aus:
5 bis 40 Gew.-%, vorzugsweise 10 bis 20 Gew.-% anorganische Perverbindungen,
2 bis 40 Gew.-%, vorzugsweise 5 bis 20 Gew.-% Aktivator,
0 bis 5 Gew.-%, vorzugsweise 0,1 bis 3 Gew.-% Peroxidstabilisatoren,
0,1 bis 20 Gew.-%, vorzugsweise 0,2 bis 5 Gew.-% Tenside,
- 15 ad 100 Gew.-% weitere Hilfs- und Zusatzstoffe.

20

25

30

35

40

45

50

55



Europäisches
Patentamt

EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

Nummer der Anmeldung

EP 89 10 3637

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betrifft Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int. Cl.4)
A	FR-A-2 346 444 (HENKEL) ---		C 11 D 3/395
A	DE-A-2 124 833 (HENKEL) -----		C 11 D 3/28
			RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (Int. Cl.4)
			C 11 D D 06 C
Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt			
Recherchenort	Abschlußdatum der Recherche	Prüfer	
DEN HAAG	30-05-1989	GOLLER P.	
KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTE		T : der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze E : älteres Patentdokument, das jedoch erst am oder nach dem Anmeldedatum veröffentlicht worden ist D : in der Anmeldung angeführtes Dokument L : aus andern Gründen angeführtes Dokument & : Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument	
X : von besonderer Bedeutung allein betrachtet Y : von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer andern Veröffentlichung derselben Kategorie A : technologischer Hintergrund O : nichtschriftliche Offenbarung P : Zwischenliteratur			