



⑫ **EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG**

⑳ Anmeldenummer: **91108249.3**

⑤① Int. Cl.⁵: **C11D 3/39, C11D 11/00**

㉔ Anmeldetag: **22.05.91**

③① Priorität: **13.06.90 DD 341579**

④③ Veröffentlichungstag der Anmeldung:
18.12.91 Patentblatt 91/51

④④ Benannte Vertragsstaaten:
AT ES FR IT SE

⑦① Anmelder: **LEUNA-WERKE AG**

O-4220 Leuna 3(DE)

⑦② Erfinder: **Voigt, Dietrich, Dr.**
Block 516/2

O-4090 Halle-Neustadt(DE)

Erfinder: **Schmidt, Harald, Dr.**
Dürerstrasse 15

O-4200 Merseburg(DE)

Erfinder: **Werner, Wilfried**
Max-Lingner-Strasse 8

O-4850 Weissenfels(DE)

Erfinder: **Piorek, Gerd, Dipl.-Chem.**
Block 515/10

O-4090 Halle-Neustadt(DE)

Erfinder: **Seichter, Eckhard, Dr.**
Jenaer Strasse 1

O-4800 Naumburg(DE)

⑤④ **Reinigungsmittelkomposition.**

⑤⑦ Es wird eine Reinigungsmittelkomposition mit bleichender und desinfizierender Wirkung, bestehend aus peroxidischen Bleichmittel, entsprechenden Bleichmittelaktivator und die Reinigungswirkung unterstützenden Substanzen, beschrieben. Hohe Bleichmittelkonzentrationen werden in Gegenwart eines Bleichmittelaktivators stabilisiert durch die Aufnahme der staubförmigen Anteile des Bleichmittels in den Poren eines Basis-Waschmittels. Die Reinigungsmittelkomposition ist sowohl direkt auf dem textilen Gewebe als auch als Zusatz zu Waschflotten mit konventionellen Waschmittel, insbesondere solchen ohne Bleichsystem, bereits bei Temperaturen ab 20 °C anwendbar.

EP 0 461 428 A2

Die Erfindung betrifft eine bleichende und desinfizierende Reinigungsmittelkomposition, die allein oder in Kombination mit konventionellen Waschmitteln sowohl direkt auf dem zu reinigenden Gegenstand als auch als Zusatz zu einer Waschflotte verwendet werden kann, wobei die bleichende und desinfizierende Wirkung bereits bei Temperaturen ab 20 °C erreicht wird.

5 Textilien weisen neben einer allgemeinen Verschmutzung häufig flächenmäßig begrenzte, aber intensive Verunreinigungen auf, deren Entfernung besondere Maßnahmen erfordert, die über das Reinigungsvermögen einer normalen Waschflotte hinausgehen (SÖFW 115, 380 bis 382, 391 bis 396). Insbesondere die für empfindliche Textilien im Niedrigtemperaturbereich anzuwendenden Waschmittel zeigen in solchen Fällen einen unzureichenden Reinigungseffekt, der durch das Fehlen von Bleichsystemen, vor allem in
10 Flüssig-Waschmitteln verstärkt wird.

Es ist bekannt, die Reinigungswirkung von konventionellen Waschmitteln durch den gezielten Zusatz von Bleichkompositionen, teilweise auch als Fleckensalz bezeichnet, zu verbessern. Um bereits im Niedrigtemperaturbereich eine bleichende und desinfizierende Wirkung zu erreichen, ist immer eine Kombination von peroxidischem Bleichmittel und einem Bleichaktivator, aus dem das eigentliche bleichende und
15 desinfizierende Agens gebildet wird, notwendig. So wird eine Reihe von mit hohen Bleichmittelkonzentrationen, aber 4 Masse-% nicht überschreitenden Bleichaktivatoranteilen ausgerüsteten Waschmitteln mit erhöhter Bleichwirkung beschrieben (z. B. EP 283 252, DE-OS 3 615 788, CH-PS 662 360, CH-PS 606 411). Da aber die Bleichwirkung im Niedrigtemperaturbereich nur durch die Bleichaktivatorkonzentration bzw. durch den dadurch zugänglichen Aktivsauerstoff bestimmt wird, geht die Wirkung der genannten
20 Gemische nicht über die bleichenden Waschmittel hinaus oder es müssen überproportional große Mengen eingesetzt werden.

Es ist weiterhin bekannt, ca. 25 Masse-% Natriumperborat mit 10 bis 20 Masse-% Bleichmittelaktivator, vor allem Tetraacetylenhydriammonium (TAED), in Gegenwart von Sequestrierungsmitteln (US-PS 4 412 950, EP 122 763), Tensiden und Stabilisatoren (CH-PS 606 411, DE-OS 3 623 914) und unter Zusatz von
25 Harnstoff und gegebenenfalls Natriumsulfat (DE-OS 3 639 115) zusammenzubringen. Darüber hinaus ist es bekannt, für solche Reinigungskompositionen flüssige bzw. leicht schmelzbare Bleichmittelaktivatoren (EP 122 763) und einen Überschuß an Bleichmittelaktivatoren (US-PS 3 789 002) einzusetzen. Das wichtigste Anliegen dieser technischen Lösungen ist die Unterdrückung der in der Waschflotte gewünschten schnellen Reaktion zwischen dem Bleichmittel und dem Bleichmittelaktivator bei der Lagerung der entsprechenden
30 Bleichkomposition, beispielsweise in einer Pappfaltschachtel, bei Raumtemperatur und einer Luftfeuchtigkeit bis zu 80 % rel. Entsprechend dieser Zielstellung wird nahezu ausschließlich die Verwendung von kristallwasserfreien Natriumperborat gefordert (US-PS 4 422 950, DE-OS 3 639 115, DE-OS 3 623 914, CH-PS 606 411, EP 122 763).

Nach US-PS 3 789 002 wird als Bleichmittel zwar Natriumperborattetrahydrat ($\text{NaBO}_3 \times 4\text{H}_2\text{O}$)
35 herangezogen, aber es muß ein in hoher Verdünnung granulierter Bleichmittelaktivator im Überschuß verwendet werden, wobei bereits nach 50 Tagen Lagerung nahezu 80 % der bleichenden Wirkung verschwunden sind. Andere technische Lösungen erfordern hohe Anteile Tenside, insbesondere Nonionics bis zu 40 Masse-% (US-PS 4 422 950, CH 606 411, DE-OS 3 623 914), um eine Reaktion zwischen Bleichmittel und Bleichmittelaktivator weitgehend unterdrücken zu können. Andere Verdünnungsmittel für
40 die reaktiven Komponenten sind Salzkombinationen (DE-OS 3 639 115), die bis 40 °C keinen Phasenübergang besitzen.

Reinigungsmittel auf der Basis von Bleichmittelaktivatoren, wie Phthalsäureanhydrid (CH-PS 654 021), quarternären Ammoniumverbindungen (EP 303 520), chlorhaltigen Heterocyclen (DE-OS 2 655 971, EP 328 697) und Porphinen (DE-OS 2 948 923), stellen wegen der geringen Entwicklung von aktivem Sauerstoff,
45 meist auch nur unter speziellen Bedingungen, keine technisch und ökonomisch vertretbare Lösung dar.

Für die bekannten technischen Lösungen für eine Reinigungsmittelkomposition wurde ein direkter Einsatz auf den verunreinigten Textilien nicht beschrieben.

Ziel der Erfindung ist eine bereits bei Raumtemperatur direkt auf Textilien oder bei Zusatz zu einer Waschflotte bleichend und desinfizierend wirkende Reinigungsmittelkomposition, die auch bei längerer
50 Lagerung chemisch stabil ist und eine nahezu unveränderte Wirkung zeigt.

Für die Erfindung bestand die Aufgabe, hohe Konzentrationen von peroxidischen Bleichmitteln und geeigneten Bleichmittelaktivatoren so mit einander in einer Reinigungsmittelkomposition zusammenzubringen, daß als weitere Komponenten nur solche benötigt werden, die den Bleich- und Desinfektionsprozeß der aus dem Bleichmittel und dem Bleichmittelaktivator gebildeten Percarbonsäure unterstützen, und diese
55 Komponenten auf geeignete Weise eine Wechselwirkung, insbesondere zwischen den staubförmigen Anteilen des Bleichmittels mit dem Bleichmittelaktivator unterbinden, so daß eine Bildung von Wasser durch Zersetzung des Bleichmittels und damit eine Beschleunigung der Zersetzung nicht eintreten kann.

Diese Aufgabe wird durch eine Reinigungsmittelkomposition mit bleichender und desinfizierender

Wirkung im Niedrigtemperaturbereich ab 20 °C aus peroxidischen Bleichmitteln und Bleichmittelaktivatorgranulat sowie anderen waschmitteltypischen Substanzen zur Anwendung direkt auf dem textilen Gewebe und/oder als Zusatz zur Waschflotte aus konventionellen Waschmitteln erfindungsgemäß dadurch gelöst, daß sie aus dem Gemenge von einem Masseteil des sprühgetrockneten Gemisches von Tensiden, Buildern und anderen waschmitteltypischen Substanzen mit einer spezifischen Oberfläche von 0,8 bis 2,0 m²/g, einem Porenvolumen von 20 bis 40 % sowie einem Porendurchmesser von 0,006 bis 0,02 mm für 50 bis 60 % aller Poren, in das durch intensives Mischen 0,3 bis 1,1 Masseteile peroxidisches Bleichmittel eingearbeitet werden und 0,2 bis 0,7 Masseteilen Bleichmittelaktivatorgranulat mit einem Wirkstoffgehalt von mindestens 70 Masse-% bestehen.

Die erfindungsgemäße Reinigungsmittelkomposition wird dadurch hergestellt, daß in einem Masseteil eines sprühgetrockneten Gemisches von Tensiden, Buildern und anderen waschmitteltypischen Substanzen mit einer spezifischen Oberfläche von 0,8 bis 2,0 m²/g, einem Porenvolumen von 20 bis 40 % sowie einem Porendurchmesser von 0,006 bis 0,02 mm für 50 bis 60 % aller Poren durch intensives Mischen 0,3 bis 1,1 Masseteile peroxidisches Bleichmittel eingearbeitet werden und daß anschließend in der so erhaltenen Mischung 0,2 bis 0,7 Masseteile Bleichmittelaktivatorgranulat mit einem Wirkstoffgehalt von mindestens 70 Masse-% verteilt werden.

Es ist nach dem erfindungsgemäßen Verfahren weiterhin möglich, die Mischung aus dem peroxidischen Bleichmittel und dem St.-WM mit einem flüssigen oder geschmolzenen nichtionischen Tensid in einer Menge von 1 bis 5 Masse-%, bezogen auf die Gesamtmenge der Reinigungsmittelkomposition, zu besprühen, so daß ein nahezu gleichmäßiger Tensidfilm auf dem Gemisch aus Bleichmittel und St.-WM gebildet wird.

Als peroxidisches Bleichmittel wird nach dem erfindungsgemäßen Verfahren vorzugsweise Natriumperborattetrahydrat (NaBO₃ · 4H₂O) verwendet. Es ist jedoch auch möglich, andere peroxidische Bleichmittel einzusetzen, wie beispielsweise Natriumperborate mit anderen Kristallwassergehalten oder Natriumcarbonatperoxohydrat.

Der Bleichmittelaktivator wird nach dem erfindungsgemäßen Verfahren ausschließlich in granulierter Form verwendet, wobei sich mindestens 80 % im Korngrößenbereich von 0,5 bis 1,6 mm befinden sollen. Wegen der guten Löslichkeit, der schnellen und selektiven Perhydrolyse und der hohen erreichbaren Peressigsäurekonzentration wird vorzugsweise 1,5-Diacetyl-2,4-dioxohexahydro-1,3,5-triazin-Granulat (DADHT-Granulat) benutzt. Jedoch ist es nach dem erfindungsgemäßen Verfahren auch möglich, andere Bleichmittelaktivatoren, wie Tetraacetyl-ethylendiamin (TAED), Tetraacetyl-glycouril (TAGU) oder Pentaacetylglucose (PAG) in granulierter Form einzusetzen.

An das sprühgetrocknete Gemisch aus typischen Waschmittelbestandteilen (st.-WM) werden über die Anforderungen an Oberfläche und Porenstruktur hinaus keine weiteren Bedingungen gestellt. Es kann auf bekannte Weise aus einer entsprechenden Slurry hergestellt werden, beispielsweise durch Versprühen bei einer Slurry-Konzentration von 60 bis 65 Masse-%, einer Trocknungstemperatur von ca. 90 °C und einer Temperatur der Trocknungsluft von 280 bis 300 °C. Für die Einarbeitung des peroxidischen Bleichmittels in das sprühgetrocknete St.-WM sind keine besonderen technischen Einrichtungen erforderlich.

Es ist jedoch nach dem erfindungsgemäßen Verfahren erwünscht, das sprühgetrocknete St.-WM und das Natriumperborattetrahydrat intensiv, aber mechanisch schonend zu mischen, damit der Bleichmittelstaub in die Poren des St.-WM eindringen kann.

Das nach dem erfindungsgemäßen Verfahren mögliche Aufbringen von nichtionischen Tensiden auf die Mischung aus Bleichmittel und St.-WM erfolgt durch Aufsprühen der Nonionics in flüssiger Form auf die ausreichend homogenisierte Mischung aus Bleichmittel und St.-WM. Als nichtionische Tenside werden bevorzugt Fettalkoholethoxylate und/oder Alkylphenolethoxylate verwendet.

Von den erfindungsgemäßen, bleichenden und desinfizierenden Reinigungsmittelkompositionen wurden die Lagerstabilität und die Reinigungswirkung sowohl direkt auf der Faser bzw. von Textilien als auch als Zusatz zu Waschflotten von konventionellen Waschmitteln geprüft. Diese Ausprüfungen erfolgen unter den folgenden Bedingungen.

Die chemische Stabilität der Reinigungsmittelkomposition wurde sowohl einem Kurz- als auch einem Langzeitlagertest unterworfen:

Art der Prüfung	Kurzzeittest	Langzeittest
Lagerbedingungen		
5 Temperatur °C	40	25
rel. Luftfeuchte %	80	75
Lagerdauer Tage	14	185
10 Art der Lagerung	offene Glasschale	Pappfaltschachteln
analytische Kontrolle		
BM-Gehalt	+	+
15 BA-Gehalt	+	+

20 BM = Bleichmittel
BA = Bleichmittelaktivator

Die Bestimmung der Bleichwirkung wurde wie folgt durchgeführt:

25 - auf dem Gewebe direkt

Die Gewebestücken fit verschiedenen Anschmutzungen wurden vor der Behandlung gleichmäßig angefeuchtet. Danach wurde auf eine Kreisfläche mit einem Durchmesser von ca. 35 mm 2 g der Reinigungsmittelkomposition aufgetragen. Die Verweilzeit betrug bei einer Temperatur von 20 bis 25 °C 30 Minuten. Danach wurde das Reinigungsmittelgemisch abgespült und das Gewebe an der Luft getrocknet. Die Auswertung erfolgte durch visuelle Beurteilung der Entfernung der Anschmutzung. Als Anschmutzungen wurden verwendet

Bleichtestgewebe nach TGL 29 799/05

35 Rotwein-, Tee-, Kaffee-, Johannisbeer- und Kakaogewebe nach TGL 27 448

- als Zusatz zu einer Waschflotte

In einer Haushaltswaschmaschine wurde das Bleichvermögen der Reinigungsmittelkompositionen allein oder als Zusatz zu Waschflotten aus Vollwaschmitteln, 60 °C-Waschmitteln und Flüssigwaschmitteln geprüft. Die Beurteilung der Ergebnisse erfolgte nach TGL 29 799/05.

40 In einem Chargenmischer wird das St.-WM vorgelegt und nach Inbetriebnahme der Mischerschnecke wurde das Bleichmittel in den Mischer eingetragen und über 30 Minuten in das St-WM eingearbeitet. Anschließend wird über 2 gleichmäßig über die Länge des Chargenmischers verteilte Düsen das flüssige, nichtionogene Tensid aufgesprüht, wobei die Mischeinrichtung in Betrieb bleibt. Nach dem Aufbringen des nichtionogenen Tensids auf das Gemisch aus Bleichmittel und St.-WM wird das Mischen weitere 10 Minuten fortgesetzt. Erst dann wird der granuliert Bleichmittelaktivator zugesetzt und über 10 Minuten in der Reinigungsmittelkomposition gleichmäßig verteilt.

Der Schritt "Aufbringen" des nichtionogenen Tensids kann entfallen, wenn ein solcher Zusatz zu der Reinigungsmittelkomposition nicht vorgesehen ist.

50 Zu den Masseverhältnissen der einzelnen Beispiel und den Ausprüfungsergebnissen vgl. Tabelle 1 und 2.

Legende zu den Beispielen

5	- St.-WM Zusammensetzung		
	Alkylbe ⁿ zensulfonate	11,0	Masse-%
	Nonionics	2,8	"
10	Natriumtripolyphosphat	44,9	"
	Silikate	7,0	"
	Seife	6,9	"

15	Natriumsulfat	16,5	Masse-%
	Natriumcarbonat	5,7	"
	Carboxymethylzellulose	1,0	"
20	opt. Aufheller	0,2	"
	Wasser	Rest zu 100	%

25 Textur

	Art des St.-WM	I	II	III
30	spezifische Ober- fläche m ² /g	0,9	1,2	1,6
	Porenvolumen %	27	34	38
35	Porendurchmesser % im Bereich von 0,006 bis 0,02 mm	51	53	56

40	- A	= NaBO ₃ x 4 H ₂ O 98 %ig
	B	= Na ₂ CO ₃ • 1,5 H ₂ O ₂ 84 %ig
	C	= C ₁₀ -C ₁₄ -Fettalkoholethoxylat mit 8 EO
	D	= C ₁₂ -Alkylphenoethoxylat mit ca. 8 EO
	E	= NaBO ₃ x 3 H ₂ O 99 %ig
45	B	A = Bleichmittelaktivator
	BM	= Bleichmittel

50

55

Tabelle 1

Beispiel	1	2	3	4	5
Reinigungsmittelkompo-					
sition aus					
BM Art	A	A	A	A	A
Menge kg	3,5	3,0	2,5	3,0	3,0
BA Art	DADHT	DADHT	DADHT	DADHT	DADHT
Wirkstoffgehalt %	80,0	80,0	80,0	80,0	80,0
Menge kg	2,1	1,9	2,0	2,1	2,1
St.-WM Art	I	I	I	II	II
Menge kg	4,4	5,1	5,5	4,6	4,6
Nonionics Art	-	-	-	C	D
Menge kg	-	-	-	0,3	0,3
Lagerbeständigkeit Ver-					
lust an BM in % rel.					
nach					
Kurzzeitlagerung	23,8	5,0	4,6	5,0	2,4
nach					
Langzeitlagerung	19,1	8,8	7,0	6,5	6,8
Verlust an BA in % rel.					
nach					
Kurzzeitlagerung	26,2	14,5	1,1	16,5	13,3
nach					
Langzeitlagerung	20,3	13,6	9,6	8,2	9,4
Bleichvermögen TGL 29799/05					
in %					
Bleichtestgewebe	218	120	219	226	213
Rotweingewebe	92	91	95	94	95
Bleichwirkung auf dem Ge-					
webe direkt					
Anschmutzung					
Rotwein					
Kaffee	sehr	gut	gut	sehr	sehr
Kaffee	gut			gut	gut
Johannisbeere					
Kakao	gut	gut	gut	gut	gut

Tabelle 2

Beispiel	6	7	8	9	10
Reinigungsmittelkompo-					
sition aus					
BM Art	A	B	A	A	E
Menge kg	3,5	3,0	3,0	3,0	2,7
BA Art	DADHT	DADHT	TAED	TAED	DADHT
Wirkstoffgehalt %	75	80	85	85	80
Menge kg	2,5	2,2	1,8	2,1	2,0
St.WM Art	III	I	I	II	III
Menge kg	3,5	4,8	5,2	4,6	5,3
Nonionics Art	C	-	-	C	-
Menge kg	0,5	-	-	0,3	-
Lagerbeständigkeit Ver-					
lust an BM in % rel.					
nach					
Kurzzeitlagerung	17,6	20,8	7,4	7,8	8,4
nach					
Langzeitlagerung	16,2	16,8	8,7	11,0	12,9
Verlust an BA in % rel.					
nach					
Kurzzeitlagerung	12,7	24,7	10,5	8,5	7,8
nach					
Langzeitlagerung	18,1	18,5	12,4	9,8	12,0
Bleichvermögen TGL 29799/05		.			
in %					
Bleichtestgewebe	184	210	177	215	162
Rotweingewebe	94	96	94	95	91
Bleichwirkung auf dem Ge-					
webe direkt					
Anschmutzung					
Rotwein)					
Tee)	sehr	gut	mäßig	mäßig	mäßig
Kaffee)	gut				
Johannisbeere)					
Kakao	gut	gut	mäßig	mäßig	mäßig

55 Patentansprüche

1. Reinigungsmittelkomposition mit bleichender und desinfizierender Wirkung im Niedrigtemperaturbereich ab 20 °C aus peroxidischen Bleichmitteln und Bleichmittelaktivatorgranulat sowie anderen wasch-

- mitteltypischen Substanzen zur Anwendung direkt auf dem textilen Gewebe und/oder als Zusatz zur Waschflotte aus konventionellen Waschmitteln, dadurch gekennzeichnet, daß sie aus dem Gemenge von einem Masseteil des sprühgetrockneten Gemisches von Tensiden, Buildern und anderen waschmitteltypischen Substanzen mit einer spezifischen Oberfläche von 0,8 bis 2,0 m²/g, einem Porenvolumen von 20 bis 40 % sowie einem Porendurchmesser von 0,006 bis 0,02 mm für 50 bis 60 % aller Poren, in das durch intensives Mischen 0,3 bis 1,1 Masseteile peroxidisches Bleichmittel eingearbeitet werden und 0,2 bis 0,7 Masseteilen Bleichmittelaktivatorgranulat mit einem Wirkstoffgehalt von mindestens 70 Masse-% bestehen.
2. Verfahren zur Herstellung einer Reinigungsmittelkomposition gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß in einem Masseteil eines sprühgetrockneten Gemisches von Tensiden, Buildern und anderen waschmitteltypischen Substanzen mit einer spezifischen Oberfläche von 0,8 bis 2,0 m²/g, einem Porenvolumen von 20 bis 40 % sowie einem Porendurchmesser von 0,006 bis 0,02 mm für 50 bis 60 % aller Poren durch intensives Mischen 0,3 bis 1,1 Masseteile peroxidisches Bleichmittel eingearbeitet werden und daß anschließend in der so erhaltenen Mischung 0,2 bis 0,7 Masseteile Bleichmittelaktivatorgranulat mit einem Wirkstoffgehalt von mindestens 70 Masse-% verteilt werden.
3. Verfahren nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, daß auf das Gemisch aus peroxidischen Bleichmittel und sprühgetrockneter Mischung aus Tensiden, Buildern und anderen waschmitteltypischen Substanzen flüssige oder geschmolzene nichtionogene Tenside in einer Menge von 1 bis 5 Masse-%, bezogen auf die Reinigungsmittelkomposition, aufgesprüht und gleichmäßig verteilt werden.
4. Verfahren nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, daß als peroxidische Bleichmittel Natriumperborattetrahydrat eingearbeitet wird.
5. Verfahren nach Anspruch 2 und 4, dadurch gekennzeichnet, daß als Bleichmittelaktivator ein granuliertes 1,5-Diacetyl-2,4-dioxohexahydro-1,3,5-triazin mit 80 % des Granulats im Korngrößenbereich 0,5 bis 1,6 mm eingesetzt wird.