

(19)



Europäisches Patentamt

European Patent Office

Office européen des brevets



(11)

**EP 0 703 973 B1**

(12)

## EUROPÄISCHE PATENTSCHRIFT

(45) Veröffentlichungstag und Bekanntmachung des Hinweises auf die Patenterteilung:

**09.12.1998 Patentblatt 1998/50**

(21) Anmeldenummer: **95917304.8**

(22) Anmeldetag: **10.04.1995**

(51) Int Cl.<sup>6</sup>: **C11D 3/39, C11D 1/83**

(86) Internationale Anmeldenummer:  
**PCT/EP95/01304**

(87) Internationale Veröffentlichungsnummer:  
**WO 95/28470 (26.10.1995 Gazette 1995/46)**

(54) **WÄSSRIGE BLEICHMITTEL**

AQUEOUS BLEACHING AGENTS

AGENTS DE BLANCHIMENT AQUEUX

(84) Benannte Vertragsstaaten:

**AT BE CH DE ES FR IT LI NL**

(30) Priorität: **18.04.1994 DE 4413433**

(43) Veröffentlichungstag der Anmeldung:  
**03.04.1996 Patentblatt 1996/14**

(73) Patentinhaber: **Henkel Kommanditgesellschaft auf Aktien**  
**40191 Düsseldorf (DE)**

(72) Erfinder:

- **BALAGUER, Angeles**  
**E-08140 Caldes de Montbut (ES)**

- **JOSA, Jaume**  
**E-08022 Terrassa (ES)**

- **MENDOZA, Mercedes**  
**E-08013 Barcelona (ES)**

- **OSSET, Miguel**  
**E-08015 Barcelona (ES)**

(56) Entgegenhaltungen:

**EP-A- 0 376 704**

**EP-A- 0 431 747**

**EP-A- 0 484 095**

**WO-A-92/02607**

**WO-A-95/09226**

**DE-A- 4 117 972**

**DE-A- 4 140 181**

- **DATABASE WPI Week 9122 Derwent Publications Ltd., London, GB; AN 91-158447 & JP,A,03 091 597 (KAO CORP.), 17.April 1991**

**EP 0 703 973 B1**

Anmerkung: Innerhalb von neun Monaten nach der Bekanntmachung des Hinweises auf die Erteilung des europäischen Patents kann jedermann beim Europäischen Patentamt gegen das erteilte europäische Patent Einspruch einlegen. Der Einspruch ist schriftlich einzureichen und zu begründen. Er gilt erst als eingelegt, wenn die Einspruchsgebühr entrichtet worden ist. (Art. 99(1) Europäisches Patentübereinkommen).

**Beschreibung****Gebiet der Erfindung**

5 Die Erfindung betrifft wäßrige Bleichmittel mit einem Gehalt an Peroxidverbindungen, Fettalkoholethersulfaten, Fettalkoholpolyglycolethern mit eingegengter Homologenverteilung und Elektrolyten.

**Stand der Technik**

10 In der Vergangenheit haben sich in den Bereichen Hygiene und Desinfektion solche Bleichmittel auf der Grundlage von Wasserstoffperoxid bewährt, die über eine bemerkenswerte Viskosität verfügen und sich daher sowohl für die Behandlung horizontaler als auch geneigter und vor allem vertikaler Oberflächen eignen. Die Viskosität dieser Mittel bewirkt, daß die Kontaktzeit zwischen diesen und den zu behandelnden Oberflächen wesentlich größer ist als bei handelsüblichen Flüssigprodukten, die rasch von der Oberfläche abfließen.

15 Es hat daher nicht an Versuchen gemangelt, derartig viskose Bleichmittel bereitzustellen. In der spanischen Patentanmeldung **ES 8811389** (Henkel Iberica) werden beispielsweise wäßrige Bleich- und Desinfektionsmittel auf Basis von Alkalihypochloriten vorgeschlagen, die durch Zusatz von Fettalkoholethersulfaten verdickt werden. Zur Viskositätseinstellung von Bleichmitteln mit einem Gehalt an Wasserstoffperoxid erweisen sich Ethersulfate alleine jedoch als ungeeignet. Es werden vielmehr sehr dünnflüssige Produkte erhalten, die bei niedrigen Temperaturen austrüben und  
20 nicht ausreichend lagerstabil sind. Zubereitungen mit Fettalkoholpolyglycolethern und Fettalkoholethersulfaten sind des weiteren aus den Druckschriften **JP-A Hei 031091597**, **EP-A 0431747** und **DE-A 4140181** bekannt.

Die Aufgabe der Erfindung hat somit darin bestanden, neue Bleichmittel mit einem Gehalt an Peroxidverbindungen zur Verfügung zu stellen, die eine vorteilhafte Viskosität von mindestens 100 mPas, einen Trübungspunkt von mindestens 20°C und eine hohe Lagerstabilität aufweisen.

**Beschreibung der Erfindung**

Gegenstand der Erfindung sind wäßrige Bleichmittel, enthaltend

|                    |   |
|--------------------|---|
| 1 bis 10 Gew.-%    | Peroxidverbindungen,  |
| 1 bis 2,5 Gew.-%   | Fettalkoholethersulfate,  |
| 0,7 bis 1,0 Gew.-% | Fettalkoholpolyglycolether mit eingegengter Homologenverteilung und |
| 1 bis 2,5 Gew.-%   | Elektrolyte.  |

35 Überraschenderweise wurde gefunden, daß der Zusatz von Fettalkoholethersulfaten, Fettalkoholpolyglycolethern und Elektrolytsalzen in ausgewählten Mengenverhältnissen zu einer ausgezeichneten Verdickung wäßriger Wasserstoffperoxidlösungen führt. Es werden Produkte erhalten, die hinsichtlich Viskosität und Peroxidgehalt außerordentlich lagerstabil sind und einen Trübungspunkt von mindestens 20°C aufweisen.

**Peroxidverbindungen**

40 Unter dem Begriff Peroxidverbindungen sind Stoffe zu verstehen, die eine O-O-Gruppe enthalten. Typische Beispiele sind Perborate, Percarbonate, Percarbonsäuren und insbesondere Wasserstoffperoxid. Vorzugsweise enthalten die erfindungsgemäßen wäßrigen Mittel Wasserstoffperoxid in Mengen von 1 bis 10, vorzugsweise 5 bis 8 und insbesondere 6 bis 7 Gew.-%. Die Berechnung bezieht sich auf 100 % Aktivsubstanz, der Einsatz erfolgt beispielsweise in Form einer 35 Gew.-%igen wäßrigen Lösung.

**Fettalkoholethersulfate**

50 Fettalkoholethersulfate ("Ethersulfate") stellen bekannte anionische Tenside dar, die großtechnisch durch SO<sub>3</sub>- oder CSA-Sulfatierung von Fettalkoholpolyglycolethern und nachfolgende Neutralisation hergestellt werden. Im Sinne der Erfindung kommen Ethersulfate in Betracht, die der Formel (I) folgen,



in der R<sup>1</sup> für einen linearen oder verzweigten Alkyl- und/oder Alkenylrest mit 6 bis 22 Kohlenstoffatomen, n für Zahlen

von 1 bis 10 und X für ein Alkali- und/oder Erdalkalimetall, Ammonium, Alkylammonium, Alkanolammonium oder Glucammonium steht. Typische Beispiele sind die Sulfate von Anlagerungsprodukten von durchschnittlich 1 bis 10 und insbesondere 2 bis 5 Mol Ethylenoxid an Capron-alkohol, Caprylalkohol, 2-Ethylhexylalkohol, Caprinalkohol, Laurylalkohol, Isotridecylalkohol, Myristylalkohol, Cetylalkohol, Palmoleylalkohol, Stearylalkohol, Isostearylalkohol, Oleylalkohol, Elaidylalkohol, Petroselinylalkohol, Arachylalkohol, Gadoleylalkohol, Behenylalkohol und Erucylalkohol sowie deren technische Mischungen, in Form ihrer Natrium- und/oder Magnesiumsalze. Die Ethersulfate können dabei sowohl eine konventionelle als auch eine eingeeengte Homologenverteilung aufweisen. Besonders bevorzugt ist der Einsatz von Ethersulfaten auf Basis von Addukten von durchschnittlich 2 bis 3 Mol Ethylenoxid an technische C<sub>12/14</sub>- bzw. C<sub>12/18</sub>-Kokosfettalkoholfractionen in Form ihrer Natrium- und/oder Magnesiumsalze.

#### NRE-Fettalkoholpolyglycolether

Fettalkoholpolyglycolether mit eingeeogter Homologenverteilung, die auch als "Narrow-range ethoxy-lates (NRE)" bezeichnet werden, stellen bekannte nichtionische Tenside dar, die großtechnisch z.B. durch Anlagerung von Ethylenoxid an Fettalkohole in Gegenwart geeigneter Katalysatoren (calcinierte oder mit Fettsäuren hydrophobierte Schichtverbindungen) hergestellt werden. Übersichten zu diesem Thema finden sich beispielsweise von M.Cox in **J. Am.Oil.Chem.Soc.** **67**, **599 (1990)** und H.Hensen et al. in **Seifen-Öle-Fette-Wachse**, **117**, **592 (1991)**. Im Sinne der Erfindung kommen Ether der Formel (II) in Betracht,



in der R<sup>2</sup> für einen linearen oder verzweigten Alkyl- und/oder Alkenylrest mit 6 bis 22 Kohlenstoffatomen und m für Zahlen von 1 bis 10 steht. Typische Beispiele sind Anlagerungsprodukte von durchschnittlich 1 bis 10 und insbesondere 2 bis 5 Mol Ethylenoxid an Capronalkohol, Caprylalkohol, 2-Ethylhexylalkohol, Caprinalkohol, Laurylalkohol, Isotridecylalkohol, Myristylalkohol, Cetylalkohol, Palmoleylalkohol, Stearylalkohol, Isostearylalkohol, Oleylalkohol, Elaidylalkohol, Petroselinylalkohol, Arachylalkohol, Gadoleylalkohol, Behenylalkohol und Erucylalkohol sowie deren technische Mischungen, die z.B. bei der Hochdruckhydrierung von technischen Methylestem auf Basis von Fetten und Ölen oder Aldehyden aus der Roelen'schen Oxosynthese anfallen, mit einer eingeeogten Homologenverteilung. Bevorzugt sind narrow-range Addukte von durchschnittlich 2 bis 5 Mol Ethylenoxid an technische Fettalkohole mit 12 bis 18 Kohlenstoffatomen wie beispielsweise Kokos-, Palm-, Palmkern- oder Talgfettalkohol. Die Verwendung derartiger Stoffe als Verdickungsmittel für kosmetische Produkte wie beispielsweise Haarshampoos ist aus der deutschen Offenlegungsschrift **DE-A1 3817415** (Henkel) bekannt.

#### Elektrolyte

Als Elektrolytsalze kommen Alkali- oder Erdalkalisalzen von Mineralsäuren sowie deren Gemische in Betracht, die als Hilfsmittel für die Viskositätseinstellung von wäßrigen Tensidlösungen grundsätzlich bekannt sind. Typische Beispiele sind Natriumchlorid und/oder Magnesiumchlorid.

#### Hilfs- und Zusatzstoffe

Als Hilfs- und Zusatzstoffe kommen beispielsweise weitere peroxidstabile Tenside bzw. Hydrotrope in Betracht, wie etwa Alkylsulfate, Alkylsulfonate, Alkylbenzolsulfonate, Xylolsulfonate, Sarkosinate, Tauride, Isethionate, Sulfosuccinate, Ethercarbonsäuren, Betaine, Zuckerester, Aminoxide und Alkyloligoglykoside. Vorzugsweise macht die Summe dieser zusätzlichen Tenside höchstens 10 Gew.-% der Gesamtmenge an Tensiden in der Rezeptur aus. Darüber hinaus können die Mittel niedere Alkohole wie Ethanol oder Isopropylalkohol, peroxidstabile Duftstoffe, optische Aufheller, Antioxidantien, Sequestriermittel, Farbstoffe und Pigmente in Mengen von insgesamt 0,01 bis 0,5 Gew.-% - bezogen auf die Mittel - enthalten. Zu den als peroxidbeständig bekannten Duftstoffen zählen beispielsweise monocyclische und bicyclische Monoterpenalkohole sowie deren Ester mit Essig- oder Propionsäure (z.B. Isoborneal, Dihydroterpenöl, Isobornylacetat, Dihydroterpenylacetat). Bei den optischen Aufhellern kann es sich beispielsweise um das Kalisalz der 4,4'-bis-(1,2,3-Triazolyl)-(2-)-Stilbin-2,2-sulfonsäure handeln, das unter der Markenbezeichnung Phorwite® BHC 766 bzw. Tinopal CBS-X (Ciba) vertrieben wird. Beispiele für geeignete Antioxidantien die Di-tert.-Butylhydroxytoluol (BHT), Di-tert.-Butylhydroxyanisol (BHA), Tocopherol (Vitamin E), Ascorbinsäure und Ascorbinsäurepalmitat gegebenenfalls in Kombination mit Citronensäure. Als Sequestriermittel kommen Phosphonsäuren oder Aminoxidphosphonsäuren in Betracht. Als Farbpigmente können schließlich u.a. grüne Chlorophthalocyanine (Pigment®Green, Hostaphine®Green), gelbes Solar Yellow BG 300 (Sandoz) oder rotes Rojo Basazol®eingesetzt werden.

Die Herstellung der erfindungsgemäßen Mittel erfolgt mittels Umrühren. Gegebenenfalls kann das erhaltene Produkt zur Abtrennung von Fremdkörpern und/oder Agglomeraten dekantiert oder filtriert werden.

### Gewerbliche Anwendbarkeit

Die erfindungsgemäßen Mittel sind bei Umgebungstemperatur klar, weisen eine für die Anwendung an vertikalen Flächen zufriedenstellende Verdickung auf und sind hinsichtlich ihrer Viskosität und des Peroxidgehaltes auch bei Lagerung über einen längeren Zeitraum bei erhöhter Temperatur stabil. Sie eignen sich beispielsweise zur Reinigung und Desinfizierung von harten Oberflächen, beispielsweise im Sanitärbereich. In einer besonderen Ausführungsform der Erfindung werden die pastösen Mittel zur Vorbehandlung von verunreinigten Textilien direkt auf die Fasern aufgebracht. Ein typisches Bleichmittel besitzt nach der Erfindung folgende Zusammensetzung (Wasser ad 100 Gew.-%):

|            |   |
|------------|---|
| 7 Gew.-%   | Wasserstoffperoxid                                      |
| 2 Gew.-%   | C <sub>12/14</sub> -Fettalkohol-2 EO-sulfat-Natriumsalz |
| 0,7 Gew.-% | C <sub>12/14</sub> -Fettalkohol-2 EO (NRE)              |
| 2 Gew.-%   | Natriumchlorid  |

### Beispiele

**Eingesetzte Stoffe.** Die Zusammensetzung der erfindungsgemäßen Rezepturen R1 bis R3 und der Vergleichsrezepturen R4 bis R9 sind in Tabelle 1 zusammengestellt. Eingesetzt wurden:

- (A) Wasserstoffperoxid als 21 Gew.-%ige wäßrige Lösung
- (B) C<sub>12/14</sub>-Kokosfettalkohol+2EO-ethersulfat-Natriumsalz
- (C) C<sub>12/14</sub>-Kokosfettalkohol+2EO-Addukt mit eingengter Homologenverteilung

Alle Rezepturen verstehen sich mit 0,05 Gew.-% Sequestriermittel (Sequion®), 0,01 Gew.-% BHT, 0,1 Gew.-% Isopropylalkohol, 0,2 Gew.-% Parfümöhl, 0,00035 Gew.-% Farbstoff und ad 100 Gew.-% Wasser.

**Tabelle 1:**  
**Eingesetzte Rezepturen**

| R  | c(H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> ) | c(FAES) | c(FAE) | c(NaCl) |
|----|-----------------------------------|---------|--------|---------|
| R1 | 7,5                               | 2,00    | 0,700  | 2,00    |
| R2 | 7,5                               | 2,00    | 0,700  | 2,50    |
| R3 | 7,5                               | 2,00    | 0,810  | 2,00    |
| R4 | 7,5                               | 2,00    | 0,550  | 2,00    |
| R5 | 7,5                               | 2,50    | 0,550  | 2,00    |
| R6 | 7,5                               | 2,00    | 0,550  | 2,50    |
| R7 | 7,5                               | 2,50    | 0,500  | 2,50    |
| R8 | 7,5                               | 2,25    | 0,625  | 2,25    |
| R9 | 7,5                               | 2,00    | 0,550  | 2,88    |

**Legende:** c = Konzentration, FAES = Fettalkoholethersulfat, FAE = Fettalkoholpolyglycoether

**Anwendungstechnische Untersuchungen.** Zur Beurteilung der anwendungstechnischen Leistung wurde die Viskosität der Rezepturen nach Brookfield (20°C, 20 Upm, Spindel 1 bis 2), der Trübungspunkt sowie die Abnahme des Peroxidgehaltes bei Lagerung über 4 bzw. 12 Wochen (40°C) bestimmt. Die Ergebnisse sind in Tabelle 2 zusammengefaßt.

**Tabelle 2:**  
**Viskosität, Trübungspunkt und Stabilität**

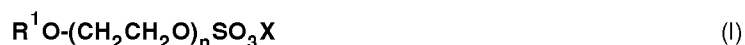
| Bsp. | R  | Viskosität [mPas] | Trübungspunkt [°C] | H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> [Gew.-%] |      |
|------|----|-------------------|--------------------|--|------|
|      |    |                   |                    | 4 w                                    | 12 w |
| 1    | R1 | 163               | 20                 | 7,5                                    | 7,5  |
| 2    | R2 | 105               | 20                 | 7,5                                    | 7,5  |
| 3    | R3 | 107               | 25                 | 7,5                                    | 7,5  |
| V1   | R4 | 47                | 1                  | 7,4                                    | 7,3  |
| V2   | R5 | 16                | 0                  | 7,4                                    | 7,3  |
| V3   | R6 | 265               | 1                  | 7,4                                    | 7,2  |
| V4   | R7 | 91                | 0                  | 7,4                                    | 7,3  |
| V5   | R8 | 565               | 1                  | 7,4                                    | 7,3  |
| V6   | R9 | 99                | 1                  | 7,4                                    | 7,3  |

## Patentansprüche

1. Wäßrige Bleichmittel, enthaltend

|                    |   |
|--------------------|---|
| 1 bis 10 Gew.-%    | Peroxidverbindungen,  |
| 1 bis 2,5 Gew.-%   | Fettalkoholethersulfate,  |
| 0,7 bis 1,0 Gew.-% | Fettalkoholpolyglycolether mit eingengter Homologenverteilung und |
| 1 bis 2,5 Gew.-%   | Elektrolyte.  |

2. Mittel nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet**, daß sie als Peroxidverbindungen Wasserstoffperoxid enthalten.
3. Mittel nach den Ansprüchen 1 und 2, **dadurch gekennzeichnet**, daß sie Fettalkoholethersulfate der Formel (I) enthalten,



in der R<sup>1</sup> für einen linearen oder verzweigten Alkyl- und/oder Alkenylrest mit 6 bis 22 Kohlenstoffatomen, n für Zahlen von 1 bis 10 und X für ein Alkali- und/oder Erdalkalimetall, Ammonium, Alkylammonium, Alkanolammonium oder Glucammonium steht.

4. Mittel nach den Ansprüchen 1 bis 3, **dadurch gekennzeichnet**, daß sie Fettalkoholpolyglycolether mit eingengter Homologenverteilung der Formel (II) enthalten,



in der R<sup>2</sup> für einen linearen oder verzweigten Alkyl- und/oder Alkenylrest mit 6 bis 22 Kohlenstoffatomen und m für Zahlen von 1 bis 10 steht.

5. Mittel nach den Ansprüchen 1 bis 4, **dadurch gekennzeichnet**, daß sie als Salze, Natriumchlorid und/oder Ma-

gnesiumchlorid enthalten.

## Claims

1. Aqueous bleaching formulations containing

|             |   |
|-------------|---|
| 1 to 10 %   | by weight of peroxide compounds,                              |
| 1 to 2.5%   | by weight of fatty alcohol ether sulfates                     |
| 0.7 to 1.0% | by weight of narrow-range fatty alcohol polyglycol ethers and |
| 1 to 2.5%   | by weight of electrolytes.                                    |

2. Formulations as claimed in claim 1, **characterized in that** they contain hydrogen peroxide as the peroxide compound.

3. Formulations as claimed in claims 1 and 2, **characterized in that** they contain fatty alcohol ether sulfates corresponding to formula (I):



in which R<sup>1</sup> is a linear or branched alkyl and/or alkenyl radical containing 6 to 22 carbon atoms, n is a number of 1 to 10 and X is an alkali metal and/or alkaline earth metal, ammonium, alkylammonium, alkanolammonium or glucammonium.

4. Formulations as claimed in claims 1 to 3, **characterized in that** they contain narrow-range fatty alcohol polyglycol ethers corresponding to formula (II):



in which R<sup>2</sup> is a linear or branched alkyl and/or alkenyl radical containing 6 to 22 carbon atoms and m is a number of 1 to 10.

5. Formulations as claimed in claims 1 to 4, **characterized in that** they contain sodium chloride and/or magnesium chloride as salts.

## Revendications

1. Agents de blanchiment aqueux contenant

|                |  |
|----------------|--|
| de 1 à 10 %    | en poids de composés de peroxyde,  |
| de 1 à 2,5 %   | en poids d'éther sulfates d'alcools gras,  |
| de 0,7 à 1,0 % | en poids de polyglycol éther d'alcools gras à répartition concentrée des homologues et |
| de 1 à 2,5 %   | en poids d'électrolytes.   |

2. Agents selon la revendication, caractérisés en ce qu'ils contiennent comme composés de peroxyde du peroxyde d'hydrogène.

3. Agents selon les revendications 1 et 2, caractérisés en ce qu'ils contiennent des éther sulfates d'alcools gras de formule (I)



dans laquelle R<sup>1</sup> représente un radical alkyle et/ou alcényle linéaire ou ramifié ayant de 6 à 22 atomes de carbone, n représente des nombres compris entre 1 et 10 et X représente un métal alcalin et/ou alcalino-terreux, l'ammonium, un alkylammonium, un alcanolammonium ou un glucammonium.

4. Agents selon les revendications 1 à 3, caractérisés en ce qu'ils contiennent des polyglycol éthers d'alcools gras à répartition concentrée d'homologues de formule (II),



dans laquelle R<sup>2</sup> représente un radical alkyle et/ou alcényle linéaire ou ramifié ayant de 6 à 22 atomes de carbone et m représente des nombres compris entre 1 et 10.

5. Agents selon les revendications 1 à 4, caractérisés en ce qu'ils contiennent comme sels le chlorure de sodium et/ou le chlorure de magnésium.