

(19)



Europäisches Patentamt

European Patent Office

Office européen des brevets



(11)

EP 0 733 701 A1

(12)

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

(43) Veröffentlichungstag:

25.09.1996 Patentblatt 1996/39

(51) Int. Cl.⁶: **C11D 3/39**

(21) Anmeldenummer: **95111173.1**

(22) Anmeldetag: **15.07.1995**

(84) Benannte Vertragsstaaten:

AT BE CH DE DK ES FR GB GR IT LI NL SE

(30) Priorität: **24.03.1995 DE 19510813**

(71) Anmelder: **Degussa Aktiengesellschaft**

D-60311 Frankfurt (DE)

(72) Erfinder:

- **DelGrosso, Michael Dr.**
D-63579 Freigericht (DE)
- **Dorfer, Astrid Dr.**
D-63584 Gründau (DE)
- **Offermanns, Heribert Prof.**
D-63457 Hanau (DE)

(54) **Aktivatoren für Peroxoverbindungen und sie enthaltende Mittel**

(57) Die Erfindung betrifft neue hochwirksame Aktivatoren auf der Basis phenolischer und enolischer O-Acylverbindungen für Peroxoverbindungen, sie enthaltende Aktivatorzusammensetzungen und Wasch-, Bleich-, Reinigungs- und Desinfektionsmittel.

Die Aktivatorwirkung phenolischer O-Alkanoylverbindungen nimmt sprunghaft ab, wenn die Kettenlänge der Alkanoylgruppe mehr als 9 bis 10 C-Atome enthält. Die erfindungsgemäßen phenolischen und enolischen Aktivatoren enthalten als O-Acylgruppe den Undecenoylrest oder eine Alkadienoylgruppe mit 5 bis 17 C-Atomen. Der Aktivator 4-Undec-10-enoyl-oxybenzolsulfonsäure oder ein wasserlösliches Salz derselben ist wesentlich wirksamer als der entsprechende Aktivator mit einer Undecanoylgruppe.

Aktivatormischungen aus einem erfindungsgemäßen Aktivator und einem Aktivator auf der Basis einer O-Acyl- oder N-Acylverbindung zeigen eine synergistische Wirksamkeit.

EP 0 733 701 A1

Beschreibung

Die Erfindung betrifft neue, hochwirksame Aktivatoren auf der Basis phenolischer und enolischer O-Acylverbindungen für Peroxoverbindungen, sie enthaltende Aktivatorzusammensetzungen und Wasch-, Bleich-, Reinigungs- und Desinfektionsmittel.

Anorganische Peroxoverbindungen werden als Oxidationsmittel in Bleich-, Wasch-, Reinigungs- und Desinfektionsmitteln eingesetzt, um die Wirkung derartiger Mittel zu verbessern. Als Peroxoverbindungen kommen insbesondere Wasserstoffperoxid und solche Stoffe zum Einsatz, welche in wäßriger Lösung Wasserstoffperoxid freisetzen, wie Perborate und Percarbonate. Die Wirkung der anorganischen Peroxoverbindungen hängt außer vom pH-Wert maßgeblich von der Temperatur ab. Während bei der Verwendung der genannten Peroxoverbindungen bei Temperaturen oberhalb etwa 80 °C eine gute Wirkung erzielt wird, ist bei niedrigeren Temperaturen, insbesondere um/unter 60 °C oder um/unter 40 °C, die Mitverwendung sogenannter Aktivatoren erforderlich. Bei den Aktivatoren handelt es sich meistens um N-Acylverbindungen, wie Tetraacetylenhydramin (TAED), oder O-Acylverbindungen, wie n-Nonanoyloxybenzolsulfonat (NOBS). In wäßriger Phase bilden sich aus Wasserstoffperoxid und den Aktivatoren durch Perhydrolyse derselben Percarbonsäuren, welche auch im Niedertemperaturbereich eine gute Wasch-, Reinigungs-, Bleich- und Desinfektionswirkung entfalten.

Aus dem US-Patent 4,412,934 sind Bleichmittelzusammensetzungen bekannt, welche als Aktivator Stoffe der Formel R-CO-L enthalten, wobei R eine Alkylgruppe mit 5 bis 18 C-Atomen ist, deren längste Kette R-CO 6 bis 10 C-Atome aufweist, und die zur Abgangsgruppe L konjugierte Säure LH einen pK_a -Wert von 6 bis 13 aufweist. LH steht hierbei für Phenole, Enole und Amide. Der Rest R steht für lineares oder verzweigtes Alkyl, vorzugsweise (C_5 - bis C_9)-Alkyl. Zu den phenolischen O-Acyl-Aktivatoren zählt das Na-Salz der n-Nonanoyloxybenzolsulfonsäure (NOBS), das ein sehr wirksamer Aktivator ist. Verbindungen mit R gleich Alkenyl werden in diesem Dokument nicht offenbart.

In der DE-OS 38 24 901 wird ein Verfahren zur Herstellung von Acyloxybenzolsulfonsäuren und deren Salzen aufgezeigt, wobei Phenolsulfonsäure oder ein Salz hiervon mit einer Carbonsäure der Formel R-COOH und Acetanhydrid umgesetzt wird. R kann hier außer Alkyl, Alkoxyalkyl, α -Chloralkyl und Phenyl auch C_5 - C_{21} -, insbesondere C_5 - C_{11} -Alkenyl bedeuten. Einzelne Alkenoyloxybenzolsulfonsäuren oder deren Salze werden nicht genannt.

Es wurde festgestellt, daß die Bleichwirkung von Aktivatoren auf der Basis von O-Acylverbindungen von Phenolen maßgeblich von ihrer Fähigkeit abhängt, bei der Perhydrolyse die Percarbonsäure in möglichst hoher Ausbeute freizusetzen: Bei C_2 - C_9 -Alkanoylverbindungen verläuft die Perhydrolyse im wesentlichen quantitativ. Die Ausbeute an Percarbonsäuren bei der Perhydrolyse von C_{10} -Alkanoylverbindungen ist schon weniger befriedigend, ein sprunghafter Ausbeuteabfall wurde aber bei C_{11} -Alkanoyl- und ein weiterer sprunghafter Abfall bei C_{12} -Alkanoylverbindungen festgestellt, so daß Alkanoylverbindungen mit gleich oder insbesondere mehr als 10 C-Atomen in der Alkanoylgruppe als Aktivatoren für die Praxis ausscheiden. Hinweise, wonach sich zu den genannten Alkanoylverbindungen analoge Alkenoylverbindungen prinzipiell anders verhalten könnten, waren dem Stand der Technik nicht zu entnehmen.

Aus dem EP-Patent 0 454 772 sind Aktivatoren auf der Basis eines (C_6 - C_{20})-Fettacylmono- oder -diesters einer Hexose oder Pentose oder eines Alkylglykosids bekannt, wobei die Fettacylgruppe gesättigt oder einfach oder mehrfach ungesättigt ist. In ähnlichen Aktivatoren - EP-Patent 0 512 031 - weisen die Zucker eine Acylgruppe mit einem gesättigten oder ungesättigten (C_7 - C_{19})-Kohlenwasserstoffrest und 1 bis 4 kurzkettige Acyl- oder Aroylgruppen auf; unter den ungesättigten Acylresten werden Oleoyl und 10-Undecenoyl erwähnt. Ein wesentlicher Nachteil der genannten acylierten Zucker besteht darin, daß sie sich nur mit hohem technischen Aufwand gezielt herstellen lassen; für die Aktivatorwirksamkeit dieser Stoffklasse ist nämlich von besonderer Wichtigkeit, daß sich die lang- oder mittelkettige Acylgruppe an der richtigen Stelle befindet - bei Hexosen ist dies das C^1 -Atom und nicht das C^6 -Atom. Ein weiteres Problem von Aktivatoren auf der Basis acylierter Zucker besteht in deren häufig ungenügender Löslichkeit, wodurch die Aktivatorwirksamkeit gemindert wird.

In Anbetracht des wachsenden Bedarfs an Wasch-, Bleich-, Reinigungs- und Desinfektionsmitteln für den Niedertemperaturbereich besteht ein Interesse an weiteren Aktivatoren auf der Basis von O-Acylverbindungen, welche an das Eigenschaftsbild von NOBS heranreichen oder dieses übertreffen. Die neuen O-Acylverbindungen sollten mit geringerem technischen Aufwand zugänglich sein als dies bei den zuvor genannten acylierten Zuckern der Fall ist.

Die Aufgabe wird gelöst durch einen Aktivator für Peroxoverbindungen auf der Basis einer O-Acylverbindung der allgemeinen Formel R^1 -CO-L, worin L eine über ein O-Atom von L an R^1 -CO gebundene Austrittsgruppe ist, das genannte O-Atom an ein C-Atom einer CC-Doppelbindung von L gebunden ist und die zu L korrespondierende Säure LH einen pK_a -Wert im Bereich von 1 bis 13 aufweist und R^1 ein aliphatischer Kohlenwasserstoffrest ist, dessen längste Kohlenstoffkette mindestens 5 C-Atome umfaßt, der dadurch gekennzeichnet ist, daß R^1 eine Decenylgruppe mit mittel- oder endständiger CC-Doppelbindung oder eine Alkadienylgruppe mit 5 bis 17 C-Atomen ist.

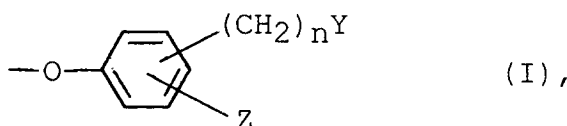
Die Unteransprüche richten sich auf bevorzugte Ausführungsformen des erfindungsgemäßen Aktivators.

R^1 ist vorzugsweise Decenyl, wobei die C-Kette zweckmäßigerweise unverzweigt ist. Die Doppelbindung von Decenyl kann terminal oder mittelständig sein; besonders bevorzugt ist R^1 n-Decenyl mit terminaler Doppelbindung. Auch Aktivatoren mit einer Alkenoylgruppe mit mehr als 11 C-Atomen sind wirksamer als die entsprechenden Alkanoyl-

verbindungen. Es wird vermutet, daß die völlig unterschiedliche Percarbonsäurefreisetzung von Undec-10-enoyl- gegenüber analogen n-Undecanoylverbindungen auf unterschiedliche Micellbildung zurückzuführen ist.

Unter den Aktivatoren mit einem Alkadienylrest für R^1 sind solche mit einem unverzweigten oder nur geringfügig verzweigten Rest R^1 bevorzugt. Die längste C-Kette in R^1 weist hier vorzugsweise 5 bis 13, insbesondere 8 bis 10, C-Atome auf. Die beiden Doppelbindungen von R^1 können konjugiert oder isoliert angeordnet sein. Beispielhaft wird auf die Acylgruppe 2,4-Hexadienoyl (=Sorbinoyl) hingewiesen.

Gemeinsam ist den erfindungsgemäßen Aktivatoren, daß die Acylgruppe an ein Sauerstoffatom der Austrittsgruppe L gebunden ist und das genannte Sauerstoffatom seinerseits an ein C-Atom einer CC-Doppelbindung von L. Demgemäß handelt es sich bei der Austrittsgruppe L im allgemeinen um eine phenolische oder enolische Austrittsgruppe. Im Falle einer phenolischen Austrittsgruppe weist diese zweckmäßigerweise die allgemeine Formel (I) auf:



worin Y eine löslich machende Gruppe aus der Reihe $-\text{SO}_3\text{M}$, $-\text{OSO}_3\text{M}$, $-\text{COOM}$, $-\text{N}^+\text{R}^4_3\text{A}^-$, $-\text{NR}^4_2 \rightarrow \text{O}$, n eine ganze Zahl zwischen 0 und 4 und Z gleich H, Cl, Y oder C_1 -bis C_4 -Alkyl ist, M gleich H, Alkalimetall oder Ammonium, R^4 Alkyl mit 1 bis 4 C-Atomen und A^- ein Anion aus der Reihe Cl^- , OH^- , SO_4^{2-} , PO_4^{3-} , HPO_4^{2-} . Im Falle einer enolischen Austrittsgruppe weist diese zweckmäßigerweise die allgemeine Formel (II) auf:



worin R^2 gleich H oder C_1 - bis C_4 -Alkyl und R^3 gleich H, C_1 - bis C_4 -Alkyl, Vinyl, Cl, CN oder COOM ist, wobei M die zuvor genannte Bedeutung hat.

Unter den zuvor genannten phenolischen Austrittsgruppen L werden solche bevorzugt, in welchen n die Zahl 0 oder 1 ist, Z Wasserstoff und Y eine Sulfonsäure oder Carboxylgruppe oder ein Salz, insbesondere ein wasserlösliches Salz, wie das Natrium- oder Kaliumsalz, dieser sauren Gruppen, ist. Besonders bevorzugt ist LH p- oder/und o-Hydroxybenzolsulfonsäure oder deren Natrium- oder Kaliumsalz. Aktivatoren, welche sowohl eine der bevorzugten Austrittsgruppen L als auch eine bevorzugte Acylgruppe $\text{R}^1\text{-CO}$ enthalten, sind besonders wirksam.

Die zur Austrittsgruppe L korrespondierende Säure LH weist einen oder mehrere pK_a -Werte auf, je nachdem, ob außer der sauren phenolischen oder enolischen Hydroxylgruppe weitere saure Funktionen im Molekül enthalten sind. Sofern Y in der allgemeinen Formel (I) eine Sulfonsäure- oder Carboxylgruppe und R^3 in der allgemeinen Formel (II) eine Carboxylgruppe ist, weisen diese Aktivatoren zwei pK_a -Werte auf, wobei der erste pK_a -Wert zwischen 1 und 5 und der zweite pK_a -Wert zwischen 6 und 13 liegt. Der zweite pK_a -Wert bevorzugter Aktivatoren liegt üblicherweise zwischen 8 und 10.

Die erfindungsgemäßen Aktivatoren lassen sich zur Aktivierung von Peroxoverbindungen verwenden. In wäßriger Phase, deren pH-Wert zwischen 4 und 13, vorzugsweise zwischen 8 und 12, liegt, bildet sich in Gegenwart von Wasserstoffperoxid durch Perhydrolyse des Aktivators eine bleich- und desinfektionswirksame ungesättigte Percarbonsäure; besonders bevorzugt werden Aktivatoren, welche zur Bildung einer linearen Percarbonsäure mit insgesamt 11 C-Atomen und einer terminalen oder mittelständigen, vorzugsweise terminalen, Doppelbindung befähigt sind.

Ein weiterer Gegenstand der Erfindung richtet sich auf Aktivatorzusammensetzungen, welche außer mindestens einem erfindungsgemäßen Aktivator zusätzlich einen oder mehrere nicht-erfindungsgemäße Aktivatoren enthalten. Bei diesen nicht-erfindungsgemäßen Aktivatoren handelt es sich insbesondere um solche auf der Basis von N-Acyl- und O-Acyl-Verbindungen mit 2 bis 18 C-Atomen, vorzugsweise 2 bis 11 C-Atomen in der Acylgruppe. Beispielhafte Vertreter dieser Aktivatoren sind O-acylierte Zucker und Phenole, wie Nonanoyloxybenzolsulfonat (NOBS), und N-acylierte Polyamine, wie Tetraacetyl-ethylendiamin (TAED), sowie kurzkettige oder mittelkettige N-Acylverbindungen von cyclischen Amiden, wie Hytandoin, 2,5-Diketopiperazin, Succinimid, Caprolaktam und Pyrrolidinon sowie deren Derivaten. Die erfindungsgemäßen Aktivatoren und nicht-erfindungsgemäßen Aktivatoren können in der Aktivatorzusammensetzung in an sich beliebigem Mischungsverhältnis vorhanden sein, zweckmäßig ist jedoch ein Gewichtsverhältnis im Bereich zwischen 95 zu 5 bis 5 zu 95. Vorzugsweise liegt das Mischungsverhältnis zwischen erfindungsgemäßigem Aktivator und nicht-erfindungsgemäßigem Aktivator im Bereich zwischen 90 zu 10 und 10 zu 90. Besonders zweckmäßig ist es, außer einem erfindungsgemäßen Aktivator, insbesondere 4-Undec-10-enoyl-oxybenzolsulfonat-Na (UDOBs), einen nicht-erfindungsgemäßen Aktivator zu verwenden, der bei der Perhydrolyse eine kurzkettige Percarbonsäure, insbesondere Peressigsäure bildet - hierfür eignet sich insbesondere TAED.

Es wurde gefunden, daß Kombinationen aus einem erfindungsgemäßen Aktivator mit einer Undec-10-enoylgruppe und einem nicht-erfindungsgemäßen Aktivator aus der Reihe einer N-(C_2 bis C_4)-Acylverbindungen und/oder O-(C_2 bis

C₄)-Acylverbindungen eine synergistische Bleichwirksamkeit aufweisen: Beispielsweise ist eine Mischung aus dem erfindungsgemäßen Aktivator UDOBS und nicht-erfindungsgemäßem TAED wesentlich wirksamer als dem jeweiligen Mischungsverhältnis entspricht. Eine Aktivatorzusammensetzung aus UDOBS und TAED mit einem Gehalt bis zu etwa 30 Gew.-% TAED zeigt überraschenderweise eine höhere Bleichwirksamkeit als NOBS. UDOBS allein ist mindestens
 5 gleich wirksam wie NOBS. Außer durch ihre unerwartete synergistische Bleichwirksamkeit zeichnen sich die zuvor offenbarten Aktivatorkombinationen in Wasch-, Bleich-, Reinigungs- und Desinfektionsmitteln dadurch aus, daß die Kosten für die Aktivatorkombination vielfach geringer liegen als im Falle der alleinigen Verwendung eines erfindungsgemäßen Aktivators.

Eine weitere sehr wirksame Aktivatormischung besteht im wesentlichen aus dem genannten UDOBS und n-Heptanoxylbenzolsulfonat-Na, wobei die beiden Aktivatoren in an sich beliebigem Mengenverhältnis, vorzugsweise jedoch etwa im Molverhältnis von etwa 1 zu 1, anwesend sind. Der Vorteil der zuletzt genannten Aktivatormischung resultiert daraus, daß die den beiden Aktivatoren zugrundeliegenden Carbonsäuren als Gemisch in einfacher Weise durch Pyrolyse von Ricinolsäure und anschließende Oxidation zugänglich sind. Das Säuregemisch läßt sich unter Verwendung von beispielsweise Thionylchlorid in das Säurechlorid überführen und dieses in an sich bekannter Weise mit
 15 ortho- und/oder para-Hydroxybenzolsulfonsäure-Na-Salz zum gewünschten Aktivatorgemisch umsetzen. Die reinen erfindungsgemäßen Aktivatoren lassen sich in prinzipiell gleicher Weise herstellen, indem das einfach oder zweifach ungesättigte Carbonsäurechlorid mit einem Phenol oder Enol beziehungsweise einem Phenolat oder Enolat unter Bildung des erfindungsgemäßen Phenol- beziehungsweise Enolesters umgesetzt und nach Bedarf das Reaktionsprodukt in die gewünschte Säure- oder Salzform überführt wird. Als alternatives Verfahren zur Herstellung der Aktivatoren und
 20 Aktivatorgemische kommt auch dasjenige der DE-OS 38 24 901 infrage.

Ein weiterer Gegenstand der Erfindung richtet sich auf Oxidations-, Bleich-, Reinigungs- und Desinfektionsmittel, welche Wasserstoffperoxid oder eine in wäßriger Phase Wasserstoffperoxid freisetzende Peroxoverbindung oder eine in wäßriger Phase in situ Wasserstoffperoxid bildende Enzym-Substrat-Kombination und mindestens einen erfindungsgemäßen Aktivator oder eine erfindungsgemäße Aktivatorzusammensetzung enthalten. Geeignete Peroxoverbindungen, welche in wäßriger Phase unter den üblichen Wasch-, Bleich-, Reinigungs- und Desinfektionsbedingungen Wasserstoffperoxid abgeben, sind insbesondere anorganische Salze wie Perborate, insbesondere Natriumperboratmonohydrat, Natriumperborat-tetrahydrat und superoxidiertes Natriumperborat und Natriumpercarbonat, insbesondere Natriumpercarbonat der allgemeinen Formel $2 \text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 3 \text{H}_2\text{O}_2$, das zwecks Stabilisierung auch eine ein- oder mehrschichtige Umhüllung aufweisen kann, ferner Perphosphate, Persilikate und Persulfate. Der Aktivierung durch die erfindungsgemäßen Aktivatoren zugänglich sind auch Peroxoverbindungen aus der Reihe Harnstoffperoxidhydrat, Alkaliperoxide und H₂O₂-Addukte an anorganischen Trägermaterialien, wie Kieselsäuren und Silikate. In der Praxis haben Natriumperborate und Natriumpercarbonat als Peroxoverbindung in den genannten Mitteln die größte Bedeutung. Unter den in wäßriger Phase in situ Wasserstoffperoxid bildenden Enzym-Substrat-Kombinationen werden solche verstanden, welche sowohl ein Enzym, beispielsweise Glucoseoxidase, Harnstoffoxidase, D-Aminosäureoxidase, Alkoholoxidase und Xanthinoxidase und das entsprechende Substrat, also Glucose, Harnstoff, Aminosäuren, Alkohole beziehungsweise Xanthin enthalten.
 25 30 35

In die anspruchsgemäßen Wasch-, Bleich-, Reinigungs- und Desinfektionsmittel können die zuvor genannten erfindungsgemäßen und nicht-erfindungsgemäßen Aktivatoren einzeln oder in Form einer zuvor hergestellten Aktivatormischung eingesetzt werden. Das Aktivatorgemisch kann hierbei in Form eines Pulvers, eines Granulats, eines Extrudats oder umhüllter Partikel vorliegen, oder in Form einer Paste aus dem Gemisch und einem flüssigen Medium.
 40

Je nach Verwendungszweck können die Aktivatoren und anorganischen Persauerstoffverbindungen außer in rein wäßriger Phase auch in wäßrig-organischer Phase zum Einsatz kommen. Ein rein wäßriges Milieu liegt bei den üblichen Wasch-, Bleich- und Reinigungsflotten vor. Ein wäßrigorganisches Milieu kann bei Anwendungen zur Desinfektion sowie bei technischen Oxidationsprozessen zweckmäßig sein. Der pH-Wert des wäßrigen Mediums liegt im allgemeinen zwischen etwa 4 und 13; vorzugsweise wird aber im alkalischen Bereich, meist bei pH 8 bis 12, gearbeitet, da in diesem Bereich sowohl die in situ-Bildung der organischen Persäure gut abläuft als auch die Stabilität der Peroxoverbindungen befriedigend ist.
 45

Erfindungsgemäße Wasch-, Bleich-, Reinigungs- und Desinfektionsmittel enthalten außer mindestens einem erfindungsgemäßen Aktivator und einer Peroxoverbindung oder einer H₂O₂-bildenden Enzym-Substrat-Kombination übliche Bestandteile derartiger Mittel. Zum Waschen, Bleichen und Reinigen werden diese Mittel in wäßrigem Milieu aufgelöst und bilden die Wasch-, Bleich- beziehungsweise Reinigungsflotte. Zweckmäßigerweise enthalten die Mittel pH-Wert-regulierende Komponenten, um den zum Waschen, Bleichen, Reinigen und Desinfizieren günstigsten pH-Wert einzuhalten und die in situ-Bildung der organischen Persäure aus der Peroxoverbindung und dem Aktivator sowie deren Stabilität im Milieu günstig zu beeinflussen.
 50

Hauptbestandteile der Wasch- und Bleichmittel sind neben einer Peroxoverbindung und einem Aktivator Gerüstsubstanzen (Builder) und Tenside. Unter den Buildern sind insbesondere kristalline Natriumalumosilikate in Waschmittelqualität, insbesondere Zeolith A, P und gegebenenfalls X, ferner Schichtsilikate der allgemeinen Formel $\text{Na}_2\text{Si}_x\text{O}_{2x+1} \cdot y \text{H}_2\text{O}$, wie sie beispielsweise in der EP-A 0 164 514 beschrieben werden, und Natriumdisilikate der allgemeinen Formel $\text{Na}_2\text{Si}_2\text{O}_5 \cdot y \text{H}_2\text{O}$, wie sie beispielsweise in der PCT-Anmeldung WO 91/08171 und in den europäischen Anmel-
 55

dungen EP-A 0 548 599, EP-A 0 502 325 und EP-A 0 452 428 beschrieben werden, hervorzuheben; weitere anorganische Builder sind kondensierte Phosphate und amorphe Silikate. Wirksame organische Buildersubstanzen sind Aminopolycarbonsäuren, wie Ethylendiamintetraessigsäure und Nitrilotriessigsäure, Polyphosphonsäuren, insbesondere 1-Hydroxyethan-1,1-diphosphonsäure und Ethylendiamintetra(methylenphosphonsäure), ferner Polycarbonsäuren, wie Zitronensäure und Zuckersäuren sowie polymere Polycarbonsäuren und Polyoxycarbonsäuren, etwa solche, wie sie aus der DE-OS 43 03 320 bekannt sind.

Die erfindungsgemäßen Mittel enthalten ein oder mehrere oberflächenaktive Mittel aus der Reihe der kationischen, anionischen, nicht-ionischen, amphoteren und ampholytischen oberflächenaktiven Mitteln. Vorzugsweise enthalten die Mittel nicht-ionische Tenside, wie Fettalkohol- und Alkylphenol-polyethylenglykolether sowie langkettige Alkylglykoside, und anionische Tenside, wie Alkylbenzolsulfonate und Sulfate von Fettalkohol und Polyethylenglykolmonoethern. Zusätzlich können die anspruchsgemäßen Wasch-, Bleich-, Reinigungs- und Desinfektionsmittel alkalisch wirkende und neutrale Elektrolyte, wie Alkanolamine, Silikate, Carbonate und Sulfate enthalten; weitere Zusatzbestandteile derartiger Mittel sind pH-regulierende Stoffe, Stabilisatoren, Schaumregulatoren, Vergrauungsinhibitoren, Antiredepositionsmittel sowie Enzyme, wie Oxidasen, Cellulasen, Peroxidasen, Proteasen, Amylasen und Lipasen. Reinigungsmittel enthalten häufig zusätzlich abrasiv wirkende Stoffe und Desinfektionsmittel, organische Lösungsvermittler und gegebenenfalls andere Biozide als die anwesenden und sich bildenden Persauerstoffverbindungen.

Bevorzugte erfindungsgemäße Wasch- und Bleichmittel enthalten 2 bis 35 Gew.-% einer oder mehrerer anorganischer Peroxoverbindungen, 0,2 bis 20 Gew.-% Aktivatoren, darunter mindestens einen erfindungsgemäßen Aktivator beziehungsweise eine erfindungsgemäße Aktivatorzusammensetzung, 5 bis 30 Gew.-% anionische und/oder nicht-ionische Tenside, 5 bis 60 Gew.-% anorganische Gerüstsubstanzen, 0 bis 20 Gew.-% organische Gerüstsubstanzen sowie ad 100 Gew.-% übliche Hilfsstoffe in wirksamer Menge und Wasser. Eine besondere Ausführungsform erfindungsgemäßer Mittel sind sogenannte Bleichzusatzmittel, welche zweckmäßigerweise 5 bis 50 Gew.-% anorganische Peroxoverbindungen, 2 bis 30 Gew.-% Aktivatoren, darunter mindestens einen erfindungsgemäßen Aktivator oder eine erfindungsgemäße Aktivatorzusammensetzung, 0 bis 5 Gew.-% Peroxidstabilisatoren, 0 bis 40 Gew.-% pH-regulierende Mittel und ad 100 Gew.-% übliche Hilfsstoffe und Wasser.

Die Verwendung der erfindungsgemäßen Mittel zum Waschen, Bleichen, Reinigen und Desinfizieren erfolgt in an sich üblicher Weise, beispielsweise durch Herstellen einer Wasch-, Bleich-, Reinigungs- und Desinfektionsmittelflotte, Kontaktieren des zu behandelnden Materials mit dieser Flotte, Nachspülen mit Wasser und Trocknen.

Die erfindungsgemäßen Aktivatoren sowie Aktivatorzusammensetzungen zeichnen sich, wie auch aus den nachfolgenden Beispielen hervorgeht, durch eine außergewöhnlich gute Aktivatorwirksamkeit aus. Die Aktivatoren werden rasch und vollständig perhydrolysiert und bilden dabei eine sehr bleichwirksame mittelkettige ungesättigte Percarbonsäure. Das Eigenschaftsbild der erfindungsgemäßen Aktivatoren übertrifft dasjenige zahlreicher bekannter Aktivatoren und entspricht bei alleiniger Anwendung mindestens demjenigen des derzeit als wirksamsten bekannten Aktivators NOBS. Wie bereits ausgeführt, zeichnen sich einen erfindungsgemäßen und einen nicht-erfindungsgemäßen Aktivator enthaltene Gemische durch eine überraschenderweise höhere Aktivatorwirksamkeit aus, als sie selbst von den besten bekannten Aktivatoren bekannt war. Die erfindungsgemäßen Aktivatoren sind ferner mit geringerem technischem Aufwand zugänglich als Aktivatoren auf der Basis von Zuckern mit mindestens einer mittelkettigen ungesättigten Acylgruppe.

Beispiel 1

Herstellung von 4-Undec-10-enoyl-oxybenzolsulfonsäure-Na-Salz (UDOBS)

19,6 g (0,1 mol) wasserfreies 4-Hydroxybenzolsulfonat-Na wurden in 250 ml Xylol suspendiert, mit 28,4 g (0,14 mol, 1,4 eq) Undecensäurechlorid versetzt und 18 h unter Rühren bei heftigen Rückfluß erhitzt. Nach Filtration des Niederschlags wurde dieser mit Diethylether gewaschen und getrocknet. Man erhielt 35,4 g (98 %) UDOBS als farblosen Feststoff.

Die $^1\text{H-NMR}$ -spektroskopischen Daten stehen mit der Struktur im Einklang.

Beispiel 2

Herstellung eines Aktivatorgemischs, bestehend aus 4-Undec-10-enoyl-oxybenzolsulfonsäure-Na-Salz (UDOBS) und n-Heptanoyl-oxybenzolsulfonsäure-Na-Salz (HOBS)

Das Gemisch wurde hergestellt durch Mischen der beiden Einzelkomponenten UDOBS und HOBS. UDOBS wurde nach Beispiel 1 hergestellt. HOBS wurde analog zu Beispiel 1 aus 4-Hydroxybenzolsulfonat-Na und Heptansäurechlorid hergestellt.

Beispiel 3

Persäurefreisetzung von UDOBS im Vergleich zu n-Nonanoyloxybenzolsulfonsäure-Na (NOBS) und n-Undecanoyloxybenzolsulfonsäure-Na (UOBS)

Der Aktivatortest wurde jeweils unter Verwendung eines Gemischs aus 1,5 g Natriumperborat-monohydrat, 0,5 g Aktivator und 8 g Basispulver einer zeolithhaltigen, enzym-, bleichmittel- und aktivatorfreien Waschmittelzusammensetzung pro l Wasser durchgeführt. Der bei 30 °C gebildete Persäuregehalt wurde in Abhängigkeit von der Reaktionszeit bestimmt: Zu den in Tabelle 1 angegebenen Zeiten wurden 100 ml-Proben entnommen, diese sofort auf ein Gemisch aus 250 g Eis und 15 ml Eisessig gegeben und anschließend nach Zugabe von Kaliumjodid mit 0,1 n Natriumthiosulfatlösung und Stärke als Indikator titriert. Unter den angegebenen Bedingungen wurden nur die in situ gebildeten Persäuren erfaßt. Die Ergebnisse - Gehalt Äquivalente Persäure in Zeitabhängigkeit - folgen aus Tabelle 1.

Tabelle 1

Persäurefreisetzung			
Zeit (min)	Persäureäquivalente		
	NOBS	UDOBS	UOBS
02	0,98	0,82	0,44
06	0,96	0,85	0,49
10	0,95	0,86	0,52
15	0,94	0,88	0,54
20	0,93	0,85	0,54
30	0,91	0,85	0,50

Aus der Tabelle 1 folgt, daß die Persäurefreisetzung aus dem erfindungsgemäßen UDOBS weitgehend ähnlich wie bei NOBS erfolgt. Dies war überraschend, weil UOBS, das eine gleichlange Acylgruppe wie UDOBS hat, ein völlig anderes Verhalten bei der Persäurefreisetzung, nämlich eine wesentlich geringere Persäurefreisetzung, zeigt. Offensichtlich wirkt sich die olefinische Doppelbindung in der Acylgruppe in bisher nicht bekannter Weise günstig auf die Perhydrolyse und damit Persäurebildung aus.

Beispiel 4

Aktivatorwirkung von UDOBS im Vergleich zu TAED und NOBS

Waschversuche wurden im Launder-O-meter bei 30 °C durchgeführt

Wasserhärte: 5 °d
 Waschprogramm: 500 ml Waschbehälter, 200 ml Waschflotte, 15 min Waschzeit, 3 x 30 sec Spülzeit
 Flottenverhältnis: 1 : 20
 Dosierung: 1,35 g/l gleich 0,27 g/Waschgang eines in USA handelsüblichen bleichmittel- und aktivatorfreien Waschmittels (enthaltend anionische Tenside, Zeolith A, Natriumcitrat, Natriumsulfat, Natriumsilikat, Soda und Enzyme) je 0,015 g/Waschgang Natriumperborat-monohydrat und Aktivator
 Testgewebe: Baumwolle
 Testflecken: Kaffee, wfk 10 K; Tee wfk CFT BC-1; Paprika wfk 10 N; Curry wfk CFT BC-4; Rotwein EMPA 114; Tomaten-Ketchup wfk 10 T.

Die Remissionszunahmen (%) im Vergleich zu jener bleichmittel- und aktivatorfreier Waschversuche folgen aus Tabelle 2.

Tabelle 2

Testflecken	Remissionszunahme (%)			
	ohne Aktivator	UDOBS	NOBS	TAED
Paprika	19,9	24,9	25,6	22,7
Ketchup	10,8	11,9	12,4	11,1
Kaffee	3,1	5,3	5,5	4,2
Curry	3,4	5,9	5,2	3,8
Tee	0,7	3,0	2,8	2,3
Rotwein	0,2	2,1	1,7	1,1
Mittelwert	6,3	8,9	8,9	7,5

Beispiel 5

Aktivatorwirkung von Aktivatorgemischen im Vergleich zu einzelnen Komponenten. Die Waschversuche erfolgten analog Beispiel 4 im Launder-O-meter bei 30 °C mit den in Beispiel 4 angegebenen angeschmutzten Testgeweben (jedoch Anschmutzungen Tee mit CFT-BC-3 anstatt CFT-BC-1).

Eingesetzt wurden aber jeweils pro Waschgang (200 ml) 0,76 g Kompaktwaschmittel-Basisrezeptur, 0,144 g Natriumperborat-monohydrat und 0,05 g Aktivatoren. Die Waschmittel-Basisrezeptur bestand aus Alkylbenzolsulfonat, Fettalkoholethoxylat; Zeolith A, Polycarboxylat, EDTMP, Natriumdisilikat; Soda, Magnesiumsilikat, CMC, Natriumsulfat.

Tabelle 3 zeigt die Differenz der Remissionszunahme (%) zu bleichmittelfreier Rezeptur, gemittelt über drei hydrophile (Rotwein, Kaffee, Tee) und drei hydrophobe (Paprika, Ketchup, Curry) Anschmutzungen. Bei Aktivatorgemischen ist das Mischungsverhältnis in Gewichtsteilen angegeben.

Tabelle 3

Aktivator bzw. Aktivatorgemisch (Gew.-verhältnis)	Δ Remissionszunahme (%) gemittelt über sechs Anschmutzungen
TAED	2,6
NOBS	5,0
UDOBS	5,3
UDOBS / TAED (1:4)	3,8
UDOBS / TAED (1:1)	4,6
UDOBS / TAED (4:1)	5,4
UDOBS / HOBS (2,7:2,3)	5,0

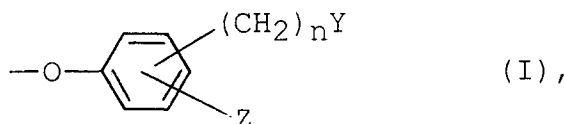
Unter den Testbedingungen ist der erfindungsgemäße Aktivator UDOBS wirksamer als NOBS. Das erfindungsgemäße Aktivatorgemisch UDOBS / HOBS entspricht in seiner Wirksamkeit im wesentlichen UDOBS und NOBS. Aktivatorgemische aus TAED und UDOBS sind bei einem Mischungsverhältnis von 1:4 besser bleichend als NOBS.

Patentansprüche

1. Aktivator für Peroxoverbindungen auf der Basis einer O-Acylverbindung der allgemeinen Formel $R^1\text{-CO-L}$, worin L eine über ein O-Atom von L an $R^1\text{-CO}$ gebundene Austrittsgruppe ist, das genannte O-Atom an ein C-Atom einer CC-Doppelbindung von L gebunden ist, die zu L korrespondierende Saure LH einen pK_a -Wert im Bereich von 1 bis

13 aufweist und R^1 ein aliphatischer Kohlenwasserstoffrest ist, dessen längste Kohlenstoffkette mindestens 5 C-Atome umfaßt, dadurch gekennzeichnet, daß R^1 eine Decenylgruppe oder eine Alkadienylgruppe mit 5 bis 17 C-Atomen ist.

2. Aktivator nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die austretende Gruppe L eine phenolische Gruppe der allgemeinen Formel (I)



worin Y eine löslich machende Gruppe aus der Reihe $-SO_3M$, $-OSO_3M$, $-COOM$, $-N^+R^4_3A^-$, $-NR^4_2 \rightarrow O$, n eine ganze Zahl zwischen 0 und 4, Z gleich H, Cl, Y oder C_1 - C_4 -Alkyl ist, M gleich H, Alkalimetall oder Ammonium, R^4 Alkyl mit 1 bis 4 C-Atomen und A^- ein Anion aus der Reihe Cl^- , OH^- , SO_4^{2-} , PO_4^{3-} , HPO_4^{2-} oder eine enolische Gruppe der allgemeinen Formel (II)



worin R^2 gleich H oder C_1 - bis C_4 -Alkyl und R^3 gleich H, C_1 - bis C_4 -Alkyl, Vinyl, Cl, CN oder COOM ist und M die vorgenannte Bedeutung hat, ist.

3. Aktivator nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, daß es sich um 4-Undec-10-enoyl-oxybenzolsulfonsäure oder ein wasserlösliches Salz derselben handelt.
4. Aktivatorzusammensetzung, gekennzeichnet durch einen Gehalt an einem Aktivator gemäß einem der Ansprüche 1 bis 3 und einen Gehalt an einem oder mehreren nicht-erfindungsgemäßen Aktivatoren auf der Basis von O- und/oder N-Acylverbindungen mit 2 bis 18 C-Atomen in der Acylgruppe in einem Gewichtsverhältnis von 95 zu 5 bis 5 zu 95 enthält.
5. Aktivatorzusammensetzung nach Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, daß sie einen erfindungsgemäßen Aktivator mit einer Undec-10-enoylgruppe und einen nicht-erfindungsgemäßen Aktivator aus der Reihe einer N-(C_2 bis C_4)-Acylverbindung von Alkylendiaminen, zyklischen oder offenkettigen Carbonamiden oder/und einer O-(C_2 bis C_4)-Acylverbindung von O-acylierten Zuckern oder Phenolen enthält.
6. Aktivatorzusammensetzung nach Anspruch 5, gekennzeichnet durch einen Gehalt an einem Aktivator gemäß Anspruch 3 und einen Gehalt an ortho- und/oder para-n-Heptanoyloxybenzolsulfonsäure oder einem wasserlöslichen Salz hiervon.
7. Aktivatorzusammensetzung nach Anspruch 5, gekennzeichnet durch einen Gehalt an einem Aktivator gemäß einem der Ansprüche 1 bis 3 und einem Gehalt an N,N,N',N'-Tetraacetylenlendlamin.
8. Oxidations-, Bleich-, Reinigungs- und Desinfektionsmittel, enthaltend eine in wäßriger Phase Wasserstoffperoxid freisetzende Peroxoverbindung oder eine in wäßriger Phase Wasserstoffperoxid bildendes Enzym-Substrat-Kombination und einen Aktivator auf der Basis einer O-Acylverbindung, dadurch gekennzeichnet, daß es einen Aktivator gemäß einem der Ansprüche 1 bis 3 oder eine Aktivatorzusammensetzung gemäß einem der Ansprüche 4 bis 7 enthält.
9. Mittel nach Anspruch 8, dadurch gekennzeichnet, daß es pro Mol anwesender oder in wäßriger Phase sich bildender Peroxoverbindung 0,05 bis 1 Mol Aktivator

gemäß einem der Ansprüche 1 bis 3 oder eine Aktivatorzusammensetzung gemäß einem der Ansprüche 4 bis 7 enthält.

10. Mittel nach Anspruch 8 oder 9,

dadurch gekennzeichnet,

daß es eine anorganische Peroxoverbindung aus der Reihe Natriumpercarbonat oder Natriumperborat-mono- oder -tetrahydrat enthält.

11. Wasch- und Bleichmittel nach einem der Ansprüche 8 bis 10,

dadurch gekennzeichnet,

daß es enthält:

2 - 35 Gew.-% anorganische Peroxoverbindung

0,2 - 20 Gew.-% Aktivatoren, darunter mindestens ein Aktivator gemäß einem der Ansprüche 1 bis 3 oder eine Aktivatorzusammensetzung gemäß einem der Ansprüche 4 bis 7

5 - 30 Gew.-% anionische und/oder nichtionische Tenside

5 - 60 Gew.-% anorganische Gerüstsubstanzen

0 - 20 Gew.-% organische Gerüstsubstanzen

ad 100 Gew.-% übliche Hilfsstoffe und Wasser

12. Bleichzusatzmittel nach einem der Ansprüche 8 bis 11,

dadurch gekennzeichnet,

daß es im wesentlichen enthält:

5 - 50 Gew.-% anorganische Peroxoverbindung

2 - 30 Gew.-% Aktivatoren, darunter mindestens ein solcher gemäß einem der Ansprüche 1 bis 3 oder eine Aktivatorzusammensetzung gemäß einem der Ansprüche 4 bis 7

0 - 5 Gew.-% Peroxidstabilisatoren

0 - 40 Gew.-% pH-regulierende Mittel

ad 100 Gew.-% übliche Hilfsstoffe und Wasser

13. Wasch- und Bleichlauge, umfassend übliche Wasch- und Bleichmittelkomponenten, eine anorganische Peroxoverbindung sowie einen oder mehrere Aktivatoren aus der Reihe der O-Acyl- und/oder N-Acyl-Aktivatoren,

dadurch gekennzeichnet,

daß sie mindestens einen Aktivator gemäß einem der Ansprüche 1 bis 3 enthält.

14. Wasch- und Bleichverfahren für textiles Material, umfassend Kontaktieren des textilen Materials mit einer Aktivator und eine anorganische Peroxoverbindung oder/und eine H₂O₂ bildende Enzym-Substrat-Kombination enthalten-

den Wasch- und Bleichlauge,

dadurch gekennzeichnet,

daß die Wasch- und Bleichlauge mindestens einen Aktivator gemäß einem der Ansprüche 1 bis 3 enthält.



Europäisches
Patentamt

EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

Nummer der Anmeldung
EP 95 11 1173

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betrifft Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int.Cl.6)
A	EP-A-0 150 532 (PROCTER & GAMBLE) 7.August 1985 * Ansprüche *	1,5,8-14	C11D3/39
D,A	WO-A-91 10719 (NOVONORDISK AS ;PROCTER & GAMBLE (US)) 25.Juli 1991 * Ansprüche 1,4; Beispiele *	1,8-12	
A	DE-A-30 03 351 (BASF AG) 6.August 1981 * Anspruch *	1,2	
A	EP-A-0 140 648 (INTEROX CHEMICALS LTD) 8.Mai 1985 * Seite 7, Zeile 25 - Zeile 36; Anspruch 1 *	1,2	
A	DE-A-42 31 466 (HENKEL KGAA) 24.März 1994 * Ansprüche *	1	
A	DATABASE WPI Section Ch, Week 9243 Derwent Publications Ltd., London, GB; Class E16, AN 92-350189 XP002008947 & CS-D-515 290 (UNIV KOMENSKEHO) , 15.April 1992 * Zusammenfassung *	1	
Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt			
Recherchenort DEN HAAG		Abschlußdatum der Recherche 19.Juli 1996	Prüfer Grittern, A
KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTE X : von besonderer Bedeutung allein betrachtet Y : von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer anderen Veröffentlichung derselben Kategorie A : technologischer Hintergrund O : mündliche Offenbarung P : Zwischenliteratur		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	

EPO FORM 1503 01.82 (P04C03)