

(19)



Europäisches Patentamt

European Patent Office

Office européen des brevets



(11)

EP 0 825 251 A2

(12)

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

(43) Veröffentlichungstag:
25.02.1998 Patentblatt 1998/09

(21) Anmeldenummer: **97113940.7**

(22) Anmeldetag: **13.08.1997**

(51) Int. Cl.⁶: **C11D 3/395**, C11D 7/34
// C11D3/39, C11D3/32,
C11D3/22, C11D3/20,
C11D3/34, C11D3/28

(84) Benannte Vertragsstaaten:
**AT BE CH DE DK ES FI FR GB GR IE IT LI LU MC
NL PT SE**
Benannte Erstreckungsstaaten:
AL LT LV RO SI

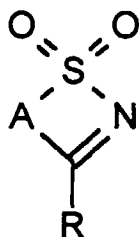
(30) Priorität: **19.08.1996 DE 19633305**

(71) Anmelder: **Clariant GmbH**
65929 Frankfurt am Main (DE)

(72) Erfinder:
• **Löffler, Matthias, Dr.**
65527 Niedernhausen (DE)
• **Reinhardt, Gerd, Dr.**
65779 Kelkheim (DE)

(54) Sulphonylimin-Derivate als Bleichkatalysatoren

(57) Die Verwendung von Verbindungen der allgemeinen Formel



wird beansprucht, worin die Reste A und R die in der Beschreibung genannte Bedeutung haben. Die erfindungsgemäßen Verbindungen werden als Bleichkatalysatoren in bleichenden Wasch- und Reinigungsmitteln eingesetzt.

EP 0 825 251 A2

Beschreibung

Diese Erfindung betrifft die Verwendung von Sulphonylimin-Derivaten als neuartige Bleichkatalysatoren, sowie Waschmittelzusammensetzungen, die diese Verbindungen als Bleichkatalysatoren enthalten.

Es ist bekannt, daß das Bleichvermögen peroxidischer Bleichmittel, wie Perborate, Percarbonate, Persilicate und Perphosphate, verbessert werden kann, so daß die Bleichwirkung bei niedrigeren Temperaturen einsetzt, etwa bei oder unter 60°C, indem man die Vorstufen von bleichenden Peroxysäuren zusetzt, die oft als Bleichaktivatoren bezeichnet werden.

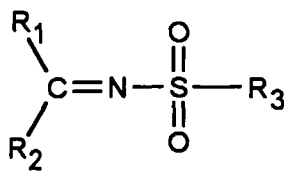
Viele Substanzen sind nach dem Stand der Technik als Bleichaktivatoren bekannt. Gewöhnlich handelt es sich dabei um reaktive organische Verbindungen mit einer O-Acyl- oder N-Acyl-Gruppe, die in alkalischer Lösung zusammen mit einer Quelle für Wasserstoffperoxid die entsprechenden Peroxysäuren bilden.

Repräsentative Beispiele für Bleichaktivatoren sind etwa N,N,N',N'-Tetraacetylethylendiamin (TAED), Glucosepentaacetat (GPA), Xylosetetraacetat (TAX), Natrium-4-benzoyloxybenzolsulfonat (SBOBS), Natriumtrimethylhexanoyloxybenzolsulfonat (STHOBS), Tetraacetylglucuril (TAGU), Tetraacetylcyansäure (TACA), Di-N-acetyldimethylglyoxin (ADMG) und 1-Phenyl-3-acetylhydantoin (PAH). Es sei beispielsweise auf GB-A-836 988, GB-A-907 356, EP-A-0 098 129 und EP-A-0 120 591 verwiesen.

Ein gemeinsames Merkmal dieser Bleichaktivatoren ist, daß sie nicht katalytisch wirksam sind. Sobald der Peroxysäure-Precursor, beispielsweise ein Ester oder Imid, perhydrolysiert worden ist, kann er nicht wieder regeneriert werden. Folglich werden relativ große Mengen an Bleichaktivator benötigt. In Waschmittelzusammensetzungen beträgt dessen Gewichtsanteil bis zu 8%.

Angeregt durch Arbeiten auf dem Gebiet der Oxidation von organischen Substanzen wurden Verbindungen mit aktivierten CN-Doppelbindungen als wirksame Oxidationskatalysatoren erkannt. Aufbauend auf den Ergebnissen von Hanquet et al. wurden beispielsweise quartäre Imine und deren korrespondierende Oxaziridinium-Salze für den Einsatz als Bleichkatalysatoren in der Textilwäsche eingesetzt (Hanquet, Lusinchi, Milliet, Tetrahedron Lett. 1988, 3941; Hanquet, Lusinchi, Milliet, Acad.Sci. Paris. 1991 Series II, 625; Hanquet, Lusinchi, Milliet, Tetrahedron Lett. 1988, 2817; WO-A-95/13352, US-5 442 066, US-5 360 568, US-5 370 826). Da solche Bleichkatalysatoren sich nicht beziehungsweise nur wenig verbrauchen, weil sie in einem Katalysezyklus immer wieder regeneriert werden, benötigt man bei deren Einsatz in Waschmitteln um Größenordnungen weniger Material als bei der Verwendung herkömmlicher Bleichaktivatoren.

Sulphonylimine der Formel

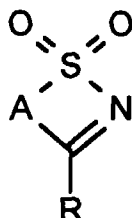


bilden dabei eine besondere Klasse metallfreier Bleichkatalysatoren, da sie hocheffektiv sind. Solche Bleichkatalysatoren und ihre Derivate sind beispielsweise in EP-446 982, EP-A-446 981 und US-5 429 768 beschrieben.

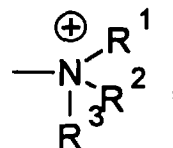
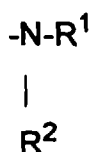
Überraschenderweise wurde nun gefunden, daß Sulphonylimine die von 3-substituierten Benzoisothiazol-1,1-dioxiden abgeleitet sind, eine bessere Bleichleistung aufweisen als die Katalysatoren gemäß dem Stand der Technik.

Verbindungen dieser Art sind in Z. Analyt. Chem. 220, 9 (1966) und J. Org. Chem. 20, 1425 (1955) beschrieben.

Gegenstand der Erfindung ist somit die Verwendung von Verbindungen der Formel



als Bleichkatalysatoren, worin R eine der Gruppen

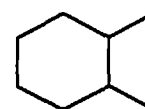
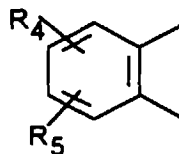
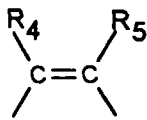
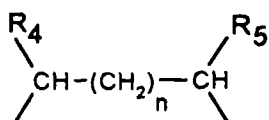


R^1 C₁- bis C₂₄-Alkyl, C₂-C₂₄-Alkenyl, Aryl, Alkylaryl oder C₁-C₄-Alkoxy-C₁-C₄-Alkyl,
 R^2 Wasserstoff, C₁- bis C₂₄-Alkyl, C₂-C₂₄-Alkenyl, Aryl, Alkylaryl oder C₁-C₄-Alkoxy-C₁-C₄-Alkyl,
 R^3 Wasserstoff, C₁- bis C₄-Alkyl, C₂-C₄-Alkenyl, Phenyl oder Benzyl bedeutet,

oder

R_1 oder R_2 zusammen einen 5- bis 7-gliedrigen Heterocyclus bilden, der außer dem Stickstoffatom noch ein Sauerstoffatom im Ring enthält,

A einen Rest der Formeln (A) bis (D)



(A)

(B)

(C)

(D)

n die Zahlen 0, 1 oder 2,

R_4 Wasserstoff, C₁- bis C₂₄-Alkyl, C₂-C₂₄-Alkenyl, Aryl, Alkylaryl oder C₁-C₄-Alkoxy-C₁-C₄-Alkyl,

R_5 Wasserstoff, Chlor, Brom oder eine Gruppe der Formel -SO₃M, -CO₂M, -CO₃M oder -OSO₃M,

M Wasserstoff, ein Alkali - oder Ammonium-Ion oder das Äquivalent eines Erdalkali-Ions bedeuten.

A bedeutet vorzugsweise einen Rest nach Formel (C) mit $R_4, R_5 = H$.

R_1 bedeutet vorzugsweise C₁- bis C₄-Alkyl, C₂- bis C₄-Alkenyl oder Phenyl. R_2 bedeutet vorzugsweise Wasserstoff oder C₁- bis C₄-Alkyl. Bilden R_1 und R_2 zusammen einen Morpholinring, so ist bevorzugt, daß dessen Stickstoffatom mit einer Methylgruppe quaterniert ist, das heißt, daß $R_3 = \text{Methyl}$ ist.

Besonders bevorzugt sind erfindungsgemäße 3-substituierte Benzoisothiazol-1,1-dioxide, die sich ableiten lassen

(a) von einfachen Alkoholen wie 3-Ethoxy-Benzoisothiazol-1,1-dioxid, 3-Dimethylaminoethoxy-Benzoisothiazol-1,1-dioxid, und

(b) von einfachen Aminen wie 3-(N-Morpholino)-Benzoisothiazol-1,1-dioxid, 3-Dimethylamino-Benzoisothiazol-1,1-dioxid, und

(c) von deren entsprechenden quartären Ammoniumverbindungen.

An Hand eines allgemeinen Beispiels sollen die Synthesewege zu den Benzoisothiazol-1,1-dioxid-Derivaten dieser Erfindung dargestellt werden.

1. Pseudosaccharinchlorid (hergestellt aus Saccharin und PCl₅ nach Jesurun, Ber. Chem. Ges. (1893) 26, 2286; Böhme, Opfer, Z. Analyt. Chem. (1953) 139, 255) und überschüssiger Alkohol werden vorgelegt und für 10 Minuten bis 2 Stunden auf Temperaturen zwischen 50 und 140 °C, vorzugsweise auf die Siedetemperatur des eingesetzten Alkohols, erhitzt. Die Reaktion ist beendet, sobald sich kein HCl-Gas mehr bildet. Überschüssiger Alkohol wird im

Vakuum entfernt. Bei der Verwendung höherer Alkohole werden vorzugsweise stöchiometrische Mengen unter Zugabe eines inerten Lösemittels eingesetzt. Auch ein Überschuß an Pseudosaccharinchlorid eignet sich, in diesem Fall wird das Produktgemisch durch Zugabe von wäßriger Base aufgearbeitet.

5 2. Pseudosaccharinchlorid wird in einem geeigneten Lösungsmittel vorgelegt. Bei Temperaturen zwischen 10 und 60 °C, vorzugsweise bei Raumtemperatur, wird ein sekundäres Amin innerhalb von 0,5 bis 3 Stunden zugetropft. Sofort bildet sich ein farbloser Niederschlag. Nach einer ca. 1-stündigen Nachrührzeit wird eine Hilfsbase im Überschuß, beispielsweise Pyridin, zugetropft und nach erneuter etwa 1-stündiger Nachrührzeit wird das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Der erhaltene Rückstand wird durch Ausrühren mit Wasser gereinigt.

10 3. 3-Amino-Benzisothiazol-1,1-dioxid wird in einem organischen Lösungsmittel aufgenommen und mit einem Methylierungsmittel wie Methylchlorid oder Dimethylsulfat bei Temperaturen zwischen 20 und 100 °C, vorzugsweise zwischen 70 bis 80 °C zum entsprechenden 3-Ammonium-Benzisothiazol-1,1-dioxidsalz umgesetzt.

15 4. Pseudosaccharinchlorid wird in einem geeigneten Lösungsmittel vorgelegt und ein tertiäres Amin bei Temperaturen zwischen 10 und 60 °C, vorzugsweise bei Raumtemperatur, innerhalb von 0,5 bis 3 Stunden zugetropft. Sofort bildet sich ein farbloser Niederschlag. Nach einer ca. 6-stündigen Nachrührzeit wird der entstandene Niederschlag isoliert.

20 Gegenstand der Erfindung sind auch bleichende Wasch- und Reinigungsmittel, die die erfindungsgemäßen Bleichkatalysatoren enthalten. Diese Wasch- und Reinigungsmittel enthalten neben einer Peroxyverbindung und dem Bleichkatalysator üblicherweise auch oberflächenaktive Verbindungen und weitere Inhaltsstoffe.

Geeignete Peroxyverbindungen sind Alkaliperoxide, organische Peroxide wie Harnstoffperoxid, und anorganische Persalze, wie die Alkaliperborate, -percarbonate, -perphosphate, -persilicate und -persulfate. Mischungen aus zwei oder mehreren dieser Verbindungen sind ebenfalls geeignet. Besonders bevorzugt sind Natriumperborat-Tetrahydrat und insbesondere Natriumperborat-Monohydrat.

25 Natriumperborat-Monohydrat ist wegen seiner guten Lagerbeständigkeit und seiner guten Löslichkeit in Wasser bevorzugt. Natriumpercarbonat kann aus Umweltschutzgründen bevorzugt sein.

Alkylhydroperoxide sind eine weitere geeignete Gruppe von Peroxyverbindungen. Beispiele für diese Stoffe sind 30 Cumolhydroperoxid und t-Butylhydroperoxid.

In derartigen Wasch- und Reinigungsmitteln kann der erfindungsgemäße Bleichkatalysator mit einem Gewichtsanteil von etwa 0,05 % bis 10 %, bevorzugt von 0,2 % bis 5 % vorhanden sein, zusammen mit einer Peroxyverbindung. Der Gewichtsanteil dieser Peroxyverbindungen beträgt gewöhnlich von 2 % bis 40 %, bevorzugt von 4 % bis 30 %, insbesondere von 10 % bis 25 %.

35 In den Wasch- und Reinigungsmitteln können neben den erfindungsgemäßen Bleichkatalysatoren noch andere geeignete Bleichaktivatoren, wie beispielsweise TAED, Tetraacetylglukoluril, Glucosepentaacetat, Natriumnonanoyloxybenzolsulfonat, Benzoylcaprolactam oder nitrilische Aktivatoren enthalten sein. Diese zusätzlichen Bleichaktivatoren können in einer Menge von 1 bis 10 Gew.-% vorhanden sein.

Die oberflächenaktive Substanz kann von Naturprodukten abgeleitet sein, wie etwa Seife, oder kann eine synthetische Verbindung aus der Gruppe der anionischen, nichtionischen, amphoteren, zwitterionischen oder kationischen oberflächenaktiven Substanzen sein, oder Mischungen aus diesen. Viele geeignete Substanzen sind kommerziell erhältlich, und sind in der Literatur beschrieben, beispielsweise in "Surface active agents and detergents", Vol. 1 und 2, von Schwartz, Perry und Berch. Der Gesamtanteil der oberflächenaktiven Verbindungen kann bis zu 50 Gew.-% betragen, vorzugsweise 1 Gew.-% bis 40 Gew.-%, insbesondere 4 Gew.-% bis 25 Gew.-%.

45 Synthetische anionische oberflächenaktive Substanzen sind üblicherweise wasserlösliche Alkalimetallsalze organischer Sulfate und Sulfonate mit Alkylresten von etwa 8 bis 22 Kohlenstoffatomen, wobei der Ausdruck "Alkyl" die Alkylsubstituenten höherer Arylreste einschließt.

Beispiele geeigneter anionischer Detergentien sind Natrium- und Ammoniumalkylsulfate, speziell die durch Sulfatierung höherer (C₈ bis C₁₈) Alkohole erhaltenen Sulfate; Natrium- und Ammoniumalkylbenzolsulfonate mit einem Alkylrest von C₉ bis C₂₀, insbesondere lineare sekundäre Natriumalkylbenzolsulfonate mit einem Alkylrest von C₁₀ bis C₁₅; Natriumalkylglycerinethersulfate, besonders die Ester der höheren, von Talg- und Kokosnußöl abgeleiteten Alkohole; die Natriumsulfate und -sulfonate der Kokosfettsäuremonoglyceride; Natrium- und Ammoniumsalze der Schwefelsäureester höherer (C₉ bis C₁₈) oxalkylierter, insbesondere der mit Ethylenoxid oxalkylierten Fettalkohole; die Reaktionsprodukte der Veresterung von Fettsäuren mit Isethionsäure und nachfolgender Neutralisierung mit Natriumhydroxid; Natrium- und Ammoniumsalze der Fettsäureamide des Methyltaurins; Alkan-Monosulfonate wie diejenigen aus der Reaktion von α -Olefinen (C₈-C₂₀) mit Natriumbisulfid und diejenigen aus der Reaktion von Paraffinen mit SO₂ und Cl₂ mit anschließender basischer Hydrolyse, wobei ein Gemisch verschiedener Sulfonate entsteht; Natrium- und Ammoniumdialkylsulfosuccinate mit Alkylresten von C₇ bis C₁₂; und Olefinsulfonate, die bei der Reaktion von Olefinen,

insbesondere C₁₀- bis C₂₀- α -Olefinen, mit SO₃ und nachfolgender Hydrolyse der Reaktionsprodukte entstehen. Die bevorzugten anionischen Detergentien sind Natriumalkylbenzolsulfonate mit Alkylresten von C₁₅ bis C₁₈, und Natriumalkylethersulfate mit Alkylresten von C₁₆ bis C₁₈.

Beispiele für geeignete nichtionische oberflächenaktive Verbindungen, die bevorzugt zusammen mit anionischen oberflächenaktiven Verbindungen benutzt werden, sind insbesondere die Reaktionsprodukte von Alkylenoxiden (gewöhnlich Ethylenoxid) mit Alkylphenolen (Alkylreste von C₅ bis C₂₂), wobei die Reaktionsprodukte im allgemeinen 5 bis 25 Ethylenoxid(EO)-Einheiten im Molekül enthalten; die Reaktionsprodukte aliphatischer (C₈ bis C₁₈) primärer oder sekundärer, linearer oder verzweigter Alkohole mit Ethylenoxid, mit im allgemeinen 6 bis 30 EO, und die Additionsprodukte von Ethylenoxid an Reaktionsprodukte aus Propylenoxid und Ethylendiamin. Andere nichtionische oberflächenaktive Verbindungen sind Alkylpolyglycoside, langkettige tertiäre Aminoxide, langkettige tertiäre Phosphinoxide und Dialkylsulfoxide.

Amphotere oder zwitterionische oberflächenaktive Verbindungen können ebenfalls in den erfindungsgemäßen Zusammensetzungen verwendet werden, was aber wegen deren hohen Kosten meistens nicht bevorzugt ist. Wenn amphotere oder zwitterionische Verbindungen verwendet werden, so geschieht das in der Regel in kleinen Mengen in Zusammensetzungen, die hauptsächlich anionische und nichtionische Tenside enthalten.

Auch Seifen können in den erfindungsgemäßen Zusammensetzungen verwendet werden, vorzugsweise mit einem Anteil von bis zu 25 Gew.-%. Sie sind besonders geeignet in geringen Mengen in binären (Seife/anionisches Tensid) oder in ternären Mischungen zusammen mit nichtionischen oder gemischten synthetischen anionischen und nichtionischen Tensiden. Die verwendeten Seifen sind bevorzugt die Natriumsalze, und weniger bevorzugt die Kaliumsalze gesättigter oder ungesättigter C₁₀- bis C₂₄-Fettsäuren, oder deren Mischungen. Die Anteile solcher Seifen können von 0,5 Gew.-% bis 25 Gew.-% betragen, geringere Mengen von 0,5 Gew.-% bis 5 Gew.-% sind im allgemeinen ausreichend zur Schaumkontrolle. Seifenanteile zwischen etwa 2 % und etwa 20 %, besonders zwischen etwa 5 % und etwa 10 %, haben einen positiven Effekt. Dieses ist besonders der Fall in hartem Wasser, wo die Seife als zusätzliche Buildersubstanz dient.

Die Wasch- und Reinigungsmittel enthalten im allgemeinen auch einen Builder. Als Builder kommen in Betracht: Calcium bindende Stoffe, Fällungsmittel, Calciumspezifische Ionentauscher und deren Mischungen. Beispiele für Calcium bindende Stoffe umfassen Alkalimetallpolyphosphate, wie Natriumtripolyphosphat; Nitrilotriessigsäure und ihre wasserlöslichen Salze; die Alkalimetallsalze der Carboxymethoxybernsteinsäure, Ethylendiamintetraessigsäure, Oxydibernsteinsäure, Mellithsäure, Benzopolycarbonsäuren, Zitronensäure; und Polyacetalcarboxylate, wie in US-4 144 226 und US-4 146 495 offenbart.

Beispiele für Fällungsmittel sind Natriumorthophosphat, Natriumcarbonat und Seifen aus langkettigen Fettsäuren.

Beispiele für Ionentauscher, die für Calcium spezifisch sind, sind die verschiedenen Arten wasserunlöslicher, kristalliner oder amorpher Aluminiumsilicate, von denen die Zeolithe die bekanntesten Vertreter sind.

Diese Buildersubstanzen können von 5 Gew.-% bis 80 Gew.-% vorhanden sein, bevorzugt ist ein Anteil von 10 Gew.-% bis 60 Gew.-%.

Neben den bereits erwähnten Inhaltsstoffen können die Wasch- und Reinigungsmittel jeden der konventionellen Zusatzstoffe in Mengen enthalten, die man üblicherweise in solchen Mitteln vorfindet. Beispiele dieser Zusatzstoffe umfassen Schaumbildner, wie etwa Alkanolamide, besonders die Monoethanolamide aus Palmkernöl-Fettsäuren und Kokosnuß-Fettsäuren; schaumverhindernde Substanzen, wie etwa Alkylphosphate und -silicone; Vergrauungsinhibitoren und ähnliche Hilfsmittel, wie etwa Natriumcarboxymethylcellulose und Alkyl- oder substituierte Alkylcelluloseether; Stabilisatoren, wie Ethylendiamintetraessigsäure; Weichmacher für Textilien; anorganische Salze, wie Natriumsulfat; und, in üblicherweise kleinen Mengen, fluoreszierende Stoffe, Parfüme, Enzyme wie Proteasen, Cellulasen, Lipasen und Amylasen, Desinfektionsmittel und Farbstoffe. Die Bleichkatalysatoren dieser Erfindung können in einer Vielzahl von Produkten eingesetzt werden. Diese umfassen Textilwaschmittel, Textilbleichmittel, Oberflächenreiniger, Toilettenreiniger, Geschirrspülmaschinenreiniger, und auch Gebißreiniger. Die Waschmittel können in fester Form oder flüssiger Form vorliegen.

Es ist aus Gründen der Stabilität und Handhabbarkeit vorteilhaft, die Bleichkatalysatoren in Form von Granulaten zu verwenden, die neben dem Bleichkatalysator ein Bindemittel enthalten. Verschiedene Methoden, solche Granulate herzustellen, sind in der Patentliteratur beschrieben, so beispielsweise in CA-1 102 966, GB-1 561 333, US-4 087 369, EP-A-0 240 057, EP-A-0 241 962, EP-A-0 101 634 und EP-A-0 062 523. Jede dieser Methoden ist für die erfindungsgemäßen Bleichkatalysatoren anwendbar.

Die die Bleichkatalysatoren enthaltenden Granulate werden im allgemeinen der Waschmittelzusammensetzung zusammen mit den anderen, trockenen Bestandteilen wie etwa Enzymen und anorganischen Peroxidbleichmitteln zugesetzt. Die Waschmittelzusammensetzung, zu der die Katalysatorgranulate zugegeben werden, kann auf verschiedenen Wegen erhalten werden, wie etwa Trockenmischen, Extrudieren oder Sprühtrocknung.

In einer weiteren Ausführungsform sind die erfindungsgemäßen Bleichkatalysatoren besonders geeignet für nicht wäßrige flüssige Waschmittel, zusammen mit einer bleichenden Peroxidverbindung, etwa Natriumperborat, um dem Waschmittel ein großes Reinigungsvermögen für Gewebe und Textilien zu verleihen. Derartige nicht wäßrige, flüssige

Waschmittel, die pastöse und gelatinöse Detergentienzusammensetzungen mit einschließen, sind im Stand der Technik bekannt, und sind beispielsweise in US-2 864 770, US-2 940 938, US-4 772 412, US-3 368 977, GB-A-1205 711 GB-A-1 370 377, GB-A-1 270 040, GB-A-1 292 352, GB-A-2 194 536, DE-A-2 233 771, und EP-A-0 028 849 beschrieben.

5 Es handelt sich dabei um Zusammensetzungen in Form eines nicht wäßrigen, flüssigen Mediums, in dem eine feste Phase dispergiert sein kann. Das nicht wäßrige, flüssige Medium kann eine flüssige, oberflächenaktive Substanz sein vorzugsweise eine nichtionische oberflächenaktive Substanz; ein nicht polares flüssiges Medium wie etwa flüssiges Paraffin; ein polares Lösungsmittel, wie etwa Polyole, zum Beispiel Glycerin, Sorbitol, Ethylenglycol, eventuell in Verbindung mit niedermolekularen einwertigen Alkoholen wie Ethanol oder Isopropanol; oder Mischungen daraus.

10 Die feste Phase kann aus Buildersubstanzen, Alkalien, abrasiven Stoffen, Polymeren, anderen festen ionischen oberflächenaktiven Stoffen, Bleichmitteln, fluoreszierenden Stoffen und anderen üblichen festen Inhaltsstoffen bestehen.

Die folgenden Beispiele sollen einen Überblick über die Ausführungsformen der Erfindung geben.

15 Beispiel 1: Synthese von 3-Diethylamino-Benzisothiazol-1,1-dioxid

10,0 g Pseudosaccharinchlorid werden in 150 ml Toluol vorgelegt. Bei Raumtemperatur werden 3,7 g Diethylamin, verdünnt mit 25 ml Toluol, innerhalb von 30 Minuten zugetropft. Nach weiteren 30 Minuten werden 50 ml Pyridin in 25 ml Toluol zugegeben und 2,5 Stunden bei Raumtemperatur nachgerührt. Anschließend wird das Lösungsmittel im
20 Vakuum entfernt und der Rückstand mit 350 ml Wasser aufgerührt. Man filtriert den farblosen Niederschlag ab und erhält 10,1 g (84 %) 3-Diethylamino-Benzisothiazol-1,1-dioxid.

Beispiel 2: Synthese von 3-(N-Morpholino)-Benzisothiazol-1,1-dioxid

25 10,0 g Pseudosaccharinchlorid werden in 150 ml Toluol vorgelegt. Bei Raumtemperatur werden 4,4 g Morpholin, verdünnt mit 25 ml Toluol, innerhalb von 30 Minuten zugetropft. Da die Reaktion exotherm ist, wird mit einem Eisbad gekühlt. Nach weiteren 30 Minuten werden 50 ml Pyridin in 25 ml Toluol zugegeben und 2,5 Stunden bei Raumtemperatur nachgerührt. Anschließend wird das Lösungsmittel im Vakuum entfernt und der Rückstand mit 350 ml Wasser aufgerührt. Man filtriert den farblosen Niederschlag ab und erhält 10,8 g (86 %) 3-Diethylamino-Benzisothiazol-1,1-
30 dioxid.

Beispiel 3: Synthese von 3-Triethylammonium-Benzisothiazol-1,1-dioxidchlorid

10,0 g Pseudosaccharinchlorid werden in 40 ml Aceton gelöst und mit 5,1 g Triethylamin (verdünnt mit 5 ml Aceton)
35 versetzt. Durch Eiskühlung wird die Reaktionstemperatur auf Raumtemperatur gehalten. Nach 10 Stunden Rühren wird der entstandene Niederschlag isoliert. Man erhält 5,3 g (35 %) 3-Triethylammonium-Benzisothiazol-1,1-dioxidchlorid.

Beispiel 4:

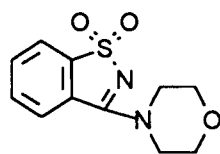
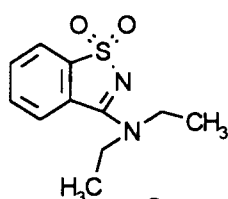
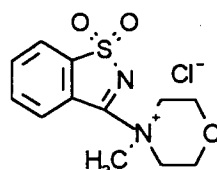
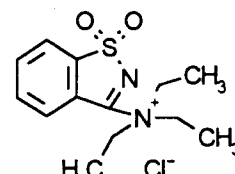
40 Durch Zusammengeben von 200 ml einer wäßrigen Lösung von 5 g/l Referenzwaschmittel (WMP), erhalten von WFK-Testgewebe GmbH, Krefeld, 150 mg Natriumperborat-Monohydrat (PB*1), 41 mg TAED und $6 \cdot 10^{-4}$ mol eines Katalysators wurde eine Bleichmittelzusammensetzung erhalten. Vier mit schwarzem Tee verschmutzte Gewebestücke (BC-1-Tee auf Baumwolle, 1,25 g, WFK) wurden für ein dreißigminütiges, isothermes Waschexperiment in einem Lini-
45 test-Gerät zugegeben. Die Gewebestücke wurden nach der vorgegebenen Waschzeit mit Wasser gespült, getrocknet, gebügelt. Anschließend wurde die Bleichwirkung mittels eines Weißgrad-Meßgerätes ELREPHO 2000 (Datacolor) festgestellt, indem die Unterschiede der Remissionen vor und nach dem Bleichen ermittelt wurden.

Die Untersuchungen wurden mit verschiedenartigen Anschmutzungen (z. B. Tee, Paprika) und bei verschiedenen Temperaturen (20 °C, 40 °C) wiederholt.

Es wurden Bleichmittelzusammensetzungen mit den Bleichkatalysatoren 1 bis 4 hergestellt. Ihre Wirksamkeit
50 wurde ermittelt, indem die Remissionen des Gewebes vor und nach dem Bleichvorgang gemessen und mit den Remissionsdifferenzen bei dem Gebrauch des Referenzwaschmittels verglichen wurde. Die entsprechenden $\Delta\Delta R$ -Werte sind in Tabelle 1 angegeben.

$$\Delta\Delta R \text{ SULF} = \Delta R (\text{SULF}) - \Delta R (\text{WMP})$$

55 Die Verbindungen 1 bis 4 sind

**1****2****3****4**

Die Herstellung der Verbindung 1 ist in Beispiel 2 beschrieben, die Herstellung der Verbindungen 2 und 3 erfolgte analog zu den Beispielen 1 und 3

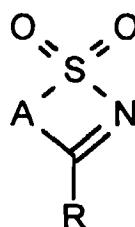
Tabelle 1

Katalysator Nr.	$\Delta\Delta R$ (SULF-WMP) an Tee	$\Delta\Delta R$ (SULF-WMP) an Rotwein
1	8,9	14,0
2	7,6	11,8
3	8,0	13,5

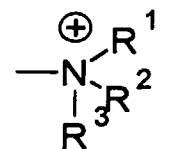
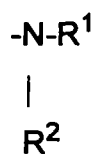
Weitere nützliche Eigenschaften der Sulphonylimin-Derivate sind geringe Farbschädigung und geringe Faserschädigung.

Patentansprüche

1. Verwendung von Verbindungen der Formel



als Bleichkatalysatoren, worin R eine der Gruppen



R^1 C₁- bis C₂₄-Alkyl, C₂-C₂₄-Alkenyl, Aryl, Alkylaryl oder C₁-C₄-Alkoxy-C₁-C₄-Alkyl,

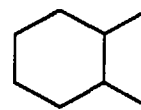
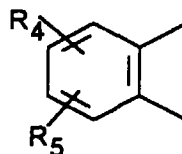
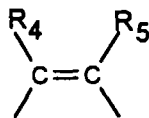
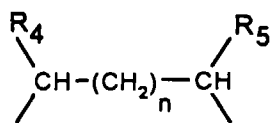
R^2 Wasserstoff, C₁- bis C₂₄-Alkyl, C₂-C₂₄-Alkenyl, Aryl, Alkylaryl oder C₁-C₄-Alkoxy-C₁-C₄-Alkyl,

R^3 Wasserstoff, C₁- bis C₄-Alkyl, C₂-C₄-Alkenyl, Phenyl oder Benzyl bedeutet,

oder

R^1 oder R^2 zusammen einen 5- bis 7-gliedrigen Heterocyclus bilden, der außer dem Stickstoffatom noch ein

Sauerstoffatom im Ring enthält,
A einen Rest der Formeln (A) bis (D)



(A)

(B)

(C)

(D)

n die Zahlen 0, 1 oder 2,

R₄ Wasserstoff, C₁- bis C₂₄-Alkyl, C₂-C₂₄-Alkenyl, Aryl, Alkylaryl oder C₁-C₄-Alkoxy-C₁-C₄-Alkyl,

R₅ Wasserstoff, Chlor, Brom oder eine Gruppe der Formel -SO₃M, -CO₂M, -CO₃M oder -OSO₃M,

M Wasserstoff, ein Alkali - oder Ammonium-Ion oder das Äquivalent eines Erdalkali-Ions bedeuten.

2. Verwendung von Verbindungen nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß A einen Rest nach Formel C) mit R₄, R₅ = Wasserstoff bedeutet.
3. Verwendung von Verbindungen nach Anspruch 1 und/oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß R₁ C₁- bis C₄-Alkyl, C₂- bis C₄- Alkenyl oder Phenyl bedeutet.
4. Verwendung von Verbindungen nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß R₂ Wasserstoff oder C₁- bis C₄-Alkenyl bedeutet.
5. Verwendung von Verbindungen nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß R₁ und R₂ zusammen einen Morpholinring bilden, und daß R₃ eine Methylgruppe bedeutet.
6. Verwendung von Verbindungen nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß es sich um 3-Ethoxy-Benzisothiazol-1,1-dioxid, 3-Dimethylamino-ethoxy-Benzisothiazol-1,1-dioxid, 3-(N-Morpholino)-Benzisothiazol-1,1-dioxid oder 3-Dimethylamino-Benzisothiazol-1,1-dioxid handelt.
7. Wasch- und Reinigungsmittel, enthaltend
 - a) 2 bis 40 Gew.-% einer Peroxyverbindung, und
 - b) 1 bis 10 Gew.-% eines Bleichaktivators, und
 - c) 0,05 bis 10 Gew.-% eines Bleichkatalysators nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 6.
8. Wasch- und Reinigungsmittel nach Anspruch 7, dadurch gekennzeichnet, daß die Peroxyverbindung in einer Menge von 4 bis 30 % vorhanden ist.
9. Wasch- und Reinigungsmittel nach Anspruch 7 und/oder 8, dadurch gekennzeichnet, daß die Peroxyverbindung in einer Menge von 10 bis 25 Gew.-% vorhanden ist.
10. Wasch- und Reinigungsmittel nach einem oder mehreren der Ansprüche 7 bis 9, dadurch gekennzeichnet, daß der Bleichkatalysator in einer Menge von 0,2 bis 5 Gew.-% vorhanden ist.
11. Wasch- und Reinigungsmittel nach einem oder mehreren der Ansprüche 7 bis 10, dadurch gekennzeichnet, daß die Peroxyverbindung ein anorganisches Material ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Perborat, Percarbonat, Perphosphat, Persilikat und Monopersulfat ist.
12. Wasch- und Reinigungsmittel nach einem oder mehreren der Ansprüche 7 bis 11, dadurch gekennzeichnet, daß die Peroxyverbindung ein organisches Material ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Harnstoffperoxid,

Cumolhydroperoxid und t-Butylhydroperoxid ist.

13. Wasch- und Reinigungsmittel nach einem oder mehreren der Ansprüche 7 bis 12, dadurch gekennzeichnet, daß
5 der Bleichaktivator aus der Gruppe bestehend aus TAED, Tetraacetylglykoluril, Glucosepentaacetat, Xylosetetra-
acetat, Natriumnonanoyloxybenzolsulfonat, Benzoylcaprolactam oder nitrilischen Aktivatoren ausgewählt ist.

14. Wasch- und Reinigungsmittel nach einem oder mehreren der Ansprüche 7 bis 13, dadurch gekennzeichnet, daß
sie 1 bis 80% eines Detergens-Gerüststoffes enthalten.

15. Wasch- und Reinigungsmittel nach einem oder mehreren der Ansprüche 7 bis 14, dadurch gekennzeichnet, daß
10 sie eine zur Reinigung wirksame Menge eines Enzyms ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Proteasen, Cel-
lulasen, Lipasen, Amylasen und Mischungen davon enthalten.

16. Wasch- und Reinigungsmittel nach einem oder mehreren der Ansprüche 7 bis 15, dadurch gekennzeichnet, daß
15 sie oberflächenaktive Substanzen in einer Menge von bis zu 50 Gew.-% enthalten.

17. Wasch- und Reinigungsmittel nach einem oder mehreren der Ansprüche 7 bis 16, dadurch gekennzeichnet, daß
sie Seifen in einer Menge von bis zu 25 Gew.-% enthalten.

18. Wasch- und Reinigungsmittel nach einem oder mehreren der Ansprüche 7 bis 17, dadurch gekennzeichnet, daß
20 sie Builder in einer Menge von 5 bis 80 Gew.-% enthalten.