

(19)



Europäisches Patentamt

European Patent Office

Office européen des brevets



(11)

EP 0 826 771 A2

(12)

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

(43) Veröffentlichungstag:
04.03.1998 Patentblatt 1998/10

(51) Int. Cl.⁶: **C11D 3/39**, C11D 3/20,
C11D 1/83

(21) Anmeldenummer: **97114696.4**

(22) Anmeldetag: **25.08.1997**

(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: **30.08.1996 DE 19635069**

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

(72) Erfinder:
• **Reinhardt, Gerd, Dr.**
65779 Kelkheim (DE)
• **Friderichs, Vera**
54518 Kesten/Mosel (DE)
• **Horneff, Nicole**
65439 Flörsheim (DE)

(54) **Flüssige Bleichmittelsuspension**

(57) Flüssige Bleichmittelsuspension bestehend im
wesentlichen aus

- a) einer Tensidmischung aus einem oxethylierten
Fettalkohol und einem anionischen Tensid,
- b) einem cyclischen Anhydrid,
- c) einer wäßrigen Lösung von Wasserstoffperoxid
und
- d) Wasser.

EP 0 826 771 A2

Beschreibung

Es ist bekannt, daß das Bleichvermögen von Persalzen wie Natriumperboraten oder Percarbonaten durch Zusatz eines Bleichaktivators erheblich gesteigert werden kann. Hierbei handelt es sich meist um reaktive organische Verbindungen mit einer O-Acyl- oder N-Acyl-Gruppe, die in alkalischer Lösung zusammen mit einer Quelle für Wasserstoffperoxid die entsprechenden Peroxycarbonsäuren bilden. Diese weisen schon bei Temperaturen unterhalb 60 °C eine gute Bleichwirkung aus. Beispiele für Bleichaktivatoren sind Tetraacetythyldiamin (TAED), Benzoyloxybenzolsulfonat (BOBS), Nonanoyloxybenzolsulfonat (NOBS) und Tetraacetylglucuril (TAGU). Weitere Aktivatoren sind in GB-A-836 988, GB-A-907 356, EP-A-98 129 und EP-A-120 591 beschrieben. Auch Nitrile und Anhydride, sowohl in cyclischer als auch in offener Form sind potentielle Bleichaktivatoren.

Allen bisher beschriebenen Bleichaktivatoren ist gemeinsam, daß sie nur in wasserfreier Umgebung lagerfähig sind, daß heißt sie sind nur zum Einsatz in pulverförmigen Formulierungen geeignet. Zur Verbesserung der Lagerstabilität werden sie meist in granulierter oder gecoateter Form eingesetzt. In wäßrigen Systemen sind sie normalerweise nicht stabil, da bereits während der Lagerung Hydrolyse oder Perhydrolyse eintritt.

Zur Umgehung des Problems der Stabilität wurden gießfähige Formulierungen vorgeschlagen, wie z. B. in EP-A-217 454 und EP-A-225 654 beschrieben sind. Dabei wird der Aktivator, meist TAED, in Kombinationen mit Perborat in einem wasserfreien Medium z. B. in Polyglykolethern suspendiert. Weitere Inhaltsstoffe wie Tenside oder ein Buildersystem auf Basis Phosphat oder Citrat können in diesen Formulierungen enthalten sein.

Weiterhin sind eine Reihe wäßriger Suspensionen organischer Persäuren als flüssige Bleichmittel beschrieben. So wird in US-3 996 152 eine Suspension einer festen Peroxycarbonsäure in einem flüssigen Carriermaterial beschrieben, die einen nicht stärkehaltigen Verdicker auf Polymerbasis enthält. Bleichmittelsuspensionen auf der Basis von kolloidaler Kieselsäure, Xanthan- oder Agarpolysacchariden werden in EP-A-283 791 und 283 792 beschrieben.

In EP-A-334 405 und 337 516 werden organische Persäuren wie Dodecyldipercarbonsäure in Kombination mit Alkylsulfonat als anionischem Tensid bevorzugt. Zusätzlich ist die Verwendung ethoxylierter Alkohole (EP-A-334 405) oder Fettsäuren (EP-A-337 516) möglich. Suspensionen organischer Peroxycarbonsäuren (DPDDA oder Phthalimidoperoxycarbonsäure) in nichtionischen Tensiden mit HLB-Werten zwischen 6,5 und 11 werden in EP-A-386 566 und EP-A-497 337 beschrieben.

Es besteht weiter ein Bedarf an neuen lagerstabilen flüssigen Bleichmitteln. Der Vorteil solcher flüssigen Bleichmittel ist ihre einfachere Herstellung, weil keine kostenintensive Verfahrens- oder Trocknungsschritte notwendig sind sowie die einfache Handhabung und Dosierung. Vorteilhaft wäre die Verwendung einer Kombination aus Wasserstoffperoxid mit einem Aktivator, da dieser einfacher herstellbar und sicherer handhabbar ist als eine organische Persäure. Voraussetzung für einen kommerziellen Einsatz solcher flüssiger Bleichmittel auf Basis von Wasserstoffperoxid ist, daß diese Bleichmittel physikalisch stabil sind und sich daher ohne nennenswerten Verlust an Aktivsauerstoff längere Zeit problemlos lagern lassen.

Flüssige Bleichmittel auf Basis von Wasserstoffperoxid sind bereits in EP-A-598 170, EP-A-629 690, EP-A-629 691, EP-A-626 693, EP-A-686 691, WO 93 12 067 und WO 94 11 483 beschrieben. Der dort verwendete Aktivator Acetyltriethylcitrat (ATEC) zeigt jedoch nur eine unzureichende Bleichwirkung. Aus diesem Aktivator bildet sich während des Waschprozesses Peressigsäure, deren Wirksamkeit gegenüber hydrophoben Anschmutzungen jedoch nur wenig ausgeprägt ist.

Überraschenderweise wurde nun gefunden, daß cyclische Anhydride als Aktivator unter bestimmten Bedingungen in Gegenwart von Wasserstoffperoxid in flüssigen Bleichmittelformulierungen stabil sind und gegenüber dem Stand der Technik eine deutlich höhere Reaktivität gegenüber bleichbaren Anschmutzungen aufweisen. Außerdem sind diese Formulierungen deutlich weniger empfindlich gegenüber Härtebildnern des Wassers. Zudem erweisen sich die erfindungsgemäßen Formulierungen als reaktiver gegenüber hydrophoben Anschmutzungen wie Ketchup oder Gras.

Die Verwendung alkylsubstituierter Bernsteinsäuren in flüssigen Waschmittelformulierungen ist im Prinzip bekannt (EP-A-212 723, EP-A-241 073 und WO 92 05 238). Diese flüssigen Waschmittel enthalten kein Wasserstoffperoxid und die alkylsubstituierten Bernsteinsäuren dienen dort ausschließlich als Builder. Bisher sind keine lagerstabilen wäßrigen Systeme bekannt, die ein Anhydrid neben Wasserstoffperoxid enthalten. Erfahrungsgemäß sollte dabei das Anhydrid sehr schnell hydrolysieren und somit keine aktivierende Wirkung auf Wasserstoffperoxid ausüben.

Gegenstand der Erfindung sind flüssige Bleichmittelsuspensionen bestehen im wesentlichen aus

- a) einer Mischung aus einem C₈-C₁₈-Fettalkohol, oxethyliert mit 1 - 25 Einheiten Ethylenoxid, und einem anionischen Tensid,
- b) einem cyclischen Anhydrid,
- c) einer wäßrigen Lösung von Wasserstoffperoxid und
- d) Wasser.

Es ist wesentlich für die erfindungsgemäße Bleichmittelsuspension, daß darin zwei verschiedene Tenside enthal-

ten sind wie zuvor definiert. Die den oxalkylierten Tensiden zugrundeliegenden Alkohole können natürlichen oder petrochemischen Ursprungs sein und können verzweigt oder geradkettig, gesättigt oder ungesättigt sein. Beispiele für oxethylierte Alkohole sind [®]Genapol UD-030, 050, Genapol C-050, Genapol O-020, 050, Genapol OA-040, Genapol OX-030, Genapol T-050 oder Genapol X-030, 050. Beispiel für mittel- oder hochethoxylierte Alkohole sind Genapol OA-070, 080, 089, Genapol OX-060, 080, 100, 109, 130, Genapol O-080, 100, 120, 150, Genapol C-080, 100, Genapol UD-079, 080, 088, 110, Genapol T-080, 100, 110, 150, 180 oder Genapol X-060, 080, 150. Die Fettalkoholreste können gleich oder verschieden sein.

Als anionische Tenside kommen alle bekannten Verbindungen dieser Art in Frage, beispielsweise Alkylbenzolsulfonate, Alkylsulfate, Alkansulfonate, Alkylethersulfate oder Alkylethersulfate mit jeweils 8-18 C-Atome in der Alkylkette. Nähere Einzelheiten zu diesen anionischen Tensiden finden sich in "Surface Active Agents and Detergents" (Vol. I and II, Schwartz, Perry and Berch).

Das Mischungsverhältnis beider Tenside kann in weiten Bereichen variiert werden. Bevorzugt werden Mischungsverhältnisse von 1 : 4 bis 4 : 1. Insbesondere bevorzugt werden Tensidmischungen in denen die Tenside im Verhältnis von 1 : 2 bis 2 : 1 vorliegen.

Der Gehalt der Tenside insgesamt in der Bleichmittelsuspension beträgt 1 bis 50, vorzugsweise 2 bis 30, insbesondere 3 bis 25 Gew.-%.

Als Bleichaktivator können in den erfindungsgemäßen Formulierungen alle festen oder flüssigen, bei pH 2 - 6 und Raumtemperatur nahezu wasserunlöslichen cyclischen Anhydride Verwendung finden. Besonders bevorzugt sind cyclische 5-Ring Anhydride, die sich von der Maleinsäure oder Bernsteinsäure ableiten. Besonders bevorzugte Verbindungen sind verzweigte oder geradkettige, gegebenenfalls zusätzlich substituierte Alkyl- oder Alkenylsubstituierte Malein- oder Bernsteinsäureanhydride der allgemeinen Formeln



worin R C₁-C₂₂-Alkyl, C₂-C₂₂-Alkenyl oder Phenyl bedeutet.

Diese Verbindungen können allein oder in Kombination mit einem weiteren Aktivator aus der genannten Klasse verwendet werden.

Beispiele für die erfindungsgemäß zu verwendenden Bleichaktivatoren sind

Methylbersteinsäureanhydrid, Ethylbersteinsäureanhydrid,
 Propylbersteinsäureanhydrid, Propenylbersteinsäureanhydrid,
 Butylbersteinsäureanhydrid, Isobutylbersteinsäureanhydrid,
 Pentylbersteinsäureanhydrid, Hexylbersteinsäureanhydrid,
 Heptylbersteinsäureanhydrid, Octylbersteinsäureanhydrid,
 Octenylbersteinsäureanhydrid, Nonylbersteinsäureanhydrid,
 Nonenylbersteinsäureanhydrid, Isononenylbersteinsäureanhydrid,
 Decanylebersteinsäureanhydrid, Decenylebersteinsäureanhydrid,
 Dodecenylebersteinsäureanhydrid, Tetradecenylebersteinsäureanhydrid,
 Hexadecenylebersteinsäureanhydrid, Octadecenylebersteinsäureanhydrid,
 Triaccontionylebersteinsäureanhydrid oder entsprechend substituierte Maleinsäureanhydride.

Die Konzentration des Bleichaktivators in der erfindungsgemäßen Formulierung beträgt 0,5 - 30, vorzugsweise 3 - 20 Gew.-%.

Die erfindungsgemäßen flüssigen Bleichmittelsuspensionen enthalten als wesentliche Komponente Wasserstoffperoxid in Konzentrationen zwischen 1 und 30 %, vorzugsweise 2 - 10 %, berechnet als H₂O₂ 100 %ig. Es kann in handelsüblicher Form als 10, 30, 35, 50 oder 70 %ige Lösung eingesetzt werden. Zur Erhöhung der Lagerstabilität können die erfindungsgemäßen Formulierungen Stabilisatoren oder Komplexmittel enthalten um Schwermetallionen zu komplexieren. Beispiele für solche Komplexmittel sind Ethylendiamintetraessigsäure (EDTA), Nitrilotriessigsäure (NTA), Isoerindiessigsäure, Ethylendiamintetramethylenphosphonsäure (EDTMP), insbesondere aber Diethylentriaminpentamethylenphosphonsäure oder substituierte Triazacyclononane wie Trimethyltriazacyclononan. Die Konzentration dieser Verbindungen kann zwischen 5 ppm und 8 %, vorzugsweise 10 ppm - 5 % betragen. In speziellen Anwendungen z. B. für die Entfernung bluthaltiger Anschmutzungen kann eine hohe Konzentration (ca. 3 - 5 %) dieser

Stoffe erwünscht sein. Die Verbindungen dieser Art können in Form der freien Säure, teilneutralisiert oder als Salze zugegeben werden.

Darüber hinaus enthalten die erfindungsgemäßen Bleichmittelsuspensionen noch Wasser in Mengen bis zu 80 Gew.-%.

5 Eine Zugabe von Mitteln zur Einstellung des pH-Wertes kann ebenfalls erforderlich sein, da die Formulierungen eine optimale chemische Stabilität im sauren pH-Bereich, insbesondere zwischen pH 2 - 8, vorzugsweise bei pH 3 - 6 aufweisen. Zur Ansäuerung der Suspension sind alle organischen oder anorganischen Säuren wie Salzsäure, Phosphorsäure, Schwefelsäure, Essigsäure, Zitronensäure, Milchsäure, zur Alkalisierung anorganische Basen oder organische Amine verwendbar.

10 Als weitere Zusatzstoffe kann die erfindungsgemäße Formulierung Entschäumer, optische Aufheller, Parfümstoffe, Farbstoffe, Antioxidantien oder Wasserstoffperoxid enthalten.

Die erfindungsgemäßen flüssigen Bleichmittel lassen sich in zahlreichen Anwendungsgebieten einsetzen, so z. B. als Waschmitteladditiv für die Textilwäsche, als Waschkraftverstärker, als Light Duty Liquid, als Reinigungs- und Desinfektionsmittel für harte Oberflächen, als Allzweckreiniger oder saurer Abresivreiniger.

15 In Kombination mit einem flüssigen oder pulverförmigen Waschmittel werden Rotwein, Tee und andere bleichbare Anschmutzungen während des Wasch- bzw. Reinigungsprozesses bei 20 - 95 °C problemlos entfernt. Insbesondere sind diese flüssigen Suspensionen als Bleichkomponente zum Einsatz in modernen Mehrkomponentenwaschmaschinen geeignet, da sie gießbar oder pumpfähig sind.

20 Das Bleichmittel kann weiterhin als Einweichmittel oder Fleckenentferner eingesetzt werden. Dazu eignen sich insbesondere die hochviskosen Formulierungen, die direkt auf Anschmutzungen aufgetragen werden können. Pastöse Formulierungen können z. B. in Tuben oder in Form von Sticks in den Handel gebracht werden.

Die Bleichmittelsuspension wird in solchen Konzentrationen eingesetzt, daß der Aktivsauerstoffgehalt der Waschflotte zu Beginn des Waschprozesses 0,5 - 50 ppm, vorzugsweise 3 - 30 ppm Aktivsauerstoff beträgt.

25 Beispiele

Die nicht-ionischen Tenside wurden geschmolzen, der Bleichaktivator (i-Nonenoylbernsteinsäureanhydrid), ein Komplexbildner ([®]Dequest 2066) und das anionische Tensid wurden hinzugegeben und die Mischung wurde unter Zugabe von warmem Wasser homogenisiert. Unter Rühren ließ man die Mischung abkühlen, der pH-Wert wurde mit Schwefelsäure auf 4 eingestellt und dann wurde langsam das H₂O₂ eingerührt.

30

35

40

45

	1	2	3	4	5	6	7	8
[®] Genapol OA 080	10	-	5	-	10	-	5	-
[®] Genapol UD 030	-	10	-	5	-	10	-	10
[®] Hostapur SAS 60	10	10	10	10	15	15	15	8
Komplexbildner	2	2	2	2	2	2	1	2
Bleichaktivator	5	5	5	3	5	5	2	5
H ₂ O ₂ (35%ig)	15	15	15	15	15	15	8	10
E-Wasser	58	58	63	65	53	53	69	65
Genapol OA 080: C ₁₄ /C ₁₅ -Oxoalkohol + 8 EO Genapol UD 030: C ₁₁ -Oxoalkohol + 3 EO Hostapur SAS 60: C ₁₄ /C ₁₇ -set. Alkansulfonat 60%ig								

Waschversuche mit einer Formulierung gemäß Beispiel 2

50

Die Bleichwirkung der erfindungsgemäßen Bleichmittelsuspensionen wurde in Waschversuchen überprüft.

Die Waschversuche wurden in einer Waschmaschine (Miele W 723) bei 40 °C unter Verwendung von Wasser der Wasserhärte 15 ° dH durchgeführt. Die Bleichformulierung wurde auf das Testgewebe gestrichen und nach 15 Minuten Einwirkzeit mit 180 g [®]Dash (Procter & Gamble, Italien) in der Waschmaschine gewaschen. Die Hauptwaschzeit betrug 70 Minuten. Als Vergleich wurde eine Formulierung gemäß Beispiel 1 verwendet, in der Nonenoylbersteinsäureanhydrid durch Acetyltriethylcitrat (ATEC) ersetzt wurde. Zum Vergleich wurde eine Wäsche nur mit dem Waschmittel Dash gewaschen.

55

Als Anschmutzungen dienten gebleichte Baumwolle und Rotwein auf Baumwolle (EMPA, Schweiz), Tee, Gras,

Ketchup und Paprika auf Baumwolle (WFK, Krefeld). Je zwei dieser Testanschmutzungen wurden auf ein Baumwoll-Frotteehandtuch aufgenäht. Jeweils zwei dieser Handtücher wurden zusammen mit 2 kg Ballastwäsche pro Waschgang eingesetzt.

Die Aufhellung der Testanschmutzungen wurde nach der Wäsche durch Remissionsmessungen bestimmt. Die gemessenen Werte sind in der folgenden Tabelle zusammengestellt.

Waschversuche mit Formulierung:	2	Vergleichsbeispiel	Dash
Anschmutzung:			
BW-gebleicht	96,8	96,2	95,4
BW-Rotwein	86,5	86,5	85,3
BW-Tee (BC 1)	68,7	65,7	64,0
BW-Gras	72,7	72,0	69,5
BW-Ketchup	90,2	89,8	89,5
BW-Paprika	55,0	53,5	53,1

Die Waschergebnisse belegen die Bleichwirksamkeit der erfindungsgemäßen Formulierungen. Nach einer Lagerzeit von 3 Monaten wird nur ein unwesentlicher Abfall der Bleichaktivität beobachtet.

Patentansprüche

1. Flüssige Bleichmittelsuspension bestehend im wesentlichen aus

- a) einer Tensidmischung aus einem C₈-C₁₈-Fettalkohol, oxethyliert mit 1 bis 25 Einheiten Ethylenoxid, und einem anionischen Tensid,
- b) einem cyclischen Anhydrid,
- c) einer wäßrigen Lösung von Wasserstoffperoxid und
- d) Wasser.

2. Flüssige Bleichmittelsuspension nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß der Gehalt an Tensidmischung a) 1 bis 50 Gew.-%, der Gehalt an cyclischem Anhydrid b) 0,5 bis 30 Gew.-%, der Gehalt an Wasserstoffperoxid (100 %ig) 1 bis 30 Gew.-% und der Gehalt an Wasser bis zu 80 Gew.-% beträgt.

3. Flüssige Bleichmittelsuspensionen nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß das cyclische Anhydrid die Formel



hat, worin R C₁-C₂₂-Alkyl, C₂-C₂₂-Alkenyl oder Phenyl bedeutet.

4. Flüssige Bleichmittelsuspensionen nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß der pH-Wert der Suspension 2 bis 8 beträgt.

5. Verwendung der flüssigen Bleichmittelsuspension als Komponente in Wasch- und Reinigungsmitteln.