

(19)



Europäisches Patentamt

European Patent Office

Office européen des brevets



(11)

EP 1 207 195 A2

(12)

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

(43) Veröffentlichungstag:
22.05.2002 Patentblatt 2002/21

(51) Int Cl.7: **C11D 3/39**, C11D 3/12,
C11D 11/00, C11D 17/06

(21) Anmeldenummer: **01126661.6**

(22) Anmeldetag: **08.11.2001**

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

(30) Priorität: **17.11.2000 DE 10057045**

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

(72) Erfinder:
• **Borchers, Georg, DI.**
61231 Bad Nauheim (DE)

- **Milbradt, Robert, Dr.**
65189 Wiesbaden (DE)
- **Mogck, Oliver, Dr.**
84508 Burgkirchen (DE)
- **Weinelt, Frank, Dr.**
84508 Burgkirchen (DE)

(74) Vertreter: **Otto, Adalbert, Dr. et al**
Clariant Service GmbH,
Patente, Marken, Lizenzen,
Am Unisys-Park 1
65843 Sulzbach (DE)

(54) Teilchenförmige Bleichaktivatoren auf der Basis von Acetonitrilen

(57) Teilchenförmige Bleichaktivatoren, enthaltend 15 bis 60 Gew.-% eines Acetonitrils, 20 bis 70 Gew.-% eines Silizium enthaltenden Trägermaterials und 20 bis 30 Gew.-% Wasser, die erhalten werden durch Aufbringen einer bei 10 bis 40°C gesättigten wässrigen Lösung eines Acetonitrils auf das Trägermaterial ohne anschlie-

ßende Trocknung, wobei die Menge an gesättigter wässriger Lösung so bemessen ist, dass die angegebenen Grenzen für Acetonitril, Trägermaterial und Wasser eingehalten werden.

EP 1 207 195 A2

Beschreibung

[0001] Vorliegende Erfindung betrifft teilchenförmige Bleichaktivatoren auf der Basis von Acetonitrilen, ein Verfahren zu deren Herstellung, das darin besteht, daß man Acetonitrile auf Silizium enthaltende Trägermaterialien aufbringt und die Verwendung dieser Produkte als Bleichaktivatoren in festen Wasch- und Reinigungsmitteln.

[0002] Bleichaktivatoren sind wichtige Bestandteile in Kompaktwaschmitteln, Fleckensalzen und Maschinengeschirrspülmitteln. Sie ermöglichen bereits bei 40 bis 60°C ein der Kochwäsche vergleichbares Bleichergebnis, indem sie mit Wasserstoffperoxydspendern (meist Perborate, Percarbonate, Persilicate und Perphosphate) unter Freisetzung von Peroxysäuren reagieren.

[0003] 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.

[0004] Repräsentative Beispiele für Bleichaktivatoren sind etwa N,N,N',N'-Tetraacetylethylendiamin (TAED), Glucosepentaacetat (GPA), Xylosetetraacetat (TAX), Natrium-4-benzoyloxybenzolsulfonat (SBOBS), Natriumtrimethylhexanoyloxybenzolsulfonat (STHOBBS), Tetraacetylglucoluril (TAGU), Tetraacetylcyansäure (TACA), Di-N-acetyldimethylglyoxin (ADMG) und 1-Phenyl-3-acetylhydantoin (PAH).

[0005] Ammoniumnitrile bilden eine besondere Klasse kationischer Bleichaktivatoren. Verbindungen dieser Art und deren Verwendung als Bleichaktivator in Bleichmitteln sind in EP-A-0 303 520, EP-A-0 464 880, EP-A-0 458 396, EP-A-0 897 974 und EP-A-0 790 244 beschrieben.

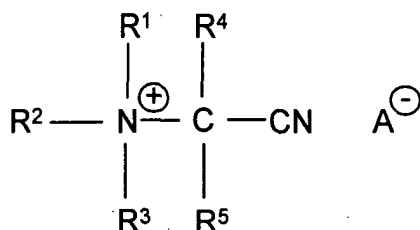
Für den Einsatz der Ammoniumnitrile als Bleichaktivator in Wasch- und Reinigungsmitteln ist die Hygroskopizität der Ammoniumnitrile und die Hydrolyseempfindlichkeit in Gegenwart alkalischer Waschmittelbestandteile und eine damit verbundene entsprechend geringe Lagerstabilität von großem Nachteil.

[0006] In WO 98/23531 und WO 00/36061 wird beschrieben, dass Acetonitril-Derivate, insbesondere cyclische Acetonitrilverbindungen, zur Einarbeitung in feste Wasch- und Reinigungsmittel in eine feste Form überführt werden, indem ein Trägermaterial mit möglichst großer Oberfläche, beispielsweise Kieselsäure, in eine wässrige Acetonitrillösung eingerührt bzw. die wässrige Lösung auf den Träger aufgesprüht wird und die resultierende Mischung einer Trocknung im Vakuum bei erhöhten Temperaturen unterzogen wird. Die in diesen Schriften beschriebenen Granulate bzw. Partikel haben Wassergehalte von bis zu 20 Gew.-%, bevorzugt weniger als 1 Gewichtsprozent. Unbefriedigend ist die Hygroskopizität und folglich die Lagerstabilität der Produkte, insbesondere der linearen Acetonitril-Derivate bei schwankender Luftfeuchtigkeit, sowie die teilweise Zersetzung der hydrolyseempfindlichen Acetonitrilverbindungen während des thermischen Trocknungsprozesses.

[0007] Überraschenderweise wurde gefunden, dass die granulat- bzw. teilchenförmige Konfektionierung der Acetonitril-Derivate in einer für den Wirkstoff sehr schonenden, aber auch ökonomisch und ökologisch sehr vorteilhaften Weise dadurch erfolgen kann, dass bei Raumtemperatur gesättigte, wässrige Lösungen aus Acetonitril-Derivaten auf ein Silizium enthaltendes Trägermaterial, insbesondere Kieselsäure, aufgesprüht werden ohne anschließende Trocknung. Man erhält feste Produkte mit einem Wasseranteil von 20 bis 30 Gew.-%. Auf ein energieintensives und für den Wirkstoff belastendes Trockenverfahren kann verzichtet werden. Die Wirkstoffkonzentration der nach dem erfindungsgemäßen Verfahren hergestellten Produkte ist gegenüber herkömmlichen Produkten höher, die Hygroskopizität der erfindungsgemäß konfektionierten Acetonitril-Derivate signifikant geringer.

[0008] Gegenstand der Erfindung sind teilchenförmige Bleichaktivatoren, enthaltend 15 bis 60, vorzugsweise 20 bis 50, insbesondere 35 bis 45 Gew.-% eines Acetonitrils, 20 bis 70, bevorzugt 30 bis 50, insbesondere 35 bis 45 Gew.-% eines Silizium enthaltenden Trägermaterials und 20 bis 30, vorzugsweise 22 bis 25 Gew.-% Wasser.

[0009] Als Acetonitrile kommen infrage Verbindungen der Formel



worin R¹, R², R³ gleich oder verschieden sind, und für lineare oder verzweigte C₁-C₂₄-Alkylgruppen, C₂-C₂₄-Alkenylgruppen oder für C₁-C₄-Alkoxy-C₁-C₄-Alkylgruppen, substituiertes oder unsubstituiertes Benzyl stehen, oder worin R¹ und R² zusammen mit dem Stickstoffatom, an das sie gebunden sind, einen Ring mit 4 bis 6 C-Atomen bilden, der mit

C₁-C₅-Alkyl, C₁-C₅-Alkoxy, C₁- bis C₅-Alkanoyl, Phenyl, Amino, Ammonium, Cyano, Cyanamino, Chlor oder Brom substituiert sein kann und zusätzlich zum Stickstoffatom anstelle von Kohlenstoffatomen ein oder zwei Sauerstoff- oder Stickstoffatome, eine Gruppe N-R⁶ oder eine Gruppe R³-N-R⁶ enthalten kann, worin R⁶ Wasserstoff, C₁- bis C₅-Alkyl, C₂- bis C₅-Alkenyl, C₂- bis C₅-Alkynyl, Phenyl, C₇- bis C₉-Aralkyl, C₅- bis C₇-Cycloalkyl, C₁- bis C₆-Alkanoyl, Cyano-
 5 methyl oder Cyan ist, R⁴ und R⁵ Wasserstoff, C₁-C₄-Alkyl, C₂-C₄-Alkenyl, C₁-C₄-Alkoxy-C₁-C₄-alkyl, Phenyl oder C₁-C₃-Alkylphenyl, vorzugsweise Wasserstoff, Methyl oder Phenyl sind, wobei insbesondere R⁴ Wasserstoff bedeutet, wenn R⁵ keinen Wasserstoff bedeutet, und A für ein beliebiges Anion, beispielsweise Chlorid, Bromid, Iodid, Fluorid, Sulfat, Hydrogensulfat, Carbonat, Hydrogencarbonat, Phosphat, Mono- und Di-Hydrogenphosphat, Pyrophosphat, Metaphosphat, Nitrat, Methylsulfat, Phosphonat, Methylphosphonat, Methandisulfonat, Methylsulfonat, Ethansulfonat
 10 oder für ein Anion der Formeln RSO₃[⊖], R¹SO₄[⊖] oder R²COO[⊖] steht, wobei R, R¹ und R² C₈-C₂₀-, vorzugsweise C₁₀-C₁₈-Alkyl, und R¹ zusätzlich auch substituiertes Aryl, vorzugsweise C₁-C₁₈-Alkylphenyl bedeuten. Besonders bevorzugt sind Cumolsulfonat und C_{12/18}-Alkoholsulfat als Anion.

Besonders bevorzugt sind Verbindungen der obigen Formel, worin R¹, R² und R³ C₁-C₄-Alkyl und R⁴ und R⁵ Wasserstoff bedeuten und A ein beliebiges Kation ist, bevorzugt Chlorid, Methosulfat, Cumolsulfonat, Laurylsulfat oder Fettsäurealkylcarboxylate oder Mischungen dieser Kationen.

[0010] Die Synthese dieser Acetonitrile kann nach bekannten Verfahren erfolgen, wie z.B. von Abraham in Progr. Phys. Org. Chem. 11 (1974), S 1 ff, oder von Arnett in J. Am Chem. Soc. 102 (1980), S 5892 ff veröffentlicht.

[0011] Aus diesen Acetonitrilen wird eine gesättigte wässrige Lösung hergestellt, die auf das Silizium enthaltende Trägermaterial aufgebracht wird, vorzugsweise durch Aufsprühen, beispielsweise über eine Zweistoffdüse. Die Temperatur dieser gesättigten wässrigen Lösung liegt vorzugsweise bei 10 bis 40, besonders bevorzugt bei 20 bis 25°C. Anschließend daran kann das Material nachgemischt werden. Die Menge an gesättigter wässriger Lösung wird dabei so bemessen, dass die oben genannten Grenzen für Acetonitril, Trägermaterial und Wasser eingehalten werden.

[0012] Als Silizium enthaltende Trägermaterialien werden vorzugsweise solche verwendet, deren innere Oberfläche im Bereich von 10 m²/g bis 500 m²/g, insbesondere 100 m²/g bis 450 m²/g liegt. Geeignet sind beispielsweise Silikate, Kieselsäuren, Kieselgele und Tone, sowie deren Gemische. Das Trägermaterial ist vorzugsweise frei von stark alkalischen Bestandteilen.

Kieselsäuren, die nach dem Thermalprozess (Flammenhydrolyse von SiCl₄) hergestellt worden sind (sogenannte pyrogene Kieselsäuren), sind ebenso brauchbar wie durch Nassverfahren hergestellte Kieselsäuren. Kieselgele sind colloidale Kieselsäuren mit elastischer bis fester Konsistenz und einer weitgehend losen Porenstruktur, wodurch sich ein hohes Flüssigkeitsaufnahmevermögen ergibt. Sie können durch Einwirken von Mineralsäuren aus Wasserglas hergestellt werden. Tone sind natürlich vorkommende kristalline oder amorphe Silikate des Aluminiums, Eisens, Magnesiums, Calciums, Kaliums und Natriums, zum Beispiel Kaolin, Talkum, Pyrophyllit, Attapulgit, Sepiolit, Montmorillonit und Bauxit. Auch der Einsatz von Aluminiumsilikat als Trägermaterial oder als Komponente einer Trägermaterialmischung ist möglich. Vorzugsweise weist das Trägermaterial Teilchengrößen im Bereich von 10 µm bis 1,5 mm auf.

[0013] Um eine ausreichende Lagerstabilität zu gewährleisten und die bleichaktivierende Wirkung erst beim Waschvorgang freizusetzen, ist es vorteilhaft, das mit dem Acetonitril beladene Trägermaterial anschließend zu granulieren. Ebenso kann das mit dem Acetonitril beladene Trägermaterial mit oder ohne Zusatz eines Binders verpresst, kompaktiert und schonend bis zu Granulatgrößen von 200 bis 2000 µm zerkleinert werden.

[0014] Ebenso geeignet ist eine Aufbaugranulierung im Mischer, beispielsweise im Pflugscharmischer, Ringschichtmischer oder Intensivmischer mit oder ohne Zusatz eines Binders, beispielsweise eines wasserbasierenden Binders, wie Tylose (Carboxymethylcellulose) oder eines wasserfreien Bindesystems, wie Fettalkoholpolyglykolether.

[0015] In einer weiteren Ausführungsform kann das durch Aufsprühen einer gesättigten Lösung des Acetonitrils auf ein Trägermaterial erhaltene teilchenförmige Produkt mit oder ohne Zusatz eines Binders einer Formgranulierung durch Matrizen im Extruder, aber auch in Ringkollerpressen, Kollergängen, gegebenenfalls mit nachgeschaltetem Rondierer, unterzogen werden.

[0016] Die erfindungsgemäß erhaltenen teilchenförmigen Bleichaktivatoren sind direkt zum Einsatz in Wasch- und Reinigungsmitteln geeignet. Um Gewebe- und Farbschädigungen zu vermeiden ist es vorteilhaft, die teilchenförmigen Bleichaktivatoren jedoch nach an sich bekannten Verfahren mit einer Coatinghülle zu versehen. Hierzu wird das Granulat nach in an sich bekannten Verfahren in einem zusätzlichen Schritt mit einer filmbildenden Substanz umhüllt, wodurch die Produkteigenschaften erheblich beeinflusst werden können.

[0017] Als Coatingmaterial geeignet sind alle filmbildenden Substanzen, wie Wachse, Silikone, Fettsäuren, Seifen, anionische Tenside, nichtionische Tenside, kationische Tenside, sowie anionische und kationische Polymere, z. B. Polyacrylsäuren. Durch Verwendung dieser Coatingmaterialien kann u. a. das Auflösungsverhalten verzögert werden, um auf diese Weise auch Wechselwirkungen zwischen dem Bleichaktivator und dem Enzymsystem zu Beginn des Waschprozesses zu unterbinden. Soll das Granulat in Maschinengeschirrspülmitteln Verwendung finden, eignen sich hierzu vor allem Wachse mit Schmelzpunkten von 40 bis 50°C.

[0018] Bevorzugt werden Coatingsubstanzen mit einem Schmelzpunkt von 30 bis 100°C verwendet. Beispiele hierfür sowie ein Verfahren zur Aufbringung werden in EP-A-0 835 926 beschrieben. Das Aufbringen der Coatingmaterialien

erfolgt in der Regel durch Aufsprühen der geschmolzenen oder in einem Lösemittel gelösten Coatingmaterialien. Das Coatingmaterial kann in Mengen von 0 bis 30, vorzugsweise 5 bis 20 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht, auf den erfindungsgemäßen Granulatkern aufgebracht werden.

[0019] Darüber hinaus können die erfindungsgemäßen teilchenförmigen Bleichaktivatoren noch weitere geeignete Zusätze enthalten, wie anionische und nichtionische Tenside, die zu einer schnelleren Auflösung der erfindungsgemäßen Granulate beitragen. Bevorzugte anionische Tenside sind Alkalisalze, Ammoniumsalze, Aminsäuren und Salze von Aminoalkoholen von folgenden Verbindungen: Alkylsulfate, Alkylethersulfate, Alkylamid-sulfate und -ethersulfate, Alkylarylpolyethersulfate, Monoglyceridsulfate, Alkylsulfonate, Alkylamidsulfonate, Alkylarylsulfonate, α -Olefinsulfonate, Alkylsulfosuccinate, Alkylethersulfosuccinate, Alkylamidsulfosuccinate, Alkylsulfoacetate, Alkylpolyglycerincarboxylate, Alkylphosphate, Alkyletherphosphaten, Alkylsarcosinate, Alkylpolypeptidate, Alkylamidopolypeptidate, Alkylisethionate, Alkyltaurate, Alkylpolyglykolethercarbonsäuren oder Fettsäuren, wie Oleinsäure, Ricinoleinsäure, Palmittinsäure, Stearinsäure, Kopraölsäuresalze oder hydrierte Kopraölsäuresalze. Der Alkylrest all dieser Verbindungen enthält normalerweise 8 bis 32, vorzugsweise 8 bis 22 C-Atome.

[0020] Als nichtionische Tenside werden polyethoxylierte, polypropoxylierte oder polyglycerinierte Ether von Fettalkoholen, polyethoxylierte, polypropoxylierte und polyglycerinierte Fettsäureester, polyethoxylierte Ester von Fettsäuren und von Sorbit, polyethoxylierte oder polyglycerinierte Fettamide bevorzugt.

[0021] Ebenfalls geeignete Zusätze sind Stoffe, die den pH-Wert während Lagerung und Anwendung beeinflussen. Dazu zählen organische Carbonsäuren oder deren Salze, wie Zitronensäure in wasserfreier oder hydratisierter Form, Glykolsäure, Bernsteinsäure, Maleinsäure oder Milchsäure. Daneben sind Zusätze möglich, die das Bleichvermögen beeinflussen, wie Komplexbildner und Übergangsmetallkomplexe, z.B. Eisen-, Cobalt- bzw. Mangan-haltige Metallkomplexe wie in EP-A-0 458 397 und EP-A-0 458 398 beschrieben.

[0022] Weitere mögliche Zusätze sind Stoffe, die in der Waschlauge mit der durch den Aktivator freigesetzten Peroxycarbonsäure unter Bildung reaktiver Zwischenstufen, wie Dioxiranen oder Oxaziridinen, reagieren und auf diese Weise die Reaktivität erhöhen können. Entsprechende Verbindungen sind Ketone und Sulfonylamine entsprechend US-A-3 822 114 und EP-A-0 446 982.

[0023] Die Menge des Zusatzstoffes richtet sich insbesondere nach seiner Art. So werden acidifizierende Zusätze und organische Katalysatoren zur Leistungssteigerung der Persäure in Mengen von 0 bis 20 Gew.-%, insbesondere in Mengen von 1 bis 10 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht, zugesetzt, Metallkomplexe hingegen in Konzentrationen im ppm Bereich.

[0024] In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform können die erfindungsgemäßen teilchenförmigen Bleichaktivatoren in tablettierte Wasch- und Reinigungsmittelformulierungen nach gängigen Methoden eingearbeitet werden. Zur Herstellung von Reinigungsmitteln in Tablettenform geht man vorzugsweise derart vor, dass man alle Bestandteile in einem Mischer miteinander vermischt und das Gemisch mittels herkömmlicher Tablettenpressen, beispielsweise Exzenterpressen oder Rundläuferpressen, mit Pressdrücken im Bereich von 200×10^5 Pa bis 1500×10^5 Pa verpresst. Man erhält so problemlos bruchfeste und dennoch unter Anwendungsbedingungen ausreichend schnell lösliche Tabletten mit Biegefestigkeiten von über 150 N. Vorzugsweise hat eine derart hergestellte Tablette ein Gewicht von 15 g bis 40 g, insbesondere von 20 g bis 30 g, bei einem Durchmesser von 35 mm bis 40 mm.

[0025] Die erfindungsgemäß konfektionierten Acetonitril-Derivate können in Vollwaschmitteln, Fleckensalzen, Maschinengeschirrspülmitteln, pulverförmigen Allzweckreinigern und Gebissreinigern eingesetzt werden.

[0026] Die Wasch- und Reinigungsmittel, enthaltend oben beschriebene teilchenförmig konfektionierte Acetonitril-Derivate werden in Kombination mit einer Wasserstoffperoxidquelle, beispielsweise Perborat-Monohydrat, Perborat-Tetrahydrat, Percarbonat sowie Wasserstoffperoxid-Adukte an Harnstoff oder Aminoxiden eingesetzt und können alle in diesen Mitteln üblichen Inhaltsstoffe, wie Buildersubstanzen, oberflächenaktive Tenside, Enzyme, Sequestriermittel, Elektrolyte, pH-Regulatoren, Schaumregulatoren, Abrasivstoffe, Aufheller, Silberkorrosionsinhibitoren, Konservierungsmittel, Parfüm- und Duftstoffe enthalten.

[0027] Geeignete Builder sind sowohl phosphatfreie Buildersysteme als auch phosphathaltige Systeme, beispielsweise Alkaliphosphate, die in Form ihrer alkalischen neutralen oder sauren Natrium- oder Kaliumsalze vorliegen können, wie Trinatriumphosphat, Tetranatriumdiphosphat, Dinatriumdihydrogenphosphat, Pentanatriumtriphosphat, sogenanntes Natriumhexametaphosphat, oligomeres Trinatriumphosphat mit Oligomerisierungsmengen im Bereich von 5 bis 1000, insbesondere 5 bis 50, sowie Gemische aus Natrium- und Kaliumsalzen. Feinkristalline, synthetische wasserhaltige Zeolithe vom Typ NaA, die ein Calciumbindevermögen im Bereich von 100 bis 200 mg CaO/g aufweisen, finden eine bevorzugte Verwendung. Diese Zeolithe können in einer Menge bis zu 20 Gew.-% im Mittel enthalten sein. Brauchbare Builder sind auch die bevorzugt in Form ihrer Natriumsalze eingesetzten Percarbonsäuren, wie Zitronensäure und Nitriloacetat (NTA), Ethylendiamintetraessigsäure. Analog hierzu können auch polymere Carboxylate und deren Salze eingesetzt werden. Hierzu gehören beispielsweise die Salze homopolymerer oder copolymerer Polyacrylate, Polymethacrylate und insbesondere Copolymere der Acrylsäure mit Maleinsäure, und auch Polyvinylpyrrolidon und Urethane. Die relative Molekülmasse der Homopolymeren liegt im allgemeinen zwischen 1000 und 100 000, die der Copolymeren zwischen 2000 und 200 000, vorzugsweise 50 000 bis 120 000, bezogen auf die freie Säure. Insbe-

sondere sind auch wasserlösliche Polyacrylate geeignet, die beispielsweise mit etwa 1 % eines Polyallylethers der Sucrose quervernetzt sind und die eine relative Molekülmasse oberhalb einer Million besitzen. Beispiele hierfür sind die unter dem Namen Carbopol® 940 und 941 erhältlichen Polymere. Die quervernetzten Polyacrylate werden in Mengen nicht über 1 Gew.-%, vorzugsweise in Mengen von 0,2 bis 0,7 Gew.-% eingesetzt. Diese Gerüstsubstanzen können in Mengen bis zu 5 Gew.-% eingesetzt werden.

[0028] Als anionische Tensiden bevorzugt sind C₈-C₂₀-Fettsäure- α -methylestersulfonate, Alkylsulfate, Alkylethersulfate und sek. Alkansulfonate.

Die in den erfindungsgemäßen Mitteln eingesetzten Alkylethersulfate sind wasserlösliche Salze oder Säuren der Formel RO(A)_mSO₃M, worin R einen unsubstituierten C₁₀-C₂₄-Alkyl- oder C₁₀-C₂₄-Hydroxyalkylrest, bevorzugt einen C₁₂-C₂₀-Alkyl- oder C₁₂-C₂₀-Hydroxyalkylrest, besonders bevorzugt C₁₂-C₁₈-Alkyl- oder C₁₂-C₁₈-Hydroxyalkylrest darstellt. "A" ist eine Ethoxy- oder Propoxyeinheit, m ist eine Zahl größer als 0, vorzugsweise zwischen 0,5 und ca. 6, besonders bevorzugt zwischen ca. 0,5 und ca. 3 und M ist ein Wasserstoffatom oder ein Kation wie z.B. ein Metallkation (z.B. Natrium, Kalium, Lithium, Calcium, Magnesium, etc.), Ammonium oder ein substituiertes Ammoniumkation. Spezifische Beispiele von substituierten Ammoniumkationen sind Methyl-, Dimethyl-, Trimethylammonium- und quaternäre Ammoniumkationen, wie Tetramethylammonium und Dimethylpiperidiniumkationen sowie solche, die von Alkylaminen, wie Ethylamin, Diethylamin, Triethylamin abgeleitet sind. Als Beispiele für diese Alkylethersulfate seien genannt C₁₂-C₁₈-Alkyl-polyethoxylat(1,0)sulfat, (C₁₂-C₁₈E(1,0)M), C₁₂-C₁₈-Alkyl-polyethoxylat(2,25)sulfat (C₁₂-C₁₈E(2,25)M), C₁₂-C₁₈-Alkyl-polyethoxylat(3,0)sulfat (C₁₂-C₁₈E(3,0)M), C₁₂-C₁₈-Alkyl-polyethoxylat(4,0)sulfat (C₁₂-C₁₈E(4,0)M).

[0029] Bei den sekundären Alkansulfonaten kann die Alkylgruppe entweder gesättigt oder ungesättigt, verzweigt oder linear und gegebenenfalls mit einer Hydroxylgruppe substituiert sein. Die Sulfogruppe ist statistisch über die gesamte C-Kette verteilt, wobei die primären Methylgruppen am Kettenanfang und Kettenende keine Sulfonatgruppen besitzen. Die bevorzugten sekundären Alkansulfonate enthalten lineare Alkylketten mit 9 bis 25 Kohlenstoffatomen, bevorzugt von 10 bis 20 Kohlenstoffatome und besonders bevorzugt 13 bis 17 Kohlenstoffatome. Das Kation ist Natrium, Kalium, Ammonium, Mono-, Di- oder Triethanolammonium, Calcium oder Magnesium und Mischungen davon. Natrium als Kation ist der Einfachheit halber bevorzugt.

[0030] Neben diesen oder anstelle dieser bevorzugten anionischen Tenside können die Wasch- und Reinigungsmittel auch andere Typen von anionischen Tensiden enthalten, wie zum Beispiel Alkylsulfate, -Sulfonate, -Carboxylate, -Phosphate und Mischungen aus den genannten Verbindungen. Geeignete Kationen sind z.B. Natrium, Kalium, Calcium oder Magnesium, sowie Ammonium, substituierte Ammoniumverbindungen, einschließlich Mono-, Di- oder Triethanolammoniumkationen, sowie Mischungen dieser Kationen.

[0031] Alkylsulfate sind hier wasserlösliche Salze oder Säuren der Formel ROSO₃M, worin R bevorzugt ein C₁₀-C₂₄-Kohlenwasserstoffrest, bevorzugt ein Alkyl oder Hydroxyalkylrest mit C₁₀-C₂₀-Alkylkomponenten, besonders bevorzugt ein C₁₂-C₁₈-Alkyl- oder Hydroxyalkylrest darstellt. M ist Wasserstoff oder ein Kation, z.B. Natrium, Kalium, Lithium oder Ammonium oder substituiertes Ammonium, z.B. Methyl-, Dimethyl- und Trimethylammoniumkationen und quaternäre Ammoniumkationen, wie Tetramethylammonium- und Dimethylpiperidiniumkationen und quartäre Ammoniumkationen, abgeleitet von Alkylaminen wie Ethylamin, Diethylamin, Triethylamin und Mischungen davon.

[0032] Ein weiteres geeignetes anionisches Tensid ist Alkylbenzolsulfonat. Die Alkylgruppe kann entweder gesättigt oder ungesättigt, verzweigt oder linear und gegebenenfalls mit einer Hydroxylgruppe substituiert sein.

[0033] Die bevorzugten Alkylbenzolsulfonate enthalten lineare Alkylketten mit 9 bis 25 Kohlenstoffatomen, bevorzugt von 10 bis 13 Kohlenstoffatomen, das Kation ist Natrium, Kalium, Ammonium, Mono-, Di- oder Triethanolammonium, Calcium oder Magnesium und Mischungen davon.

[0034] Weitere geeignete anionische Tenside sind Carboxylate, z.B. Fettsäureseifen und vergleichbare Tenside. Die Seifen können gesättigt oder ungesättigt sein und können verschiedene Substituenten, wie Hydroxylgruppen oder Alpha-Sulfonatgruppen enthalten. Bevorzugt sind lineare gesättigte oder ungesättigte Kohlenwasserstoffreste als hydrophobe Komponente in den Seifen. Üblicherweise enthalten die hydrophoben Komponenten 6 bis 30 Kohlenstoffatome, bevorzugt 10 bis 18 Kohlenstoffatome.

Weitere anionische Tenside sind Salze von Acylaminocarbonsäuren, die durch Umsetzung von Fettsäurechloriden mit Natriumsarkosinat im alkalischen Medium entstehen (Acylsarcosinate) sowie Fettsäure-Eiweiß-Kondensationsprodukte, die durch Umsetzung von Fettsäurechloriden mit Oligopeptiden erhalten werden. Tensidcharakter haben auch die Salze von Alkylsulfamidocarbonsäuren und die Salze von Alkyl- und Alkylarylethercarbonsäuren.

[0035] Andere anionische Tenside, die nützlich für den Einsatz in Wasch- und Reinigungsmitteln sind, sind C₈-C₂₄-Olefin-sulfonate, sulfonierte Polycarboxylsäuren, hergestellt durch Sulfonierung der Pyrolyseprodukte von Erdalkalimetallcitrat, wie z.B. beschrieben in GB 1 082 179, Alkylglycerinsulfate, Fettacylglycerinsulfate, Oleylglycerinsulfate, Alkylphenolethersulfate, primäre Paraffinsulfonate, Alkylphosphate, Alkyletherphosphate, Isethionate, wie Acylisethionate, N-Acyltauride, Alkylsuccinamate, Sulfosuccinate, Monoester der Sulfosuccinate (besonders gesättigte und ungesättigte C₁₂-C₁₈-Monoester) und Diester der Sulfosuccinate (besonders gesättigte und ungesättigte C₁₂-C₁₈-Diester), Acylsarcosinate, Sulfate von Alkylpolysacchariden wie Sulfate von Alkylglycosiden, verzweigte primäre Alkylsulfate und Alkylpolyethoxycarboxylate wie die der Formel RO(CH₂CH₂)_kCH₂COO-M⁺ worin R C₈-C₂₂-Alkyl, k eine Zahl

von 0 bis 10 und M ein ein lösliches Salz bildendes Kation ist. Harzsäuren oder hydrierte Harzsäuren, wie Rosin oder hydriertes Rosin oder Tallölharze und Tallölharzsäuren sind ebenfalls einsetzbar. Weitere Beispiele sind in "Surface Active Agents and Detergents" (Vol. I und II, Schwartz, Perry und Berch) beschrieben. Eine Vielzahl solcher Tenside sind auch in US 3 929 678 beschrieben.

[0036] Typische Beispiele für anionische Tenside sind auch Alkylethersulfonate, Glycerinethersulfonate, Sulfosäuren, Glycerinethersulfate, Hydroxymischethersulfat, Fettsäureamid-(ether)sulfate, Mono- und Dialkylsulfosuccinate, Mono- und Dialkylsulfosuccinamate, Sulfotriglyceride, Amidseifen, Alkyloligoglycosidsulfate, Alkylaminosulfate und Alkyl(ether)phosphate. Sofern die anionischen Tenside Polyglykoletherketten enthalten, können sie eine konventionelle oder auch eingeeengte Homologenverteilung aufweisen.

In den Wasch- und Reinigungsmitteln können ebenfalls nichtionischen Tenside, wie Fettsäurealkylesteralkoxylate, Alkyl- und/oder Alkenyloligoglykosiden, Fettalkoholpolyglycolether, Alkylphenolpolyglycolether, Fettsäurepolyglycolester, Fettsäureamidpolyglycolether, Fettaminpolyglycolether, alkoxylierte Triglyceriden, Fettsäureglucamiden, Polyölfettsäureester, Zuckerester, Sorbitanester und Polysorbaten und/oder alkoxylierten Fettalkoholen eingesetzt werden.

[0037] Des Weiteren können Co-Tenside aus der Gruppe Alkylbetaine, Alkylamidobetaine, Aminopropionate, Aminoglycinate, Imidazoliniumbetaine und Sulfobetaine, Aminoxyde und Fettsäurealkanolamide oder Polyhydroxyamide eingesetzt werden.

[0038] Zusätzlich zu den bleichaktivierenden Acetonitril-Derivaten können bekannte konventionelle Bleichaktivatoren, das heißt Verbindungen, die unter Perhydrolysebedingungen aliphatische Peroxycarbonsäuren und/oder gegebenenfalls substituierte Perbenzoesäuren ergeben, eingesetzt werden. Geeignete Substanzen sind organische Verbindungen mit einer O-Acyl- oder N-Acyl-Gruppe, insbesondere aus der Gruppe der aktivierten Carbonsäureester, insbesondere Natrium-nonanoyloxy-benzolsulfonat, Natrium-isononanoyloxy-benzolsulfonat, Natrium-4-benzoyloxy-benzolsulfonat, Natrium-trimethylhexanoyloxy-benzolsulfonat, Carbonsäureanhydride, insbesondere Phthalsäureanhydrid, acylierte mehrwertige Alkohole, insbesondere Triacetin, Ethylenglykoldiacetat, 2,5-Diacetoxy-2,5-dihydrofuran, Lactone, Acylate, Carbonsäureamide, Acyllactame, acylierte Harnstoffe und Oxamide, N-acylierte Hydantoine, beispielsweise 1-Phenyl-3-acetylhydantoin, Hydrazide, Triazole, Hydrotriazine, Urazole, Diketopiperazide, Sulfurylamide, mehrfach acylierte Alkylendiamine beispielsweise N,N,N',N'-Tetraacetylthylendiamin, acylierte Triazinderivate, insbesondere 1,5-Diacetyl-2,4-dioxohexahydro-1,3,5-triazin, acylierte Glykolorile, insbesondere Tetraacetylglukosyluril, N-Acylimide, insbesondere N-Nonanoylsuccinimid, und acylierte Zuckerderivate, insbesondere Pentaacetylglukose, Pentaacetylfructose, Tetraacetylxylose und Octaacetylactose, sowie acetyliertes, gegebenenfalls N-alkyliertes Glucamin und Gluconolacton und/oder N-acylierte Lactame, beispielsweise N-Benzoylcaprolactam.

[0039] Zusätzlich zu den oben aufgeführten konventionellen Bleichaktivatoren oder an deren Stelle können auch Sulfonimine und/oder bleichverstärkende Übergangsmetallsalze beziehungsweise Übergangsmetallkomplexe als sogenannte Bleichkatalysatoren, wie in DE 196 49 375 beschrieben, enthalten sein.

[0040] Als Enzyme kommen solche aus der Klasse der Proteasen wie BLAP, Optimase, Opticlean, Maxacal, Maxapem, Esperase, Savinase, Purifect OxP und/oder Durazym, Lipasen, wie Lipolase, Lipomax, Lumafast und/oder Lipozym, Amylasen wie Termamyl, Aynilase-LT, Maxamyl, Duramyl und/oder Purafect OxAm, sowie Cutinasen, Pullulasen bzw. deren Gemisch in Frage. Ihr Anteil kann 0,2 bis 1 Gew.-% betragen. Die Enzyme können an Trägersubstanzen adsorbiert werden und/oder in Hüllsubstanzen eingebettet sein.

[0041] Als Silberkorrosionsinhibitoren können die in DE 196 49 375 genannten Verbindungen, eingesetzt werden.

[0042] Als Schaumregulatoren können vorzugsweise bis zu 6 Gew.-%, insbesondere etwa 0,5 bis 4 Gew.-% schaumunterdrückende Verbindungen, vorzugsweise aus der Gruppe der Silikonöle, Gemische aus Silikonöl und hydrophobierter Kieselsäure, Paraffine, Paraffin-Alkohol-Kombinationen, hydrophobierte Kieselsäure, der Bisfettsäureamide und sonstige weiterer bekannter im Handel erhältliche Entschäumer zugesetzt werden.

[0043] Zur Einstellung eines gewünschten pH-Wertes können die erfindungsgemäßen Mittel system- und umweltverträgliche Säuren, insbesondere Zitronensäure, Essigsäure, Weinsäure, Äpfelsäure, Milchsäure, Glykolsäure, Bernsteinsäure, Glutarsäure und/oder Adipinsäure, aber auch Mineralsäuren, insbesondere Schwefelsäure oder Alkalihydrogensulfate oder Basen, insbesondere Ammonium- oder Alkalihydroxide, enthalten. Derartige pH-Regulatoren sind in den erfindungsgemäßen Mittel vorzugsweise nicht über 10 Gew.-%, insbesondere von 0,5 bis 6 Gew.-%, enthalten.

[0044] Als Konservierungsmittel eignen sich beispielsweise Phenoxyethanol, Formaldehydlösung, Pentandiol oder Sorbinsäure. Einsetzbare Abrasivstoffe sind Quarzmehle, Holzmehle, Kunststoffmehle, Kreiden und Mikroglaskugeln.

[0045] Als typische Einzelbeispiele für weitere Zusatzstoffe sind Natriumborat, Stärke, Saccharose, Polydextrose, Stilbenverbindungen, Methylcellulose, Toluolsulfonat, Cumolsulfonat, Seifen und Silicone zu nennen.

[0046] Die Herstellung der erfindungsgemäßen Mittel in Form von nicht staubenden, lagerstabilen rieselfähigen Pulvern und/oder Granulaten mit hohen Schüttgewichten im Bereich von 800 bis 1000 g/l kann dadurch erfolgen, dass man in einer ersten Verfahrensstufe die Builder-Komponenten mit wenigstens einem Anteil flüssiger Mischungskomponenten unter Erhöhung der Schüttdichte dieses Vorgemisches vermischt und nachfolgend - gewünschtenfalls nach einer Zwischentrocknung - die weiteren Bestandteile des Mittels, darunter den Bleichaktivator, mit dem so gewonnenen Vorgemisch vereinigt.

EP 1 207 195 A2

[0047] Die nachfolgenden Beispiele dienen der Erläuterung der Erfindung, ohne sie jedoch darauf einzuschränken.

[0048] Konfektionierung von Trimethylacetonitrilammoniumchlorid/Kieselsäure

Beispiel 1

[0049] Im Lödige Mischer wurden 300 g der Kieselsäure Sipernat® 50 S (Degussa-Hüls) vorgelegt und bei ca. 20°C über einen Zeitraum von 27 Minuten 780 ml einer wässrigen, ca. 67 gew.-%igen Lösung von Trimethylacetonitrilammoniumchlorid mit einer Zweistoffdüse aufgesprüht. Nach dem Aufsprühen wurde 2 Minuten nachgemischt.

Parameter:

[0050]

Drehzahl Mischwerkzeug	120 pro min
Füllmenge	0,3 kg
Füllgrad Mischer	65 %
Temperatur Mischraum	23°C
Temperatur der Acetonitril-Lösung	23°C
Zugabegeschwindigkeitslösung	ca. 20 - 40 ml/min

Beispiel 2

[0051] Im Lödige Mischer wurden 150 g der Kieselsäure Aerosil® 380 (Degussa Hüls) vorgelegt und bei ca. 20°C über einen Zeitraum von 9 Minuten 320 ml einer wässrigen, ca. 67 gew.-%igen Lösung von Trimethylacetonitrilammoniumchlorid mit einer Zweistoffdüse aufgesprüht. Nach dem Aufsprühen wurde 2 Minuten nachgemischt.

Parameter:

[0052]

Drehzahl Mischwerkzeug	120 pro min
Füllmenge	0,15 kg
Füllgrad Mischer	70 %
Temperatur Mischraum	21°C
Temperatur der Acetonitril-Lösung	18°C
Zugabegeschwindigkeitslösung	ca. 20 - 40 ml/min

Formulierungsbeispiele

Beispiel 1: Maschinengeschirrspülmittel (Gew.-%)

[0053]

Natriumcitrat	41
Natriumcarbonat	5
Natriumhydrogencarbonat	30
Protease	1
Amylase	1
Glucamid	2
Natriumperborat-Monohydrat	10
Acetonitril/Sipernat (52/48 Gew.-%)	10

EP 1 207 195 A2

Beispiel 2: Maschinengeschirrspülmitteltabletten (Gew.-%)

[0054]

Erste Phase:	
Natriumtripolyphosphat	31
Na-Perborat-Monohydrat	10
Acetonitril/Sipernat (52/48 Gew.-%)	3
Polycarboxylat (Sokalan® CP5)	1
Glucamid	2
Natriumcarbonat	15
Schichtsilikat (SKS-6)	6

Zweite Phase:	
Natriumtripolyphosphat	26 Gew.-%
Komplexbildner (Turpinal® 2NZ)	1 Gew.-%
Proteasegranulat (Blap® 200)	2 Gew.-%
Amylasegranulat (Duranyl® 60 T)	2 Gew.-%
Farbstoff	0,9 Gew.-%
Parfüm	0,1 Gew.-%

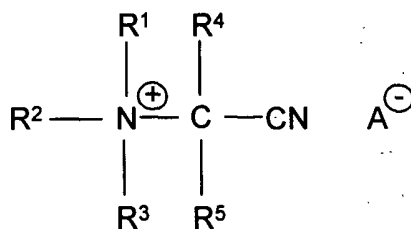
Beispiel 3: Textilwaschmittel (in Gew.-%)

[0055]

Natrium-Percarbonat	20,0
Acetonitril/Sipernat (52/48 Gew.-%)	6,0
Fettalkoholsulfat-Na-Salz	10,0
Seife	1,0
C ₁₃ /C ₁₅ -Oxalkohol, 3EO	4,0
Glucamid	1,5
Zeolith A	20,0
Kristallines Schichtsilikat	10,0
Acryl-/Maleinsäure, Copolymer MG 70 000)	5,0
Natriumsulfat	8,0
Natriumcarbonat	6,0
Zitronensäure	5,0
Carboxymethylcellulose	1,5
Lipase	0,5
Protease	0,5
Wasser	ad 100

Patentansprüche

1. Teilchenförmige Bleichaktivatoren, enthaltend 15 bis 60 Gew.-% eines Acetonitrils, 20 bis 70 Gew.-% eines Silizium enthaltenden Trägermaterials und 20 bis 30 Gew.-% Wasser.
2. Teilchenförmige Bleichaktivatoren nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet, dass** sie ein Acetonitril enthalten der Formel



worin R¹, R², R³ gleich oder verschieden sind, und für lineare oder verzweigte C₁-C₂₄-Alkylgruppen, C₂-C₂₄-Alkenylgruppen oder für C₁-C₄-Alkoxy-C₁-C₄-Alkylgruppen, substituiertes oder unsubstituiertes Benzyl stehen, oder worin R¹ und R² zusammen mit dem Stickstoffatom, an das sie gebunden sind, einen Ring mit 4 bis 6 C-Atomen bilden, der mit C₁-C₅-Alkyl, C₁-C₅-Alkoxy, C₁-C₅-Alkanoyl, Phenyl, Amino, Ammonium, Cyano, Cyanamino, Chlor oder Brom substituiert sein kann und zusätzlich zum Stickstoffatom anstelle von Kohlenstoffatomen ein oder zwei Sauerstoff- oder Stickstoffatome, eine Gruppe N-R⁶ oder eine Gruppe R³-N-R⁶ enthalten kann, worin R⁶ Wasserstoff, C₁-C₅-Alkyl, C₂-C₅-Alkenyl, C₂-C₅-Alkyl, Phenyl, C₇-C₉-Aralkyl, C₅-C₇-Cycloalkyl, C₁-C₆-Alkanoyl, Cyanomethyl oder Cyan ist, R⁴ und R⁵ Wasserstoff, C₁-C₄-Alkyl, C₂-C₄-Alkenyl, C₁-C₄-Alkoxy-C₁-C₄-alkyl, Phenyl oder C₁-C₃-Alkylphenyl, vorzugsweise Wasserstoff, Methyl oder Phenyl sind, wobei insbesondere R⁴ Wasserstoff bedeutet, wenn R⁵ keinen Wasserstoff bedeutet, und A ein Anion bedeutet.

3. Teilchenförmige Bleichaktivatoren nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet, dass** sie ein Acetonitril der Formel gemäß Anspruch 2 enthalten, worin R¹, R² und R³ C₁-C₄-Alkyl und R⁴ und R⁵ Wasserstoff und A ein Anion bedeuten.
4. Teilchenförmige Bleichaktivatoren nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet, dass** sie 20 bis 50 Gew.-% des Acetonitrils enthalten.
5. Teilchenförmige Bleichaktivatoren nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet, dass** sie 35 bis 45 Gew.-% des Acetonitrils enthalten.
6. Teilchenförmige Bleichaktivatoren nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet, dass** sie 30 bis 50 Gew.-% des Silizium enthaltenden Trägermaterials enthalten.
7. Teilchenförmige Bleichaktivatoren nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet, dass** sie 35 bis 45 Gew.-% des Silizium enthaltenden Trägermaterials enthalten.
8. Teilchenförmige Bleichaktivatoren nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet, dass** sie 22 bis 25 Gew.-% Wasser enthalten.
9. Verfahren zur Herstellung der teilchenförmigen Bleichaktivatoren nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet, dass** man eine gesättigte wässrige Lösung eines Acetonitrils auf ein Silizium enthaltendes Trägermaterial aufbringt.
10. Verfahren zur Herstellung der teilchenförmigen Bleichaktivatoren nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet, dass** man eine bei 10 bis 40°C gesättigte wässrige Lösung eines Acetonitrils auf ein Silizium enthaltendes Trägermaterial aufbringt.
11. Wasch- und Reinigungsmittel enthaltend einen teilchenförmigen Bleichaktivator nach Anspruch 1.