



(11) **EP 1 892 284 A1**

(12) **EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG**

(43) Veröffentlichungstag:
27.02.2008 Patentblatt 2008/09

(51) Int Cl.:
C11D 3/39 *(2006.01)* **C11D 3/20** *(2006.01)*
C11D 3/43 *(2006.01)*

(21) Anmeldenummer: **07016321.7**

(22) Anmeldetag: **21.08.2007**

(84) Benannte Vertragsstaaten:
**AT BE BG CH CY CZ DE DK EE ES FI FR GB GR
HU IE IS IT LI LT LU LV MC MT NL PL PT RO SE
SI SK TR**
Benannte Erstreckungsstaaten:
AL BA HR MK YU

(30) Priorität: **23.08.2006 CH 13442006**

(71) Anmelder: **MIFA AG FRENKENDORF
CH-4402 Frenkendorf (CH)**

(72) Erfinder:
• **Leu, Thomas**
79618 Rheinfelden (DE)
• **Kilian, Hartmut**
79541 Lörrach (DE)
• **Kleeli, Karin**
5432 Neuenhof (CH)

(74) Vertreter: **Grimm, Siegfried**
E. Blum & Co. AG
Vorderberg 11
8044 Zürich (CH)

(54) **Flüssige Bleichmittelzusammensetzung**

(57) Beschrieben wird eine Bleichmittellösung, die als Bleichmittel mindestens eine Imidoalkanpercarbon-säure, insbesondere 6-Phthalimido-peroxo-hexansäure (PAP), in einem Lösungsmittelsystem enthält, welches als Hauptlösungsmittel Monoester und/oder Diester und/oder Triester und/oder Lactone (wie in der Beschreibung dargestellt) enthält. Das Hauptlösungsmittel insgesamt macht üblicherweise mindestens 50 Gew.-% bezogen auf die gesamte Bleichmittellösung aus. Weitere in der

Lösung wahlweise enthaltene Zusatzstoffe sind beispielsweise Wasser, Säureregulatoren, Tenside, Komplexbildner, Additive zur Veränderung der rheologischen Eigenschaften und Additive zur Verminderung des Lösungsmittelgehalts. Eine solche Lösung eignet sich zur getrennt von einem Reinigungsverfahren durchgeführten Fleckentfernung oder als Reinigungsmittelbestandteil resp. Zusatz.

EP 1 892 284 A1

Beschreibung

[0001] Die vorliegende Erfindung betrifft Lösungen, die Imidoalkanpercarbonsäuren, wie 4-Phthalimido-peroxobutansäure, 5-Phthalimido-peroxo-pentansäure, 7-Phthalimido-peroxo-heptansäure und insbesondere die als PAP bekannte 6-Phthalimido-peroxo-hexansäure, enthalten. Die vorliegende Erfindung betrifft insbesondere Lösungen mit erhöhter physikalischer und chemischer Stabilität der Imidoalkanpercarbonsäure.

[0002] Imidoalkanpercarbonsäuren werden beispielsweise bei der Wäschebehandlung und der Geschirrrreinigung als Bleichmittel eingesetzt. Sie können entweder alleine, zur Fleckenvorbehandlung resp. Fleckenentfernung, eingesetzt werden, oder aber als Bestandteil eines Reinigungsmittels.

[0003] Unter Reinigungsmittel wird im Rahmen dieser Erfindung insbesondere ein Waschmittel, ein Geschirrspülmittel und/oder ein Reinigungsmittel für harte Oberflächen verstanden.

[0004] Bei Reinigungsmitteln, die in flüssiger Form vorliegen, vor allem bei wasserhaltigen Reinigungsmitteln, kann es zu Inkompatibilitäten zwischen einzelnen Bestandteilen des Reinigungsmittels, z.B. des Waschmittels, kommen, was zu unzulänglichen Lagerstabilitäten resp. Verschlechterung des Reinigungs- resp. Waschergebnisses führt. Ein grosses Inkompatibilitätsproblem besteht z.B. zwischen bevorzugten Bleichmitteln und Enzymen und/oder Tensiden.

[0005] Zur Vermeidung solcher Probleme können miteinander reagierende Bestandteile voneinander getrennt aufbewahrt und erst direkt vor resp. während des Waschvorgangs zusammengegeben werden (siehe z.B. WO 2004/053042). Die Aufbewahrung kann in separaten Behältern und anschliessender Dosierung aus diesen erfolgen oder - bevorzugt - aus Zwei- oder Mehrkammerflaschen oder Beuteln. Solche Behälter sind bekannt (siehe WO 2004/053042).

[0006] Als Bleichmittel enthaltende Teilzusammensetzung eines Waschmittels wird in WO 2004/053042 eine Zusammensetzung empfohlen, welche im wesentlichen aus Wasser und einer organischen Persäure, welche in Wasser gelöst sein kann, besonders bevorzugt aber zumindest teilweise ungelöst in feinteiliger Form vorliegt, vorgeschlagen. Die Teilzusammensetzung soll einen sauren pH-Wert aufweisen und kann gegebenenfalls ein mit der organischen Persäure verträgliches Aniontensid in Mengen bis 50 Gew.-% bezogen auf die Teilzusammensetzung enthalten (WO 2004/053042).

[0007] Ein Problem bei diesen Bleichmittel enthaltenden Formulierungen ist das Vorhandensein der Percarbonsäure in Pulverform resp. als Suspension oder Dispersion. Bei zu grossen, dispergierten Teilchen ist zwar die chemische Stabilität unproblematisch, dafür ist die Gefahr der Entmischung bei Lagerung gross, insbesondere bei Zusammensetzungen mit tiefer Viskosität und bei erhöhter Lagertemperatur, und auch die Auflösungsgeschwindigkeit kann ungenügend sein. Teilweise Entmischung erschwert die Zudosierung und ist auch vom ästhetischen Aspekt her unerwünscht, und bei ungenügender Auflösungsgeschwindigkeit kann die Waschleistung leiden. Sehr feine, dispergierte Partikel sind dagegen aufgrund ihrer hohen Oberfläche chemisch weniger stabil.

[0008] Ziel der vorliegenden Erfindung war es deshalb, eine Lösung bereitzustellen, welche Percarbonsäuren enthält und neben einer guten chemischen Stabilität auch eine gute physikalische Stabilität und damit eine gute Lagerstabilität auch bei niedriger Viskosität aufweist und die bei gemeinsamer Anwendung mit einem Reinigungsmittel - verglichen mit dem bleichmittelfreien Reinigungsmittel - eine verbesserte Reinigungsleistung zeigt.

[0009] Dieses Ziel wurde erreicht durch eine Lösung, welche mindestens eine Imidoalkanpercarbonsäure in einem Lösungsmittelsystem enthält, welches als Hauptlösungsmittel Monoester und/oder Diester und/oder Triester und/oder Lactone enthält.

[0010] Das Hauptlösungsmittel ist üblicherweise in Mengen von mindestens 50 Gew.-%, vorzugsweise mind. 70 Gew.-% in der Zusammensetzung enthalten. Als Hauptlösungsmittel geeignet sind ein oder mehrere Monoester und/oder ein oder mehrere Diester und/oder ein oder mehrere Triester und/oder ein oder mehrere Lactone(e), insbesondere solche Monoester und/oder Diester und/oder Triester und/oder Lactone, die einen Schmelzpunkt von unter +10 °C, einen Siedepunkt von über 100 °C (jeweils bei Atmosphärendruck) und einen Dampfdruck des reinen Lösungsmittels von unter 5 mbar (0.5 kPa), insbesondere unter 1 mbar (0.1 kPa) bei 20°C aufweisen.

[0011] Vorzugsweise ist das Hauptlösungsmittel ausgewählt aus der Gruppe umfassend

(i) Di-C1-C4-Alkylester von linearen und verzweigten C2-C5-Glykolen, insbesondere von Ethylenglykol, 1,2-Propylenglykol, 1,3-Propylenglykol, 1,2-Butylenglykol, 1,3-Butylenglykol, 1,4-Butylenglykol, 2,3-Butylenglykol, 2-Methyl-1,3-Propylenglykol, 1,2-Pentylenglykol, 1,4-Pentylenglykol, 1,5-Pentylenglykol, 2,4-Pentylenglykol und Tri-C1-C4-Alkylester von Glycerin, wobei die C1-C4-Alkylreste unsubstituiert sind und die C3- und C4-Alkylreste sowohl linear als auch verzweigt sein können,

(ii) Dicarbonsäureester von C4-C6-Dicarbonsäuren, insbesondere α,ω -Dicarbonsäuren, mit C1-C4-Alkylresten, wobei die Dicarbonsäuren in β - und/oder γ -Position methylsubstituiert sein können, und Tri-C1-C4-Alkylester von 1,2,3-Propantricarbonsäure, wobei die C1-C4-Alkylreste unsubstituiert sind und die C3- und C4-Alkylreste sowohl linear als auch verzweigt sein können,

(iii) Arylester und/oder Aralkylester der Ameisensäure, der Essigsäure und der Propionsäure, wobei die Ameisensäureester und die Essigsäureester bevorzugt sind und wobei geeignete Arylreste Phenyl, o-Tolyl, m-Tolyl, p-Tolyl,

2,3-Xylyl, 2,4-Xylyl, 2,5-Xylyl, 2,6-Xylyl, 3,4-Xylyl, 3,5-Xylyl, Mesityl, insbesondere Phenyl, sind und geeignete Aralkylreste phenyl- oder mono-, di- oder tri-methylphenyl-substituierte C1-C4-Alkylreste sind, insbesondere Benzyl, Phenylethyl, 2-Methylbenzyl, 3-Methylbenzyl, 4-Methylbenzyl, (2-Methyl)-phenylethyl, (3-Methyl)-phenylethyl, (4-Methyl)-phenylethyl, 2,4,6-Trimethylphenylmethyl, 2,4,6-Trimethylphenylethyl, insbesondere Benzyl,

(iv) C1-C4-Alkylester von aryl- oder aralkyl-substituierter Ameisensäure, Essigsäure oder Propionsäure, insbesondere Phenylelessigsäureethylester und/oder 4-Methylphenylelessigsäureethylester, wobei die C1-C4-Alkylreste unsubstituiert sind und die C3- und C4-Alkylreste sowohl linear als auch verzweigt sein können,

(v) Benzoesäure-mono-C1-C4-Alkylester und/oder Benzoesäure-mono-arylester und/oder Benzoesäure-mono-aralkylester und/oder Isophthalsäure-di-C1-C4-Alkylester und/oder Isophthalsäure-di-arylester und/oder Isophthalsäure-di-aralkylester und/oder Terephthalsäure-di-C1-C4-Alkylester und/oder Terephthalsäure-di-arylester und/oder Terephthalsäure-di-aralkylester, wobei geeignete Arylreste wie unter (iii) definiert und insbesondere Phenyl sind, und wobei geeignete Aralkylreste wie oben definiert und insbesondere Benzyl sind,

(vi) Lactone, insbesondere die inneren Ester von Monohydroxycarbonsäuren, insbesondere solche, die 5-bis 7-Ringe ausbilden, und

(vii) beliebige Mischungen der oben definierten Ester und Lactone.

[0012] Weitere mögliche Bestandteile der Bleichmittelzusammensetzung sind nachfolgend aufgeführt, wobei in den Ausführungen, welche diese weiteren Bestandteile betreffen, unter Alkyl - sofern nichts anderes erwähnt ist - lineare oder verzweigt-kettige Alkylreste, die gegebenenfalls mit einem aromatischen Rest, insbesondere einem Phenylrest, substituiert sein können, d.h. z.B. ein Benzylrest, zu verstehen sind:

- Wasser, üblicherweise in Mengen bis ca. 10 Gew.-%, wobei üblicherweise mindestens 0.5 Gew.-% durch die Per-carbonsäure eingebracht werden,
- Säureregulatoren, wie Adipinsäure, üblicherweise in Mengen bis ca. 5 Gew.-%,
- Tenside, wie Sulfosuccinate (Sulfobernsteinsäureester) und/oder Sulfoacetate (Sulfoessigsäureester), insbesondere nicht ethoxylierte Mono- und/oder Diester der Sulfobernsteinsäure oder der Sulfoessigsäure, speziell bevorzugt der Sulfobernsteinsäure, üblicherweise in Mengen bis ca. 10 Gew.-%,
- Komplexbildner,
- Additive zur Veränderung der rheologischen Eigenschaften und
- Additive zur Verminderung des Lösungsmittelgehalts (z.B. wenn ein teilweiser Ersatz des Lösungsmittels durch das Additiv bei gleichbleibender Konzentration der Persäure erwünscht ist, etwa aus Umweltgründen oder zur Änderung der Benetzungseigenschaften oder des Geruchs der Bleichlösung).

[0013] Als Additive zur Veränderung der rheologischen Eigenschaften geeignet sind:

- a) Polymere, insbesondere Polyester und Polycarbonate. Bevorzugte Polyester sind z.B. lineare Poly-C2-C4-alkyl-C2-C4-alkylate und/oder Polyhydroxybenzoate, d.h. $(-O-C_6H_4-CO)_n$, und Mischungen derselben,
- b) Viskositäts erhöhende Mittel für nichtwässrige Systeme, wie sie beispielsweise aus der Kosmetikbranche her bekannt sind, insbesondere viskositäts erhöhende Mittel ausgewählt aus der Gruppe umfassend

- Neopentylglykoldi-C6-C14-alkylate,
- Pentaerithrityltetra-C6-C14-alkylate,
- Dipentaerithritylhexa-C6-C14-alkylate,
- Ethylenglykol-di-C6-C14-alkylate, 1,2-Propylenglykol-di-C6-C14-alkylate,
- Glycerintris-C6-C14-alkylate,

wobei alle unter b) aufgezählten C6-C14-Alkylate jeweils unabhängig voneinander lineare oder verzweigt-kettige C6-C14-Alkylate bedeuten, und

- beliebige Mischungen derselben, und
- beliebige Mischungen aus a) und b).

[0014] Als Additive zur Verminderung des Lösungsmittelgehalts geeignet sind:

- a) Di-Carbonsäureester der C6-C14-Dicarbonsäuren, insbesondere der α,ω -Dicarbonsäuren mit C1-C6-Alkylresten, wobei die C1-C6-Alkylreste unsubstituiert sind und die C3-C6-Alkylreste sowohl linear als auch verzweigt sein können und die Dicarbonsäuren entlang der Kohlenstoffkette einfach oder mehrfach methylsubstituiert sein können, sowie beliebige Mischungen derselben,

- b) C1-C8-Alkylester gesättigter oder ungesättigter C1-C8-Carbonsäuren, wobei die Gesamtzahl der Kohlenstoffatome im Molekül maximal 12 beträgt, wobei vorzugsweise eine längerkettige Carbonsäure mit mindestens 4 geradkettig angeordneten C-Atomen mit einem kürzerkettigen Alkohol mit bis zu 3 geradkettig angeordneten C-Atomen verestert wurde, oder eine kürzerkettige Carbonsäure mit bis zu 3 geradkettig angeordneten C-Atomen mit einem längerkettigen Alkohol mit mindestens 4 geradkettig angeordneten C-Atomen verestert wurde, und wobei die Alkylreste geradkettig oder verzweigt sein können und die Carbonsäuren entlang der Kohlenstoffkette methylsubstituiert sein können, sowie beliebige Mischungen derselben,
- c) Kosmetische Ester und Carbonate, insbesondere C1-C4-Alkylester von C8-C14-Carbonsäuren oder C8-C14-Alkylester von C1-C4-Carbonsäuren, wobei die C1-C4-Alkylester von C8-C14-Carbonsäuren bevorzugt sind und wobei die Alkyle linear oder verzweigt sein können, lineare und/oder verzweigte Di-C8-C12-Alkylcarbonate und C8-C16-Alkylbenzoate, insbesondere Mischungen von C12-C15-Alkylbenzoaten, sowie beliebige Mischungen kosmetischer Ester und Carbonate,
- d) Glykoetherderivate, insbesondere Di-C6-C14-alkylester und/oder Dibenzoate von Glykoethern, wie Di-, Tri-, und Tetraethylenglykol und höhere Homologe sowie Polyethylenglykol (PEG) mit Molmassen bis 20000, Di-, Tri-, und Tetrapropylenglykol und höhere Homologe sowie Polypropylenglykol (PPG) mit Molmassen bis 20000, gemischte Ethylen-/Propylen-glykole, propoxyliertes PEG in beliebiger Monomer-Zusammensetzung und Monomer-Abfolge, ethoxyliertes PPG in beliebiger Monomer-Zusammensetzung und Monomer-Abfolge, sowie Mischungen derselben,
- e) Ethylcarbonat und/oder Propylcarbonat und
- f) beliebige Mischungen aus a) bis e).

[0015] Neben der Percarbonsäure und dem Hauptlösungsmittel können solche zusätzliche Bestandteile einzeln oder in beliebiger Kombination, je nach Anforderung an die Bleichmittelzusammensetzung vorhanden sein. Bevorzugte Hauptlösungsmittel und zusätzliche Bestandteile sind im Hinblick auf die Akzeptanz durch die Benutzer angenehm, resp. nicht zu intensiv riechende Stoffe. Deshalb sind Ester mit tiefem Dampfdruck bevorzugt.

[0016] Ferner können neben den oben angeführten Zusatzstoffen weitere Additive enthalten sein, solange sie die Stabilität des Bleichmittels resp. der Lösung nicht beeinträchtigen. Solche Additive sind z.B. Geruchs- und/oder Farbstoffe und insbesondere Zusatzstoffe, die in kommerziell erhältlichen Imidoalkylpercarbonsäuren enthalten sind oder diesen zur Verbesserung der Verarbeitbarkeit etc. beigegeben werden. Unter solchen Zusatzstoffen, werden z.B. Stoffe verstanden, welche der Verbesserung der mechanischen Eigenschaften, der Verbesserung der Verarbeitbarkeit, der Verbesserung der physikalischen und chemischen Stabilität, der Verbesserung der Lagerfähigkeit, der Verbesserung der Dosierfähigkeit, der Verbesserung der Förderfähigkeit und/oder der Verbesserung der Sicherheit im Umgang mit der Substanz dienen, und/oder Hilfsstoffe, die für verfahrenstechnische Operationen, wie Granulierung, Kompaktierung oder Extrusion eingesetzt werden.

[0017] In einer bevorzugten Ausführungsform ist die Bleichmittellösung frei von Schwermetallionen. Andernfalls kann es sinnvoll sein einen Komplexbildner für Schwermetallionen, welche die Persäure katalytisch zersetzen können, zuzugeben.

[0018] Für gewisse Anwendungen ist es bevorzugt, wenn die Bleichlösung ein Additiv zur Veränderung der rheologischen Eigenschaften enthält. Dadurch lassen sich die Auftragungseigenschaften und die Fliesseigenschaften auf der zu behandelnden Oberfläche, z.B. auf dem Gewebe, einstellen. Dies ist insbesondere von Vorteil, wenn die bleichmittelhaltige Lösung als Fleckentfernungsmittel eingesetzt werden soll. Wenn die bleichmittelhaltige Lösung gleichzeitig mit einer weiteren reinigungsaktiven Komponente dosiert und angewendet werden soll, z.B. mit einem Waschmittel, können damit die Dosiereigenschaften angepasst werden.

[0019] Die Peroxosäure wird (bezogen auf das Gesamtgewicht der Bleichkomponente) - je nach Anwendung - üblicherweise in Mengen von mindestens 0.5 Gew.-%, oft mind. 2 Gew.-%, eingesetzt. Die maximale eingesetzte Menge liegt nahe der Löslichkeitsgrenze. Diese beträgt für PAP üblicherweise ca. 5 bis 10 Gew.-%.

[0020] Neben dem Hauptlösungsmittel kann zusätzlich Wasser vorhanden sein. Die Wassermenge richtet sich nach dessen Löslichkeit im Hauptlösungsmittel resp. der Bleichlösung und liegt üblicherweise bei bis zu etwa 10 Gew.-%. Die minimale Wassermenge entspricht dem über die Peroxosäure eingebrachten Wasser.

[0021] Die Bleichmittellösung zeichnet sich aus durch gute Dosierbarkeit und niedrige Fließgrenze. Sie kann vielfältig verwendet werden, z.B. für die Textilwäsche, für die Geschirreinigung, insbesondere für die maschinelle Geschirreinigung, und für die Oberflächenreinigung.

[0022] Bei der Textilwäsche kann die Bleichmittellösung als Fleckenwasser zur separaten Fleckentfernung verwendet werden oder als Mittel zur Wäschevorbehandlung oder - in Kombination mit einer beliebigen Waschkomponente - als Teil eines Waschmittels.

[0023] Waschmittel, insbesondere Flüssigwaschmittel, die für den Einsatz mit der erfindungsgemässen Bleichlösung geeignet sind enthalten allgemein:

Tenside (anionisch, nichtionisch, kationisch, amphoter), Lösungsmittel, Lösungsvermittler (Co-Solventien), organische und/oder anorganische Buildersubstanzen (z.B. Waschalkalien und Agenzien zur pH-Adjustierung, Komplexbildner, Ionenaustauscher), Enzyme (z.B. Proteasen, Lipasen sowie Glycosidasen, insbesondere Amylasen, Cellulasen, Glucosidasen und Mannanasen), Agenzien zur Enzymstabilisierung (z.B. 4-Formylphenylboronsäure), Hilfsstoffe (z.B. funktionelle Polymere zur Schmutzablösung [Soil Release Agents], Vergrauungsinhibitoren, Farbübertragungsinhibitoren, Wiederanschmutzungsinhibitoren, Korrosionsinhibitoren, optische Aufheller, Rheologiemodifizierer, Konservierungsstoffe, Schaumregulatoren, Trübungsmittel, UV-Absorber, photokatalytische Systeme, Antioxidanzien, "Excited-State-Quencher") sowie Duft- und Farbstoffe.

[0024] Anionische Tenside sind beispielsweise Seifen, Alkansulfonate, Alkylbenzolsulfonate, Fettalkoholsulfate, Fettalkoholethersulfate, Olefinsulfonate, Methylestersulfonate, Alkylethersulfate, Cumol- und Xylolsulfonat, 2-Ethylhexyliminodipropionat und Mischungen derselben, vorzugsweise sekundäre Alkansulfonate, Fettalkoholethersulfate, Alkylbenzolsulfonate, Cumolsulfonat und Mischungen derselben.

[0025] Nichtionische Tenside sind beispielsweise Fettalkohol- und Oxoalkoholethoxylate mit beliebigem Verzweigungsgrad der Kohlenstoffkette, Fettsäurepolyglykolester, Sorbitanester, Alkylpolyglucoside, Amin-N-oxide und Mischungen derselben, vorzugsweise Fettalkoholethoxylate, Oxoalkoholethoxylate, Fettsäurepolyglykolester und Mischungen derselben.

[0026] Amphotere Tenside sind beispielsweise Ampholyte und Betaine, vorzugsweise Amidopropylbetaine.

[0027] Kationische Tenside sind vorzugsweise quaternäre Ammoniumverbindungen mit mindestens einer hydrophoben Gruppe.

[0028] Beispiele für Lösungsmittel und Lösungsvermittler sind Wasser, Glykole, Polyglykole, Glykolether, Glycerin und Alkohole in beliebiger Mischung.

[0029] Als Buildersubstanzen können beispielsweise eingesetzt werden Alkalimetallhydroxide und -carbonate, organische, gesättigte oder ungesättigte, Mono-, Di- und Tricarbonsäuren, welche ein oder zwei Hydroxylgruppen als Substituenten tragen können, und deren Salze, insbesondere der Ameisensäure, Essigsäure, Citronensäure, Milchsäure, Maleinsäure, Äpfelsäure und Weinsäure, Phosphonsäuren und deren Salze, insbesondere von 1-Hydroxyethan-(1,1-diphosphonsäure) [HEDP], Amino-tris(methylenphosphonsäure) [ATMP], Ethylendiamin-tetra(methylenphosphonsäure) [EDTMP], Diethylentriamin-penta(methylenphosphonsäure) [DTPMP] und Phosphonobutan-1,2,4-tricarbonsäure, Aminopolycarbonsäuren und deren Salze, insbesondere der Nitrilotriessigsäure, Ethylendiamintetraessigsäure, Iminodibernsteinsäure und 2-Methylglycin-N,N-diessigsäure, sowie beliebige Mischungen derselben.

[0030] Als funktionelle Polymere zur Schmutzablösung können beispielsweise Kondensationsprodukte auf der Basis von Polyglykolen und Dicarbonsäuren (PET/POET-Copolymere) eingesetzt werden, als Vergrauungsinhibitoren beispielsweise Carboxymethylcellulose, als Farbübertragungsinhibitoren beispielsweise Polyvinylpyrrolidone und/oder Polyimidazole, als Wiederanschmutzungsinhibitoren beispielsweise Polycarboxylate, bevorzugt Copolymerisate aus Acrylsäure und Maleinsäureanhydrid, oder Salze der Polyasparaginsäure, als Korrosionsinhibitoren beispielsweise Alkalimetallsilicate oder niedermolekulare Polyethylenimine, als optische Aufheller beispielsweise Distyrylbiphenyl- und/oder Diaminostilben-Derivate, als Rheologiemodifizierer beispielsweise Polyacrylate, anionische Polysaccharide oder Celluloseether, als Schaumregulatoren beispielsweise niedrig schäumende nichtionische Tenside und/oder langkettige Alkohole und/oder Silicone, als Konservierungsstoffe beispielsweise Isothiazolinon-Derivate, als Trübungsmittel beispielsweise Copolymere aus Styrol und Acrylsäure oder Acrylamid.

[0031] UV-Absorber sind beispielsweise unter dem Handelsnamen Tinosorb bei Ciba Specialty Chemicals erhältlich, dasselbe gilt für photokatalytische Systeme (Handelsname Tinolux), Antioxidanzien (Handelsname Tinogard) und "Excited-State-Quencher" (Handelsname Tinogard).

[0032] Eine erfindungsgemäße Bleichkomponente ist beispielsweise hervorragend geeignet für den Einsatz zusammen mit einer speziellen, besonders für tiefe Waschttemperatur geeigneten Waschkomponente.

[0033] Eine solche, für tiefe Waschttemperatur geeignete Waschkomponente enthält neben Enzymen und - üblicherweise - anionischen Tensiden, eine spezielle Kombination nicht-ionischer Tenside, nämlich eine Kombination aus mindestens einer mit Polyethylenglykol veresterten Fettsäure und mindestens einem mit Polyethylenglykol veretherten (ethoxylierten) Fettalkohol. Die Anzahl Ethylenoxid-Gruppen im Fettsäureester beträgt üblicherweise 5 bis 15, bevorzugt 8 bis 12. Die Anzahl Ethylenoxid-Gruppen im veretherten Fettalkohol beträgt üblicherweise 3 bis 15, bevorzugt 5 bis 9.

[0034] Überraschenderweise wurde gefunden, dass sich durch den Einsatz eines solchen Systems ein hoher Anteil an nichtionischen Tensiden erzielen lässt, ohne dass die Waschkomponente beim Einbringen in kaltes Wasser geliert und dadurch die Waschwirkung vermindert wird. Das Verhältnis von Fettsäureester zu ethoxyliertem Fettalkohol beträgt üblicherweise von 1:1 bis 1:4, insbesondere 1:1 bis 1:3, und das Tensidsystem wird üblicherweise in Mengen von 5 bis 70 Gew.-%, vorzugsweise von 15 bis 60 Gew.-%, insbesondere von 20 bis 55 Gew.-% bezogen auf die Waschkomponente eingesetzt.

[0035] Neben diesem speziellen Tensidsystem können weitere nichtionische und/oder anionische und/oder amphotere und/oder kationische Tenside vorhanden sein. Bevorzugte Vertreter sind die oben genannten, und insbesondere Tenside

ausgewählt aus der Gruppe der nichtionischen und/oder anionischen und/oder amphoteren Tenside.

[0036] Die anionischen Tenside werden üblicherweise in Mengen im Bereich von 5 bis 40 Gew.-%, vorzugsweise 5 bis 30 Gew.-% und insbesondere 5 bis 15 Gew.-% bezogen auf das Gewicht der Gesamtkomponente eingesetzt. Die neben dem erfindungsgemässen Tensidsystem allenfalls noch zusätzlich vorhandenen weiteren nichtionischen Tenside werden üblicherweise in Mengen im Bereich von 0 bis 20 Gew.-% eingesetzt und die amphoteren Tenside im Bereich von 0 bis 20 Gew.-%.

[0037] Als Enzyme kommen in dieser Waschkomponente alle herkömmlichen Enzyme wie Proteasen, Lipasen sowie Glycosidasen, insbesondere Amylasen, Cellulasen, Glucosidasen und Mannanasen in Frage. Diese werden üblicherweise in Mengen bezogen auf das Gesamtgewicht der Komponente von 1 bis 10 Gew.-% übliche flüssige Handelsware, insbesondere von 2.5 bis 5 Gew.-% eingesetzt.

[0038] Die Waschkomponente kann Seifen enthalten muss aber nicht. Geeignete Seifen sind beispielsweise Natrium- und Kaliumseifen. Diese werden üblicherweise in Mengen bezogen auf das Gesamtgewicht der Komponente von 0 bis 20 Gew.-%, insbesondere von 1 bis 5 Gew.-% eingesetzt.

[0039] Weitere Stoffe, die in der Waschkomponente enthalten sind, sind Lösungsmittel, wie Glykole, Polyglykole, Glycerin, Alkohole und Wasser sowie Mischungen derselben, daneben vorzugsweise auch Entschäumer, beispielsweise handelsübliche Silikonentschäumer. Ebenfalls enthalten sein können Phosphonate und kationische Tenside sowie Stoffe ausgewählt aus der Gruppe umfassend organische und anorganische Basen, optische Aufheller, Parfümöle, Farbstoffe, Konservierungsmittel und Trübungsmittel. Alle diese Stoffe sind handelsüblich und können in der entsprechenden Qualität eingesetzt werden.

[0040] Lösungsmittel, wie Glykole, Polyglykole, Glycerin und Alkohole, werden üblicherweise in Gesamtmengen bezogen auf das Gesamtgewicht der Komponente von 0 bis 40 Gew.-%, insbesondere von 5 bis 30 Gew.-% eingesetzt, und Wasser in Mengen von 5 bis 60 Gew.-%, insbesondere in Mengen von 10 bis 45 Gew.-%. Übliche Mengen an Entschäumer sind 0 bis 3 Gew.-%, insbesondere 0 bis 1.5 Gew.-% und von Phosphonaten 0 bis 1.5 Gew.-%, insbesondere 0 bis 0.75 Gew.-%. Kationische Tenside werden in Mengen von 0 bis 5 Gew.-%, insbesondere von 0 bis 0.5 Gew.-% eingesetzt. Weitere Stoffe aus der Gruppe umfassend Basen, optische Aufheller, Parfümöle, Farbstoffe, Konservierungsmittel und Trübungsmittel sind üblicherweise in Gesamtmengen von bis zu maximal etwa 1 Gew.-% vorhanden.

[0041] Die Waschkomponente hat üblicherweise einen pH-Wert von 3 bis 11, vorzugsweise von 6 bis 9.

[0042] Die erfindungsgemäss bevorzugte Waschkomponente ist bereits bei Temperaturen von 20-30°C sehr waschaktiv und dies auch im Öko- oder Kurzprogramm. Zusammen mit der erfindungsgemässen Bleichkomponente ergibt sie auch nach monatelanger Lagerung noch ein hervorragendes Waschergebnis.

[0043] Ein weiteres Einsatzgebiet der Bleichlösung ist als Bestandteil (Komponente) eines maschinellen Geschirrspülmittels.

[0044] Das Geschirrspülmittel kann pulverförmig, pa-Stenartig, gelartig oder als flüssige Mischung vorliegen, welche vom Anwender manuell dosiert werden kann oder von einer automatischen Dosiereinrichtung in der Geschirrspülmaschine zugemessen wird.

[0045] Es kann auch vorliegen in portionierter Form bestehend aus festen, pastösen, gelartigen oder flüssigen Bestandteilen und Mischungen derselben. Dabei kann es sich um Einzelportionen für einen Waschgang handeln oder um Portionen für mehrere Waschgänge, wobei die Zumessung in diesem Fall von einer automatischen Dosiereinrichtung vorgenommen wird. Bestandteile und Mischungen können in der Portionsverpackung entweder homogen verteilt oder in bestimmten Bereichen der Portion angereichert oder getrennt voneinander vorliegen, sei es durch rein räumliche Trennung oder durch Vorliegen in verschiedenen Kompartimenten der Verpackung oder getrennt durch eine während der Lagerung des Produktes inerte Matrix.

[0046] Die Zusammensetzung eines Geschirrspülmittels umfasst allgemein:

Tenside (anionisch, nichtionisch, kationisch, amphoter), organische und/oder anorganische Buildersubstanzen (z.B. Waschkalkalien und Agenzien zur pH-Adjustierung, Komplexbildner, Ionenaustauscher), Enzyme (z.B. Proteasen, Lipasen sowie Glycosidasen, insbesondere Amylasen, Cellulasen, Glucosidasen und Mannanasen), Bindemittel (z.B. Carboxymethylcellulose), Granulierhilfsmittel, Coatingmittel, Tablettierhilfsmittel (z.B. Cellulose und Cellulose-Derivate), Sprengmittel (z.B. quervernetztes Polyvinylpyrrolidon), Stellmittel, Anticakingmittel, Hilfsstoffe (z.B. funktionelle Polymere zur Schmutzablösung [Soil Release Agents], Agenzien zum Schutz und zur Pflege von Glas-, Edelstahl-, Porzellan- und Keramikoberflächen, Glasuren und Gegenständen bestehend aus edelmetallhaltigen Legierungen (z.B. 1,2,3-Benzotriazol und/oder Zinksalze und/oder Zinkorganische Verbindungen), Wiederanschmutzungsinhibitoren, Korrosionsinhibitoren, Rheologiemodifizierer, Konservierungsstoffe, Schaumregulatoren) sowie Duft- und Farbstoffe sowie gegebenenfalls Lösungsmittel und Lösungsverbesserer (Co-Solventien).

[0047] Ein festes maschinelles Geschirrspülmittel kann selber ein Bleichsystem enthalten, insbesondere ein Bleichsystem, das gut wirkt bei hydrophilen Verschmutzungen, welches bevorzugt aus einer Persauerstoff-Verbindung, wie Percarbonat oder Perborat, gegebenenfalls in Kombination mit einem Bleichaktivator oder einem Bleichkatalysator,

besteht.

[0048] Die Bleichmittellösung der vorliegenden Erfindung ist auch geeignet als Bestandteil resp. Komponente eines Oberflächenreinigers mit Bleichwirkung bzw. antibakterieller Wirkung, z.B. für die hygienische Oberflächenreinigung im Haushaltsbereich.

[0049] Haushaltsreiniger enthalten allgemein die folgenden Inhaltsstoffe:

Tenside (anionisch, nichtionisch, kationisch, amphoter), Lösungsmittel, Lösungsvermittler (Co-Solventien), Waschalkalien und Agenzien zur pH-Adjustierung, Komplexbildner, Ionenaustauscher, Hilfsstoffe (z.B. funktionelle Polymere zur Schmutzablösung [Soil Release Agents], Agenzien zur permanenten oder temporären Oberflächenmodifizierung [z.B. Hydrophilierung, beispielsweise durch Polyethylenglykol-Derivate, oder Hydrophobierung, beispielsweise durch Siliconderivate oder fluorhaltige Polymere], Wiederanschmutzungsinhibitoren, Rheologiemodifizierer, Konservierungsstoffe, Schaumregulatoren, Trübungsmittel, UV-Absorber, Antioxidanzien) sowie Duft- und Farbstoffe.

[0050] Die Bleichlösung/Bleichkomponente kann durch einfaches Vermischen der Inhaltsstoffe in den gewünschten Mengen hergestellt werden. Dazu wird bevorzugt das Hauptlösungsmittel bzw. das Lösungsmittelgemisch vorgelegt und die Imidoalkanpercarbonsäure unter Rühren zudosiert. Die Additive können vor der Zudosierung der Persäure oder im Anschluss daran zugesetzt werden.

[0051] Die Herstellung der vorgängig näher beschriebenen Waschkomponente für niedrige Waschttemperaturen ist unkritisch, sie kann durch einfaches Vermischen der Inhaltsstoffe in den gewünschten Mengen hergestellt werden. Dasselbe gilt für die Herstellung der nachfolgend in Beispiel 2 aufgeführten flüssigen Waschmittel.

[0052] Die nachfolgend unter Beispiel 3 angeführten pulverförmigen Geschirreiniger werden bevorzugt so hergestellt, dass zunächst das nichtionische Tensid bzw. die Mischung der nichtionischen Tenside auf das Natriumtripolyphosphat in einem Mischer aufgebracht wird. Anschliessend werden die restlichen Komponenten zugemischt. Die anorganischen Salze, das TAED und die Enzyme werden bevorzugt in granulierter Form eingesetzt. Das Parfüm wird im letzten Verfahrensschritt auf die so hergestellte Mischung aufgedüst.

[0053] Die Herstellung des tablettenförmigen Geschirreinigers in Beispiel 3 erfolgt in analoger Weise, die Mischung wird nach der Aufgabe des Parfüms in einem zusätzlichen Verfahrensschritt mittels einer Presse tablettiert.

[0054] Zur Herstellung des gelartigen Geschirreinigers in Beispiel 3 wird zunächst Wasser vorgelegt, dieses mit Schwefelsäure angesäuert, anschliessend das Polyacrylat dispergiert und schliesslich werden die restlichen Inhaltsstoffe zugegeben. Die Enzyme werden dabei bevorzugt in granulierter Form eingesetzt.

[0055] Das flüssige Reinigungsmittel, z.B. das Waschmittel, kann in getrennten Behältern, z.B. als Kit, abgepackt werden, vorzugsweise aber in portionierten Zwei- oder Mehrkammerbehältern, z.B. Beuteln, die sich in der Waschmaschine oder im Geschirrspüler rückstandsfrei auflösen oder in einem Applikator zur Anwendung kommen können, in welchem die Hülle z.B. durchstossen wird, oder in aufreissbaren 2-Kammerbehältern oder aber - speziell bevorzugt - in 2- oder Mehr-Kammer-Flaschen. Geeignete Behälter sind bekannt (siehe WO 2004/053042, insbesondere S. 3, 3. Abs. bis S. 5 Mitte).

[0056] Die Zumessung eines definierten Volumens resp. einer definierten Menge der jeweiligen Formulierung kann mittels eines Behälters mit integrierter Dosiervorrichtung erfolgen, oder mittels eines in die Maschine integrierten automatischen Dosiersystems.

[0057] Das Reinigungsmittel kann als kombiniertes Zweikomponentensystem verkauft werden, z.B. in einer Zweikammerflasche oder als Set, z.B. zum Nachfüllen einer Zweikammerflasche oder zur Befüllung eines Dosiersystems, oder einzeln. Der Einzelverkauf kann insbesondere dann vorteilhaft sein, wenn die Bleichlösung nicht nur als Komponente eines Reinigungsmittels, sondern auch zur separaten Fleckenbehandlung eingesetzt werden kann, bzw. wenn ein automatisches Dosiersystem Bleichlösung und Reinigungsmittel in einem variablen Verhältnis zueinander dosiert.

[0058] Die Behälter, welche die Bleichmittellösung enthalten, sind vorzugsweise aus Polyolefinen, insbesondere aus Polypropylen (PP) und Polyethylen (PE), wobei auch Polyester, wie Polyethylenterephthalat (PET) verwendbar sind.

[0059] Die Erfindung wird in der Folge anhand einiger Beispiele näher erläutert.

Beispiel 1: Stabilitätsuntersuchungen

[0060] Methode: Bestimmung des Gehaltes an Aktivsauerstoff mittels iodometrischer Redoxtitration.

[0061] Alle Lösungen wurden mit 5 Gew.-% PAP zubereitet. Der aktive Sauerstoffgehalt von Proben zum Zeitpunkt der Herstellung wurde als 100 % gesetzt.

Resultate:

[0062]

Tabelle 1:

Lagerung während 4 Monaten bei 25°C Lagertemperatur	
Lösungsmittel	Verlust [%]
Adipinsäuredimethylester	6.0
Ethylenglykoldiacetat	<2.0
1,2-Propylenglykoldiacetat	4.5
2-Phenylethylacetat	7.5
ε-Caprolacton	<2.0
γ-Valerolacton	8.0

Tabelle 2:

Lagerung während 5 bzw. 9 Wochen bei 40°C Lagertemperatur			
Lösungsmittel	Verlust [%]		
	5 Wochen	9 Wochen	6 Monate
Adipinsäuredimethylester	6.0	14.0	36.0
Ethylenglykoldiacetat	3.0	8.5	32.5
1,2-Propylenglykoldiacetat	7.0	8.5	28.0
2-Phenylethylacetat	43.0	n.b.	n.b.
ε-Caprolacton	39.0	n.b.	n.b.
γ-Valerolacton	33.0	n.b.	n.b.
n.b. = nicht bestimmt			

Tabelle 3:

Lagerung während 6 Monaten bei 32°C Lagertemperatur	
Lösungsmittel	Verlust [%]
Dimethyladipat	11.5
Ethylenglykoldiacetat	8.0
1,2-Propylenglykoldiacetat	8.0

Tabelle 4:

Lagerung bei 40°C Lagertemperatur					
Lösungsmittel				Verlust [%]	
Herstellerbezeichnung	DMA [%]	DMG [%]	DMS [%]	5 Wochen	6 Monate
DBE	21	59	20	<2.0	n.b.
DBE-2	24	75	0	4.5	8.0
DBE-3	89	10	0	<2.0	n.b.
DBE-5	0	99	0	<2.0	11.5

EP 1 892 284 A1

(fortgesetzt)

Lagerung bei 40°C Lagertemperatur					
Lösungsmittel				Verlust [%]	
Herstellerbezeichnung	DMA [%]	DMG [%]	DMS [%]	5 Wochen	6 Monate
DBE-9	0	66	33	3.5	19.0
DBE, DBE-2, DBE-3, DBE-5 und DBE-9 bezeichnen Dimethylester von Adipinsäure, Glutarsäure und Bernsteinsäure in verschiedenen Zusammensetzungen, wie sie von Invista (ehem. Du Pont) erhältlich sind. Die Details in der obigen Tabelle sind den Herstellerangaben entnommen. DMA = Adipinsäuredimethylester (Dimethyladipat), DMG = Glutarsäuredimethylester (Dimethylglutarat), DMS = Bernsteinsäuredimethylester (Dimethylsuccinat)					

Tabelle 5:

Lagerung bei 40°C Lagertemperatur				
Als Lösungsmittel eingesetzt wurden Mischungen aus Ethylenglykoldiacetat und "kosmetischen Estern" im Gewichtsverhältnis 3:1				
kosmetischer Ester	Herstellerbezeichnung	Hersteller	Verlust [%]	
			4 Wochen	4 Monate
Isopropylmyristat	Tegosoft M	Degussa	5.5	36.0
Di-(2-ethylhexyl)-carbonat	Tegosoft DEC	Degussa	2.0	25.0
Propylenglykoldicaprylat-Mischung	Myrtiol PC	Cognis	4.5	30.0
Propylenglykoldicaprylat-Mischung	Estol 1526	Uniqema	7.5	32.5
Benzoessäurebenzylester	Benzyl benzoate	Noveon	5.0	25.0

Tabelle 6:

Lagerung während 6 Wochen bei 40°C Lagertemperatur		
Untersucht wurden Mischungen aus Ethylenglykoldiacetat und Esterverbindungen mit höherem Molekulargewicht im Vergleich zu reinem bzw. wasserhaltigem Ethylenglykoldiacetat.		
Additivkomponente	Gew.-%	Verlust [%]
keine	---	4.0
deionisiertes Wasser	5.0	7.5
Diisopropyllaurat (1)	10.0	6.0
Di-(2-ethylhexyl)adipat (1)	10.0	5.0
Di-(2-ethylhexyl)succinat (1)	10.0	5.0
Isopropyllaurat (1)	10.0	6.5
Polyethylenglykol400propoxyliertes Diisostearat (2) (3)	10.0	29.0
(1) Hersteller: Stéarinerie Dubois (2) Hersteller: Noveon, Herstellerbezeichnung: Hydramol PGPD (3) INCI-Bezeichnung: PEG/PPG-8/3 Diisostearat		

Beispiel 2: Test der Bleichleistung bei der Textilwäsche

[0063] Der Test erfolgte im Kurzwaschprogramm bei einer maximalen Wassertemperatur von 30°C in einer Waschmaschine Miele Modell Novotronic W300-75CH unter Verwendung von 4 kg Ballaststoff einschliesslich Testgewebe und zwei Stück Baumwoll-Schmutzballastgewebe SBL der Fa. wfk-Forschungsinstitut für Reinigungstechnologie e.V., Krefeld. Die Waschwirkung wurde als Remissionszunahme an Baumwoll-Schmutztestgewebe mit einem Spektrophotometer Konica Minolta CM-3700 d ermittelt. Die Testgewebe wurden vom Center for Testmaterials BV, Vlaardingen (CFT) bzw. von der Eidgenössischen Materialprüfungs- und Forschungsanstalt (EMPA) bezogen.

[0064] Zur Ermittlung der ausschliesslich vom Bleichmittel verursachten Bleichleistung bei der Textilwäsche wurde eine Auswahl von Testgeweben mit dem nachfolgend beschriebenen Flüssigwaschmittel (Komponente 1) zunächst ohne Bleichmittelzusatz gewaschen. Die hierbei erzielte Remissionszunahme ergibt den Basiswert für das jeweilige Testgewebe. In weiteren Versuchen wurde die gleiche Auswahl von Testgeweben mit dem erwähnten Flüssigwaschmittel (Komponente 1) und den Bleichsystemen A und B (Komponente 2) gewaschen. Die Komponenten 1 und 2 wurden unmittelbar vor Beginn des Versuchs in einer Waschkugel (Dosierbecher) vereinigt und in die Waschtrommel gegeben. Von den hierbei erzielten Remissionszunahmen wurde jeweils der Basiswert für das entsprechende Testgewebe abgezogen. Die auf diese Weise für die Bleichsysteme A und B ermittelte Bleichleistung kann der nachfolgend angeführten Tabelle entnommen werden.

Komponente 1: 70g Flüssigwaschmittel der unten genannten Zusammensetzung

Komponente 2: 19g einer PAP enthaltenden Formulierung in den Ausführungsformen A bzw. B

A) 5%ige Suspension von PAP in Wasser, erhältlich bei Solvay Chimica Bussi unter dem Handelsnamen Eureco L (Liquid) bzw.

B) 5%ige Lösung von PAP in Ethylenglykoldiacetat, hergestellt durch Auflösen von Eureco W (Wet Cake), erhältlich bei Solvay Chimica Bussi, in Ethylenglykoldiacetat

[0065] Die beiden Bleichsysteme wirken auf den getesteten Testgeweben erwartungsgemäss teilweise leicht unterschiedlich. Der für die Leistung der beiden Bleichsysteme massgebliche Durchschnittswert aller Testgewebe ist jedoch vergleichbar. Bezogen auf die Menge des eingesetzten Bleichmittels wurden gute Bleichresultate erzielt.

[0066] Zusammensetzung des getesteten Flüssigwaschmittels

Inhaltsstoff	[Gew.-%]
sekundäres Alkansulfonat C13-C17, Na-Salz	10.0
Kokosfettsäurepolyglykolester mit 10 mol EO	10.0
Fettsäure C12-C18	1.2
Fettalkoholethoxylat C12-C14 mit 6-7 mol EO	5.0
Fettalkoholethoxylat C13-C15 mit 7 mol EO	18.0
Na/K-Cumolsulfonat	2.0
Kaliumhydroxid	0.05
Propylenglykol	6.0
Protease-Flüssigformulierung (Savinase 16.0 L EX, Novozymes)	2.4
Amylase-Flüssigformulierung (Termamyl Ultra 300 L, Genencor)	1.6
Silikon-Antischaummittel S-167 (Wacker)	1.0
entmineralisiertes Wasser	ad 100

[0067] Remissionszunahme bei ausgewählten Testgeweben durch die Wirkung der Bleichsysteme A und B

Schmutztestgewebe	Remissionszunahme	
	Bleichsystem A	Bleichsystem B
Rotwein gealtert (CFT C-S-03)	6.0	4.9

(fortgesetzt)

Schmutztestgewebe	Remissionszunahme	
	Bleichsystem A	Bleichsystem B
Schoko-Drink (CFT C-S-44)	2.2	2.2
Tee (CFT C-S-47)	6.3	5.8
Rotwein (EMPA 114)	5.2	5.4
Gras (CFT C-S-08)	3.6	3.4
Rote Beete (CFT C-BC-05)	5.0	5.5
Durchschnittswert	4.7	4.5

[0068] Analoge Bleichergebnisse werden auch erhalten, wenn die Bleichsysteme A und B mit den folgenden flüssigen Waschkomponenten eingesetzt werden.

Konkrete Beispiele für Flüssigwaschmittel:

[0069]

Inhaltsstoff	[Gew.-%]		
Alkylbenzolsulfonsäure C10-C13		10.0	
Fettsäure C12-C18	4.0	4.5	7.0
sekundäres Alkansulfonat C13-C17, Na-Salz	12.0		
Fettalkoholethoxylat C13-C15 mit 7 mol EO	14.0	12.0	11.0
Fettalkoholethersulfat, C12-C14 mit 2 mol EO			8.0
Kokosfettsäurepolyglykolester mit 10 mol EO			6.0
Kokosfettsäureamidopropylbetain			4.0
Na/K-Cumolsulfonat		3.0	
Kaliumhydroxid	0.9		0.55
Natriumhydroxid		1.95	
Zitronensäure-Monohydrat	0.075		
Trinatriumcitrat-Dihydrat		0.9	1.75
Propylenglykol			5.0
Glyzerin	7.0		3.0
Ethylalkohol	2.0		
HEDP-Phosphonat		0.25	0.15
Enzyme (Proteasen, Amylasen, Cellulasen als übliche Handelsware)	1.5	1.5	3.5
Farbstoffe, Parfüm, Konservierungsmittel, optische Aufheller, entmineralisiertes Wasser	ad 100	ad 100	ad 100

Beispiel 3: Test der Bleichleistung beim automatischen Geschirrspülen

[0070] Der Test erfolgte im Tieftemperaturprogramm einer Geschirrspülmaschine Miele Modell G 898-60 SCI PLUS 3 bei einer maximalen Wassertemperatur von 50°C entsprechend der vom Industrieverband Körperpflege- und Waschmittel e.V. ausgearbeiteten Methode zur Beurteilung der Reinigungsleistung maschineller Geschirrspülmittel an mit Trinktee verschmutzten Porzellantassen (vgl. SÖFW-Journal, 124. Jahrgang (1998), S. 1022 ff.).

EP 1 892 284 A1

[0071] Es wurden jeweils 20g der Mischungen A, B und C eingesetzt. Zu den Mischungen B und C wurden in einer ersten Versuchsreihe 30g einer 3%-igen Lösung von PAP in Ethylenglykoldiacetat und in einer zweiten Versuchsreihe 30g einer 3%-igen Lösung von PAP in einer 2:1-Mischung aus 1,2-Propylenglykoldiacetat und Ethylenglykoldiacetat zugesetzt. In allen Versuchen wurden gleich gute Reinigungsergebnisse erzielt. Die Teeanschmutzungen wurden fast vollständig entfernt (Bewertung erfolgt durch visuellen Vergleich mit einer Photovorlage entsprechend der oben genannten IKW-Methode, Bewertung 9.5 von 10 möglichen Punkten).

Testformulierungen (pulverförmig)

[0072]

Inhaltsstoff %	Mischung [Gew.-%]		
	A	B	C
Fettalkoholalkoxylat (Plurafac LF 132, BASF)	5	5	5
Natriumtripolyphosphat (STPP)	48	55	60
Polyacrylsäure Natriumsalz (A-cusol 445 G, Rohm & Haas)	5	5	5
Natriumdisilikat (Britesil H 265 LC, PQ Europe)	12	12	12
Natriumcarbonat	12	12	14
Natriumpercarbonat	10	5	0
Tetraacetylenhydriamin (TAED)	4	2	0
Amylase (Duramyl 120 T, Novozymes)	2	2	2
Protease (Purafect OX 6000 E, Genencor)	2	2	2
Summe	100	100	100

[0073] Weitere Beispielformulierungen von Geschirrrreinigern, die zusammen mit der erfindungsgemässen Bleichmittellösung eingesetzt werden können, sind: Für einen pulverförmigen Geschirrrreiniger (Mischung 1), für einen tablettenförmigen Geschirrrreiniger (Mischung 2) und für einen gelartigen Geschirrrreiniger (Mischung 3).

Inhaltsstoff	Mischung [Gew.-%]		
	1	2	3
Fettalkoholalkoxylat	1		1
Fettalkoholalkoxylat, endgruppenverschlossen		3.5	
Natriumtripolyphosphat	32.2	54.2	
Kaliumtripolyphosphat			35
Natriumperborat-monohydrat	5	10	
Natriumdisilikat		7	
Natriummetasilikat-pentahydrat	3	3	
Natriumcarbonat	35	12	
Natriumhydrogencarbonat	6		
TAED	2.5	3	
Natriumsulfat	12		
Polyacrylsäure Natriumsalz		3	2
Amylase	1.5	1	1
Protease	1.5	1	1

(fortgesetzt)

Inhaltsstoff	Mischung [Gew.-%]		
	1	2	3
Zellulose		2	
Schwefelsäure			0.1
1,2,3-Benzotriazol	0.1	0.1	
Parfüm	0.2	0.2	0.5
entmineralisiertes Wasser, Konservierungsmittel, Farbstoffe			59.4
Summe	100	100	100

Beispiel 4: Zusammensetzungen von Oberflächenreinigern, die zusammen mit der erfindungsgemässen Bleichmittellösung einsetzbar sind

[0074] Beispielformulierungen für Oberflächenreiniger, die ggf. durch Verdünnung einer konzentrierten Form hergestellt sind.

Inhaltsstoff	[Gew.-%]		
Alkylbenzolsulfonsäure C10-C13	6.0		1.5
Fettsäure C12-C18	1.0		0.4
Fettalkoholethoxylat C13-C15 mit 7 mol EO	4.0	2.5	5.0
Fettalkoholethoxylat C13-C15 mit 11 mol EO		2.5	1.5
Fettalkoholethersulfat, C12-C14 mit 2 mol EO	3.0	0.6	
Alkylpolyglycosid C8-C14			0.2
Na/K-Cumolsulfonat			0.6
Natriumhydroxid	0.8		0.15
Natriumtripolyphosphat		1.0	
Trinatriumcitrat-Dihydrat			0.6
3-Butoxy-2-propanol		1.5	
Ethylalkohol		1.5	
Isopropylalkohol			1.5
Farbstoffe, Parfüm, Konservierungsmittel, entmineralisiertes Wasser	ad 100	ad 100	ad 100

[0075] In allen oben (Beispiele 2 bis 4) tabellarisch aufgeführten Zusammensetzungen beziehen sich die angegebenen Gew.-% entweder auf die namentlich erwähnte Substanz oder - falls genannt - auf die angegebenen Handelsprodukte.

[0076] Solche Reiniger, zusammen mit der Bleichmittellösung, sind geeignet für die hygienische Oberflächenreinigung im Haushaltsbereich. Neben einem Bleicheffekt zeigen solche bleichmittelhaltige Reinigungsmittel auch antibakterielle Wirkung.

Patentansprüche

1. Bleichmittellösung, **dadurch gekennzeichnet, dass** sie als Bleichmittel mindestens eine Imidoalkanpercarbonsäure in einem Lösungsmittelsystem enthält oder daraus besteht, wobei das Lösungsmittelsystem als Hauptlösungsmittel Monoester und/oder Diester und/oder Triester und/oder Lactone, ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus

(i) Di-C1-C4-Alkylester von Ethylenglykol, 1,2-Propylenglykol, 1,3-Propylenglykol, 1,2-Butylenglykol, 1,3-Buty-

lenglykol, 1,4-Butylenglykol, 2,3-Butylenglykol, 2-Methyl-1,3-Propylenglykol, 1,2-Pentylenglykol, 1,4-Pentylenglykol, 1,5-Pentylenglykol und 2,4-Pentylenglykol, wobei die C1-C4-Alkylreste unsubstituiert sind und die C3- und C4-Alkylreste sowohl linear als auch verzweigt sein können,

(ii) Dicarbonsäureester von C4-C6-Dicarbonsäuren mit C1-C4-Alkylresten, wobei die Dicarbonsäuren in β - und/oder γ -Position methylsubstituiert sein können, und Tri-C1-C4-Alkylester von 1,2,3-Propantricarbonsäure, wobei die C1-C4-Alkylreste unsubstituiert sind und die C3- und C4-Alkylreste sowohl linear als auch verzweigt sein können,

(iii) Arylester und/oder Aralkylester der Ameisensäure und/oder der Essigsäure und/oder der Propionsäure,

(iv) C1-C4-Alkylester von aryl- oder aralkyl-substituierter Ameisensäure und/oder Essigsäure und/oder Propionsäure, wobei die C1-C4-Alkylreste unsubstituiert sind und die C3- und C4-Alkylreste sowohl linear als auch verzweigt sein können,

(v) Benzoessäure-mono-C1-C4-Alkylester und/oder Benzoessäure-mono-arylester und/oder Benzoessäure-mono-aralkylester und/oder Isophthaisäure-di-C1-C4-Alkylester und/oder Isophthalsäure-di-arylester und/oder Isophthalsäure-di-aralkylester und/oder Terephthalsäure-di-C1-C4-Alkylester und/oder Terephthalsäure-di-arylester und/oder Terephthalsäure-di-aralkylester, wobei die C1-C4-Alkylreste unsubstituiert sind und die C3- und C4-Alkylreste sowohl linear als auch verzweigt sein können,

(vi) Lactone von Monohydroxycarbonsäuren, und

(vii) beliebige Mischungen der oben definierten Ester und Lactone,

enthält.

2. Bleichmittellösung gemäss Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet, dass** das Hauptlösungsmittel in Mengen von mindestens 50 Gew.-% bezogen auf die gesamte Bleichmittellösung vorhanden ist, vorzugsweise mindestens 70 Gew.-%.

3. Bleichmittellösung gemäss Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet, dass** die unter (iii) genannten Arylester und/oder Aralkylester Essigsäureester sind.

4. Bleichmittellösung gemäss Anspruch 1 oder 3, **dadurch gekennzeichnet, dass** in den unter (iii) und (v) genannten Arylestern und/oder Aralkylestern die Arylreste ausgewählt sind aus Phenyl, o- Toly, m- Toly, p-Toly, 2,3-Xylyl, 2,4-Xylyl, 2,5-Xylyl, 2,6-Xylyl, 3,4-Xylyl, 3,5-Xylyl, Mesityl, und die Aralkylreste phenyl- oder methylphenyl-substituierte C1-C4-Alkylreste ausgewählt aus Phenylethyl, 2- Methylbenzyl, 3- Methylbenzyl, 4-Methylbenzyl, (2- Methyl)-phenylethyl, (3- Methyl)-phenylethyl, (4-Methyl)-phenylethyl, 2,4,6-Trimethylphenylmethyl und 2,4,6-Trimethylphenylethyl sind.

5. Bleichmittellösung gemäss Anspruch 4, **dadurch gekennzeichnet, dass** die Arylreste Phenyl oder 4-Methylphenyl und die Aralkylreste Benzyl sind.

6. Bleichmittellösung gemäss einem der Ansprüche 1 bis 5, **dadurch gekennzeichnet, dass** die Lactone innere Ester von Monohydroxycarbonsäuren mit 5 bis 7 Atomen im Ring sind.

7. Bleichmittellösung gemäss einem der Ansprüche 1 bis 6, **dadurch gekennzeichnet, dass** sie die Imidoalkanpercarbonsäure in Mengen von 0.5 bis 10 Gew.-% enthält.

8. Bleichmittellösung gemäss Anspruch 7, **dadurch gekennzeichnet, dass** die Imidoalkanpercarbonsäure 6-Phthali-mido-peroxo-hexansäure (PAP) ist.

9. Bleichmittellösung gemäss einem der Ansprüche 1 bis 8, **dadurch gekennzeichnet, dass** sie weitere Bestandteile enthält, die ausgewählt sind aus der Gruppe bestehend aus Wasser, Säureregulatoren, Tensiden, Komplexbildnern, Additiven zur Veränderung der rheologischen Eigenschaften, Additiven zur Verminderung des Lösungsmittelgehalts, Agenzien zur Enzymstabilisierung und Mischungen derselben.

10. Bleichmittellösung gemäss Anspruch 9, **dadurch gekennzeichnet, dass** die weiteren Bestandteile in den folgenden Mengen enthalten sind:

- Wasser in Mengen von ca.0.5 bis ca. 10 Gew.-%,
- Säure regulatoren in Mengen bis ca. 5 Gew.-%,
- Tenside in Mengen bis ca. 10 Gew.-%,

EP 1 892 284 A1

- Additive zur Veränderung der rheologischen Eigenschaften und Additive zur Verminderung des Lösungsmittelgehalts in den Mengen, die benötigt werden, um bei gewünschtem Lösungsmittelgehalt die gewünschten Eigenschaften bezüglich Viskosität, Benetzungsverhalten und Geruch einzustellen.

- 5 **11.** Bleichmittellösung gemäss einem der Ansprüche 1 bis 10, **dadurch gekennzeichnet, dass** sie ein Additiv zur Veränderung der rheologischen Eigenschaften enthält.
- 12.** Bleichmittellösung gemäss einem der Ansprüche 1 bis 11, **dadurch gekennzeichnet, dass** sie ein Tensid enthält.
- 10 **13.** Flüssiges Reinigungsmittel in Form von zwei Komponenten, **dadurch gekennzeichnet, dass** die eine Komponente eine Bleichmittellösung gemäss einem der Ansprüche 1 bis 12 ist.
- 14.** Reinigungsmittel in Form von zwei Komponenten, **dadurch gekennzeichnet, dass** die eine Komponente eine Bleichmittellösung gemäss einem der Ansprüche 1 bis 12 ist und dass die zweite Komponente ein festes Reini-
15 gungsmittel ist.
- 15.** Reinigungsmittel gemäss Anspruch 14 oder 13, **dadurch gekennzeichnet, dass** es ein Reinigungsmittel für Textil, Geschirr oder Oberflächen ist.
- 20 **16.** Verwendung der Bleichmittellösung gemäss einem der Ansprüche 1-12 resp. eines Reinigungsmittels gemäss einem der Ansprüche 13-15 in der Textilreinigung, der Geschirreinigung oder der Oberflächenreinigung.
- 17.** Verwendung der Bleichmittellösung gemäss einem der Ansprüche 1 bis 12 als Fleckenmittel.
- 25 **18.** Verwendung der Bleichmittellösung gemäss einem der Ansprüche 1 bis 12 gemeinsam mit einem Reinigungsmittel.
- 19.** Verwendung der Bleichmittellösung gemäss einem der Ansprüche 1 bis 12 zur Herstellung eines bleichmittelhaltigen Zweikomponenten-Reinigungsmittels.

30

35

40

45

50

55



Europäisches
Patentamt

EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

Nummer der Anmeldung
EP 07 01 6321

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betrifft Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (IPC)
A	US 5 503 765 A (SCHEPERS FREDERIK J [US] ET AL) 2. April 1996 (1996-04-02) * Beispiel 1 * * Spalte 6, Zeile 29 - Zeile 53 * -----	1,2,7-9, 13,16,18	INV. C11D3/39 C11D3/20 C11D3/43
A	WO 02/12431 A (HENKEL ECOLAB & CO OGH [DE]) 14. Februar 2002 (2002-02-14) * Ansprüche * * Beispiele 6,8,9 * * Seite 12, Absatz 2 * -----	1,2,7-9, 11,12, 16,18	
A	DE 103 59 247 B3 (SEITZ GMBH [DE]) 28. Juli 2005 (2005-07-28) * Ansprüche * * Beispiele * * Seite 4, Absatz 18 - Seite 6, Absatz 35 * -----	1-19	
A	US 2004/033921 A1 (DASQUE BRUNO MATTHIEU [GB] ET AL DASQUE BRUNO MATTHIEU [GB] ET AL) 19. Februar 2004 (2004-02-19) * Ansprüche * * Beispiele * * Seite 7, Absatz 101 - Seite 9, Absatz 126 * -----	1-19	RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (IPC) C11D D06L
A	GB 2 417 250 A (RECKITT BENCKISER NV [NL]) 22. Februar 2006 (2006-02-22) * Ansprüche * * Beispiele * * Seite 2, Zeile 14 - Seite 4, Zeile 32 * -----	1-19	
A	DE 100 24 251 A1 (WEBER RUDOLF [DE]) 22. November 2001 (2001-11-22) * das ganze Dokument * ----- -/-	1-19	
Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt			
Recherchenort Den Haag		Abschlußdatum der Recherche 12. November 2007	Prüfer Neys, Patricia
<p>KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTE</p> <p>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</p> <p>T : der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze E : älteres Patentedokument, das jedoch erst am oder nach dem Anmeldedatum veröffentlicht worden ist D : in der Anmeldung angeführtes Dokument L : aus anderen Gründen angeführtes Dokument & : Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument</p>			

5
EPO FORM 1503 03.82 (P04C03)



EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betrifft Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (IPC)
A	DE 10 2004 018787 A1 (HENKEL KGAA [DE]) 10. November 2005 (2005-11-10) * Ansprüche * * Seite 3, Absatz 10 * * Seite 5, Absatz 30 *	1-19	
A	EP 1 126 070 A1 (PROCTER & GAMBLE [US]) 22. August 2001 (2001-08-22) * Ansprüche * * Beispiel *	1-19	
			RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (IPC)
Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt			
Recherchenort Den Haag		Abschlußdatum der Recherche 12. November 2007	Prüfer Neys, Patricia
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 : nichtschriftliche 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 anderen Gründen angeführtes Dokument & : Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument	

5

EPO FORM 1503 03.82 (P04C03)

**ANHANG ZUM EUROPÄISCHEN RECHERCHENBERICHT
 ÜBER DIE EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG NR.**

EP 07 01 6321

In diesem Anhang sind die Mitglieder der Patentfamilien der im obengenannten europäischen Recherchenbericht angeführten Patentedokumente angegeben.

Die Angaben über die Familienmitglieder entsprechen dem Stand der Datei des Europäischen Patentamts am
 Diese Angaben dienen nur zur Unterrichtung und erfolgen ohne Gewähr.

12-11-2007

Im Recherchenbericht angeführtes Patentedokument		Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie		Datum der Veröffentlichung
US 5503765	A	02-04-1996	ZA	9406439 A	26-02-1996
WO 0212431	A	14-02-2002	AU	8206801 A	18-02-2002
			DE	10039031 A1	28-02-2002
DE 10359247	B3	28-07-2005	KEINE		
US 2004033921	A1	19-02-2004	US	2005267005 A1	01-12-2005
GB 2417250	A	22-02-2006	AU	2005273764 A1	23-02-2006
			CA	2577506 A1	23-02-2006
			EP	1797168 A1	20-06-2007
			WO	2006018596 A1	23-02-2006
DE 10024251	A1	22-11-2001	KEINE		
DE 102004018787	A1	10-11-2005	KEINE		
EP 1126070	A1	22-08-2001	AR	028508 A1	14-05-2003
			AU	1807601 A	27-08-2001
			AU	3824001 A	27-08-2001
			BR	0017112 A	14-01-2003
			BR	0108441 A	17-12-2002
			CN	1434857 A	06-08-2003
			CN	1401030 A	05-03-2003
			WO	0160966 A1	23-08-2001
			WO	0161099 A1	23-08-2001

EPO FORM P0461

Für nähere Einzelheiten zu diesem Anhang : siehe Amtsblatt des Europäischen Patentamts, Nr.12/82

IN DER BESCHREIBUNG AUFGEFÜHRTE DOKUMENTE

Diese Liste der vom Anmelder aufgeführten Dokumente wurde ausschließlich zur Information des Lesers aufgenommen und ist nicht Bestandteil des europäischen Patentdokumentes. Sie wurde mit größter Sorgfalt zusammengestellt; das EPA übernimmt jedoch keinerlei Haftung für etwaige Fehler oder Auslassungen.

In der Beschreibung aufgeführte Patentdokumente

- WO 2004053042 A [0005] [0005] [0006] [0006]
[0055]

In der Beschreibung aufgeführte Nicht-Patentliteratur

- SÖFW-Journal, 1998, vol. 124, 1022 [0070]