



Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets



Veröffentlichungsnummer: **0 552 193 B1**

12

EUROPÄISCHE PATENTSCHRIFT

Veröffentlichungstag der Patentschrift: **25.10.95**

Int. Cl.⁶: **C11D 3/39**, C11D 11/02

Anmeldenummer: **91917296.5**

Anmeldetag: **30.09.91**

Internationale Anmeldenummer:
PCT/EP91/01872

Internationale Veröffentlichungsnummer:
WO 92/06167 (16.04.92 92/09)

Die Akte enthält technische Angaben, die nach dem Eingang der Anmeldung eingereicht wurden und die nicht in dieser Patentschrift enthalten sind.

PERCARBONATHALTIGES WASCHMITTEL.

Priorität: **08.10.90 DE 4031910**

Veröffentlichungstag der Anmeldung:
28.07.93 Patentblatt 93/30

Bekanntmachung des Hinweises auf die Patenterteilung:
25.10.95 Patentblatt 95/43

Benannte Vertragsstaaten:
AT BE CH DE ES FR IT LI NL

Entgegenhaltungen:
EP-A- 0 061 295
EP-A- 0 114 308
DE-A- 2 736 903
DE-A- 3 501 983

DERWENT JAPANESE PATENTS REPORT
Derwent Publications Ltd., London, GB; &
JP,A, 1006098

WORLD PATENTS INDEX LATEST Derwent
Publications Ltd., London, GB; AN 89-140880
& JP,A, 1085297

Patentinhaber: **Henkel Kommanditgesellschaft auf Aktien**

D-40191 Düsseldorf (DE)

Erfinder: **WILSBERG, Heinz-Manfred**
Am Falder 87
D-4000 Düsseldorf 13 (DE)
Erfinder: **PUCHTA, Rolf**
Schubertweg 1
D-5657 Haan (DE)
Erfinder: **SALZ, Rainer**
Itterstrasse 33
D-4000 Düsseldorf 13 (DE)
Erfinder: **KRINGS, Peter**
Wedelstrasse 72
D-4150 Krefeld (DE)

Anmerkung: Innerhalb von neun Monaten nach der Bekanntmachung des Hinweises auf die Erteilung des europäischen Patents kann jedermann beim Europäischen Patentamt gegen das erteilte europäische Patent Einspruch einlegen. Der Einspruch ist schriftlich einzureichen und zu begründen. Er gilt erst als eingelegt, wenn die Einspruchsgebühr entrichtet worden ist (Art. 99(1) Europäisches Patentübereinkommen).

EP 0 552 193 B1

Beschreibung

Die Erfindung betrifft ein pulverförmiges Bleich- und Waschmittel zur Anwendung in der Haushaltswäsche, das als alleiniges reinigungsaktives Mittel der Waschlauge zugesetzt werden kann oder die Reinigungswirkung eines üblichen Waschmittels verstärkt.

Bleichmittel, die als Bleichsystem eine Kombination eines anorganischen Peroxids oder Perhydrats mit einem Bleichaktivator, der unter Waschbedingungen eine organische Persäure bildet, enthalten, sind seit langer Zeit bekannt. Die am häufigsten eingesetzten aktivsauerstoffhaltigen Bleichkomponenten sind die Alkaliperborate, -percarbonate, -persulfate und -persilikate, unter denen Natriumperborat, das als Tetra- oder Monohydrat verwendet wird, eine dominierende Position einnimmt. Als Aktivatoren werden in der Regel solche Verbindungen verwendet, die unter Hydrolyse- beziehungsweise Perhydrolysebedingungen Carbonsäuren beziehungsweise Percarbonsäuren abspalten, wobei in überwiegendem Maße solche Verbindungen eingesetzt werden, die in Gegenwart der erwähnten Oxidationsmittel Peressigsäure liefern. Da die Reaktion des Aktivators mit der Perverbindung, die erst unter den wäßrigen Waschbedingungen erfolgen soll, auch bei der Herstellung und insbesondere der Lagerung derartiger Mittel ablaufen kann, wodurch die Verfügbarkeit der Perverbindung für den eigentlichen Anwendungszweck zurückgeht, wird seit langer Zeit nach Stabilisatoren für die erwähnten Bleichsysteme gesucht. So ist zum Beispiel die Umhüllung der Aktivator- oder der Oxidationskomponente oder beider mit Fettsäuren vorgeschlagen worden. Auch die Zugabe bestimmter Stabilisatoren, beispielsweise Magnesiumsilikat, ist bekannt. Für Percarbonat-haltige Bleichsysteme ist das Problem der mangelhaften Lagerstabilität besonders schwer zu lösen, da dieses Perhydrat extrem hydrolyseanfällig ist und sowohl von der normalen Luftfeuchtigkeit rasch zersetzt wird als auch in Bleichmitteln, die in wasserundurchlässigen Verpackungen gelagert werden, unter Verlust von Aktivsauerstoff zerfällt.

In der europäischen Patentanmeldung EP-A-0 114 308 werden sprühgetrocknete Mehrkomponenten-Waschmittel beschrieben, wobei deren erste sprühgetrocknete Komponente den Hauptteil des zeolithischen Builders und geringe Mengen nichtionisches Tensid und deren zweite sprühgetrocknete Komponente den restlichen Zeolith und höhere Mengen anionischen und/oder nichtionischen Tensids enthält. Weitere Pulverkomponenten, zu denen auch Perverbindungen gehören, können zugemischt werden. Die dort offenbarten Sprühtrocknungskomponenten enthalten 10-25 Gew.-% beziehungsweise 5-15 Gew.-% Wasser. Auch aus der europäischen Patentanmeldung EP-A-0 061 295 und der japanischen Patentanmeldung JP-A-1 085 297 ist bekannt, daß Waschmittelinhaltsstoffe auf verschiedene Pulverkomponenten aufgeteilt werden können, von denen zumindest eine durch Sprühtrocknung hergestellt wird und der Bleichmittel sowie Bleichaktivator zugemischt werden kann. Aus der japanischen Patentanmeldung JP-A-1 006 098 sind Waschmittel bekannt, die 77-98,5 Teile eines sprühgetrockneten aluminosilikathaltigen Pulvers, 1-15 Teile Percarbonat und 0,5-8 Teile TAED enthalten, wobei Percarbonat und der Bleichaktivator TAED im Verhältnis 1:1 bis 10:1 vorliegen müssen.

Gegenstand der Erfindung, mit der die oben geschilderten Nachteile der mangelhaften Lagerstabilität Percarbonat-haltiger Bleichsysteme vermieden werden können, ist ein lagerstabiles, im wesentlichen phosphatfreies pulverförmiges Bleich- und Waschmittelgemisch, enthaltend Alkalipercarbonat, Bleichaktivator, Tensid und Builder in 3 pulverförmigen Komponenten, wobei Komponente A ein durch Sprühtrocknen hergestelltes Pulver ist, enthaltend Aniontensid, wasserlöslichen und/oder unlöslichen Builder, Komponente B das Alkalipercarbonat und Komponente C den Aktivator für das Percarbonat enthält, das dadurch gekennzeichnet ist, daß es 10 Gew.-% bis 93 Gew.-%, vorzugsweise 20 Gew.-% bis 85 Gew.-% und insbesondere 40 Gew.-% bis 80 Gew.-% der Komponente A, 5 Gew.-% bis 70 Gew.-%, vorzugsweise 13 Gew.-% bis 60 Gew.-% und insbesondere 18 Gew.-% bis 50 Gew.-% der Komponente B und 2 Gew.-% bis 20 Gew.-%, vorzugsweise 2 Gew.-% bis 10 Gew.-% der Komponente C enthält und die Komponente A weniger als 3 Gew.-% Wasser enthält.

Die im Rahmen der vorliegenden Erfindung angegebenen Wassermengen der Pulverkomponenten beziehen sich auf Wasser, das bei Erhitzen auf eine Temperatur von 200 °C ausgetrieben werden kann.

Die Formulierung "im wesentlichen frei" bedeutet im Rahmen des vorliegenden Textes, daß die angesprochene Substanz oder Komponente zum weitaus überwiegenden Teil aus dem genannten Stoff oder den genannten Stoffen besteht und während der Herstellung der erfindungsgemäßen Mittel keine Zusätze hinzugegeben werden, von der sie im wesentlichen frei sein soll. Allerdings können bestimmte Ausgangssubstanzen herstellungsbedingt geringe Mengen anderer Stoffe enthalten, die sich im Rahmen der vorliegenden Erfindung jedoch nicht negativ auswirken. So kann zum Beispiel handelsübliches Natriumpercarbonat geringe Mengen, in der Regel unter 5 Gew.-%, Phosphat enthalten.

Das erfindungsgemäße Mittel weist vorzugsweise ein Schüttgewicht von nicht über 800 Gramm pro Liter, insbesondere von 300 bis 800 Gramm pro Liter und besonders bevorzugt von 400 bis 700 Gramm pro

Liter auf. Es wird vorzugsweise als Zusatz zu waschmittelhaltigen Flotten, insbesondere im Temperaturbereich von 30 °C bis 60 °C, zur Verstärkung der Bleichwirkung (Bleichbooster) eingesetzt, kann allerdings auch, insbesondere wenn nur mit relativ geringen Mengen an nicht-bleichbaren Anschmutzungen verunreinigte Textilien gereinigt werden sollen, als alleinige reinigungsaktive Komponente der Waschflotte verwendet werden.

Bei dem in der Komponente A enthaltenen Builder handelt es sich um eine wasserlösliche oder eine wasserunlösliche Verbindung oder um ein Gemisch aus zwei oder mehreren derartiger Verbindungen. Geeignete Buildersubstanzen sind insbesondere solche aus den Klassen der Polycarbonsäuren, insbesondere polymere Acrylsäuren, Methacrylsäuren, Maleinsäuren und Copolymere aus diesen, Schichtsilikate, insbesondere Bentonite, Alumosilikate, insbesondere Zeolithe, Alkalisilikate, insbesondere Natriumsilikat, und Alkalicarbonate, insbesondere Natriumcarbonat. Die vorgenannten Polycarbonsäuren werden üblicherweise in Form ihrer Alkalisalze, insbesondere ihrer Natrium- oder Kaliumsalze eingesetzt. Die vorzugsweise eingearbeiteten Zeolithe sind insbesondere solche des NaA- oder NaX-Typs oder deren Gemische. Unter den Alkalisilikaten sind solche mit Molverhältnissen von SiO₂ zu Alkalioxid im Bereich von 1,5 bis 3,0 bevorzugt. Derartige Buildersubstanzen sind in Komponente A vorzugsweise in Mengen von 20 Gew.-% bis 90 Gew.-%, insbesondere von 40 Gew.-% bis 80 Gew.-% enthalten.

Geeignete anionische Tenside sind insbesondere solche vom Sulfat- oder Sulfonattyp, doch können auch andere Typen wie Seifen, langkettige N-Acylsarkosinate, Salze von Fettsäurecyanamiden oder Salze von Ethercarbonsäuren, wie sie aus langkettigen Alkyl- oder Alkylphenyl-Polyglykolethern und Chloressigsäure zugänglich sind, verwendet werden. Die anionischen Tenside werden vorzugsweise in Form der Natriumsalze verwendet. Derartige Tenside sind in Komponente A vorzugsweise in Mengen von 2 Gew.-% bis 30 Gew.-%, insbesondere von 5 Gew.-% bis 20 Gew.-% enthalten.

Besonders geeignete Tenside vom Sulfattyp sind die Schwefelsäuremonoester von langkettigen primären Alkoholen natürlichen und synthetischen Ursprungs mit 10 bis 20 C-Atomen, das heißt von Fettalkoholen wie zum Beispiel Kokosfettalkoholen, Talgfettalkoholen, Oleylalkohol, oder den C₁₀- bis C₂₀-Oxoalkoholen und solche von sekundären Alkoholen dieser Kettenlängen. Daneben kommen die Schwefelsäuremonoester der mit 1 bis 6 Mol Ethylenoxid ethoxylierten aliphatischen primären Alkohole, sekundären Alkohole oder Alkylphenole in Betracht. Ferner eignen sich sulfatierte Fettsäurealkanolamide und sulfatierte Fettsäuremonoglyceride.

Bei den Tensiden vom Sulfonattyp handelt es sich in erster Linie um die Alkylbenzolsulfonate mit C₉- bis C₁₅-Alkygruppen, um Sulfobernsteinsäuremono- und -diester mit 6 bis 22 C-Atomen in den Alkoholteilen und um die Ester von α -Sulfofettsäuren, beispielsweise die α -sulfonylierten Methyl- oder Ethylester der hydrierten Kokos-, Palmkern- oder Talgfettsäuren. Weitere brauchbare Tenside vom Sulfonattyp sind die Alkansulfonate, die aus C₁₂- bis C₁₈-Alkanen durch Sulfochlorierung oder Sulfoxidation und anschließende Hydrolyse bzw. Neutralisation oder durch Bisulfitaddition an Olefine erhältlich sind, sowie die Olefinsulfonate, das heißt Gemische aus Alken- und Hydroxyalkansulfonaten sowie Disulfonaten, wie man sie zum Beispiel aus langkettigen Monoolefinen mit end- oder innenständiger Doppelbindung durch Sulfonieren mit gasförmigem Schwefeltrioxid und anschließender alkalischer oder saurer Hydrolyse der Sulfonierungsprodukte erhält.

Besonders bevorzugt werden die Alkylbenzolsulfonate mit linearen C₉- bis C₁₅-Alkygruppen, die Fettalkoholsulfate mit 12 bis 18 C-Atomen und Gemische dieser Tenside verwendet.

Zusätzlich kann die Pulverkomponente A anorganisches Füllsalz, vorzugsweise in Mengen nicht über 50 Gew.-%, insbesondere 1 Gew.-% bis 30 Gew.-% enthalten. Zu derartigen Füllsalzen gehören insbesondere die Alkalichloride und Alkalisulfate.

Die Builder- und Tensid-haltige Komponente A des erfindungsgemäßen Bleich- und Waschmittels wird im Prinzip bekannter Weise durch Sprühtrocknen einer wäßrigen Suspension oder Aufschlämmung hergestellt. Dabei ist darauf zu achten, daß die Trocknung derart erfolgt, daß Komponente A nicht mehr als 3 Gew.-% Wasser enthält. Vorzugsweise geht man daher so vor, daß eine etwa 30 Gew.-% bis 65 Gew.-% Wasser enthaltende Suspension der Inhaltsstoffe der Pulverkomponente A auf Temperaturen von etwa 40 °C bis 100 °C erwärmt und mittels Düsen unter einem Zerstäubungsdruck von etwa 20 bis 120 bar, insbesondere von 30 bis 60 bar, in einen Fallraum gesprüht wird, in den im Gleichstrom oder vorzugsweise im Gegenstrom Trocknungsgase eingeleitet werden, die Eingangstemperaturen von etwa 150 °C bis etwa 350 °C, insbesondere von 200 °C bis 250 °C aufweisen. Die auf diese Weise erzeugten Pulver enthalten normalerweise weniger als 5 % Bestandteile mit Korngrößen unter 0,1 mm, eventuell auftretende höhere Staubanteile können durch einfaches Aussieben entfernt und in den Herstellungsprozeß zurückgeführt werden. Vorzugsweise weist die derart hergestellte Pulverkomponente A ein Schüttgewicht von 250 Gramm pro Liter bis 750 Gramm pro Liter auf.

Komponente B enthält Alkalipercarbonat, das vorzugsweise der alleinige Bestandteil dieser Komponente ist. In Frage kommt insbesondere Natriumpercarbonat, das bedingt durch das Herstellungsverfahren geringe Mengen, normalerweise unter 5 Gew.-% bezogen auf Alkalipercarbonat, an Phosphat sowie gegebenenfalls weitere Salze enthalten kann. Komponente B kann als kristallisiertes oder, gegebenenfalls mit Hilfe von Granulationshilfsmitteln, granuliertes Pulver vorliegen.

Als Aktivatorkomponente C ist jede pulverförmig konfektionierbare, unter Perhydrolysebedingungen organische Persäure liefernde Verbindung geeignet. Zu diesen gehören insbesondere N- oder O-Acylverbindungen, beispielsweise mehrfach acylierte Alkyldiamine, insbesondere Tetraacetylethylendiamin, N-acylierte Triazine, insbesondere 1,5-Diacetyl-2,4-dioxo-hexahydro-1,3,5-triazin, acylierte Glykolorile, insbesondere Tetraacetyl-glykoloril, N-acylierte Hydantoine, Hydrazide, Triazole, Urazole, Diketopiperazine, Sulfurylamide und Cyanurate, außerdem Carbonsäureanhydride, insbesondere Phthalsäureanhydrid, Carbonsäureester, insbesondere Natrium-isononanoxyphenolsulfonat, und acylierte Zuckerderivate, insbesondere Pentaacetylglukose. Der Bleichaktivator kann in bekannter Weise mit Hüllsubstanzen überzogen oder, gegebenenfalls unter Einsatz von Granulierhilfsmitteln, granuliert worden sein und gewünschtenfalls weitere Zusatzstoffe, beispielsweise Farbstoff, enthalten. Vorzugsweise enthält die Pulverkomponente C über 65 Gew.-%, insbesondere über 90 Gew.-% Bleichaktivator. Vorzugsweise wird ein Bleichaktivator eingesetzt, der unter den Waschbedingungen Peressigsäure bildet. Unter diesen ist mit Hilfe von Carboxymethylcellulose granuliertes Tetraacetylethylendiamin (TAED) mit mittleren Korngrößen von 0,01 mm bis 0,8 mm, wie es nach dem in der europäischen Patentschrift EP 037 026 beschriebenen Verfahren hergestellt werden kann, besonders bevorzugt. TAED ist vorzugsweise in Mengen von 94 Gew.-% bis 99 Gew.-% in der Pulverkomponente C enthalten.

Zusätzlich zu den Komponenten A, B und C kann das erfindungsgemäße Wasch- und Bleichmittel als weitere pulverförmige Komponente wasserlösliche Salze enthalten, die im Bereich von 1 °C bis 45 °C kein Kristallwasser abgeben und deren Schmelzpunkt über 45 °C liegt. Zu diesen gehören insbesondere Natriumchlorid, wasserfreies Natriumcarbonat, Natriumnitrat, Natriumacetat und deren Gemische. Derartige pulverförmige Komponenten sind in den erfindungsgemäßen Mitteln vorzugsweise nicht über 30 Gew.-%, insbesondere von 5 Gew.-% bis 20 Gew.-% enthalten.

Das erfindungsgemäße Mittel kann zusätzlich zu den bisher genannten Bestandteilen Komplexbildner für Schwermetalle enthalten, die sowohl die Lagerstabilität, insbesondere der Percarbonat-Komponente, wie auch die Bleichwirkung des erfindungsgemäßen Bleichmittels unter Anwendungsbedingungen erhöhen. Zu den geeigneten Komplexmierungsmitteln gehören Aminopolycarbonsäuren, insbesondere Nitrilotriessigsäure, Ethylendiamintetraessigsäure, Polyphosphonsäuren, insbesondere Aminotri-(methylenphosphonsäure), Ethylendiamintetra-methylenphosphonsäure und 1-Hydroxyethan-1,1-diphosphonsäure sowie deren Alkalisalze, insbesondere deren Natriumsalze. Derartige Komplexbildner sind vorzugsweise in Mengen nicht über 10 Gew.-%, insbesondere von 0,1 Gew.-% bis 2 Gew.-%, bezogen auf das fertige Mittel, vorhanden. Sie können Teil der Komponente A, B oder C sein und werden vorzugsweise in das sprühgetrocknete Pulver (Komponente A) eingearbeitet, in dem sie insbesondere in Mengen von 0,1 Gew.-% bis 10 Gew.-% vorhanden sein können.

Weiterhin kann das erfindungsgemäße Wasch- und Bleichmittel zusätzlich, vorzugsweise in Mengen nicht über 10 Gew.-%, insbesondere von 2 Gew.-% bis 6 Gew.-%, bezogen auf das fertige Mittel nichtionisches Tensid enthalten, das als Teil der sprühgetrockneten Komponente A vorliegen oder auf das fakultativ vorhandene pulverförmige wasserlösliche Salz aufgedüst worden sein kann. Falls es als Teil der Komponente A, in der es vorzugsweise in Mengen nicht über 10 Gew.-%, insbesondere von 2 Gew.-% bis 6 Gew.-% enthalten sein kann, vorliegt, kann das nichtionische Tensid als Teil der wäßrigen Aufschlämmung mitversprüht oder nach dem Sprühtrocknen der übrigen Bestandteile in im Prinzip bekannter Weise auf das Pulver aufgedüst werden. Zu den in Frage kommenden nichtionischen Tensiden gehören Alkylpolyglykoside mit 10 bis 22 C-Atomen im Alkylteil und die Alkoxyate, insbesondere die Ethoxyate und/oder Propoxyate von linearen oder verzweigt-kettigen Alkoholen mit 10 bis 22 C-Atomen, vorzugsweise 12 bis 18 C-Atomen. Der Alkoxylierungsgrad der Alkohole liegt dabei zwischen 1 und 20, vorzugsweise zwischen 3 und 10. Sie können in bekannter Weise durch Umsetzung der entsprechenden Alkohole mit den entsprechenden Alkylenoxiden hergestellt werden. Geeignet sind insbesondere die Derivate der Fettalkohole, obwohl auch deren verzweigt-kettige Isomere, insbesondere sogenannte Oxoalkohole, zur Herstellung verwendbarer Alkoxyate eingesetzt werden können. Brauchbar sind demgemäß insbesondere die Ethoxyate primärer Alkohole mit linearen Dodecyl-, Tetradecyl-, Hexadecyl- oder Octadecylresten sowie deren Gemische. Außerdem sind entsprechende Ethoxylierungs- und/oder Propoxylierungsprodukte von Alkylaminen, vicinalen Diolen und Carbonsäureamiden, die hinsichtlich des Alkylteils den genannten Alkoholen entsprechen, sowie von Alkylphenolen mit 5 bis 12 C-Atomen im Alkylrest verwendbar.

Das erfindungsgemäße Mittel kann darüberhinaus weitere in Bleich- und Waschmitteln übliche Zusatzstoffe, wie Enzyme, Farbstoffe und/oder Duftstoffe, enthalten. Diese Bestandteile sind vorzugsweise in Mengen nicht über 1 Gew.-%, insbesondere von 0,05 bis 0,5 Gew.-%, bezogen auf das gesamte Mittel, vorhanden. Sie können Teil einer oder mehrerer Pulverkomponenten sein oder mehr oder weniger homogen auf alle pulverförmigen Bestandteile verteilt sein.

Die Herstellung der erfindungsgemäßen Mittel erfordert keinen größeren technischen Aufwand. Meist sind einfache Mischapparaturen, wie Schaufel- oder Trommelmischer geeignet, in denen die pulverförmigen Komponenten gemischt werden können. Auch die Verwendung automatisch arbeitender Bandwaagen in Kombination mit Freifallmischern ist möglich und wird für eine kontinuierliche Produktion der erfindungsgemäßen Mittel bevorzugt. Gegebenenfalls kann die Mischung unter gleichzeitigem Aufdüsen von Farb- und/oder Duftstoffen beziehungsweise flüssigen Enzymzubereitungen erfolgen.

Beispiele

Beispiel 1

Durch Versprühen von etwa 35 Gew.-% Wasser enthaltenden Aufschlämmungen, die auf 60 °C bis 70 °C erwärmt worden waren, unter einem Druck von etwa 60 bar und Temperaturen des Trocknungsgases von 220 °C bis 230 °C wurden die in der nachfolgenden Tabelle 1 durch ihre Zusammensetzung charakterisierten Pulver (Komponente A) hergestellt. Diese wiesen Schüttdichten von etwa 450 Gramm pro Liter auf.

Tabelle 1

Zusammensetzung der Pulverkomponente A [Gew.-%]		
	A1	A2
Na-C ₁₂ -Alkylbenzolsulfonat	5	4,8
Natriumcarbonat	44	42,2
Turpinal ^(R) 4 NL ^{a)}	1	1,0
Natriumsilikat	11	10,6
Sokalan ^(R) CP 5 ^{b)}	2	1,9
Natriumsulfat	35	33,6
Dehydol ^(R) LST ^{c)}	-	4,0
Wasser	2	1,9

^{a)} Tetra-Na-hydroxyethan-1,1-diphosphonat (Hersteller Henkel)

^{b)} Acrylsäure/Maleinsäure-Copolymer (30:70), Natriumsalz (Hersteller BASF)

^{c)} 3- bis 5-fach ethoxylierte C₁₂₋₁₈-Fettalkohole (Hersteller Henkel)

Durch Vermischen der in der nachfolgenden Tabelle 2 angegebenen Pulverkomponenten in einem Freifallmischer unter gleichzeitigem Aufdüsen eines oxidationsstabilen Parfüms wurden die durch ihre Zusammensetzung charakterisierten erfindungsgemäßen Bleichmittel **M1** bis **M6** hergestellt.

Tabelle 2

Zusammensetzung erfindungsgemäßer Mittel [Gew.-%]						
	M1	M2	M3	M4	M5	M6
A1	65,9	-	55,9	-	55,9	-
A2	-	65,9	-	55,9	-	55,9
Natriumpercarbonat ^{a)}	27,0	27,0	27,0	27,0	27,0	27,0
TAED ^{b)}	7,0	7,0	7,0	7,0	7,0	7,0
Natriumcarbonat	-	-	10,0	10,0	-	-
Natriumcarbonat/Dehydrol ^(R) LST ^{c)}	-	-	-	-	10,0	10,0
Parfüm	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1

^{a)} Aktivsauerstoffgehalt 14 % (Hersteller Interlox)

^{b)} Granulat gemäß EP 037 026, 94-prozentig

^{c)} Dehydrol^(R) LST (20 Gew.-Teile) auf Natriumcarbonat (80 Gew.-Teile) aufgedüst

Die Wasch- und Bleichmittel **M1** bis **M6** waren freifließende, nicht klumpende Pulver mit Schüttdichten von etwa 560 bis 620 Gramm pro Liter. Sie wurden bei Temperaturen von 20 °C bis 40 °C über einen Zeitraum von 24 Wochen ohne nennenswerten Aktivitätsverlust gelagert, während gleichartige Formulierungen, deren Pulverkomponente A über 3 Gew.-% Wasser enthielt, schon nach Lagerungszeiten von wenigen Wochen deutliche Abnahmen ihres Aktivsauerstoffgehaltes zeigten. Die Bleichleistung der erfindungsgemäßen Waschmittel war in allen Fällen zumindest nicht schlechter als die von zu Vergleichszwecken hergestellten Mitteln, die statt Natriumpercarbonat Natriumperborat enthielten.

Patentansprüche

1. Im wesentlichen phosphatfreies pulverförmiges Bleich- und Waschmittel, enthaltend Alkalipercarbonat, Bleichaktivator, Tensid und Builder in 3 pulverförmigen Komponenten, wobei Komponente A ein durch Sprühtrocknen hergestelltes Pulver ist, enthaltend Aniontensid und wasserlöslichen und/oder unlöslichen Builder, Komponente B das Alkalipercarbonat und Komponente C einen Aktivator für das Percarbonat enthält, dadurch gekennzeichnet, daß es 10 Gew.-% bis 93 Gew.-% der Komponente A, 5 Gew.-% bis 70 Gew.-% der Komponente B und 2 Gew.-% bis 20 Gew.-% der Komponente C enthält und die Komponente A weniger als 3 Gew.-% Wasser enthält.
2. Mittel nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß es 20 Gew.-% bis 85 Gew.-%, insbesondere 40 Gew.-% bis 80 Gew.-% Komponente A, 13 Gew.-% bis 60 Gew.-%, insbesondere 18 Gew.-% bis 50 Gew.-% Komponente B und 2 Gew.-% bis 20 Gew.-%, insbesondere 2 Gew.-% bis 10 Gew.-% Komponente C enthält.
3. Mittel nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß Komponente A 2 Gew.-% bis 40 Gew.-%, insbesondere 5 Gew.-% bis 20 Gew.-% anionisches Tensid, 20 Gew.-% bis 90 Gew.-%, insbesondere 40 Gew.-% bis 80 Gew.-% Builder, nicht über 50 Gew.-%, insbesondere 1 Gew.-% bis 30 Gew.-% anorganisches Füllsalz, nicht über 10 Gew.-%, insbesondere 0,1 Gew.-% bis 2 Gew.-% Komplexbildner und nicht über 10 Gew.-%, insbesondere 2 Gew.-% bis 6 Gew.-% nichtionisches Tensid enthält.
4. Mittel nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß der in Komponente C enthaltene Bleichaktivator eine unter Waschbedingungen Peressigsäure bildende Verbindung ist.
5. Mittel nach Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, daß der Bleichaktivator N,N,N',N'-Tetraacetylen-diamin 1,5-Diacryl-2,4-dioxo-hexahydro-1,3,5-triazin, Tetraacetylglykoluril und/oder Pentaacetylglucose ist.
6. Bleichmittel nach einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß es als zusätzliche Komponente nicht über 30 Gew.-%, insbesondere 5 Gew.-% bis 20 Gew.-% eines wasserlöslichen Salzes in Pulverform enthält, das im Bereich von 1 °C bis 45 °C kein Kristallwasser abgibt und dessen Schmelzpunkt über 45 °C liegt.

7. Bleichmittel nach Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet, daß das wasserlösliche Salz aus der Gruppe umfassend Natriumchlorid, wasserfreies Natriumcarbonat, Natriumnitrat, Natriumacetat und deren Gemische ausgewählt wird.
- 5 8. Bleichmittel nach Anspruch 6 oder 7, dadurch gekennzeichnet, daß das wasserlösliche Salz nicht über 10 Gew.-%, insbesondere 2 Gew.-% bis 10 Gew.-%, bezogen auf das gesamte Mittel, nichtionisches Tensid trägt.
9. Bleichmittel nach einem der Ansprüche 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, daß es eine Schüttdichte
10 unter 800 Gramm pro Liter, vorzugsweise von 300 bis 800 Gramm pro Liter und insbesondere von 400 bis 700 Gramm pro Liter aufweist.

Claims

- 15 1. A substantially phosphate-free powder-form bleach and detergent mixture containing alkali metal percarbonate, bleach activator, surfactant and builder in 3 powder-form components, component A being a powder prepared by spray drying containing anionic surfactant and water-soluble and/or insoluble builder, component B containing the alkali metal percarbonate and component C containing
20 an activator for the percarbonate, characterized in that it contains 10% by weight to 93% by weight of component A, 5% by weight to 70% by weight of component B and 2% by weight to 20% by weight of component C and component A contains less than 3% by weight of water.
2. A mixture as claimed in claim 1, characterized in that it contains 20% by weight to 85% by weight and more particularly 40% by weight to 80% by weight of component A, 13% by weight to 60% by weight
25 and more particularly 18% by weight to 50% by weight of component B and 2% by weight to 20% by weight and more particularly 2% by weight to 10% by weight of component C.
3. A mixture as claimed in claim 1 or 2, characterized in that component A contains 2% by weight to 40% by weight and more particularly 5% by weight to 20% by weight of anionic surfactant, 20% by weight
30 to 90% by weight and more particularly 40% by weight to 80% by weight of builder, not more than 50% by weight and more particularly 1% by weight to 30% by weight of inorganic filling salt, not more than 10% by weight and more particularly 0.1% by weight to 2% by weight of complexing agent and not more than 10% by weight and more particularly 2% by weight to 6% by weight of nonionic surfactant.
- 35 4. A mixture as claimed in any of claims 1 to 3, characterized in that the bleach activator present in component C is a compound which forms peracetic acid under washing conditions.
- 40 5. A mixture as claimed in claim 4, characterized in that the bleach activator is N,N,N',N'-tetraacetyl ethylene diamine, 1,5-diacetyl-2,4-dioxohexahydro-1,3,5-triazine, tetraacetyl glycol uril and/or pentaacetyl glucose.
6. A mixture as claimed in any of claims 1 to 5, characterized in that it contains as an additional component not more than 30% by weight and more particularly 5% by weight to 20% by weight of a
45 powder-form water-soluble salt which does not release any water of crystallization at temperatures in the range from 1 °C to 45 °C and of which the melting point is above 45 °C.
7. A mixture as claimed in claim 6, characterized in that the water-soluble salt is selected from the group consisting of sodium chloride, anhydrous sodium carbonate, sodium nitrate, sodium acetate and
50 mixtures thereof.
8. A mixture as claimed in claim 6 or 7, characterized in that the water-soluble salt contains no more than 10% by weight and, in particular, 2% by weight to 10% by weight, based on the mixture as a whole, of nonionic surfactant.
- 55 9. A mixture as claimed in any of claims 1 to 8, characterized in that it has an apparent density below 800 grams per litre, preferably between 300 and 800 grams per litre and more particularly between 400 and 700 grams per litre.

Revendications

1. Agent de blanchiment et de lavage en poudre, essentiellement exempt de phosphates, contenant du percarbonate de métal alcalin, un activateur de blanchiment, un tensioactif et un adjuvant dans 3 composants en poudre, le composant A étant une poudre fabriquée par séchage par pulvérisation, renfermant le tensioactif et l'adjuvant soluble et/ou insoluble dans l'eau, le composant B contenant le percarbonate de métal alcalin, et le composant C renfermant un activateur pour le percarbonate, qui est caractérisé en ce qu'il renferme 10 à 93 % en poids du composant A, 5 à 70 % en poids du composant B, et 2 à 20 % en poids du composant C, et en ce que le composant A contient moins de 3 % en poids d'eau.
2. Agent selon la revendication 1, caractérisé en ce qu'il contient 20 à 85 % en poids, en particulier 40 à 80 % en poids du composant A, 13 à 60 %, en particulier 18 à 50 % en poids du composant B et 2 à 20 % en poids, en particulier 2 à 10 % en poids du composant C.
3. Agent selon la revendication 1 ou 2, caractérisé en ce que le composant A contient 2 à 40 % en poids, en particulier 5 à 20 % en poids, de tensioactif anionique, 20 à 90 %, en particulier 40 à 80 % en poids, d'adjuvant, au maximum 50 % en poids, en particulier de 1 à 30 % en poids de sel de remplissage, au maximum 10 % en poids, en particulier de 0,1 à 2 % en poids de séquestrant, et au maximum 10 % en poids, en particulier de 2 à 6 % en poids de surfactif non ionique.
4. Agent selon une des revendications 1 à 3, caractérisé en ce que l'activateur de blanchiment contenu dans le composant C est un composé formant de l'acide peracétique dans les conditions de lavage.
5. Agent selon la revendication 4, caractérisé en ce que l'activateur de blanchiment est de la N,N,N',N'-tétraacétyléthylènediamine, de la 1,5-diacétyl-2,4-dioxo-hexahydro-1,3,5-triazine, de la tétraacétylglycolurile et/ou du pentaacétylglucose.
6. Agent de blanchiment selon une des revendications 1 à 5, caractérisé en ce qu'il contient comme composant supplémentaire, au maximum 30 % en poids, en particulier 5 à 20 % en poids, d'un sel soluble dans l'eau sous forme pulvérulente, qui ne libère pas d'eau de cristallisation dans la plage s'étendant de 1 à 45 °C et dont le point de fusion est supérieur à 45 °C.
7. Agent de blanchiment selon la revendication 6, caractérisé en ce que le sel soluble dans l'eau est sélectionné dans le groupe comprenant le chlorure de sodium, le carbonate de sodium anhydre, le nitrate de sodium, l'acétate de sodium, et les mélanges de ceux-ci.
8. Agent de blanchiment selon la revendication 6 ou 7, caractérisé en ce que le sel soluble dans l'eau ne contient pas plus de 10 % en poids, en particulier de 2 à 10 % en poids, de tensioactif non ionique, par rapport à la totalité de l'agent.
9. Agent de blanchiment selon une des revendications 1 à 8, caractérisé en ce qu'il présente une densité en vrac inférieure à 800 grammes par litre, de préférence comprise entre 300 et 800 grammes par litre et, en particulier, entre 400 et 700 grammes par litre.