



SCHWEIZERISCHE EIDGENOSSENSCHAFT
BUNDESAMT FÜR GEISTIGES EIGENTUM

Int. Cl.³: C 11 D 17/04
C 11 D 3/395



Erfindungspatent für die Schweiz und Liechtenstein

Schweizerisch-liechtensteinischer Patentschutzvertrag vom 22. Dezember 1978

PATENTSCHRIFT A5

11

633 041

21 Gesuchsnummer: 12173/77

22 Anmeldungsdatum: 05.10.1977

30 Priorität(en): 06.10.1976 GB 41491/76
04.02.1977 GB 4670/77
13.05.1977 GB 20213/77

24 Patent erteilt: 15.11.1982

45 Patentschrift
veröffentlicht: 15.11.1982

73 Inhaber:
The Procter & Gamble Company, Cincinnati/OH
(US)

72 Erfinder:
Alan Campbell McRitchie,
Blyth/Northumberland (GB)
Ian David Tolliday, Newcastle upon Tyne (GB)
Gianfranco Luigi Spadini, Newcastle upon Tyne
(GB)

74 Vertreter:
A. Braun, Braun, Héritier, Eschmann AG,
Patentanwälte, Basel

54 Waschzusatzprodukt.

57 Das Waschzusatzprodukt für die Verwendung in einer wässrigen Waschlauge enthält

- ein flexibles Substrat in Form eines Flächengebildes, das in durch Wasser freisetzbare Weise beschichtet und/oder imprägniert ist mit
- 0,1 bis 30 Gew.-Teilen einer organischen Verbindung pro Gew.-Teil Substrat. Die organische Verbindung vermag mit einer anorganischen, Persauerstoff enthaltenden Verbindung in wässriger Lösung zu reagieren. Dabei entsteht eine organische Peroxyverbindung, deren Bleichleistung bei einer Temperatur von 70°C und darunter unter den gleichen Bedingungen mindestens äquivalent der Bleichleistung der anorganischen, Persauerstoff enthaltenden Verbindung ist.

Zur Zerstörung des Waschzusatzproduktes wird

- die organische Verbindung b) zu einer fließfähigen Masse verarbeitet,
- diese fließfähige Masse derart mit dem flexiblen Substrat vereinigt, dass ein möglichst grosser Anteil der Oberfläche des Substrates beschichtet und/oder imprägniert wird, und
- die Masse erstarren gelassen.

Das Gewichtsverhältnis von organischer Verbindung b) zu Substrat beträgt dabei 0,1 bis 30:1.

Das Waschzusatzprodukt kann normalen, anorganischen Persalz enthaltenden Waschlauge zugesetzt werden, um ihr Bleichverhalten bei Temperaturen von 70°C und darunter zu verbessern.

PATENTANSPRÜCHE

1. Waschzusatzprodukt für die Verwendung in einer wässrigen Waschlauge, dadurch gekennzeichnet, dass es

a) ein flexibles Substrat in Form eines Flächengebildes, das in durch Wasser freisetzbarer Weise beschichtet und/oder imprägniert ist mit

b) 0,1 bis 30 Gew.-Teilen einer organischen Verbindung, die mit einer anorganischen, Persauerstoff enthaltenden Verbindung in wässriger Lösung zu reagieren vermag unter Bildung einer organischen Peroxyverbindung, deren Bleichleistung der Bleichleistung der anorganischen, Persauerstoff enthaltenden Verbindung bei einer Temperatur von 70 °C und darunter unter den gleichen Bedingungen mindestens äquivalent ist, pro Gewichtsteil Substrat, enthält.

2. Waschzusatzprodukt nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass die organische Verbindung b) eine solche ist, dass 10 ml einer wässrigen Lösung, die pro Liter 0,002 Mol der organischen Verbindung b),

1,8 g Natriumperborat,

2,5 g Natriumpyrophosphat und

0,5 g Natriumalkylbenzolsulfonat sowie

35 Gewichtsteile Äthylendiaminessigsäure oder eines Alkalimetallsalzes davon pro Million Gewichtsteile enthält, innerhalb von 20 Minuten nach dem Ansetzen der Lösung aus einer Lösung von 0,05 g Kaliumjodid in 100 g Wasser und 15 ml Eisessig bei 0 °C so viel Jod freisetzen, dass zu dessen Neutralisation unter Verwendung eines Stärkeindikators mindestens 2,0 ml 0,01-molares Natriumthiosulfat erforderlich sind.

3. Waschzusatzprodukt nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass die organische Verbindung b) ein Anhydrid, Ester oder Imid ist.

4. Waschzusatzprodukt nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, dass es die organische Verbindung b) in einer Menge von 0,1 bis 10 Gew.-Teilen, vorzugsweise 0,5 bis 8 Gew.-Teilen, pro Gew.-Teil Substrat enthält.

5. Waschzusatzprodukt nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, dass es zusätzlich bis zu 5 Gew.-Teile eines organischen chelatbildenden Mittels, vorzugsweise einer Aminoalkylenphosphonsäure oder eines Alkalimetall- oder Ammoniumsalzes davon, pro Gew.-Teil Substrat enthält.

6. Waschzusatzprodukt nach Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, dass die Aminoalkylenphosphonsäure Äthylendiamintetramethylenphosphonsäure oder Diäthylentriaminpentamethylenphosphonsäure ist und in einer Menge von 0,05 bis 1,0 Gew.-Teilen pro Gew.-Teil Substrat vorliegt.

7. Waschzusatzprodukt nach einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, dass es zusätzlich bis zu 20 Gew.-Teile oberflächenaktive Mittel, vorzugsweise Kondensationsprodukte von Äthylenoxid und einer organischen hydrophoben Verbindung mit einem reaktiven Wasserstoffatom, die einen HLB-Wert im Bereich von 8,0 bis 17,0 haben, pro Gew.-Teil Substrat enthält.

8. Waschzusatzprodukt nach einem der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, dass das flexible Flächengebilde ein faseriges Nonwoven mit einem Flächengewicht von 40 bis 60 g pro m² ist, das mit Löchern versehen ist, die sich zwischen beiden Oberflächen desselben erstrecken, wobei 10 bis 18 Löcher pro cm² vorhanden sind.

9. Verfahren zur Herstellung eines Waschzusatzproduktes nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass man

A) die organische Verbindung b) zu einer fließfähigen Masse verarbeitet,

B) diese fließfähige Masse derart mit dem flexiblen Substrat vereinigt, dass ein möglichst grosser Anteil der Oberfläche des Substrates beschichtet und/oder imprägniert wird, und

C) die Masse erstarren lässt, wobei das Gewichtsverhältnis von organischer Verbindung b) zu Substrat 0,1 bis 30:1 beträgt.

10. Verfahren nach Anspruch 9, dadurch gekennzeichnet, dass man

A) ein geschmolzenes Gemisch aus einer organischen Verbindung b) mit einem Schmelzpunkt von mehr als 95 °C und einem

5 nicht hygroskopischen organischen Feststoff mit einem Schmelzpunkt von weniger als 80 °C bildet,

B) die geschmolzene Mischung, die einen Schmelzpunkt im Bereich von 40 bis 80 °C hat, auf einem faserigen Flächengebilde abscheidet und

10 C) das so erhaltene imprägnierte Flächengebilde abkühlt, damit die Mischung erstarrt.

11. Verfahren nach Anspruch 10, dadurch gekennzeichnet, dass der nicht hygroskopische organische Feststoff eine C₁₂-C₁₈-Fettsäure, ein Polyäthylenglykol mit einem Molekulargewicht

15 von mehr als 4000 oder ein Gemisch davon ist.

20

Die vorliegende Erfindung bezieht sich auf Waschzusatzprodukte, die Waschlaugen zugesetzt werden können, die übliche anorganisches Persalz enthaltende Tensidprodukte enthalten, um die Entfernung von bleichbaren Flecken zu verbessern. Ferner bezieht sich die Erfindung auf ein Verfahren zur Herstellung eines solchen Waschzusatzproduktes.

Textilmaterialien, insbesondere solche, die aus Pflanzenfasern, wie Baumwolle oder Leinen, hergestellt sind, und Erzeugnisse aus diesen werden im allgemeinen dadurch gewaschen, dass die Materialien mit einer Waschflüssigkeit in Berührung gebracht werden, welche die üblichen Tensidkomponenten, wie Seifen oder synthetische Detergentien, sowie Gerüststoffe verschiedener Art, Alkalisalze und Bleichverbindungen enthält.

Bei den am verbreitetsten angewendeten Methoden zur

35 Behandlung von Textilien mit bleichbaren Flecken wird die die Textilien enthaltende Flüssigkeit von Raumtemperatur auf eine Temperatur nahe dem Siedepunkt des Wassers, d. h. oberhalb 85 °C, erhitzt und bei dieser Temperatur einige Zeit belassen, bevor ein Abkühlen und eine Entnahme der Textilien erfolgt.

40 Bei einer Temperatur von 85 °C und darüber haben die anorganischen Persalzbleichverbindungen, die häufig in Waschdetergentien einverleibt sind, d. h. Natriumperborat und Natriumpercarbonat, eine hohe Bleichleistung, doch fällt diese bei niedrigeren Temperaturen, d. h. bei 70 °C und darunter, rasch ab, so dass

45 der volle Vorteil der Bleiche dann nicht erreicht wird, wenn die Wascht Temperatur nicht hoch genug ist. Moderne automatische Waschmaschinen sind mit Programmen ausgestattet, bei denen eine Aufheizstufe auf eine Temperatur von oberhalb 85 °C (die sogenannte «Kochwäsche») vorgesehen ist, doch enthalten sie

50 auch bei niedrigerer Temperatur ablaufende Waschprogramme für die Behandlung farbiger und synthetischer Textilien. Infolge der zunehmenden Verbreitung der Verwendung dieser Textilien und der Reklame für energiesparende Massnahmen besteht eine Tendenz zur Anwendung solcher bei niedrigerer Temperatur ablaufender Waschprogramme, und zwar wegen der Kosten, die mit der Kochwäsche verbunden sind.

Als Folge davon entwickelt sich ein Bedarf für Produkte, die gute Bleichfähigkeit im Temperaturbereich von 70 °C und darunter aufweisen und sowohl die Reinigungsleistung beim

60 Niedertemperaturwaschprogramm beibehalten als auch einen teuren Bestandteil auf wirksamste Weise ausnützen.

Bleichmittel, die bei niedrigen Temperaturen wirksam sind, sind seit vielen Jahren bekannt, wobei die meisten organische Persäuren als bleichend wirkende Spezies freisetzen.

65 Beispiele für Detergensformulierungen, die Bleichmittel dieses Typs enthalten, sind in den US-Patentschriften Nr. 2 362 401 und Nr. 3 639 248 sowie in den britischen Patentschriften Nr. 836 988 und Nr. 855 735 beschrieben.

In diesen und anderen ähnlichen Druckschriften wird vorgeschlagen, ein organisches «Precursormaterial» dem Ansatz einzuverleiben, das mit der anorganischen Peroxybleichkomponente in der Waschlösung reagiert, um eine organische Peroxybleichspezies, normalerweise eine Peroxysäure, zu liefern. Diese Peroxybleichspezies ist in höherer Masse in dem bei niedriger Temperatur ablaufenden Waschvorgang wirksam als das anorganische Peroxybleichmittel. Produkte, die solche Kombinationen organischer Peroxyverbindungsprecursoren und anorganischer Peroxybleichmittel enthalten, sind jedoch, wie sich ergeben hat, schwierig anzusetzen, weil diese Materialien in Gegenwart von Feuchtigkeit, die während der Lagerung vor Ingebrauchnahme aufgenommen wird, reagieren und die organische Peroxybleichspezies liefern, welche sich dann zersetzt. Daraus ergibt sich eine geringere Wirksamkeit des Produktes.

Es sind bereits verschiedene Methoden vorgeschlagen worden, um eine zufriedenstellende Stabilität organischer Peroxybleichmittel oder der Precursoren dieser Bleichmittel in Detergenformulierungen zu erzielen, wozu das gesonderte Verpacken (siehe US-PS 3 532 634), das Einkapseln (siehe vorstehende US-PS u. US-PS 3 494 787 u. 4 494 786), das Überziehen (siehe US-PS 3 441 507) und die Granulierung (siehe US-PS 3 639 248) gehören. Alle diese Methoden zielen auf die Stabilisierung eines organischen Peroxybleichmittels oder seines Precursors in einer durch ein Detergensprodukt gebildeten Umgebung ab, so dass die Annehmlichkeit eines einzigen Produktes gegeben ist, wenn auch mit der Beschränkung der Verwendung eines fixierten Bleichspeziesniveaus in bezug auf die anderen Detergenkomponenten bei jedem Anwendungsfall des Detergens. Versuche zur Verbesserung der Stabilität des Peroxybleichmittels oder eines Precursors dafür führten bei den zum Stande der Technik gehörenden Formulierungen zu einer beträchtlichen Hemmung der Freisetzung des Bleichmittels in die Lösung und damit zu verringerter Wirksamkeit und erhöhten Kosten.

Ein Nachteil der zum Stande der Technik gehörenden Produkte besteht somit darin, dass sie teure Formulierungen darstellen, die zu unnötigem und potentiell schädlichem Verbrauch des Bleichmittels unter bestimmten Umständen führen.

Ein weiterer Nachteil der zum Stande der Technik gehörenden Produkte ist die Schwierigkeit der Verhinderung von Schädigungen der Textilfarbe, insbesondere Nadelstichflecken, die durch direkten Kontakt der Textilien mit ungelösten Teilchen des organischen Peroxybleichmittels als solchem und/oder Lokalanreicherungen von organischem Peroxybleichmittel in unmittelbarer Nähe der Precursorteilchen bewirkt wird.

Noch ein weiterer Nachteil der mit den zum Stande der Technik gehörenden Produkten verbunden ist, war deren Potential zur Schädigung von Haut und innerem Gewebe bei Menschen, welche sich bei Missbrauch oder zufälliger Einnahme unter Bedingungen auswirkt, unter welchen das anorganische Persalz und der organische Precursor miteinander unter Bildung der hochreaktiven organischen Peroxybleichspezies reagieren können.

Demgemäss besteht ein Ziel der vorliegenden Erfindung darin, diese Nachteile zu vermeiden, indem dem Bleichmittelprecursor in ein Waschzusatzprodukt einverleibt wird, worin der Precursor chemisch und physikalisch stabil und räumlich von jedweden anorganischen Peroxybleichmittel getrennt ist, wobei das Produkt für die Zugabe in irgendeiner gewünschten Konzentration zu Textilien entweder vor oder während des Waschvorganges abgestimmt ist, in welchem übliche Detergenformulierungen angewendet werden. Die vorliegende Erfindung zielt auch darauf ab, die Wirksamkeit der Bleichspezies auf ein Maximum zu bringen, indem der Bleichmittelprecursor in eine Produktform gebracht wird, aus der der Precursor sehr rasch in die wässrige Waschflüssigkeit herausgelöst wird.

Die vorliegende Erfindung zielt ferner auf die Schaffung eines Zusatzproduktes ab, das so abgestimmt ist, dass eine verbesserte Entfernung bleichbarer Flecken, insbesondere bei Temperaturen von 70 °C und darunter, erfolgt, wenn es zu einer Lösung zugesetzt wird, die anorganische Peroxysalze enthält.

Das erfindungsgemässe Waschzusatzprodukt ist im Patentanspruch 1 definiert.

Das erfindungsgemässe Verfahren ist im Patentanspruch 9 definiert.

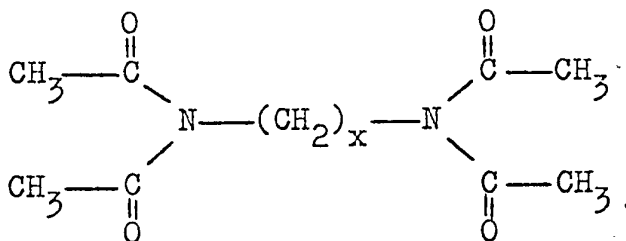
Im folgenden wird die organische Verbindung b) als «Peroxyverbindungsprecursor» bezeichnet.

Bevorzugte Peroxyverbindungsprecursoren sind solche, die einen Titer von wenigstens 2,0 ml 0,01m-Natriumthiosulfat im Perhydrolysetest, wie er nachstehend definiert ist, erfordern.

Als anorganische, Persauerstoff enthaltende Verbindungen kommen Salze, wie Alkalimetallperborate, -percarbonate, -persilicate und -perpyrophosphate, die in wässriger Lösung Wasserstoffperoxid ergeben, statt anderer Verbindungen, wie Persulfate und Permanganate, die andere Peroxyspezies bilden, in Betracht.

Als «durch Wasser freisetzbar» eignet sich eine Kombination, die durch Wasser unter Lösen, Dispergieren, Auslaugen, Erweichen oder Schmelzen getrennt wird.

Gemäss einer bevorzugten Ausführungsform der Erfindung wird der organische Peroxyverbindungsprecursor oder jede der Komponenten eines Gemisches solcher Precursoren aus der Gruppe von Anhydriden, Estern, Oximen und N-acylierten Verbindungen ausgewählt. Vorzugsweise ist der Precursor eine oder mehrere N-acylierte Verbindungen der Struktur



worin $x = 0$ oder eine ganze Zahl zwischen 1 und 6 sein kann und vorzugsweise für 1, 2 oder 6 steht.

Das Gewichtsverhältnis des Precursors zum Substrat liegt vorzugsweise im Bereich von 10:1 bis 1:10.

Die Zusatzprodukte gemäss der Erfindung können mit den verschmutzten Textilien in die Waschmaschine eingebracht werden oder zu Beginn des Hauptwaschabschnittes in programmierte Trommelwaschmaschinen eingeführt werden. Auf diese Weise kommen der Precursor und die anorganische, Persauerstoff enthaltende Verbindung, die in dem Waschmittel enthalten sind, miteinander nicht in Berührung, ausgenommen in der Waschflüssigkeit. Die Freisetzung des Precursors in die Waschflüssigkeit aus dem Waschmittelzusatzprodukt gestattet es, Stabilitätsprobleme, die bei der Einverleibung von Peroxybleichprecursoren in übliche körnige Ansätze auftreten, zu vermeiden; ferner wird es dem Benützer ermöglicht zu bestimmen, ob eine Niedrigtemperaturbleiche angewendet werden soll oder nicht, und ferner kann der Benützer das Ausmass der organischen Peroxybleiche bestimmen. Die Zusatzprodukte gemäss der vorliegenden Erfindung ergeben auch für den Verbraucher eine erhöhte Sicherheit durch die physikalische Trennung der eine organische Peroxyverbindung bildenden Komponenten und durch wesentliche Vergrösserung der Schwierigkeiten, die einer zufälligen Einnahme der Kombination derselben entgegenstehen.

Durch die vorliegende Erfindung wird auch eine höhere Auflösungsgeschwindigkeit des Peroxyverbindungsprecursors in der Waschflüssigkeit erreicht, als sie mit den zum Stande der Technik gehörenden körnigen Produkten erzielt wird, und

dadurch wird wieder die Umwandlungsgeschwindigkeit in die organische Peroxyverbindung begünstigt. Die Gesamtleistung der organischen Peroxyverbindung wird dadurch verbessert, und die schädlichen Wirkungen der Katalase auf die Bleichfähigkeit von zurückbleibendem anorganischen Peroxybleichmittel werden verringert.

In ihrer bevorzugten Ausführungsform stellt die vorliegende Erfindung auch ein wirksames Mittel zur Verfügung, um bei Textilien Schmutzentfernungswirkung gegenüber einer Vielheit von Flecken zu erreichen, einschliesslich solcher, die von Fett und Öl sowie proteinartigen Schmutzarten stammen.

Organische Peroxyverbindungsprecursoren, die gewöhnlich als Aktivatoren für anorganische Persalze bezeichnet werden, sind an sich bekannt und in der Literatur ausführlich beschrieben worden.

Beispiele verschiedener Klassen von Peroxyverbindungsprecursoren umfassen

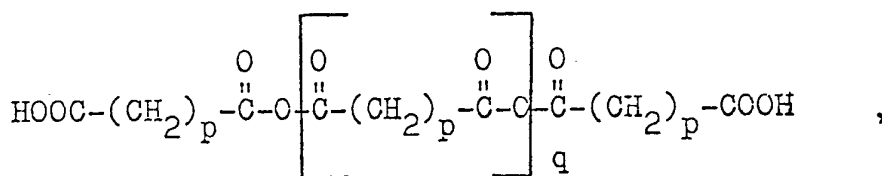
a) Anhydride

Diese können aliphatische, aromatische oder gemischte Anhydride sein und können sich von Mono- oder Polycarbonsäuren ableiten. Bevorzugte aliphatische Anhydride haben ein-

zelne aliphatische Gruppen mit 1 bis 12 Kohlenstoffatomen und gemischte aliphatische Anhydride sollen in der Regel nicht mehr als 20 Kohlenstoffatome enthalten. Spezielle aliphatische Anhydride umfassen Essigsäure-, Propionsäure-, Buttersäure-, Heptansäure-, Nonansäure-, Essigsäure-Hexadecansäure-, Essigsäure-Stearinsäure- und Buttersäure-Myristinsäure-Anhydrid.

Aromatische Anhydride können substituiert oder unsubstituiert sein, und bevorzugte Beispiele sind Benzoesäure-, Phthalsäure- und Pyromellitsäureanhydrid und deren kernsubstituierte Halogen-, Nitro- und Alkoxyderivate, wie 2,4-Dichlorbenzoesäureanhydrid, m-Chlorbenzoesäureanhydrid und p-Methoxybenzoesäureanhydrid.

Gemischte aliphatisch-aromatische Anhydride sind auch als Peroxyverbindungsprecursoren brauchbar, vorausgesetzt, dass sie nicht mehr als 12 Kohlenstoffatome im Molekül enthalten; Beispiele hierfür sind Benzoesäure-Essigsäureanhydrid und Benzoesäure-Propionsäureanhydrid. Andere brauchbare Anhydride umfassen die cyclischen Anhydride, wie Maleinsäure-, Bernsteinsäure-, Glutarsäure-, Adipinsäure- und Itaconsäureanhydrid, und polymere Anhydride, wie Polyadipinsäure- und Polyazelainsäurepolyanhydride der Formel



worin p vorzugsweise 4 bis 7 ist und q einen Wert zwischen 5 und 15 aufweist und vorzugsweise 7 bis 8 ist.

In der US-PS 2 362 401 wird die Verwendung bestimmter organischer Anhydride als Perborataktivatoren in Detergensformulierungen beschrieben.

b) Ester

Ester, die als Peroxyverbindungsprecursoren im Rahmen der vorliegenden Erfindung geeignet sind, umfassen Ester von einwertigen substituierten und unsubstituierten Phenolen sowie substituierten aliphatischen Alkoholen, worin die Substituentengruppe elektronenabziehenden Charakter aufweist, von Mono- und Disacchariden, N-substituierten Derivaten von Hydroxylamin und Ester von Imidsäuren. Die Phenylester von sowohl aromatischen als auch aliphatischen Mono- und Dicarbonsäuren können angewendet werden. Die aliphatischen Ester können 1 bis 20 Kohlenstoffatome in der Acylgruppe haben; Beispiele hierfür sind Phenylacetat, Phenyllaurat, Phenylmyristat, Phenylpalmitat und Phenylstearat. Von diesen werden o-Acetoxybenzoesäure und o-Acetoxybenzoesäuremethylester besonders bevorzugt. Bernsteinsäurediphenylester, Azelainsäurediphenylester und Adipinsäurediphenylester sind Beispiele für aliphatische Dicarbonsäurephenylester. Aromatische Ester umfassen Benzoesäurephenylester, Phthalsäurediphenylester und Isophthalsäurediphenylester.

Ein spezielles Beispiel eines Esters eines substituierten aliphatischen Alkohols ist Trichloräthylacetat. Beispiele für Saccharidester umfassen Glucosepentaacetat und Saccharoseoktaacetat. Ein Beispiel für einen Ester des Hydroxylamins ist Acetylacetoxyhydroxamsäure.

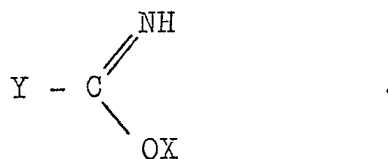
Diese und andere Ester, die zur Verwendung als Peroxyverbindungsprecursoren im Rahmen der vorliegenden Erfindung geeignet sind, sind näher in den britischen Patentschriften 836 988 und 839 715 beschrieben.

Eine weitere Gruppe von Estern sind die Acylphenolsulfonate und Acylalkylphenolsulfonate. Beispiele für die ersteren umfassen Natriumacetylphenolsulfonat (alternativ auch als

Natrium-p-acetoxybenzolsulfonat bezeichnet) und Natriumbenzoylphenolsulfonat (alternativ als Natrium-p-benzoyloxybenzolsulfonat bezeichnet). Beispiele für Acylalkylphenolsulfonate umfassen Natrium-2-acetoxy-5-dodecylbenzolsulfonat, Natrium-2-acetoxy-5-hexylbenzolsulfonat und Natrium-2-acetoxycaprylbenzolsulfonat. Die Herstellung und die Verwendung dieser und analoger Verbindungen ist in den britischen Patentschriften 963 135 und 1 147 871 beschrieben.

Acetylierte Ester der Phosphorsäure sind gleichfalls als organische Peroxyverbindungsprecursoren vorgeschlagen worden; Beispiele hierfür sind Diäthylmonoacetylorthophosphat und Diacetyläthylorthophosphat.

Geeignete Ester von Imidsäuren haben die allgemeine Formel



worin X substituiertes oder unsubstituiertes C₁-C₂₀-Alkyl oder Aryl bedeutet und Y die gleiche Bedeutung wie X haben und auch für -NH₂ stehen kann. Ein Beispiel für diese Klasse von Verbindungen ist Äthylbenzimidat, worin Y C₆H₅ bedeutet und X Äthyl symbolisiert.

Andere spezielle Ester umfassen p-Acetoxyacetophenon und 2,2-Di-(4-hydroxyphenyl)propandiacetat. Dieses zuletzt genannte Material ist das Diacetatderivat von 2,2-Di(4-hydroxyphenyl)propan, das unter der Bezeichnung Bisphenol-A bekannter ist und das ein Zwischenprodukt bei der Herstellung von Polycarbonatharzen ist. Bisphenol-A-diacetat und Verfahren für seine Herstellung sind in der DE-AS 1 260 479 beschrieben.

Arylgruppe sein kann oder eine Gruppe $\text{-}\overset{\text{O}}{\underset{\text{||}}{\text{C}}}\text{-A}$ symbolisieren

kann, worin A für -OR oder $\text{-NR}_1\text{R}_2$ steht, wobei jeder der Reste R, R_1 und R_2 eine niedere Alkyl- oder eine substituierte oder unsubstituierte Arylgruppe ist.

Diese Klasse von Verbindungen unterscheidet sich von den meisten der anderen Peroxyverbindungsprecursoren insofern, als bei der Reaktion mit anorganischen Persalzen Peroxyspezies gebildet werden, die von Peroxysäuren verschieden sind.

Falls X eine substituierte oder unsubstituierte Alkyl- oder Arylgruppe ist, sind die Verbindungen Nitrile, welche dem Typ nach mono- oder polyfunktionell sein können und deren Wirksamkeit in dem Masse zunimmt, wie die Zahl der Cyanogruppen zunimmt, vorausgesetzt, dass die Verbindungen eine gewisse Löslichkeit in Wasser beibehalten. Spezielle Beispiele von Organonitrilen umfassen Phthalonitril, Benzonitril, Tetramethyldinitril, Malonitril, Äthylendiaminotetraessigsäuredinitril, Nitrilotriessigsäurenitril und Succinonitril. Diese und andere ähnliche Verbindungen, die im Rahmen der Erfindung nützlich sind, sind näher in der GB-PS 802 035 beschrieben.

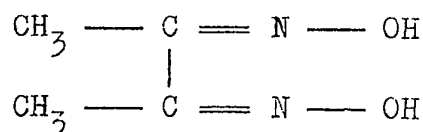
Verbindungen der obigen Formel, worin X für -COOR oder $\text{-CONR}_1\text{R}_2$ steht, sind in der DE-OS 2 647 978 beschrieben.

e) Imidazole

N-Acylimidazole und ähnliche fünfgliedrige Ringsysteme bilden eine weitere Reihe von Verbindungen, die als anorganische Peroxyverbindungsprecursoren brauchbar sind. Spezielle Beispiele sind N-Acetylbenzimidazol, N-Benzoylimidazol und deren Chlor- und Methylanaloge. Verbindungen dieses Typs sind in den GB-PS 1 234 762, 1 311 765 und 1 395 760 beschrieben.

f) Oxime

Oxime und insbesondere acylierte Oxime sind ebenfalls eine nützliche Klasse organischer Peroxyverbindungsprecursoren für die Zwecke der vorliegenden Erfindung. Oxime sind Derivate des Hydroxylamins, aus dem sie durch Umsetzung mit Aldehyden und Ketonen hergestellt werden können, wobei Aldoxime bzw. Ketoxime entstehen. Die Acylgruppen können $\text{C}_1\text{-C}_{12}$ aliphatischen oder aromatischen Charakter aufweisen, wobei bevorzugte Acylgruppen Acetyl, Propionyl, Lauroyl, Myristyl und Benzoyl sind. Verbindungen, die mehr als eine Carbonylgruppe enthalten, können mit mehr als einem Äquivalent Hydroxylamin reagieren, und die bekanntesten Klassen von Dioximen sind jene, die sich von 1,2-Diketonen und ketonischen Aldehyden ableiten, wie Dimethylglyoxim



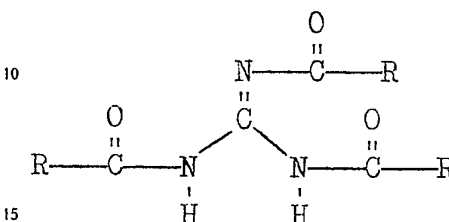
Die acylierten Derivate dieser Verbindung sind als organische Peroxyverbindungsprecursoren von besonderem Wert; Beispiele hierfür sind Diacetyldimethylglyoxim, Dibenzoyldimethylglyoxim und Phthaloyldimethylglyoxim.

g) Carbonate

Substituierte und unsubstituierte aliphatische, aromatische und alicyclische Ester der Kohlen- und Pyrokohlensäure sind gleichfalls als organische Peroxyverbindungsprecursoren vorgeschlagen worden. Typische Beispiele solcher Ester sind p-Carboxyphenyläthylcarbonat, Natrium-p-sulfophenyläthylcarbonat, Natrium-p-sulfophenyläthylcarbonat, Natrium-p-sulfophenyl-n-propylcarbonat und Diäthylpyrocarbonat. Die Verwendung solcher Ester als anorganische Persalzaktivatoren in

Detergenzzusammensetzungen ist in der GB-PS 970 950 beschrieben.

Zusätzlich zu den vorstehenden Klassen können zahlreiche andere Materialien als organische Peroxyverbindungsprecursoren verwendet werden, einschliesslich Triacylguanidine der Formel



worin R Alkyl, vorzugsweise Acetyl oder Phenyl, ist und die durch Acylierung eines Guanidinsalzes hergestellt sind. Andere Klassen von Verbindungen umfassen Acylsulfonamide, z. B.

N-Phenyl-N-acetylbenzolsulfonamid, wie in der GB-PS 1 003 310 beschrieben, und Triazinderivate, wie jene, die in den GB-PS 1 104 891 und 1 410 555 beschrieben sind. Besonders bevorzugte Beispiele für Triazinderivate sind die Di- und Triacetylderivate von 2,4,6-Trihydroxy-1,3,5-triazin, 2-Chlor-4,6-dimethoxy-S-triazin und 2,4-Dichlor-6-methoxy-S-triazin. Piprazinderivate, wie 1,4-diacyliertes 2,5-Diketopiperazin, wie sie in den GB-PS 1 339 256 und 1 339 257 beschrieben sind, sind ebenso brauchbar wie wasserlösliche Chlorameisensäurealkyl- und -aryl-ester, wie Chlorameisensäure-methyl-, -äthyl- und -phenyl-ester, die in der GB-PS 1 242 106 beschrieben sind.

Von den vorstehenden Klassen von Aktivatoren sind die bevorzugten Klassen jene, die bei Umsetzung mit einem anorganischen Persalz eine Peroxycarbonsäure bilden. Insbesondere sind die bevorzugten Klassen die Anhydride, Imide, Oxime und Ester, besonders die Phenolester und -imide.

Spezifische bevorzugte Materialien umfassen o-Acetoxybenzoesäuremethylester, Natrium-p-acetoxybenzolsulfonat, Biphenol-A-diacetat, Tetraacetyläthylendiamin, Tetraacetylhexamethyldiamin und Tetraacetylmethyldiamin.

Obleich der Typ von Textilfarbschädigung, der als Nadelstichflecken bekannt ist, auf ein Minimum herabgesetzt wird und in den meisten Fällen als Ergebnis der Verwendung der Zusatzprodukte gemäss der vorliegenden Erfindung völlig eliminiert ist, ist gefunden worden, dass unter Bedingungen hoher Beanspruchung, insbesondere wenn die zu waschenden Textilien stark verschmutzt sind, dennoch Farbschädigung auftreten kann, falls bestimmte Peroxyverbindungsprecursoren verwendet werden, besonders bei jenen, die als organische Peroxyverbindung Perbenzoesäure bilden.

Es wurde jedoch überraschenderweise gefunden, dass dieses Farbverblassungspotential wesentlich verringert werden kann, falls solche Perbenzoesäureprecursoren im Gemisch mit rasch perhydrolysierenden Peressigsäureprecursoren benutzt werden und das Gewichtsverhältnis von Peressigsäureprecursor oder -precursoren zu Perbenzoesäureprecursor oder -precursoren im Gewichtsbereich von 1:10 bis 10:1, vorzugsweise von 5:1 bis 1:5, liegt.

Obleich der Wirkungsmechanismus des Gemisches bei der Verringerung der Farbverblassung nicht völlig geklärt ist, wird angenommen, dass die Mischung bei der Hemmung der Aktivität von Katalase in der Waschflüssigkeit wirksam ist. Katalase ist dafür bekannt, dass sie das Wasserstoffperoxid, gebildet durch anorganische Perbleichmittel, die üblicherweise Detergenzprodukten einverleibt werden, zerstört, und im Zusammenhang mit der vorliegenden Erfindung werden, wie angenommen wird, Bedingungen gesetzt, unter welchen weniger angreifbare organische Peroxyverbindungen gebildet werden.

Perbenzoesäure ist ein stärkeres Bleichmittel als Peressigsäure, das heisst sie hat ein höheres Oxydationspotential, und bringt somit die Leistung auf ein Maximum; der Anteil der Peressigsäure in der Mischung der organischen Peroxyverbindungen soll daher vorzugsweise auf dem Minimum gehalten werden, das notwendig ist, um eine Farbverblassung von Textilien zu vermeiden, die in Lösungen gewaschen werden, welche die Zusatzprodukte gemäss der vorliegenden Erfindung enthalten.

Wie oben angegeben, wurde gefunden, dass eine zufriedenstellende Verringerung der Farbverblassung erhalten werden kann, falls der Perbenzoesäureprecursor bzw. die Perbenzoesäureprecursoren und der Peressigsäureprecursor oder die Peressigsäureprecursoren in einem Gewichtsverhältnis vorliegen, das im Bereich von 10:1 bis 1:10, vorzugsweise zwischen 5:1 bis 1:5 liegt, wobei das zweckmässigste Verhältnis etwa 1:1 beträgt. In diesem Zusammenhang ist zu berücksichtigen, dass die Umwandlung des Peroxyverbindungsprecursors in die Peroxysäure nicht immer quantitativ sein muss, was von der Art des Precursors und den Reaktionsbedingungen abhängt, unter welchen die Umwandlung vor sich geht, insbesondere von Zeit und Temperatur.

Mischungen von Perbenzoesäureprecursoren und Peressigsäureprecursoren in einem Gewichtsverhältnis von weniger als 1:10 sind zufriedenstellend, wenngleich vom Standpunkt des Bleichens etwas weniger wirksam, und haben auch ein geringeres Potential für Schädigung durch Farbverblassung. Die Vorteile des erhöhten Bleichpotentials von Perbenzoesäure, verbunden mit einem geringeren Risiko der Farbverblassung, können in den Zusatzprodukten gemäss der vorliegenden Erfindung am besten mittels Precursorgemischen, die die oben erwähnten Verhältnisse aufweisen, verwirklicht werden.

Die Menge des auf das Substrat aufgetragenen Peroxyverbindungsprecursors wird derart eingestellt, dass das Verhältnis Precursor:Substrat innerhalb des Gewichtsbereiches 30:1 bis 1:10, üblicherweise 10:1 bis 1:10, liegt. Zweckmässigerweise liegen die Gewichtsverhältnisse Precursor:Substrat innerhalb des Bereiches 8:1 bis 1:2 und besonders bevorzugterweise innerhalb des Bereiches 5:1 bis 1:1.

Die Anwendungsmenge des organischen Peroxyverbindungsprecursors wird natürlich von einer Anzahl von Faktoren abhängen, z. B. der Grösse der Textilbeladung in der Maschine, dem Ausmass der erwünschten Bleichleistung, der Menge des anorganischen Persalzes in dem üblichen Detergenzprodukt und der Anwendung des Detergenzproduktes, der Bleichwirksamkeit der organischen Peroxyverbindungen, die sich vom Precursor ableiten und dem Umwandlungsgrad des Precursors in die organische Peroxyverbindung. Es ist bei anorganischen Peroxybleichmitteln üblich, eine Konzentration von verfügbarem Sauerstoff in Lösung von 50 Tpm bis 350 Tpm für die Zwecke der Grobwäsche einzustellen. Falls jedoch organische Peroxybleichmittel verwendet werden, soll die Konzentration des durch die organische Peroxyverbindung zur Verfügung gestellten Sauerstoffes in der Regel im Bereich von 10 Tpm bis 80 Tpm liegen. Diese Konzentration von verfügbarem Sauerstoff soll zweckmässig innerhalb der normalen Zeit für den Waschabschnitt, das heisst innerhalb von 15 bis 25 Minuten in Abhängigkeit von dem speziellen angewendeten Waschvorgang, erreicht werden.

Für eine Maschine, die beim Gebrauch eine Flüssigkeitskapazität von 20 bis 30 Liter aufweist, erfordert eine solche Konzentration an verfügbarem Sauerstoff die Freisetzung aus 1 g bis 20 g organischem Peroxyverbindungsprecursor unter der Annahme der quantitativen Umwandlung. Dieser Zahlenwert wird proportional mit einem Abfall des Umwandlungsgrades ansteigen. Vorzugsweise soll eine einzige Einheit des Substrats befähigt sein, diese Konzentration an Precursor und irgendwelcher Adjuvantien und Zusätze, die zur Einverleibung in das Produkt notwendig sind, einzustellen, obgleich die Anzahl der

für die Freisetzung einer gegebenen Menge an Precursor zu verwendenden Einheiten eine Sache der Wahl ist. Normalerweise wird das Gewicht des Precursors je Zugabe im Bereich von 3 bis 10 g, vorzugsweise 4 bis 6 g, liegen.

5 Substrat

Das Substrat kann wasserlöslich oder wasserunlöslich sein, und in letzterem Fall soll es vorzugsweise unter den Bedingungen der Wäsche einen genügenden strukturellen Zusammenhalt haben, damit es am Ende des Waschprogrammes aus der Maschine rückgewonnen werden kann. Gebilde, die im Wasser zerfallen, das heisst die in wässrigen Medien in unlösliche einzelne Fasern oder Teilchen aufgebrochen werden, sind für die Zwecke der vorliegenden Erfindung nicht als zufriedenstellend anzusehen.

Wasserlösliche Materialien umfassen bestimmte Zelluloseäther, Alginate, Polyvinylalkohole und wasserlösliche Polyvinylpyrrolidonpolymere, die zu nicht-verwobenen und verwobenen Faserstrukturen verarbeitet sein können. Geeignete wasserunlösliche Materialien umfassen natürliche und synthetische Fasern, Schäume, Schwämme und Filme, sind jedoch nicht darauf beschränkt.

Das Substrat ist ein Flächengebilde, wie ein Blatt. Diese Form soll dazu führen, dass der Verbraucher Einheiten verwendet, das heisst, der Verbraucher soll in der Lage sein, bemessene Mengen, wie einzelne Blätter, zu der Waschflüssigkeit zuzusetzen. Bestimmte dieser Substrattypen können auch für einmaligen oder mehrfachen Gebrauch abgestellt sein.

Andere Verbindungen und Erzeugnisse, die zur Verwendung für die Abgabe des organischen Peroxyverbindungsprecursors in eine Waschflüssigkeit adaptiert werden können, umfassen solche, die in den US-PS 3 736 668, 3 701 202, 3 634 947, 3 633 538 und 3 435 537 beschrieben sind.

Ein in hohem Masse bevorzugtes Erzeugnis gemäss der Erfindung enthält als Substrat ein Blatt, das so biegsam sein soll, dass es die Bewegung der Textilien in der Waschmaschine mitmacht und dass seine Handhabung während der Herstellung des Produktes erleichtert wird. Vorzugsweise ist das Blatt waserdurchlässig, das heisst, Wasser kann von einer Oberfläche des Blattes zu der gegenüberliegenden Oberfläche gelangen, und bei Substraten vom Filmtyp ist eine Perforation des Blattes wünschenswert. Die am meisten bevorzugte Form des Substrates ein Blatt aus verwobenem oder unverwobenem Textilmaterial oder ein dünnes Blatt aus zelligem Kunststoffmaterial. Verwobene Textilblätter können die Form eines ebenen Gewebes aus natürlicher oder synthetischer Faser mit niedriger Faserzahl je Längeneinheit haben, wie es für chirurgische Bekleidungen benutzt wird, oder von solchem Typ sein, der als Käsetuch bekannt ist.

Eine sehr erwünschte Eigenschaft der Waschzusatzprodukte gemäss der vorliegenden Erfindung ist jene, dass sie die mechanische Arbeit der Waschmaschine, in die sie gegeben werden, nicht stören. Ein hoher Anteil an Haushaltswaschmaschinen sind solche mit einer rotierenden perforierten Trommel, bei welcher sich die Perforationen über die gesamte Ausenfläche erstrecken. Bei diesem Anlagentyp wird durch die Trommelkonstruktion und die Arbeitsweise jedwedes Problem der Behinderung des Fließens der Flüssigkeit in der Maschine vermieden. Bestimmte ältere Maschinentypen sind mit einem Rührer in einem stationären Kessel ausgerüstet, der ein Flüssigkeitssystem mit Rückführung aufweist. Zur Vermeidung einer Blockierung der Flüssigkeit bei diesem Maschinentyp ist es notwendig, im Substrat Schlitze oder Perforationen vorzusehen, insbesondere wenn es in Blattform vorliegt. Blattstrukturen dieses Typs sind in den US-PS 3 944 694 bzw. 3 956 556 beschrieben.

Ein erwünschtes Substrat für die Verwendung im Rahmen der vorliegenden Erfindung ist ein absorbierendes Substrat. Es

ist bekannt, dass die meisten Substanzen befähigt sind, in einem gewissen Ausmass eine flüssige Substanz zu absorbieren. Für die vorliegende Erfindung wird jedoch ein Substrat mit einer Absorptionskapazität (d. h. Werten, die die Fähigkeit eines Substrates repräsentieren, Flüssigkeit aufzunehmen und festzuhalten), die bis zum etwa Zwölffachen seines Gewichtes an Wasser beträgt, bevorzugt:

Die Bestimmung der Absorptionskapazitätswerte kann erfolgen unter Anwendung der Kapazitätstest-Verfahrensweise, die in der US-Federal Specification UU-T595b beschrieben ist und die wie folgt modifiziert wird:

1. Es wird Leitungswasser anstelle von destilliertem Wasser verwendet,
2. die Probe wird 30 Sekunden anstatt 3 Minuten eingetaucht,
3. die Ablaufzeit beträgt 15 Sekunden anstatt 1 Minute und
4. die Probe wird sofort auf einer Torsionswaage gewogen, die eine Schale mit aufgebogenen Rändern aufweist.

Die Absorptionskapazitätswerte können dann nach der Formel errechnet werden, die in der genannten Spezifikation angegeben ist. Auf Basis dieses Tests hat ein einlagiges, dichtes, gebleichtes Papier (z. B. Kraftpapier oder Wertpapier mit einem Flächengewicht von etwa 52 g/m²) eine Absorptionskapazität von 3,5 bis 4; im Handel erhältliches einlagiges Haushaltshandtuchpapier hat einen Wert von 5 bis 6; und im Handel erhältliches zweilagiges Haushaltshandtuchpapier hat einen Wert von 7 bis etwa 9,5.

Das erfindungsgemäss verwendete Substrat kann auch unter Bezugnahme auf den «freien Raum» definiert werden. Freier Raum, mit «Leervolumen» bezeichnet, ist bekanntlich der Raum innerhalb einer Struktur, der unbesetzt ist. Beispielsweise enthalten bestimmte mehrlagige Papiere geprägte mit Höckern versehene Lagen, deren Enden verfilzt und verbunden sind; ein solches Papier hat ein Leervolumen des freien Raumes zwischen den nicht mit Höckern versehenen Abschnitten der Lagen sowie zwischen den Fasern des Papierblattes selbst. Ein nicht verwobenes Tuch hat gleichfalls einen solchen Raum zwischen seinen einzelnen Fasern. Der freie Raum des nicht verwobenen Tuches oder Papiers mit den vorbestimmten physikalischen Dimensionen kann durch Modifikation der Dichte der Fasern des Papiers oder nichtverwobenen Tuches modifiziert werden. Substrate mit einem hohen Anteil an freiem Raum haben im allgemeinen eine niedrige Faserdichte; Substrate hoher Dichte haben im allgemeinen einen niedrigen Betrag an freiem Raum. Im Rahmen der Erfindung bevorzugte Substrate haben bis zu etwa 90% freien Raum, bezogen auf das Gesamtvolumen der Substratstruktur.

Geeignete Materialien, die als Substrat im Rahmen der Erfindung verwendet werden können, umfassen u. a. Schwämme, Papier und verwobene oder nichtverwobene Textilien. Die bevorzugten Substrate der Waschzusatzprodukte gemäss der Erfindung sind Zellosubstrate, insbesondere gelochte und ungelochte unverwobene Textilien.

Ein geeignetes Substrat ist insbesondere ein zusammen-drückbares, geschichtetes, kalandriertes, mehrlagiges, absorbierendes Papier. Vorzugsweise hat das Papier zwei oder drei Lagen und ein gesamtes Flächengewicht von 22 bis 150 g/m² und Absorptionskapazitätswerte innerhalb des Bereiches von 7 bis 10. Jede Lage der bevorzugten Papiere hat ein Flächengewicht von etwa 11 bis 49 g/m², und das Papier kann aus Lagen mit gleichen oder verschiedenen Flächengewichten bestehen. Jede Lage wird vorzugsweise aus einem gekreppten oder in anderer Weise dehnbar gemachten Papier hergestellt, das einen Krepungsprozentsatz von etwa 15% bis 40% und eine Zugfestigkeit in Maschinenlaufrichtung (MD) und eine Zugfestigkeit quer zur Maschinenlaufrichtung (CD) von etwa 15,5 g bis etwa 232,5 g je cm² Papierbreite aufweist. Die beiden äusseren Lagen eines dreilagigen Papiers oder jede Lage eines zweilagigen Papiers können mit identisch wiederkehrenden

Mustern geprägt sein, die aus etwa 2,5 bis 31 diskreten Höckern je cm² bestehen und sich in einer Höhe von etwa 0,254 bis 1,02 mm über die Oberfläche des nicht geprägten Papierblattes erheben. Etwa 10% bis 60% der Papierblattoberfläche sind erhöht. Die Enden, die von der nicht geprägten Papierblattoberfläche am weitesten entfernt sind, der Höcker jeder Lage passen ineinander und sind miteinander verklebt, wobei sich ein bevorzugtes Papier ergibt, das einen Kompressionsmodul von etwa 200 bis 800 g/6,45 cm² und Handle-O-Meter (HOM)-MD- und CD-Werte von etwa 10 bis 130 aufweist.

Die Kompressionsmodulwerte, die die Druckdeformationseigenschaften eines Papiers definieren, das an seinen einander gegenüberliegenden Oberflächen mit Druck belastet wird, die HOM-Werte, welche sich auf die Steifigkeit oder Handhabbarkeit eines Papiers beziehen, die MD- und CD-HOM-Werte, bei denen es sich um die HOM-Werte handelt, welche bei einer Papierprobe erhalten werden, die in Laufrichtung bzw. quer zur Laufrichtung der Maschine geprüft wird, die Methoden zur Bestimmung dieser Werte, die verwendeten Einrichtungen und die nähere Beschreibung des bevorzugten Papiers sowie die Verfahren zu seiner Herstellung sind in der US-PS 3 414 459 beschrieben.

Die bevorzugten nichtverwobenen Textilsubstrate, die im Rahmen der Erfindung verwendbar sind, können allgemein als klebend gebundene, faserige oder fadenförmige Produkte definiert werden, die eine Bahn- oder kardierte Faserstruktur (falls die Faserfestigkeit für die Durchführung des Kardierens geeignet ist) haben, und umfassen faserige Matten, in welchen die Fasern oder Fäden willkürlich oder in zufälliger Anordnung vorliegen (d. i. eine Anordnung von Fasern in einem kardierten Vlies, worin häufig eine teilweise Orientierung der Fasern sowie eine völlig zufällige Verteilungsorientierung vorliegt) oder im wesentlichen ausgerichtet sind. Die Fasern oder Fäden können natürlich (z. B. Wolle, Seide, Holzzellstoff, Jute, Hanf, Baumwolle, Leinen, Sisal oder Ramie), synthetisch (z. B. Reyon, Zelluloseester, Polyvinyl-derivate, Polyolefine, Polyamide oder Polyester) oder Mischungen von irgendwelchen der obigen Fasern sein.

Verfahren zur Herstellung unverwobener textiler Substrate sind dem Fachmann wohl bekannt, weshalb sie hier nicht näher beschrieben werden. Im allgemeinen werden solche Textilien durch Ablegen aus Luft oder Wasser hergestellt, wobei die Fasern oder Fäden zuerst aus langen Strängen auf die gewünschten Längen zerschnitten werden, worauf man sie in einen Wasser- oder Luftstrom einführt und anschliessend auf einem Sieb abscheidet, durch das die faserhaltige Luft oder das faserhaltige Wasser hindurchgeführt wird. Die abgeschiedenen Fasern oder Fäden werden dann durch Verkleben miteinander verbunden, getrocknet, gehärtet und in anderer Weise nach Wunsch behandelt, um das unverwobene Textilmaterial zu bilden. Unverwobene Textilmaterialien aus Polyester, Polyamiden, Vinylharzen und anderen thermoplastischen Fasern können durch Schmelzspinnen hergestellt sein, d. h. die Fasern werden auf eine flache Oberfläche ausgesponnen und miteinander unter der Einwirkung von Wärme oder mittels chemischer Reaktionen gebunden (verschmolzen).

Die Absorptionseigenschaften, die für die Substrate erwünscht sind, sind besonders leicht mit unverwobenem Textilmaterial zu erhalten und können durch blossen Aufbau der Dicke des Materials, d. h. durch Übereinanderlegen mehrerer kardierte Vliese oder Matten bis zu einer Dicke, die der Erzielung der notwendigen Absorptionseigenschaften adäquat ist, oder durch Abscheidenlassen einer genügend dicken Schicht von Fasern auf dem Sieb erhalten werden. Fasern mit beliebigem Durchmesser (Denier) (im allgemeinen bis zu etwa 10 Denier) können gewählt werden, obgleich der freie Raum zwischen den einzelnen Fasern, der die Dicke des Textilmaterials ausmacht, indirekter Beziehung zur Absorptionskapazität des

Materials steht und ausserdem das nichtverwobene Textilmaterial aufgrund der Zwischenraum- oder Kapillarkwirkung für die Imprägnierung mit einem Peroxyverbindungsprecursor besonders geeignet macht. Somit kann eine beliebige Dicke, die für die Erreichung der erforderlichen Absorptionskapazität notwendig ist, zur Anwendung kommen.

Die Wahl des Bindemittelharzes, das bei der Herstellung von nichtverwobenem Textilmaterial benützt wird, kann zu Substraten führen, die verschiedene erwünschte Eigenschaften aufweisen. Beispielsweise kann die Absorptionskapazität des Tuches erhöht, erniedrigt oder geregelt werden, indem ein hydrophiles Bindemittelharz, ein hydrophobes Bindemittelharz oder ein Gemisch davon in der Faserbindungsstufe verwendet wird. Im übrigen gibt das hydrophobe Bindemittelharz bei alleiniger oder überwiegender Anwendung in einem Gemisch hydrophober und hydrophiler Komponenten ein unverwobenes Textilmaterial, das insbesondere dann als Substrat nützlich ist, wenn die Kombination aus Precursor und Substrat in einer automatischen Waschmaschine verwendet wird.

Falls das Substrat ein unverwobenes Textilmaterial ist, das aus in willkürlicher oder zufälliger Anordnung auf dem Sieb abgeschiedenen Fasern hergestellt ist, zeigen die Waschzusatzprodukte eine ausgezeichnete Festigkeit in allen Richtungen und haben bei der Verwendung in der Waschmaschine nicht die Tendenz zum Zerreißen oder zur Trennung.

Vorzugsweise wird das nichtverwobene Textilmaterial aus Wasser oder Luft abgelegt und aus Zellulosefasern, insbesondere aus regenerierter Zellulose oder Kunstseide (Reyon) hergestellt, die mit einem normalen Textilschmälzmittel geschmälzt worden sind. Vorzugsweise haben die Fasern eine Länge von 4,7 bis 50,8 mm und ein Denier von 1,5 bis 5 (Denier ist eine international anerkannte Einheit des Garnmasses, entsprechend dem Gewicht in Gramm einer Garnlänge von 9000 m). Vorzugsweise sind die Fasern wenigstens teilweise zufällig, insbesondere praktisch ganz zufällig orientiert, und mit hydrophobem oder im wesentlichen hydrophobem Bindemittelharz, insbesondere mit einem nichtionischen, selbstvernetzenden Acrylpolymer oder mit nichtionischen, selbstvernetzenden Acrylpolymeren miteinander verklebt. Zweckmässigerweise enthält das Textilmaterial etwa 70 Gew.-% Fasern und 30 Gew.-% Bindemittelpolymer und hat ein Flächengewicht von etwa 12 g bis etwa 120 g, vorzugsweise 24 g bis 72 g je m².

Ein geeignetes Beispiel stellt ein aus Luft abgelegtes, unverwobenes Textilmaterial dar, das 70% regenerierte Zellulose (American Viscose Corporation) und 30% hydrophobes Bindemittelharz (Rhoplex HA-8 auf der einen Seite des Tuchmaterials, Rhoplex HA-16 auf der anderen Seite; Produkte der Firma Rohm & Haas, Inc.) enthält. Das Material hat eine Dicke von 0,10 und 0,13 mm, ein Flächengewicht von etwa 29 g/m² und eine Absorptionskapazität von 6. Ein Stück des Materials mit einer Länge von 30,5 cm und einer Breite von 21,1 cm wiegt etwa 1,78 g. Die Fasern sind etwa 6 mm lang, haben ein Denier von 1,5 und sind im wesentlichen willkürlich orientiert. Die Fasern sind mit Natriumoleat geschmälzt.

Ein weiteres Beispiel für ein Substrat ist ein aus Wasser abgelegtes, nichtverwobenes Textilmaterial, das im Handel von der Firma C.H. Dexter Co., Inc. erhältlich ist. Die Fasern sind regenerierte Zellulose, etwa 9 mm lang bei einem Denier von etwa 1,5 und sind mit einem ähnlichen üblichen Textilschmälzmittel gleitend gemacht. Die Fasern machen etwa 70 Gew.-% des unverwobenen Textilmaterials aus und sind im wesentlichen zufällig orientiert; das Bindemittelharz (HA-8) macht etwa 30 Gew.-% des Tuches aus. Das Substrat hat eine Dicke von etwa 0,10 mm, ein Flächengewicht von etwa 29 g/m² und eine Absorptionskapazität von 5,7. Ein Stück des Materials mit einer Länge von 30,5 cm und einer Breite von etwa 21,1 cm wiegt etwa 1,66 g.

Mit Öffnungen versehene unverwobene Substrate sind gleichfalls für die Zwecke der vorliegenden Erfindung nützlich. Die Öffnungen, welche sich zwischen einander gegenüberliegenden Flächen des Substrates erstrecken, sind normalerweise in einem Muster angeordnet und werden während der Ablagerung der Fasern zwecks Bildung des Substrates gebildet. Beispiele für solche unverwobene Substrate sind in den US-PS 3 741 724, 3 930 086 und 3 750 237 beschrieben.

Ein besonders geeignetes Beispiel eines mit Öffnungen versehenen nichtverwobenen Substrates ist von der Firma Chicopee Manufacturing Co., Milltown, New Jersey, USA, unter der Codebezeichnung No. SK 650 WFX 577 erhältlich und ist ein Polyester-Holzstoff-Gemisch mit einem Flächengewicht von 50 g/m² und weist annähernd 13 Löcher je cm² auf.

Ein weiteres bevorzugtes Beispiel eines mit Öffnungen versehenen unverwobenen Substrates, das gleichfalls von der Firma Chicopee Manufacturing Co. unter der Codebezeichnung No. AK 30 ML 1379 erhältlich ist, umfasst ein Flächengebilde aus regenerierter Zellulose aus Fasern mit einem Denier von 3,0, das mit Rhoplex RA 8-Bindemittel (Verhältnis Fasern:Bindemittel = 70:30) gebunden ist und ein Flächengewicht von 40 g/m² bei 17 Löchern je cm² aufweist.

Im allgemeinen haben mit Öffnungen versehene Textilien für die Zwecke der vorliegenden Erfindung 10 bis 20 Löcher je cm², vorzugsweise 12 bis 18 Löcher je cm².

Eine weitere Klasse von Substratmaterial, die im Rahmen der vorliegenden Erfindung verwendet werden kann, umfasst ein absorbierendes, schaumartiges Material in der Form eines Flächengebildes. Der Ausdruck «absorbierendes, schaumartiges Material» wird verwendet, um dreidimensionale absorptive Materialien, wie «Gasblasenschäume», natürliche Schwämme und zusammengesetzte Gebilde auf Faserbasis zu bezeichnen, wie sie in den US-PS 3 311 115 und 3 430 630 beschrieben sind. Ein besonders geeignetes Material dieses Typs ist ein hydrophiler Polyurethanschaum, in dem die inneren Zellwände des Schaumes durch Vernetzung gebrochen sind. Schäume dieses Typs sind näher in der US-PS 3 794 029 beschrieben. Ein bevorzugtes Beispiel für diesen Schaumtyp ist ein hydrophiler Polyurethanschaum mit einer Dichte von 0,033 g/cm³ (0,596 g/Kubikzoll) bei einer Zellenzahl zwischen 7,9 und 39 Zellen je cm, vorzugsweise etwa 23 bis 32 Zellen je cm, das von der Firma Scott Paper Company unter dem Handelsnamen «Hydrofoam» erhältlich ist.

Die Grösse und Form des Substratblattes ist eine Angelegenheit der Wahl und wird grundsätzlich durch Faktoren bestimmt, die mit der Zweckmässigkeit seines Gebrauches zusammenhängen. So soll das Blatt nicht so klein sein, dass es in die Spalten der Maschine oder der zu waschenden Wäsche hineingezogen wird, oder so gross sein, dass es unangenehm anzu-fassen und dem Behälter, in dem es verkauft wird, zu entnehmen ist. Für die Zwecke der vorliegenden Erfindung sind Blätter geeignet, die einen ebenen Flächenbereich von 130 cm² bis 1300 cm² aufweisen, wobei der bevorzugte Bereich 515 bis 775 cm² beträgt.

55 Fakultative Komponenten

Zusätzlich zum Peroxyverbindungsprecursor können ein oder mehrere andere Materialien auf das Substrat entweder gesondert oder zusammen mit dem Precursor aufgebracht werden.

Der Typ und die Menge solcher fakultativer, funktioneller Komponenten wird lediglich durch die Erfordernisse der Nichtreaktivität gegen den Precursor (falls die fakultativen Materialien so aufgebracht werden, dass sie mit dem Precursor in innigen Kontakt kommen) und durch die Beladungsbegrenzungen des Substrates beschränkt. Wie nachstehend noch näher beschrieben ist, können Materialien, die mit dem Precursor eine Reaktion eingehen können, zwar den erfindungsge-

müssen Zusatzprodukten einverleibt werden, doch ist es wesentlich, dass der Precursor davon räumlich getrennt ist, d. h. an einer Stelle des Substrates angeordnet ist, die frei oder im wesentlichen frei von anderen reaktiven Materialien ist. Die einzelnen fakultativen Komponenten können in Mengen einverleibt werden, die Gewichtsverhältnissen von Komponente: Substrat von bis zu 20:1 entsprechen. Aus Gründen der Verarbeitbarkeit und aus ästhetischen Erwägungen wird das Gesamtgewicht der fakultativen Komponenten pro Blatt normalerweise auf einen Maximalwert gehalten, der das Zehnfache des Blattgewichtes beträgt, und idealerweise ist das Gesamtgewicht geringer als das Fünffache des Blattgewichtes, wobei die einzelnen Komponenten vorzugsweise in Mengen vorliegen, die nicht mehr als das Dreifache des Blattgewichtes betragen.

Ein Faktor, der für annehmbare Werte der Einverleibung eines fakultativen Bestandteiles bestimmend ist, sind dessen physikalische Eigenschaften, d. h. ob der Bestandteil flüssig oder fest ist, und, falls es sich um einen festen Bestandteil handelt, ob er kristallin oder wachsartig ist und einen hohen oder niedrigen Schmelz- oder Erweichungspunkt aufweist.

Die am meisten bevorzugten fakultativen Komponenten sind feste wasserlösliche oder in Wasser dispergierbare organische Adjuvantien mit einem wachsartigen Charakter, die einen Erweichungspunkt von mehr als 40 °C und einen Schmelzpunkt von weniger als 80 °C aufweisen, um deren leichte Verarbeitbarkeit zu ermöglichen.

Falls der Peroxyverbindungsprecursor selbst diese Eigenschaften nicht aufweist, z. B. weil es sich um einen hochschmelzenden Feststoff handelt, wird es bevorzugt, einen oder mehrere organische Hilfsstoffe, wie oben beschrieben, einzuverleiben, die als Hilfsmittel bei der Verarbeitung und/oder bei der Freisetzung des Precursors aus dem Substrat dienen, wenn letzteres in eine Waschflüssigkeit eingeführt wird. Die bevorzugten Hilfsstoffe dienen als Weichmacher oder Verdickungsmittel bei der Einverleibung des Precursors in oder auf das Substrat und sind idealerweise nicht-hygroscopische Feststoffe, die mit den Precursoren vermischt werden und unter Bildung von Mischungen schmelzen, die eine Viskosität bei 50 °C von bis zu 50 000 cP haben.

Typische Feststoffe sind Polyvinylpyrrolidon mit einem Molekulargewicht (MG) von 44 000 bis 700 000, vorzugsweise von 500 000 bis 700 000, Talgalkoholäthoxylate, die 5 bis 30 Äthylenoxidgruppen je Mol Alkohol enthalten, C₁₂-C₁₈-Fettsäuren und bestimmte Ester und Amide davon, Sorbitanester von C₁₆-C₁₈-Fettsäuren und Polyäthylenglykole mit Molekulargewichten grösser als 4000. Bevorzugte Materialien sind jene niedriger Hygroscopizität, insbesondere die gesättigten C₁₄-C₁₈-Fettsäuren.

Gemäss einer bevorzugten Ausführungsform der Erfindung erfolgt die Einverleibung eines oder mehrerer spezifizierter nichtionischer oberflächenaktiver Mittel für die Entfernung von Fett und Öl (nachstehend näher beschrieben), wobei das nichtionische oberflächenaktive Mittel oder die nichtionischen oberflächenaktiven Mittel als Verarbeitungshilfsmittel dienen können, wodurch die Notwendigkeit für ein zusätzliches Verarbeitungshilfsmittel verringert oder sogar eliminiert wird.

Bestimmte Verbindungen, die selbst Peroxyverbindungsprecursoren sind, wie o-Acetoxybenzoesäuremethylester, Polyazelaensäurepolyanhydrid mit einem MG von 1000 bis 2000 und Bernsteinsäuredinitril, haben die erforderlichen Eigenschaften für die Verwendung als Verarbeitungshilfsmittel und können als solche angewendet werden. Paraffinwachse können ebenfalls in kleineren Mengen verwendet werden. Wo das Verarbeitungshilfsmittel keine andere Funktion im Produkt hat als eine oberflächenaktive Komponente des Gemisches oberflächenaktiver Mittel für die Fettentfernung, wird dessen Einverleibungsanteil ein solcher sein, dass das Gewichtsverhältnis von Precursor:Verarbeitungshilfsmittel im Bereich von

20:1 bis 1:3 liegen wird, wobei der letztgenannte Wert wirtschaftliche Gründe hat. Das Gewichtsverhältnis Precursor:Verarbeitungshilfsmittel kann jedoch so niedrig wie 1:10 sein, falls das Verarbeitungshilfsmittel andere funktionelle Eigenschaften, wie Oberflächenaktivität, hat. Eine weitere Klasse von Materialien, die als Verarbeitungshilfsmittel von Wert sind, sind die Polyacrylamide mit einem MG von > 500 000, welche thixotrope, wasserlösliche Polymere sind, die im festen Zustand Wasserrückhaltevermögen besitzen. Der organische Peroxyverbindungsprecursor kann in einem wässrigen Pulver des Polymers gelöst oder dispergiert sein. Das Pulver wird dann der Substratbahn zugeführt und abgelagert, um das Substrat zu imprägnieren bzw. zu überziehen, auf dem es sich als ein festes, aber wasserlösliches Gel abscheidet. Diese besondere Klasse von Materialien ist insbesondere für das Aufbringen der organischen Peroxyverbindungsprecursoren auf wasserlösliche Substrate, wie Polyvinylalkohole, wertvoll, welche die Tendenz haben, ihre Wasserlöslichkeit zu verlieren, falls sie erhöhten Temperaturen ausgesetzt werden.

Der organische Hilfsstoff kann als Freisetzungshilfsmittel dazu dienen, das bei der Freisetzung der Precursoren aus dem Substrat nach Zusatz des Produktes zu einer Waschflüssigkeit unterstützend wirkt. Im allgemeinen sind Materialien, die als Verarbeitungshilfsmittel dienen, auch als Freisetzungshilfsmittel geeignet, doch sind bestimmte Materialien, insbesondere C₁₆-C₁₈-Fettsäuren und Polyäthylenglykole mit MG von 4000 bis 6000, besonders wirksam, wenn sie in solchen Mengen verwendet werden, dass das Gewichtsverhältnis von Precursoren:Freisetzungshilfsmittel im Bereich von 20:1 bis 1:2, insbesondere 4:1 bis 1:1 liegt. Die Vorzüge des Freisetzungshilfsmittels sind am deutlichsten bei wasserunlöslichen Precursoren, wie 2,2-Di-(4-hydroxyphenyl)-propanoacetat, ersichtlich.

Ein weiterer Typ von Freisetzungsmittel ist ein solches, das auf das Substrat entweder während der Herstellung oder vor der Beladung des Substrats durch den Precursor und irgendwelche andere Komponenten aufgebracht wird. Hilfsstoffe dieses Typs sind üblicherweise Fluorcarbonsäuren oder Silikonpolymere, die zur Modifikation der Oberflächenkennerkmale des Substrates angepasst sind, so dass die Entfernung der aktiven Komponenten beim Kontakt mit Wasser erleichtert wird. Fluorkohlenstoffbehandlungslösungen, die als FC 807 und 808 identifiziert werden und von der Firma 3M Company, Minneapolis, Minnesota, erhältlich sind, ergeben eine verbesserte Freisetzung, wenn sie in Mengen aufgebracht werden, dass das Gewichtsverhältnis von Substrat zu Fluorkohlenstoffreststoffen im Bereich von 500:1 bis 50:1, vorzugsweise etwa 300:1, liegt.

Zusätzlich zu den vorstehenden fakultativen Komponenten, die von erstrangigem Wert bei der Einverleibung des Precursors auf die Substrate und der Freisetzung desselben von diesen sind, können von anorganischen Bleichmitteln und Verbindungen, die gegenüber Precursoren reaktiv sind, verschiedene Detergenzien im Gemisch mit dem Precursor zugesetzt werden. So können oberflächenaktive Mittel, Schaummodifikatoren, chelatbildende Mittel, Antivergrauungs- und Schmutzsuspendiermittel, optische Aufheller, Bakterizide, Antitrübungsmittel, enzymatische Materialien, Textilweichmacher, antistatische Mittel, Parfumes und Bleichkatalysatoren mittels der Zusatzprodukte gemäss der vorliegenden Erfindung unter Berücksichtigung der Belastungsbegrenzungen des Substrates in eine Waschflüssigkeit eingeführt werden.

Das oberflächenaktive Mittel kann ein oder mehrere beliebige oberflächenaktive Mittel aus den Klassen anionischer, nichtionischer, zwitterionischer, amphoterer und kationischer Mittel und deren Mischungen sein. Anionische oberflächenaktive Mittel können natürlicher oder synthetischer Herkunft sein; nichtionische oberflächenaktive Mittel können entweder semipolare Typen oder Alkylenoxidentypen sein, und kationische

oberflächenaktive Mittel können Aminsäuren, quaternäre Stickstoff- und Phosphorverbindungen und tertiäre Sulfoniumverbindungen umfassen. Spezielle Beispiele für jede dieser Klassen von Verbindungen sind in der US-PS 3 929 678 beschrieben.

Es wurde jedoch gefunden, dass Waschzusatzprodukte, die gemäß der vorliegenden Erfindung hergestellt sind, insbesondere für die Einverleibung nichtionischer oberflächenaktiver Mittel, die zur Entfernung von fettigem und öligem Schmutz nützlich sind, geeignet sind. Nichtionische oberflächenaktive Mittel dieses Typs sind im allgemeinen üblichen Detergentien wegen ihrer physikalischen Eigenschaften schwierig einzuverleiben. Das Sprühtrocknen körniger Detergentien, die nichtionische oberflächenaktive Mittel enthalten, hat zu Problemen bei der Gasführung während der Herstellung geführt, da bestimmte nichtionische Fraktionen flüchtig sind und körnige Detergentien, die damit hergestellt werden, zu wenig zufriedenstellenden Flieseigenschaften führen können.

Die Einverleibung solcher nichtionischer Produkte in Zusatzprodukte gemäß der Erfindung gestattet deren Benützung in einer Waschflüssigkeit zum Wäschewaschen, ohne dass irgendein Kompromiss beim Ansatz oder bei der Verarbeitung zu üblichen Detergentkörnern notwendig wäre, und ein weiterer Vorteil besteht in der Möglichkeit der Vorbehandlung von öligen und fettigen Flecken durch direkte manuelle Applikation des Zusatzproduktes auf den Fleck.

Nach einem bevorzugten Aspekt der vorliegenden Erfindung weist daher das Waschzusatzprodukt wenigstens ein nichtionisches oberflächenaktives Mittel einverleibt auf, das ein HLB im Bereich von 8,0 bis 17,0, insbesondere von 9,5 bis 15,5 hat und aus der Gruppe ausgewählt ist, die aus Kondensationsprodukten von Äthylenoxid mit einem hydrophoben organischen Molekül, das einen reaktiven Wasserstoff aufweist, besteht.

Das Hydrophil-lipophil-Gleichgewicht oder HLB ist ein allgemein akzeptiertes Mass für die Polarität eines oberflächenaktiven Mittels und für seine relative Affinität für wässrige oder Kohlenwasserstoffmedien. Ursprünglich von W.C. Griffin (J. Soc. Cosmetic Chemists 1, 311, 1949) entwickelt, erlaubt das Konzept oberflächenaktiven Materialien numerische Werte beizuordnen, deren Grösse derart ist, dass hydrophile Eigenschaften mit Zunahme des HLB-Wertes ansteigen. Für nichtionische oberflächenaktive Mittel, welche Äthylenoxid enthalten, kann der HLB-Wert als $HLB = E/5$ ausgedrückt werden, worin E der Gewichtsprozentsatz des Äthylenoxids in der Verbindung bedeutet.

Organische Moleküle, die die gewünschten hydrophoben Eigenschaften und ein reaktives Wasserstoffatom enthalten, umfassen lineare und verzweigte primäre und sekundäre C₉-C₁₅-aliphatische Alkohole und C₁₂-C₁₈-Alkylphenole.

Beispiele für geeignete nichtionische oberflächenaktive Mittel sind:

Linearer C₁₄-C₁₅ Alkohol (E₇)
 Linearer C₁₄-C₁₅ Alkohol (E₅)
 Linearer C₁₂-C₁₃ Alkohol (E₆)
 Linearer C₉-C₁₁ Alkohol (E₅)
 Verzweigt-kettiger C₁₀-C₁₃ Alkohol (E₄)
 Linearer s-C₁₁-C₁₅-Alkohol (E₅)
 Linearer s-C₁₁-C₁₅ Alkohol (E₇)
 Linearer s-C₁₁-C₁₅ Alkohol (E₉)
 Kokosnussfettsäure (E₅)
 Ölfettsäure (E₁₀)
 Lineares C₈-Alkylphenol (E₅)
 Lineares C₈-Alkylphenol (E₅)
 Lineares C₉-Alkylphenol (E₆)
 Lineares C₉-Alkylphenol (E₉)
 Sorbitanmonooleat (E₅)
 Sorbitantrioleat (E₂₀)

Sorbitanmonostearat (E₄)

Sorbitantristearat (E₂₀)

Besonders bevorzugte Materialien sind die primären linearen und verzweigt-kettigen Primäralkoholäthoxylate, die 7 bis 20 Äthylenoxidgruppen je Mol Alkohol enthalten, wie C₁₄-C₁₅-Linearalkohole, die mit 7 bis 15 Mol Äthylenoxid kondensiert sind und die von der Firma Shell Oil Co. unter der Handelsbezeichnung «Neodol» erhältlich sind, und die C₁₀-C₁₃ verzweigt-kettigen Alkohole, die von der Firma Liquichimica SA unter der Bezeichnung «Lial» erhältlich sind.

Die Menge des Gemisches aus nichtionischen oberflächenaktiven Mitteln ist vorzugsweise eine solche, dass das Gewichtsverhältnis von nichtionischem oberflächenaktiven Mittel:Substrat im Bereich von 20:1 bis 1:5, vorzugsweise von 10:1 bis 1:2, und insbesondere im Bereich von 5:1 bis 1:1 liegt. Bei einer bevorzugten Ausführungsform liegt die Beladung mit nichtionischem oberflächenaktiven Mittel bei Verwendung eines unverwobenen Blattsubstrates mit einer Planfläche von annähernd 645 cm² und einem Flächengewicht von annähernd 3 g/Blatt im Bereich von 5 bis 15 g/Blatt.

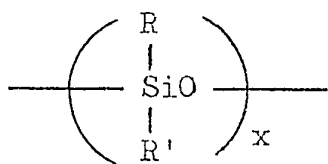
Falls das nichtionische oberflächenaktive Mittel bei normalen Temperaturen eine Flüssigkeit ist, kann seine physikalische Einverleibung auf verschiedene Weise vorgenommen werden. Falls das Substrat ein nichtverwobenes Material oder ein Schaumerzeugnis in blattähnlicher Form umfasst, wird es bevorzugt, das oberflächenaktive Mittel mit einem verträglichen nichthygroskopischen Material mit höherem Schmelzpunkt zu vermischen, wie den oben beschriebenen Verarbeitungshilfsmitteln, um einen wachsartigen Feststoff zu erhalten, in welchem das oberflächenaktive Mittel in der Form einer Lösung und/oder als eine disperse Phase vorliegt. Der Schmelzbereich und die wachsartige Natur von Polyäthylenglykolen mit MG > 4000 machen diese für diesen Zweck brauchbar, obgleich deren Hygroskopizität unter extremen Feuchtigkeitsbedingungen zu hohen Werten der Feuchtigkeitsaufnahme führt, falls beträchtliche Mengen solcher Glykole verwendet werden. Andere brauchbare Materialien umfassen C₁₂-C₁₈-Fettsäurealkanolamide. Die bevorzugten Materialien sind jedoch die höheren Fettsäuren, insbesondere die C₁₆-C₁₈-gesättigten Fettsäuren, die in einer solchen Menge angewendet werden, dass das Gewichtsverhältnis von Fettsäure zu der nichtionischen Komponente des oberflächenaktiven Mittels im Bereich von 1:5 bis 4:1, vorzugsweise 1:3 bis 3:2, und insbesondere 2:3 bis 1:1, liegt.

Falls das oberflächenaktive Mittel bei normaler Temperatur ein Festkörper ist, jedoch bei einer Temperatur unterhalb etwa 100 °C, vorzugsweise unterhalb etwa 80 °C, geschmolzen werden kann, kann das oberflächenaktive Mittel selbst als Träger zur Einverleibung anderer nichtflüssiger Komponenten in das Substrat verwendet werden. Oberflächenaktive Mittel, die ein hochäthoxyliertes nichtionisches Produkt, wie Talgalkohol (E₂₅) oder C₁₄₋₁₅-Primäralkohol (E₁₅) enthalten, sind Beispiele dieses Typs.

Andere fakultative Bestandteile umfassen Schaummodifikatoren, die Schaumverstärker, Schaumstabilisatoren oder Schaumunterdrücker sein können. Beispiele des ersten Typs umfassen die C₁₂-C₁₈-Fettsäureamide und Alkanolamide, der zweite Typ wird durch die C₁₂-C₁₆-Alkyl-di-niederalkylaminooxide beispielsweise veranschaulicht und der dritte Typ durch C₂₀-C₂₄-Fettsäuren, bestimmte Äthylenoxidpropylenoxidcopolymeren, wie jene der Pluronic-Reihe, Silikone, Kieselsäure-Silikonmischungen, mikrokristalline Wachse, Triazine und Mischungen irgendwelcher der vorstehend genannten Produkte.

Bevorzugte Schaumunterdrückungszusätze sind in der US-PS 3 933 672 beschrieben, die sich auf ein schaumregelndes Mittel auf Silikonbasis bezieht. Das Silikonmaterial kann durch alkylierte Polysiloxanmaterialien, wie Kieselsäureaerogele und

-Xerogele, und hydrophobe Kieselsäuren verschiedenen Typs repräsentiert wird. Das Silikonmaterial kann als ein Siloxan der Formel



beschrieben werden, worin X etwa 20 bis etwa 2000 ist und R und R' jeweils Alkyl- oder Arylgruppen, insbesondere Methyl, Äthyl, Butyl und Phenyl, repräsentiert. Die Polydimethylsiloxane (worin R und R' Methyl bedeuten) haben ein Molekulargewicht im Bereich von etwa 200 bis 200 000 und darüber und sind alle als schaumregelnde Mittel brauchbar. Weitere geeignete Silikonmaterialien, worin die Seitenkettengruppen R und R' Alkyl, Aryl oder gemischte Alkyl- und Arylkohlenwasserstoffgruppen sind, zeigen nützliche schaumregelnde Eigenschaften. Beispiele für derartige Zusätze umfassen Diäthyl-, Dipropyl-, Dibutyl-, Methyl-, Äthyl-, Phenylmethyl-Polysiloxane und dergleichen. Weitere brauchbare schaumregelnde Mittel auf Silikonbasis können durch ein Gemisch eines alkylierten Siloxans, wie oben angegeben, und fester Kieselsäure repräsentiert werden. Solche Mischungen können hergestellt werden, indem man das Silikon auf der Oberfläche der festen Kieselsäure anbringt. Ein bevorzugtes schaumregelndes Mittel auf Silikonbasis wird durch eine hydrophobe silanierte (insbesondere trimethylsilanierte) Kieselsäure mit einer Teilchengröße im Bereich von etwa 10 µm bis 20 µm und einem spezifischen Oberflächenbereich oberhalb etwa 50 m²/g repräsentiert, das mit Dimethylsilikonflüssigkeit mit einem Molekulargewicht im Bereich von etwa 500 bis etwa 200 000 bei einem Gewichtsverhältnis von Silikon:silanierter Kieselsäure von etwa 19:1 bis etwa 1:2 innig vermischt ist. Das schaumunterdrückende Mittel auf Silikonbasis ist vorteilhaft in freisetzbarer Weise einem wasserlöslichen oder wasserdispersiblen im wesentlichen nicht oberflächenaktiven detergensundurchlässigen Träger einverleibt.

Besonders brauchbare Schaumunterdrücker sind die selbstemulgierenden Silikonschaumunterdrücker, die in der US-Patentanmeldung 622 303 vom 14. Oktober 1975 beschrieben sind. Ein Beispiel für eine solche Verbindung ist DB-544, das im Handel von der Firma Dow Corning erhältlich ist und ein Siloxanglykocopolymer darstellt.

Schaummodifikatoren, wie sie oben beschrieben sind, können in Mengen bis zu etwa 5 Gew.-%, vorzugsweise von 0,1 bis 2 Gew.-%, des kationisch-nichtionischen oberflächenaktiven Mittelmisches einverleibt werden.

Chelatbildende Mittel, die einverleibt werden können, umfassen Zitronensäure, Nitrilotriessigsäure und Äthylendiamintetraessigsäuren und deren Salze, organische Phosphonaterivate, wie sie in den US-PS 3 213 030, 3 433 021, 3 292 121 und 2 599 807 beschrieben sind, und Carbonsäuregerüststoffe, wie solche, die in der US-PS 3 308 067 angegeben sind. Bevorzugte chelatbildende Mittel umfassen Nitrilotriessigsäure (NTA), Nitrilotrimethylenphosphonsäure (NTMP), Äthylendiamintetramethylenphosphonsäure (EDTMP) und Diäthylentriaminpentamethylenphosphonsäure (DETPMP), und die chelatbildenden Mittel werden in solchen Mengen einverleibt, dass das Gewichtsverhältnis von Substrat zu chelatbildendem Mittel im Bereich von 20:1 bis 1:5, vorzugsweise 5:1 bis 1:5 und insbesondere 3:1 bis 1:1, liegt. Bestimmte mehrbasische Säuren erhöhen, wie gefunden worden ist, die Bleichwirkung gebildeter organischer Peroxysäuren, wenn die Produkte gemäß der vorliegenden Erfindung mit üblichen Detergenezusammensetzungen verwendet werden, für die EDTMP, NTMP und

DETPMP Beispiele sind. Es sind jedoch nicht alle chelatbildenden mehrbasischen Säuren in dieser Hinsicht nützlich, während bestimmte schwach chelatbildende mehrbasische Säuren, insbesondere Bernsteinsäuren und Glutarsäure, Wirksamkeit zeigen.

Als fakultative Verbindungen kann ein umfassender Bereich von Textilweichmachern und antistatischen Mitteln einverleibt werden. Beispiele für kationische Stickstoffverbindungen umfassen die Di-C₁₆-C₁₈-alkyl-di-C₁-C₄-alkyl-quaternären-ammoniumsalze, Imidazoliniumsalze und nichtstickstoffhaltige Materialien, wie die Sorbitanester von C₁₆-C₁₈-Fettsäuren und eine bevorzugte Zusammensetzung zum Weichmachen und Antistatischmachen von Textilien, die zur Einverleibung in Zusatzprodukte gemäß der vorliegenden Erfindung geeignet ist, ist in der US-PS 3 936 537 beschrieben. Verbindungen dieses Typs sind in der DE-OS 2 516 104 angegeben.

Bevorzugte enzymatische Materialien umfassen die im Handel verfügbaren Amylasen und neutrale und alkalische Proteasen, die üblicherweise Detergenezusammensetzungen einverleibt werden. Wegen ihrer Hitzeempfindlichkeit machen diese Materialien die Einverleibung bei Umgebungstemperatur notwendig und somit eine Zugabe zu einer Schmelze des Precursors und anderer Zusätze nicht möglich. Dementsprechend werden enzymatische Materialien am besten mittels Verfahren aufgebracht, bei denen von einer Aufbringung des Precursors auf das Substrat mittels Lösungsmittel oder Aufschlämmung Gebrauch gemacht wird.

Optische Aufheller können anionisch oder nichtionisch sein und werden in Mengen von 0,05 bis 1,0 g je Blatt, vorzugsweise 0,1 bis 0,5 g je Blatt, zugegeben. Bevorzugte Beispiele sind die anionischen Materialien, die unter den Namen «Tinopal EMS» von der Firma Ciba Geigy SA und «Blankophor MBBN» von der Firma Farbenfabriken Bayer AG erhältlich sind.

Katalysatoren zur Verwendung im Rahmen der Erfindung sind solche, die die Wirkung der organischen Peroxyverbindung erhöhen, wie bestimmte Übergangsmetallsalze, wie sie in der US-PS 3 532 634 beschrieben sind.

Zusatzprodukte

Vorzugsweise ist das Substrat absorbierend, und der Precursor ist in diesem imprägniert. Die Aufbringung des Precursors kann in irgendeiner geeigneten Weise vorgenommen werden und es sind viele Methoden auf dem einschlägigen Fachgebiet bekannt. Beispielsweise kann der in flüssiger Form vorliegende Precursor auf ein Substrat bei dessen Herstellung aufgesprüht werden. Falls der Precursor in flüssiger Form vorliegt, kann dies eine Schmelze sein und es wird in hohem Masse bevorzugt, dass die Precursoren bei einer Temperatur unterhalb jener schmelzen, bei der sie sich beim Erhitzen zersetzen. Falls der Precursor bei normalen Temperaturen ein Feststoff ist, können alternativ flüssige Formen, wie Lösungen in organischen Lösungsmitteln, die man nach dem Aufbringen verflüchtigt, und Schlämme oder Dispersionen des fein verteilten Feststoffes in Wasser oder anderen flüssigen Medien verwendet werden.

Anorganische Peroxybleichmittel und andere Materialien, die gegenüber organischen Peroxyverbindungsprecursoren reaktiv sind, können den Zusatzprodukten gemäß der Erfindung einverleibt werden, vorausgesetzt, dass der Precursor und das Bleichmittel räumlich voneinander getrennt sind.

Bei solchen Ausführungsformen, in welchen der Precursor und das anorganische Persauerstoffbleichmittel an physikalisch getrennten Stellen am gleichen Substrat einverleibt werden, ist eine zweckmäßige Aufbringungsmethode die Abscheidung der betreffenden Schmelzen, Suspensionen oder Lösungen als diskrete Bänder des Materials auf dem Substrat. Vorzugsweise wird das Bleichmittel als eine Dispersion der festen Teilchen in einem geschmolzenen Verarbeitungshilfsmittel (wie oben

beschrieben) bei einer Temperatur im Bereich von 40 °C bis 60 °C aufgebracht. Unter Verwendung dieser Anwendungstechnik können Bleichmittel:Substrat-Gewichtsverhältnisse von bis zu 15:1 erreicht werden. Dieser Beladungswert ist mit zellförmigen Substraten erreichbar, doch sind Substrate von faserartigem Charakter in der Praxis auf Gewichtsverhältnisse von etwa 5:1 beschränkt. Ferner können Beladungsbeschränkungen durch den für die Einverleibung des Precursors erforderlichen Substratoberflächenbereich gesetzt sein, und dadurch kann die Menge des Bleichmittels auf Verhältnisse von unter 6:1 eingeschränkt sein. Es müssen in der Regel auch Vorkehrungen getroffen werden, um eine Trennung der Bänder oder Bereiche des Bleichmittels und der entsprechenden Bänder oder Bereiche des Precursors während des Transportes und/oder der Lagerung zu gewährleisten. Dies ist dadurch erreichbar, dass Schichten von Material zwischen die Schichten des Substrates angebracht werden oder dass Muster des abgeschiedenen Materials gebildet werden, die nicht zusammentreffen oder sich überlagern.

Falls das Substrat imprägniert ist, wird angenommen, dass die Oberflächen der Poren oder Fasern, die das Substrat bilden, selbst überzogen sind, und es stellt einen in hohem Masse erwünschten Aspekt des Substrates dar, dass dieses ein extensives Überziehen mit dem zu bildenden Peroxyverbindungsprecursor gestattet. Der Ausdruck «Überziehen» bedeutet das Herantreten eines Substrates an die Oberfläche eines anderen; mit «Imprägnieren» soll zum Ausdruck gebracht werden, dass eine Durchdringung der gesamten Oberflächenstruktur sowohl innen als auch äusserlich erfolgt. Ein Faktor, der die Absorptionskapazität eines gegebenen Substrates beeinflusst, ist dessen freier Raum. Demgemäss wird ein Precursor, der auf ein absorbierendes Substrat aufgebracht wird, in dessen freien Raum eindringen, und dann wird das Substrat als imprägniert angesehen. Der freie Raum in einem Substrat niedriger Absorptionsfähigkeit, wie einlagiges Kraft-Papier oder gebundenes Papier, ist sehr beschränkt; ein solches Substrat wird daher als «dicht» bezeichnet. Somit wird, während ein kleiner Anteil des Precursors in den beschränkten freien Raum, der in einem dichten Substrat verfügbar ist, eindringt, ein wesentlich grösserer Anteil des Precursors nicht eindringen und an der Oberfläche des Substrates verbleiben, so dass er dort als Überzug anzusehen ist.

Bei einer Methode zur Herstellung eines Precursorimprägnierten blattartigen Substrates wird der Precursor auf absorbierendes Papier oder nicht verwobenes Tuch nach einer Methode aufgebracht, die allgemein als «Klotzen» bekannt ist. Der Precursor wird vorzugsweise in flüssiger Form auf das Substrat aufgebracht, und Precursoren, die bei Zimmertemperatur normalerweise flüssig sind, sollen zuerst geschmolzen und/oder mit Lösungsmittel behandelt werden. Verfahren zum Schmelzen des Precursors und/oder zur Behandlung des Precursors mit einem Lösungsmittel sind bekannt und können leicht ausgeführt werden, wobei ein zufriedenstellend behandeltes Substrat erhalten wird.

Bei dieser Methode wird der Precursor in flüssiger Form in eine Pfanne oder einen Trog gebracht, der erforderlichenfalls erhitzt werden kann, um den Precursor in flüssiger Form zu halten. Zu dem flüssigen Precursor gibt man dann irgendwelche erwünschten Zusätze. Eine Rolle absorbierenden Substrats wird dann in eine Vorrichtung so eingesetzt, dass es frei abrollen kann. In dem Masse, wie das Substrat abrollt, wandert es abwärts, taucht ein und läuft durch die Pfanne oder den Trog, worin der flüssige Precursor enthalten ist, mit genügend kleiner Geschwindigkeit hindurch, um eine ausreichende Imprägnierung zu gewährleisten. Das absorbierende Substrat wandert dann mit der gleichen Geschwindigkeit aufwärts und durch ein Paar Walzen, die überschüssige Badflüssigkeit abquetschen. Das imprägnierte Substrat wird dann auf Zimmertemperatur

abgekühlt, worauf es zu einheitlichen Längen gefaltet, geschnitten oder perforiert werden kann, und anschliessend wird es verpackt und/oder benutzt.

Die verwendeten Walzen erinnern an «Quetschwalzen», wie sie in der Papier- und Papierherstellungstechnik verwendet werden; sie können aus Hartgummi oder Stahl hergestellt sein. Vorzugsweise sind die Walzen einstellbar, so dass der Spalt zwischen den betreffenden Oberflächen zwecks Regelung der Menge der Precursorflüssigkeit auf dem Substrat eingestellt werden kann.

Gemäss einer bevorzugten Ausführungsform der Erfindung wird der in flüssiger Form vorliegende Precursor auf absorbierendes Substrat, das abrollt, aufgesprüht. Das abrollende Substratfaserprodukt wird so angeordnet, dass es über die Sprühdüse gleitet, welches ein horizontal angeordnetes Rohr darstellt, das mit einem sich längs der Oberfläche erstreckenden Schlitz ausgestattet ist. Der geschmolzene Schlamm des organischen Peroxyverbindungsprecursors und irgendwelche damit vermischten Zusätze werden durch den Schlitz in das Substrat gedrückt, und die überschüssige Flüssigkeit wird dann unter Anwendung der Quetschwalzen abgequetscht. Es wird eine Schmelztemperatur im Bereich von 40 bis 80 °C, vorzugsweise 45 bis 65 °C, angewendet, und das geschmolzene Material soll eine Viskosität von weniger als 5000 cP bei 50 °C, vorzugsweise nicht mehr als 500 cP, haben.

Andere Variationen umfassen die Verwendung von Metall-«spalt»-walzen auf den Führungs- oder Eintrittsoberflächen, auf die der Precursor aufgesprüht ist; diese Variation erlaubt es, das absorbierende Papier üblicherweise nur auf einer Seite unmittelbar vor dem Hindurchtreten zwischen den Walzen, mit denen überschüssige Flüssigkeit abgequetscht wird, zu behandeln. Diese Variation ermöglicht zusätzlich die Verwendung von Metallwalzen, die erhitzt werden können, um den Precursor in der flüssigen Phase zu halten. Eine weitere Methode ermöglicht die getrennte Behandlung einer gewünschten Zahl einzelner Lagen eines mehrschichtigen Papiers und das anschliessende Verbinden der Lage mittels Klebung unter Anwendung einer bekannten Klebstoffverbindung; auf diese Weise wird ein Zusatzprodukt geschaffen, das auf einer seiner äusseren Seiten behandelt werden kann und dennoch mehrere andere Lagen enthält, von denen jede an beiden Seiten behandelt ist.

Bei der bevorzugten Verfahrensweise zur Bildung der Produkte gemäss der vorliegenden Erfindung werden eine Mischung des geschmolzenen Aktivators und irgendwelche zugesetzten Materialien auf das Substrat aufgebracht. Zur Erzielung einer Mischung, die geeignete Eigenschaften aufweist, d. h. Verfestigung in einem Temperaturbereich zur Erzielung eines wachsiges statt eines kristallinen Feststoffes, ist es erforderlich, bestimmte der für die Zwecke der vorliegenden Erfindung geeigneten Aktivatoren mit einem Plastifizierungs- oder Verdickungsmittel zu vermischen. Zu diesem Zweck können die Peroxyverbindungsprecursoren in drei verschiedene Typen eingeteilt werden, nämlich

- (a) solche, die bei Temperaturen bis zu 25 °C flüssig sind oder die Feststoffe sind, die zwischen 25 °C und 40 °C schmelzen,
- (b) Feststoffe, die zwischen 40 °C und 95 °C schmelzen, und
- (c) Feststoffe, die oberhalb 95 °C schmelzen.

In der Gruppe der hochschmelzenden Feststoffe wird es bevorzugt, wenn der Schmelzpunkt niedriger als 150 °C ist, obgleich Materialien mit Schmelzpunkten bis zu 250 °C verarbeitet werden können, indem man sie als Dispersion in einer Schmelze eines anderen Materials handhabt. Der organische Peroxyverbindungsprecursor soll sich jedoch nicht in einem wesentlichen Ausmass bei Temperaturen unterhalb seines Schmelzpunktes zersetzen.

Die Schmelzpunkte einer Anzahl von Peroxysäureprecursoren, die für die Verwendung im Rahmen der vorliegenden

Erfindung geeignet sind, sind in der nachstehenden Tabelle angegeben:

Material	F.
N-Acetylcaprolactam	flüssig
N-Methyldiacetamid	flüssig
Essigsäureanhydrid	flüssig
Benzoylimidazol	flüssig
Äthyl-o-acetoxybenzoat	flüssig
Benzyl-o-acetoxybenzoat	25 °C
Benzoessäureanhydrid	40 °C
Methyl-o-acetoxybenzoat	49 °C
p-Acetoxyacetophenon	52 °C
Polyazelaïnpolyanhydrid	55 °C
Bernsteinsäuredinitril	55 °C
Tetraacetylhexamethylendiamin	59 °C
2,2-di-(4-Hydroxyphenyl)propandiacetat	79 °C
1-Cyclohexyl-3-acetylhydantoin	86 °C
Tetraacetylmethylendiamin	94 °C
Phenyl-o-acetoxybenzoat	97 °C
N-Acetylimidazol	102 °C
Diacetyldimethylglyoxim	112 °C
Triacetylguanidin	112 °C
o-Acetoxybenzoessäure	135 °C
1-Phenyl-3-acetylhydantoin	147 °C
Tetraacetyläthylendiamin	148 °C
Tetraacetylglycouril	237 °C
Acetylphenolsulfonat-Natrium	sehr hoch

Für die Peroxyverbindungsprecursoren, die flüssig sind oder einen niedrigen Schmelzpunkt aufweisen, ist in der Regel ein höherschmelzendes wasserlösliches oder wasserdispergierbares organisches Adjuvans erforderlich, das einen Temperaturbereich aufweist, innerhalb welchem es erweicht und schmilzt. Dieses Adjuvans dient zur Bildung einer Mischung mit den gewünschten Viskositäts/Temperaturkennmerkmalen. Ein solches Material soll auch nichthygroskopischen Charakter haben. Beispiele für solche Materialien sind Polyvinylpyrrolidon mit einem MG von 44 000 bis 700 000, Polyazelaïnrepolyanhydrid (selbst ein Aktivator) mit einem MG von 1000 bis 2000 und Polyäthylenglykole mit MG von mehr als etwa 4000. Andere Materialien, die verwendet werden können, umfassen Sorbitanester langkettiger Fettsäuren, wie Myristin-, Stearin- und Arachidinsäure, und nicht hygroskopische äthoxylierte Derivate von Talgalkohol.

Die Gebrauchsmenge des Verarbeitungsadjuvans mit hohem Schmelzpunkt wird von der Anwendungsmenge des Peroxyverbindungsprecursors, seinem Schmelzpunkt und seiner Löslichkeit im Adjuvans abhängen. Das Gewichtsverhältnis Adjuvans:Precursor kann sich dem Wert 10:1 nähern, obgleich Begrenzungen, die sich durch den Typ des verwendeten Substratmaterials ergeben, die zulässige Beladung auf dem Substrat auf ein niedrigeres Verhältnis als dieses begrenzen können.

Peroxyverbindungsprecursoren mit hohem Schmelzpunkt erfordern ein Adjuvans, das den Schmelzpunkt des Gemisches auf einen Wert im gewünschten Bereich, d. h. 40 bis 80 °C, vorzugsweise 45 bis 65 °C, erniedrigt. Das Adjuvans soll nichthygroskopisch sein und der Precursor soll sich im Adjuvans lösen oder darin eine stabile Dispersion bilden. Ein Gemisch, in dem ein Teil des Precursors aufgelöst und der Überschuss als Suspension dispergiert ist, ist völlig zufriedenstellend. Materialien, die für diese Funktion geeignet sind, umfassen solche, wie sie oben erwähnt sind, gemeinsam mit C₁₂-C₂₀-Fettsäuren und bestimmte wasserlösliche und wasserdispergierbare Ester davon.

Das Adjuvans:Precursor-Gewichtsverhältnis kann einen Wert von bis zu 10:1 haben, kann jedoch auf darunter liegende Werte infolge von Substratbelastungsbeschränkungen begrenzt sein.

⁵ Für Precursormaterialien, die im optimalen Bereich, d. h. 40 bis 80 °C schmelzen, ist ein organisches Adjuvans als Verarbeitungshilfsmittel bei dem bevorzugten Verfahren zur Herstellung der Produkte gemäss der vorliegenden Erfindung nicht wesentlich. Solche Materialien können geschmolzen und unmittelbar ¹⁰ auf das Substrat aufgebracht werden und können ausserdem selbst als Träger für andere Komponenten der Produkte, wie feste chelatbildende Mittel oder flüssige nichtionische oberflächenaktive Mittel, benützt werden. Dennoch können jedoch auch Adjuvantien mit einem wachsartigen Charakter benützt ¹⁵ werden, um das Verfahren zu stabilisieren, beispielsweise infolge Verringerung von Staubbildung, zur Gewährleistung einer raschen Freisetzung und Auflösungsgeschwindigkeit des Precursors in wässrigen Medien und/oder zur Modifizierung der Oberflächenkennmerkmale des behandelten Substrates.

²⁰ Zum Gebrauch können die Zusatzprodukte gemäss der vorliegenden Erfindung in die Waschflüssigkeit in einem Punkte des Waschprozesses eingebracht werden, wo die Bildung einer organischen Peroxyverbindung von grösstem Wert ist. In der Praxis können optimale Ergebnisse, unabhängig vom angewendeten Waschprogramm, erhalten werden, wenn die Zusatzprodukte gemäss der vorliegenden Erfindung der Maschine im selben Zeitpunkt wie die Textilbeschickung zugeführt werden. Bei ²⁵ Maschinen, die ein Vorwaschprogramm aufweisen, wird die Beigabe des Zusatzproduktes zu Beginn des Hauptwaschabschnittes bevorzugt.

Die Erfindung wird in den folgenden Beispielen näher erläutert, worin Teile und Prozentsätze, soweit nichts anderes angegeben ist, Gewichtsteile und Gewichtsprozent bedeuten. Darin ³⁵ enthaltene Bezugnahmen auf eine Testmethode zur Ermittlung der Wirksamkeit von Peroxyverbindungsprecursoren bei der Bildung organischer Peroxybleichmittelspezies beziehen sich auf die nachstehend angegebene Testmethode.

Aktivator-Perhydrolyse-Test

⁴⁰ 1 mMol des Peroxyverbindungsprecursors (wasserlösliche Precursoren können unmittelbar zugesetzt werden; andere Materialien können in 10 ml eines geeigneten Lösungsmittels vorgelöst werden, das mit den vorhandenen Spezies nicht reagiert, z. B. 1,4-Dioxan. In solchen Fällen soll das Volumen des ⁴⁵ destillierten Wassers auf 490 ml verringert werden) wird unter Rühren zu einer Lösung von 0,9 g Natriumperborattetrahydrat, 1,25 g Natriumpyrophosphatdecahydrat, 35 TmP EDTA und 0,25 g Tetrapropylbenzolsulfonatnatrium in 500 ml destilliertem Wasser bei 25 °C auf einem zirkulierenden Wasserbad ⁵⁰ gegeben; es wird mechanisch gerührt.

Innerhalb von 20 Min. nach der Zugabe des Precursors wird wenigstens ein 10 ml betragender aliquoter Teil abgezogen, und jeder aliquote Teil wird zu einer Mischung aus zerkleinertem, aus destilliertem Wasser gewonnenen Eis und destilliertem ⁵⁵ Wasser (100 g) und 15 ml Eisessig gegeben. Man versetzt mit 0,05 g Kaliumjodid und titriert die Mischung sogleich mit 0,01m-Natriumthiosulfatlösung unter Verwendung eines Jodindikators («Iotect», erhältlich von der Firma British Drug Houses Limited) bis zum ersten Endpunkt [blau/schwarz → farblos]. ⁶⁰ Precursoren, die einen Titer von mehr als 2 ml 0,01 m-Natriumthiosulfatlösung benötigen, sind bevorzugte Materialien für die Zwecke der vorliegenden Erfindung.

Beispiel 1

⁶⁵ o-Acetoxybenzoessäuremethylester (MOAB) vom F. = 49 °C wird geschmolzen und bei einer Temperatur von 60 °C gehalten. Ein Substratblatt mit den Abmessungen 22,9 cm × 27,9 cm wurde einer Rolle aus willkürlich abgelagerten regene-

rierten Zellulosefasern einer Stärke von 3 Denier entnommen, die mit einem Polyvinylacetatbindemittel (70% Zellulose, 30% Bindemittelfeststoffe) gebunden sind; dieses Substratblatt hat ein Flächengewicht von 1,9 g/Blatt. Das Substrat wurde durch Eintauchen in die Schmelze imprägniert, und überschüssiger Precursor wurde durch Hindurchführen durch ein Paar Walzen entfernt, wobei eine Walze eine Gummioberfläche aufwies und die andere aus Edelstahl bestand und beheizt war. Das Blatt wurde dann abgekühlt, um den Precursor zu verfestigen, und gewogen, wobei festgestellt wurde, dass es eine Beladung von 6,0 g/Blatt aufwies, d. h. ein Precursor:Substrat-Gewichtsverhältnis von 3,1:1. Das Blatt hatte einen festen Griff und konnte ohne Schwierigkeiten zu einer Rolle mit einem Durchmesser von 4 cm aufgerollt werden.

Blätter, die gemäss dem vorstehenden Beispiel hergestellt worden sind, wurden in einem Test verwendet, in welchem die Bleichleistung dreier Produkte verglichen wurde. Die drei Produkte waren

- A. Ein im Handel erhältliches körniges Waschdetergens, enthaltend 28% Natriumperborat.
- B. Ein bleichend wirkendes Waschmittel für die Anwendung bei niedriger Temperatur von Standardqualität, enthaltend Ansatz A, wobei 10% Natriumperborat durch 6% eines im Handel erhältlichen organischen Peroxyverbindungsprecursors + 4% Natriumsulfat ersetzt waren.
- C. Ansatz A mit einem Blatt des Beispiels 1.

Jedes Produkt wurde einer Waschmaschine zugesetzt, welche 1,8 kg verschmutzte Wäsche in 30 l Wasser von 18 Clark-Graden Härte enthielt, wobei eine Produktkonzentration von 0,50% erhalten wurde. Auf dieser Basis wurden 9 g des Precursors, der in Produkt B zugesetzt wurde, mit 6,0 g von MOAB auf dem Blatt, das mit Produkt C hinzugefügt wurde, verglichen.

Lappen aus weisser Baumwolle und einem 50/50 Polyester-Baumwoll-Gemisch wurden mit Wein- und Teeflecken verschmutzt, und die fleckigen Lappen wurden der Beschickung zugesetzt und in jedem Ansatz bei Temperaturen von 40 °C und 60 °C während 15 bzw. 25 Minuten gewaschen. Bei jedem Test ergaben die Ansätze B und C signifikant bessere Fleckentfernungsergebnisse als Ansatz A, und die Ergebnisse beim Ansatz C waren nicht signifikant verschieden von jenen des Ansatzes B.

Diese Ergebnisse zeigen, dass ein repräsentatives Zusatzprodukt gemäss der vorliegenden Erfindung, wenn es einer üblichen Waschdetergensflüssigkeit zugesetzt wird, äquivalente Bleichwirkung ergibt, wie ein Detergensansatz, der anorganische Peroxybleichmittel und einen organischen Peroxybleichmittelprecursor der Standardtype enthält. Im übrigen wird diese Bleichleistung ohne die zu erwartende Nadelstichfleckfarbzerstörung erzielt, die bei körnigen organischen Peroxybleichmittelprodukten auftritt.

Vergleichbare Bleichresultate wie jene, die oben bei Produkt C angegeben sind, werden erhalten, wenn Blätter verwendet werden, in welchen der o-Acetoxybenzoesäuremethylester durch Benzoesäureanhydrid, Phenylbenzoat oder Maleinsäureanhydrid ersetzt ist.

Beispiel 2

Man stellt eine Schmelze von o-Acetoxybenzoesäuremethylester her und bringt diese auf ein Substrat auf, welches 100% ungebleichte willkürlich abgeschiedene Kunstseidefasern mit einem Denier von 5,5 enthält, die mit einem Äthylacrylatbindemittel (Rhoplex HA8) [70% Fasern, 30% Bindemittel] gebunden sind, wobei ein Flächengewicht von 1,55 g/Blatt mit den Abmessungen 27,9 cm × 22,9 cm erhalten wird. Das Aufbringen des o-Acetoxybenzoesäuremethylesters erfolgt unter Anwendung der Verfahrensweise des Beispiels 1. Nachdem überschüssiges geschmolzenes Material vom Substrat entfernt

worden ist und Abkühlung erfolgte, wurde festgestellt, dass die Precursorbeladung 3,9 g betrug, d. h. es lag ein Precursor:Substrat-Gewichtsverhältnis von 2,5:1 vor. Das Blatt hatte einen festen Griff.

- 5 Ein zufriedenstellendes Produkt wird erhalten, wenn das Kunstseidefaser-substrat durch ein hydrophiles Polyurethanschaumblatt ersetzt wird, das aus «Hydrofoam» (registrierte Handelsmarke) hergestellt ist und eine Dichte von 0,036 g/cm³ und eine Zellenzahl von 23,6 bis 31,5 je cm aufweist.

Beispiel 3

Bei einer Temperatur von 70 °C wird eine Schmelze hergestellt, die eine Dispersion von 50% o-Acetoxybenzoesäure (F. = 135 °C) in 50% Myristinsäure enthält. Die Schmelze wird unter Anwendung der Methode des Beispiels 1 auf ein nicht-verwobenes Substrat aufgebracht, das 100% ungebleichte, willkürlich abgeschiedene Kunstseidefasern mit einem Denier von 3,0 enthält und das mit einem Äthylacrylatbindemittel (Rhoplex HA8) [70% Fasern, 30% Bindemittel] gebunden ist, wobei ein Flächengewicht von 1,6 g/Blatt erhalten wird. Die Beladung mit der Schmelze nach dem Abkühlen wurde mit 5 g/Blatt ermittelt, das ein Precursor:Substrat-Verhältnis von 1,6:1 ergibt. Das behandelte Blatt war glatt und biegsam.

- 10 Produkte mit zufriedenstellenden Eigenschaften werden erhalten, wenn die Schmelze eine Dispersion von 50% o-Acetoxybenzoesäurephenylester in 50% Polyäthylenglykol 6000; 40% Diacetyldimethylglyoxim und 60% Polyäthylenglykol 6000; 75% Tetracetylmethylendiamin und 25% Polyvinylpyrrolidon mit einem Molekulargewicht von 700 000; 40% o-Acetoxybenzoesäure und 60% Myristinsäure; 30% Tetracetylglucouril und 70% Myristinsäure; 60% Phthalsäureanhydrid und 40% Polyazelaissäurepolyanhydrid mit einem Molekulargewicht von 1500, enthält. Äquivalente Bleichergebnisse wie jene des Produktes C in Beispiel 1 werden erhalten, wenn die obigen Blätter in einer
- 15 Waschlösung verwendet werden, die ein Natriumperborat oder Percarbonat enthaltendes Detergens enthalten.

Beispiel 4

- 20 Es wird eine Mischung aus 85% o-Acetoxybenzoesäuremethylester und 15% Polyäthylenglykol 6000 hergestellt und bei 60 °C geschmolzen. Die Schmelze wird in eine Extrusionsdüse gepumpt, die eine Schlitzöffnung aufweist, welche sich horizontal seitlich unter einem sich bewegenden Faserprodukt des Substratmaterials von Beispiel 2 erstreckt, das mit einer Geschwindigkeit von 24,4 m/min abgerollt wird. Die Schmelze wurde derart ausgepresst, dass das Material über seine gesamte Breite imprägniert wurde, und die Ausbreitung des geschmolzenen Materials wurde weiterhin dadurch unterstützt, dass das behandelte Substrat durch ein Walzenpaar geführt wurde, das unmittelbar in Laufrichtung hinter der Extrusionsdüse angeordnet war. Das behandelte Substratfasermaterial wurde abgekühlt, indem es über weitere Kühlwalzen geführt wurde, bevor es auf einer Lagerspule gesammelt und zwecks Zerschneiden und Verpacken abtransportiert wurde. Die je Flächenbereich von 638,5 cm² erzielte Beladung betrug 6,1 g, d. h. es lag ein Precursor:Substrat-Verhältnis von 3,3:1 vor.

- 25 Es wird ein zufriedenstellendes Produkt erhalten, wenn die Beladung mit dem Precursor auf 13,2 g erhöht wird, d. h. ein Precursor:Substrat-Verhältnis von 8,5:1 vorliegt. Ein glattes, wachsartiges Produkt wird auch mit einer Schmelze von einem Gesamtgewicht von 7 g erhalten, die eine Mischung von 10% MOAB und 90% Sorbitanmonostearat umfasst, d. h. bei einem Precursor:Substrat-Verhältnis von 1:2,2 und einem Precursor:Adjunkt-Verhältnis von 1:9. Vergleichbare Ergebnisse werden erhalten, wenn das Methyl-o-acetoxybenzoat durch Bernsteinsäuredinitril, Maleinsäureanhydrid oder Polyazelaissäurepolyanhydrid ersetzt wird.

Zufriedenstellende Produkte werden auch erhalten, wenn das Sorbitanmonostearat durch eine Mischung aus 60% mit 30 Mol Äthylenoxid kondensiertem Talgalkohol, 20% Ditalgdimethylammoniumchlorid und 20% Sorbitanmonostearat ersetzt wird.

Beispiel 5

Es wurde wie in Beispiel 4 gearbeitet mit der Abänderung, dass die Schmelze eine Mischung aus 86,5% o-Acetoxybenzoesäuremethylester und 13,5% Myristinsäure enthielt. Es wurde eine Beladung von 6,6 g je 638,5 cm² erhalten, was ein Precursor:Substrat-Verhältnis von 3,1:1 ergibt. Das Faserprodukt hatte einen glatten, wachsartigen Griff und war sehr flexibel.

Beispiel 6

Es wurde die Arbeitsweise des Beispiels 5 wiederholt mit der Abänderung, dass die Schmelze ein Gemisch aus 86,5% o-Acetoxybenzoesäuremethylester und 13,5% Myristinsäure enthielt. Es wurde eine Beladung von 6,6 g je 638,5 cm² erhalten, was einem Precursor:Substrat-Verhältnis von 2,6:1 entspricht, und es entstand ein flexibles Produkt.

Durch Zugabe von 0,5% g Bernsteinsäure zu der obigen Schmelze erhält man ein Produkt, das eine glattere Oberflächentextur aufweist. Die Schmelze aus o-Acetoxybenzoesäuremethylester und Myristinsäure wurde durch eine Schmelze aus 25% N-Acetylcaprolactam und 75% Myristinsäure ersetzt (Schmelze bei 40 °C fest), wobei ein glattes, wachsartiges Produkt mit der gleichen Schmelzebeladung erhalten wird.

Beispiel 7

Man verfährt wie in Beispiel 3 angegeben mit der Abänderung, dass die Myristinsäure durch ein Gemisch aus gleichen Teilen von Sorbitanmonostearat und Polyäthylenglykol 6000 ersetzt wird. Es wird ein glattes, biegsames Blattprodukt erhalten, das eine Beladung von 5 g der Schmelze je Blatt aufweist, d. h. ein Precursor:Substrat-Verhältnis von 1,6:1.

Ähnliche Ergebnisse werden erhalten, wenn 4,5 Teile der Myristinsäure des Beispiels 3 durch 4,5 Teile eines Paraffinwaxes vom F. = 55 °C ersetzt werden.

Beispiel 8

Eine Mischung aus 95% o-Acetoxybenzoesäuremethylester und 5% Polyvinylpyrrolidon mit einem Molekulargewicht von 700 000 wird geschmolzen, wobei eine Flüssigkeit erhalten wird, die eine Viskosität von 170 cP bei 60 °C aufweist. 0,1 Gew.-% Parfum werden dieser Mischung zugesetzt, die in einem elektrisch erhitzten Bad bei einer Temperatur von 60 bis 70 °C im Schmelzzustand gehalten wird. Ein kontinuierliches Fasersubstrat wurde derart angeordnet, dass eine Schleife der Rolle in Abwärtsrichtung in das Bad und dann nach aufwärts aus dem Bad geführt wurde, so dass das Faserprodukt imprägniert wurde. Das Faserprodukt wurde durch das Bad mittels eines Satzes einstellbarer Führungsrollen gezogen, die oberhalb des Bades angeordnet waren. Eine Walze hatte eine Gummioberfläche, und die andere war aus Edelstahl hergestellt und beheizt.

Das Substrat umfasste ein unverwobenes Faserprodukt aus 100% regenerierter Zellulose, das aus Fasern mit einer Stärke von 3 Denier gebildet und mit Polyvinylacetat (70% Fasern, 30% Bindemittel) gebunden war, wobei ein Flächengewicht von 0,24 g/cm² je cm² erhalten wurde. Die Dicke des Faserproduktes betrug 0,13 mm.

Bei einer Heizwalzentemperatur von 55 bis 70 °C und einer Faserproduktgeschwindigkeit von 1 m/min wurde ein Blattprodukt erhalten, das eine Beladung von 6 g je 638,5 cm² aufwies, d. h. ein Precursor:Substrat-Verhältnis von 3,7:1. Nach dem Abkühlen hatte das Blattprodukt einen glatten Griff und war flexibel.

Beispiel 9

Eine Mischung aus 75 Teilen Benzoesäureanhydrid (BAN) [F. = 40 °C] und 25 Teilen Tetraacetylglucouril (TAGU) [F. = 237 °C] wurde abgemischt und auf 60 °C erhitzt, wobei sich eine geschmolzene Dispersion bildete, in der BAN eine kontinuierliche Phase bildet. Die Mischung wurde dann durch eine Kollidmühle «Premier '84» (hergestellt von der Firma Premier Colloid Mills Ltd., Walton-on-Thames, Surrey, England) geführt, die einen Produktstrom freisetzt, welcher Teilchen mit einer Grösse von >50 µm enthielt, wie bei mikroskopischer Untersuchung des Produktes festgestellt wurde. Die zerkleinerte Dispersion wurde in einen Trog eingebracht, der durch den Spalt eines Paares von horizontalen angetriebenen Walzen gebildet wurde, die erhitzt waren, um die Dispersion in einem geschmolzenen Zustand zu halten. Eine 25,4 cm breite Rolle aus willkürlich abgelagerten regenerierten Zellulosefasern mit einer Stärke von 3 Denier, die mit einem Polyvinylacetatbindemittel (70% Zellulose, 30% Bindemittelfeststoffe) gebunden waren, wobei das Faserprodukt ein Flächengewicht von 1,55 g je 645 cm² aufwies, wurden imprägniert, indem das Faserprodukt in Abwärtsrichtung durch die Schmelze und in den Spalt geführt wurde. Während des Durchganges des Blattes durch den Spalt wurde überschüssiges Precursorgemisch aus dem abgerollten Substrat entfernt, das dann zur Verfestigung des Precursors gekühlt, in quadratische Stücke mit einer Seitenlänge von 25,4 cm zerschnitten und gewogen wurde. Jedes Blatt zeigte eine Beladung von 8,0 g, d. h. ein Precursor:Substrat-Gewichtsverhältnis von 3:1. Die Blätter hatten einen glatten Griff. Die Wäschezusatzprodukte, die gemäss der obigen Verfahrensweise hergestellt worden sind, wurden wie folgt getestet:

Drei gesonderte Familienbündel verschmutzter Wäsche mit einem Gewicht von je 3,6 kg, enthaltend Hemden und Unterwäsche, wurden bei 60 °C in 20 l Wasser mit 18 °H (Molverhältnis Ca:Mg = 5:1) unter Verwendung eines im Handel erhältlichen Waschmittels gewaschen, das 25% Natriumperborat-Bleichmittel (bei einer Konzentration von 0,7% in der Waschflüssigkeit) enthielt. Jedes Bündel enthielt Lappen gefärbter Textilien, die für ihre Bleichempfindlichkeit bekannt waren. Zu einer der Waschflüssigkeiten wurde ein oben beschriebenes Zusatzproduktblatt gegeben, einer zweiten Waschflüssigkeit wurde ein ähnliches Blatt, welches nur 6 g BAN aufgebracht enthielt, zugegeben, und die dritte Flüssigkeit stellte eine Kontrolle dar, bei der kein Zusatzprodukt zugegeben wurde.

Bei einer Prüfung der gewaschenen und getrockneten Lappen mit bleichempfindlicher Farbe durch Besichtigen wurden die folgenden Ergebnisse erhalten, die anhand einer von 1 bis 10 reichenden Skala bewertet wurden und die die Farbunterschiede in bezug auf die Farbe des Lappens vor dem Waschen angibt. Auf dieser Skala stellt 10 eine vollständige Entfärbung und 1 keine wahrnehmbare Farbdifferenz dar:

Kontrolle	2
Kontrolle + 6 g BAN	8
Kontrolle + 6 g BAN + 2 g TAGU	3

Aus diesen Angaben kann ersehen werden, dass die Zugabe eines rasch perhydrolysierenden Peressigsäureprecursors die Tendenz von bleichempfindlichen Farben zum Ausbleichen beträchtlich vermindert, wenn die Behandlung mit einem Perbenzoesäurebleichzusatzprodukt erfolgt.

Ähnliche Ergebnisse werden erhalten, wenn das Benzoesäureanhydrid durch N-Benzoylbenzimidazol, N-Benzoylimidazol, Phenylbenzoat, m-Chlorphenylbenzoat oder N,N-Dibenzoylanilin ersetzt wird.

Ähnliche Ergebnisse erhält man, wenn man das Tetraacetylglucouril durch o-Acetoxybenzoesäuremethylester, Tetraacetyl-methylendiamin, N-Acetylcaprolactam, p-Acetoxybenzolsulfonatnatrium oder Diacetyldimethylglyoxim ersetzt.

Herstellung von 2,2-Di(4-hydroxyphenyl)propandiacetat

228 g (1 Mol) 2,2-Di(4-hydroxyphenyl)propan [Bisphenol A, erhältlich von der Firma Shell Chemical Co., Manchester, England] werden in 1 l Eisessig bei 20 °C gelöst. Man setzt 1 ml 98%ige Schwefelsäure der Lösung zu und gibt 225 (2,5 Mol) Essigsäureanhydrid langsam unter Rühren innerhalb eines Zeitraumes von 30 Minuten hinzu. Nach Beendigung des Zusatzes wird das Produkt in überschüssiges Wasser gegossen und die entstehende Fällung abfiltriert, mit Wasser gewaschen und getrocknet. Das Produkt hat einen Schmelzpunkt von 79 bis 80 °C, und sein IR-Spektrum zeigt Peaks bei einer Wellenzahl von 1750 cm⁻¹, was für Acetylgruppierungen charakteristisch ist. Das kernmagnetische Resonanzspektrum (NMR-Spektrum) zeigt das Vorliegen von zwei Acetylgruppen.

Der oben angegebene Perhydrolysetest wurde mit 0,228 g (1 mMol) des obigen Produktes ausgeführt, wobei ein Titer von 3,9 ml 0,1N-Natriumthiosulfatlösung bei einer Probe erhalten wurde, die 5 Minuten nach Zugabe des Precursors zur Natriumperboratlösung entnommen worden ist.

Beispiel 10

100 g Bisphenol A-diacetat, die wie oben hergestellt worden sind, und 100 g Polyäthylenglykol 6000 wurden vermischt und auf etwa 90 °C unter Bildung einer Schmelze erhitzt. Diese wurde dann auf ein Substratblatt aus regenerierter Zellulose mit einem Flächengewicht von 1,65 g unter Anwendung der Methode des Beispiels 9 aufgebracht, wobei eine Beladung von 11,0 g, d. h. ein Precursor:Substrat-Verhältnis von 3,33:1 erhalten wurde.

Beim obigen Beispiel wird das Bisphenol A-diacetat durch ein 50:50-Gemisch aus Bisphenol A-diacetat und N-Benzoylimidazol (F. = 202 °C) ersetzt, welches man vor dem Aufbringen auf das Substrat als geschmolzene Dispersion einer Zerkleinerung in einer Kolloidmühle (Premier) unterwirft, wobei eine Teilchengröße <50 µm erhalten wird. Dabei entsteht ein äquivalentes Produkt.

Im Rahmen des obigen Beispiels werden ähnliche Ergebnisse erhalten, wenn das Polyäthylenglykol 6000 durch Stearinsäure, mit 25 Mol Äthylenoxid kondensiertem Talgalkohol oder eine Mischung davon ersetzt wird.

Beispiel 11

50 Teile Tetraacetyläthylendiamin (F. = 148 °C), 10 Teile Benzoesäureanhydrid (F. = 40 °C) und 40 Teile Stearinsäure (F. = 69 °C) werden zu einer Schmelze verarbeitet, indem man zuerst die Stearinsäure und das Benzoesäureanhydrid bei einer Temperatur von 75 °C zusammenschmilzt und dann das TAED zugibt. Unter Anwendung der Verfahrensweise des Beispiels 9 wird ein Flächenprodukt erhalten, das eine Beladung von 10 g/645-cm² bei einem Precursor:Substrat-Verhältnis von 4:1 und einem Verhältnis von Perbenzoesäure-:Peressigsäure-Precursoren von 1:5 aufweist.

Beispiel 12

Die Precursorverarbeitungshilfsmittelmischung des Beispiels 11 wird auf ein hydrophiles Polyurethanschäumblatt mit einer Dichte von annähernd 0,036 g/cm³ und einer Zellenzahl von 23,6 bis 31,5 je Linearentimeter (Hydrofoam, erhältlich von der Firma Scott Paper Co., Eddystone, Pennsylvania, USA) aufgebracht. Das Blatt hat ein Flächengewicht von 2 g je 645 cm², und das Gewichtsverhältnis von Precursor:Substrat beträgt 5:1 bei einem Verhältnis von Perbenzoesäure-:Peressigsäure-Precursoren von 1:5.

Beispiel 13

Ein unverwobenes Blatt mit den Abmessungen 25,4 cm × 25,4 cm, enthaltend 70 Gew.-% regenerierte Zellulosefasern und 30% Äthylacrylatbindemittel bei einem Flächengewicht von

1,6 g pro Blatt, wurde mit einem Gemisch aus 5 g p-Acetoxybenzolsulfonatnatrium, 1 g Äthylendiamintetramethylenphosphonsäure und 5 Laurinsäure bei einer Temperatur von 55 °C imprägniert, und die restlichen Bestandteile wurden unter Bildung einer Aufschlämmung hinzugefügt, in die das Blatt dann eingetaucht wurde. Das imprägnierte Blatt wurde dann durch einen Walzensatz geführt, um das überschüssige Gemisch zu entfernen. Es wird eine Beladung von 11 g erhalten, d. h. ein Precursor:Substrat-Gewichtsverhältnis von 3,12:1.

Ersetzt man das o-Acetoxybenzolsulfonatnatrium durch ein 50:50-Gemisch aus Benzoesäureanhydrid und o-Acetoxybenzoesäuremethylester oder durch Tetraacetyläthylendiamin, Bisphenol A-diacetat, 1,3,5-Triacetyl-2,4,6-triazin, p-Acetoxyacetophenon oder Diacetyldimethylglyoxim, so wird ein äquivalentes Produkt erhalten.

Falls das EDTMP durch NTMP, Bernsteinsäure oder Diäthylentriaminopentamethylenphosphonsäure ersetzt wird, werden ähnliche Ergebnisse erhalten.

20 Beispiel 14

Man verfährt nach der Verfahrensweise des Beispiels 13 und bildet eine Mischung aus 5 g Bisphenol A-diacetat, 5 g Polyäthylenglykol 6000 und 1 g Äthylendiamintetramethylenphosphonsäure auf einem Substrat, das ein Blatt aus regenerierter Zellulose mit den Abmessungen 25,4 × 25,4 cm bei einem Flächengewicht von 1,6 g je Blatt darstellt. Das Blattprodukt zeigt eine glatte, gleichmässige Textur und ist flexibel.

Beispiel 15

Waschmittelzusatzprodukte A & B gemäss der vorliegenden Erfindung werden wie folgt zusammengestellt, wobei die Verfahrensweise des Beispiels 13 Anwendung findet.

	A		B
35 EDTMP	1 g	EDTMP	1,5 g
TAED	4 g	TAED	5,0 g
Stearinsäure	2 g	Laurinsäure	3,0 g
TAEz5	2 g	TAEz5	3,0 g
		Methylvinyläther-Maleinsäureanhydrid-Copolymer	
		MG 250 000	1,0 g
	9 g		13,5 g
45 Substrat:		Substrat:	
Unverwobenes Blatt aus regenerierten Zellulosefasern, enthaltend 30 Gew.-% Äthylacrylatbindemittel.		Blatt aus unverwobenen, regenerierten Zellulosefasern (1,5 Denier), enthaltend 30 Gew.-% Äthylacrylatbindemittel.	
50 Flächengewicht: 0,0025 g/cm ²		Flächengewicht: 0,0050 g/cm ²	

In jedem Falle wurde eine Schmelze aus Carbonsäure und Alkoholäthoxylat hergestellt und die restlichen Bestandteile als Dispersion einverleibt, worauf das Aufbringen auf das Substrat erfolgte.

60 Beispiel 16

50 Teile Tetraacetylhexamethylendiamin (TAHD) werden bei 70 °C geschmolzen und mit 50 Teilen Dobanol (RTM) 45E15 und 10 Teilen des Natriumsalzes von Äthylendiamintetramethylenphosphonsäure vermischt. Diese Mischung wird zum Imprägnieren eines nichtverwobenen Fasersubstrates verwendet, wobei die Verfahrensweise des Beispiels 4 angewendet wird, so dass ein Waschzusatzprodukt folgender Zusammensetzung erhalten wird:

TAHD 5 g
 Dobanol 45E15 5 g
 EDTMP 1 g
 Substrat 1,58 g
 (Precursor:Substrat-Gewichtsverhältnis 7,1:1)

Das Substrat umfasste 100% ungebleichte, willkürlich abgelagerte Kunstseidefasern mit einem MG von 5,5, die mit einem Äthylacrylatbindemittel (Rhoplex HA8) [70% Fasern, 30% Bindemittel] gebunden waren, und hatte ein Flächengewicht von 1,55 g je 645 cm².

Ein ähnliches Produkt wurde mit einem Substrat erhalten, das 100% ungebleichte, willkürlich abgeschiedene Kunstseidefasern mit einem Denier von 3,0 enthielt und ein Flächengewicht von 1,6 g je 645 cm² aufwies.

Ein äquivalentes Produkt wird erhalten, falls die EDTMP durch Diäthylentriaminopentamethylenphosphonsäure (DETPMP) oder Nitrilotrimethylenphosphonsäure (NTMP) ersetzt wird.

Beispiel 17

Ein unverwobenes Blatt mit den Abmessungen 30,48 cm × 25,4 cm, enthaltend ein gebundenes Polyester-Holzpulpen-Gemisch, das von der Firma Chicopee Manufacturing Co., Mill-

town New Jersey, USA, unter der Codebezeichnung SK 650 WFX 577 erhältlich ist, mit einem Flächengewicht von 50 g/m² wurde mit einem Gemisch aus 5 g TAED und 1 g EDTMP, die in einem Gemisch aus 6 g Dobanol 45E7 und 6 g Polyäthylenglykol 6000 dispergiert waren, unter Anwendung der Verfahrensweise des Beispiels 4 imprägniert. Das imprägnierte Produkt war genügend steif und selbsttragend, wenn es horizontal auf einer Kante abgestützt wurde; es hatte einen glatten, wach-sigen Griff.

¹⁰ Ein zufriedenstellendes Produkt wurde auch erhalten, wenn das Substrat durch ein Blatt aus Polyurethanschaum mit den Abmessungen 22,9 cm × 10,2 cm bei einer Dichte von 20 kg/m³ und einer Dicke von 3 mm ersetzt wurde. Die Produktbeladung je Blatt betrug 18 g.

¹⁵ Ähnliche Produkte wie oben wurden erhalten, wenn das TAED durch irgendeine der folgenden Verbindungen ersetzt wurde:

p-Acetoxyacetophenon, 1,3,5-Triacetyl-3,4,6-triazin, Diacetyl-dimethylglyoxim, 2,2-Di(4-hydroxyphenyl)propandiacetat, ²⁰ Tetraacetylhexamethyldiamin, Tetraacetylhydrazin, Methyl-o-acetoxybenzoat, Tetraacetylglycouril oder N-Acetylcaprolactam.

Ähnliche Ergebnisse wurden auch erhalten, wenn das Polyäthylenglykol 6000 durch Sorbitantristearat ersetzt wurde.