



Erfindungspatent für die Schweiz und Liechtenstein
Schweizerisch-liechtensteinischer Patentschutzvertrag vom 22. Dezember 1978

⑫ PATENTSCHRIFT A5

⑯ Gesuchsnummer: 5737/83

⑯ Inhaber:
Colgate-Palmolive Company, New York/NY
(US)

⑯ Anmeldungsdatum: 21.10.1983

⑯ Erfinder:
Broze, Guy, Grace Hollogne (BE)
Laitem, Leopold, Orp-Le-Grand (BE)

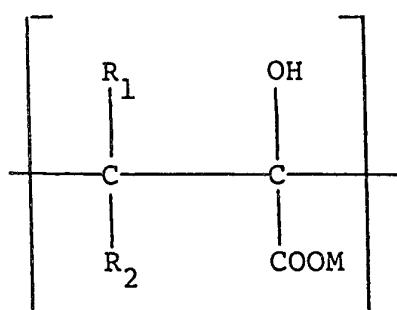
⑯ Patent erteilt: 13.06.1986

⑯ Vertreter:
E. Blum & Co., Zürich

⑯ Stabilisierte teilchenförmige Bleich- und Waschmittelzusammensetzung.

⑯ Die stabilisierte teilchenförmige Bleich- und Waschmittelzusammensetzung enthält ein Bleichmittel aus einer anorganischen Persauerstoffverbindung in Kombination mit einem entsprechenden Aktivator. Des Weiteren enthält die genannte Zusammensetzung 0,1 - 5 Gew.-%, bezogen auf ihr Gesamtgewicht eines Polymeren, das sich aus monomeren Einheiten der Formel

Die beschriebene Zusammensetzung kann zum Bleichen von fleckigen und/oder verschmutzten Textilmaterialien verwendet werden.

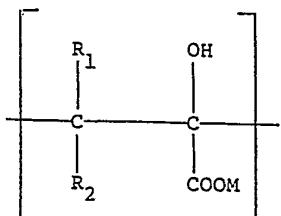


zusammensetzt, worin die Substituenten in Anspruch 1 beschrieben sind. Schliesslich enthält die Zusammensetzung wenigstens ein oberflächenaktives Mittel aus der Gruppe anionische, kationische, nichtionische, ampholytische und zwitterionische Tenside.

PATENTANSPRÜCHE

1. Stabilisierte teilchenförmige Bleich- und Waschmittelzusammensetzung, gekennzeichnet durch einen Gehalt an

- einem Bleichmittel aus einer anorganischen Persauerstoffverbindung in Kombination mit einem entsprechenden Aktivator,
- 0,1 bis 5 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der Bleich- und Waschmittelzusammensetzung, eines Polymeren, bestehend aus monomeren Einheiten der Formel



in der R_1 und R_2 unabhängig voneinander Wasserstoff oder eine Alkylgruppe mit 1 bis 3 C-Atomen bedeuten und M Wasserstoff oder ein Alkalimetall-, Erdalkalimetall- oder Ammoniumkation darstellt, und

c) wenigstens einem oberflächenaktiven Mittel aus der Gruppe der anionischen, kationischen, nicht-ionischen, ampholytischen und zwitterionischen Tenside.

2. Zusammensetzung nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass das Bleichmittel aus einem Alkalimetallperborat in Kombination mit Tetraacetylethylenediamin besteht.

3. Zusammensetzung nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, dass das Tetraacetylethylenediamin in Kombination mit einer Mischung aus Natrium- und Kaliumtriposphat in Körnchen enthalten ist.

4. Zusammensetzung nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, dass das Tetraacetylethylenediamin eine Teilchengrösseverteilung von 0 bis 20% grösser als 150 μm , 10 bis 100% grösser als 100 μm , aber kleiner als 150 μm , 0 bis 50% kleiner als 75 μm und 0 bis 20% kleiner als 50 μm aufweist.

5. Zusammensetzung nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, dass etwa 50% der Tetraacetylethylenediamin-Teilchen eine Teilchengrösse von grösser als 160 μm besitzt.

6. Zusammensetzung nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass das Bleichmittel auch eine organische Peroxyäure enthält.

7. Zusammensetzung nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass das Polymere ein Alkalimetall-poly- α -hydroxyacrylat ist.

8. Zusammensetzung nach Anspruch 7, dadurch gekennzeichnet, dass die Konzentration des Polymeren bei 0,5 bis 3 Gew.-% liegt.

9. Zusammensetzung nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass sie auch ein Waschmittelbuildersalz enthält.

10. Zusammensetzung nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass das oberflächenaktive Mittel aus einem anionischen Tensid besteht.

11. Zusammensetzung nach Anspruch 10, dadurch gekennzeichnet, dass das anionische Tensid ein lineares Alkylbenzolsulfonat ist.

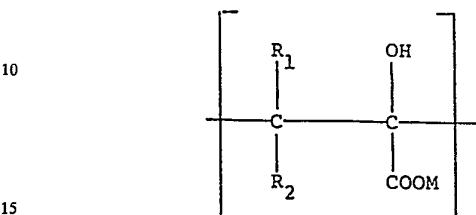
12. Zusammensetzung nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass sie auch ein nichtpolymeres Sequestriermittel enthält.

13. Zusammensetzung nach Anspruch 12, dadurch gekennzeichnet, dass das Sequestriermittel Ethylenediamintetraessigsäure enthält.

14. Zusammensetzung nach Anspruch 1, gekennzeichnet durch einen Gehalt an

a) 2 bis 50 Gew.-% eines Bleichmittels aus einer anorganischen Persauerstoffverbindung in Kombination mit einem Aktivator für diese Persauerstoffverbindung,

b) 0,1 bis 5 Gew.-% eines Polymeren, bestehend aus monomeren Einheiten der Formel



in der R_1 und R_2 unabhängig voneinander Wasserstoff oder eine Alkylgruppe mit 1 bis 3 C-Atomen bedeuten und M

20 Wasserstoff oder ein Alkalimetall-, Erdalkalimetall- oder Ammoniumkation darstellt,

c) 3 bis 50 Gew.-% wenigstens eines oberflächenaktiven Mittels aus der Gruppe der anionischen, kationischen, nicht-ionischen, ampholytischen und zwitterionischen Tenside,

25 d) 1 bis 60 Gew.-% eines Buildersalzes,

e) 0 bis 10 Gew.-% eines nichtpolymeren Sequestriermittels und

f) Wasser und gegebenenfalls Füllmittelsalzen.

15. Zusammensetzung nach Anspruch 14, dadurch gekennzeichnet, dass das Bleichmittel ein Alkalimetallperborat in Kombination mit Tetraacetylethylenediamin enthält.

16. Zusammensetzung nach Anspruch 15, dadurch gekennzeichnet, dass das Tetraacetylethylenediamin in Kombination mit einer Mischung aus Natrium- und Kaliumtriposphat in Körnchen enthalten ist.

17. Zusammensetzung nach Anspruch 15, dadurch gekennzeichnet, dass das Tetraacetylethylenediamin eine Teilchengrösseverteilung von 0 bis 20% grösser als 150 μm , 10 bis 100% grösser als 100 μm , jedoch kleiner als 150 μm , 0 bis 40 50% kleiner als 75 μm und 0 bis 20% kleiner als 50 μm aufweist.

18. Zusammensetzung nach Anspruch 15, dadurch gekennzeichnet, dass etwa 50% der Tetraacetylethylenediamin-Teilchen eine Teilchengrösse von mehr als 160 μm aufweist.

19. Zusammensetzung nach Anspruch 14, dadurch gekennzeichnet, dass das Sequestriermittel aus Ethylenediamintetraessigsäure besteht.

50 Vorliegende Erfindung betrifft stabilisierte teilchenförmige Bleich- und Waschmittelzusammensetzungen, die als Bleichmittel eine anorganische Persauerstoffverbindung in Kombination mit einem Aktivator für die Persauerstoffverbindung und als Stabilisator für das Bleichmittel ein definiertes hydroxycarboxylgruppenhaltiges Polymeres enthält. Insbesondere betrifft die Erfindung teilchenförmige Bleich- und Waschmittelzusammensetzungen mit gesteigerter Bleichleistung in Verbindung mit einer erheblichen Verbesserung der

55 Stabilität der Bleichmittel auf der Grundlage von Peroxysäuren in der Waschlösung aufgrund des Vorhandenseins des hydroxycarboxylgruppenhaltigen Polymeren.

Bleichmittelzusammensetzungen, die aktiven Sauerstoff in der Waschlösung freisetzen, sind bereits umfassend beschrieben worden und werden allgemein bei Waschverfahren angewendet. Im allgemeinen enthalten solche Bleichmittelzusammensetzungen Persauerstoffverbindungen, wie z.B. Perborate, Percarbonate, Perphosphate u. dgl., die die Bleichwir-

kung durch Bildung von Wasserstoffperoxid in wässriger Lösung fördern. Ein merklicher Nachteil, der beim Einsatz solcher Persauerstoffverbindungen auftritt, besteht darin, dass diese Verbindungen bei den relativ niedrigen Waschtemperaturen, die in den meisten Haushaltswaschmaschinen in den Vereinigten Staaten von Amerika angewandt werden, d.h. bei Temperaturen im Bereich von 27 bis 55 °C, nicht optimal wirksam sind. Im Vergleich dazu liegen die Waschtemperaturen bei europäischen Haushaltswaschmaschinen in einem wesentlich höher erstreckten Bereich von im allgemeinen 32 bis 93 °C. Aber selbst in Europa und in anderen Ländern, in denen im allgemeinen zur Zeit noch bei Waschtemperaturen nahe dem Siedepunkt des Wassers gearbeitet wird, ist ein Trend zur Anwendung von niedrigeren Waschtemperaturen festzustellen.

Um die Bleichwirkung von Persauerstoffbleichen zu erhöhen, hat man bereits sogenannte Aktivatoren in Kombination mit Persauerstoffverbindungen angewandt, wobei solche Aktivatoren gewöhnlich aus Carbonsäurederivaten bestehen. Es wird allgemein angenommen, dass durch die Wechselwirkung der Persauerstoffverbindung mit dem Aktivator eine Peroxysäure gebildet wird, die ein besser wirksames Bleichmittel als Wasserstoffperoxid bei niedrigeren Temperaturen darstellt. Zahlreiche Verbindungen sind bereits als Aktivatoren für Persauerstoffbleichen vorgeschlagen worden, beispielsweise Carbonsäureanhydride, siehe die US-Patentschriften 3 298 775, 3 338 839 und 3 532 634, Carbonsäureester, siehe die US-PS 2 995 905, N-Acylverbindungen, wie sie in US-PS 3 912 648 und 3 919 102 beschrieben werden, Cyanamine, siehe US-PS 4 199 466, und Acylsulfoamide, siehe US-PS 3 245 913.

Die Bildung und Stabilität von Peroxysäuren als Bleichmittel in Bleichsystemen, die eine Persauerstoffverbindung und einen organischen Aktivator enthalten, ist als Problem bereits erkannt worden. So wird in US-PS 4 255 452 (Leigh) beispielsweise das Problem behandelt, wie man die Umsetzung von Peroxysäure mit Persauerstoffverbindungen vermeiden kann, da hierbei für den gewünschten Zweck nutzlose Produkte, nämlich die entsprechende Carbonsäure, molekularer Sauerstoff und Wasser, gebildet werden. In der zitierten Patentschrift wird festgestellt, dass solche Nebenreaktionen in doppelter Weise schädlich sind, da Persäure und Persauerstoffverbindung gleichzeitig zerstört werden. Es werden daher bestimmte Polyphosphonsäureverbindungen als chelatbildende Mittel vorgeschlagen, die die vorstehend beschriebene, Peroxysäure verbrauchende Nebenreaktion verhindern und eine verbesserte Bleichwirkung bewirken sollen. Ferner wird in der zuletzt zitierten US-Patentschrift ausgeführt, dass im Unterschied zu den genannten chelatbildenden Mitteln andere, allgemein bekanntere chelatbildende Mittel, wie z.B. Ethylenediamintetraessigsäure (EDTA) und Nitrilotriessigsäure (NTA) im wesentlichen nicht wirksam sind und daher die Bleichwirkung nicht verbessern. Aufgrund dieser Lehre der US-PS 4 255 452 wird die Verwendung von herkömmlichen Sequestermitteln notwendigerweise ausgeschlossen, obwohl viele von ihnen weniger teuer und viel leichter verfügbar sind, als die in der US-Patentschrift vorgeschlagenen Polyphosphonsäureverbindungen.

Der Einfluss von Natriumsilikat, einem in kommerziellen Waschmittelformulierungen allgemein vorhandenen Bestandteil, auf die Zersetzung von Peroxysäure in der Wasch- und/oder Bleichlösung wird in den gleichzeitig anhängigen US-Patentanmeldungen Serial Nr. 354 860 und 354 861 (eingereicht am 4.3.1982) offenbart. Der unerwünschte Verlust von Peroxysäure-Bleichmitteln in der Waschlösung durch Umsetzung der Peroxysäure mit einer solchen Persauerstoffverbindung (genauer mit aus einer solchen Persauerstoffverbindung gebildetem Wasserstoffperoxid) unter Bildung molekularen Sauerstoffs wird, wie man annimmt, durch Gegenwart von Silika-

ten in der Waschlösung katalysiert. Man nimmt an, dass herkömmliche Sequestermittel relativ wirkungslos bei der Verhinderung der eben erwähnten durch Silikate katalysierten Nebenreaktion sind.

5 Dementsprechend liegt der vorliegenden Erfindung die Aufgabe zugrunde, Bleich- und Waschmittelzusammensetzungen zu schaffen, die im Vergleich zu herkömmlichen bleichenden Waschmittelzusammensetzungen, insbesondere in Gegenwart von Silikaten, ein Bleichmittel auf der Grundlage 10 von Peroxysäuren mit wesentlich erhöhter Stabilität in der Waschlösung liefern.

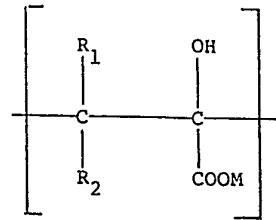
Hydroxycarbonsäurepolymere sind bereits bekannt, als Zusätze zu Waschmitteln für Wäschereien, hauptsächlich als Sequestermittel oder Builder in Waschmittelzusammenset- 15

zungen oder wahlweise als Materialien, die die Lagerbeständigkeit bestimmter relativ instabiler Persauerstoffverbindungen verbessern sollen. So wird beispielsweise in US-PS 3 920 570 ein Verfahren zum Maskieren von Metallionen aus wässrigen Lösungen beschrieben, bei dem ein Alkalimetall- oder Ammoniumsalz einer Poly- α -hydroxyacrylsäure als Ersatz für Natriumtripolyphosphat in der Waschmittelzusammensetzung verwendet wird. US-PS 4 329 244 beschreibt die Verbesserung der Lagerstabilität von Alkalimetallpercarbonat- oder -perphosphatteilchen durch Einarbeitung von Polylactonen, die sich von definierten α -Hydroxyacrylsäurepolymeren herleiten, in solche Teilchen.

Die der Erfindung zugrundeliegende Aufgabe wird durch eine stabilisierte, teilchenförmige Bleich und Waschmittelzusammensetzung gelöst, die gekennzeichnet ist durch einen Ge- 30 halt an

a) einem Bleichmittel aus einer anorganischen Persauerstoffverbindung in Kombination mit einem entsprechenden Aktivator,

35 b) 0,1 bis 5 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der Bleich- und Waschmittelzusammensetzung, eines Polymeren, bestehend aus monomeren Einheiten der Formel



in der R₁ und R₂ unabhängig voneinander Wasserstoff oder eine Alkylgruppe mit 1 bis 3 C-Atomen bedeuten und M 50 Wasserstoff oder ein Alkalimetall-, Erdalkalimetall- oder Ammoniumkation darstellt, und

c) wenigstens einem oberflächenaktiven Mittel aus der Gruppe der anionischen, kationischen, nichtionischen, amphotischen und zwitterionischen Tenside.

Die erfindungsgemäße Bleich- und Waschmittelzusammensetzung lässt sich hervorragend verwenden zum Bleichen von fleckigen und/oder verschmutzten Textilmaterialien, indem man diese gewöhnlich mit einer wässrigen Lösung der erfindungsgemäßen Bleich- und Waschmittelzusammensetzung in Berührung bringt.

60 Die vorliegende Erfindung beruht auf der Feststellung, dass der unerwünschte Verlust an Peroxysäure in der wässrigen Waschlösung durch Umsetzung von Peroxysäure mit einer Persauerstoffverbindung (oder genauer mit aus der Persauerstoffverbindung gebildetem Wasserstoffperoxid) unter Bildung von molekularem Sauerstoff in Bleichsystemen oder Waschlösungen, die erfindungsgemäß relativ geringe Mengen an einem Hydroxycarbonsäurepolymeren enthalten, er-

heblich reduziert wird. Ohne sich auf eine bestimmte Theorie festlegen zu wollen, wird angenommen, dass die Gegenwart von Silikaten (insbesondere von wasserlöslichen Silikaten, wie z.B. Natriumsilikat) in Bleichsystemen, die Persauerstoffverbindungen und Aktivatoren enthalten, auf die vorstehend erwähnte Umsetzung von Peroxsäure mit Wasserstoffperoxid katalytisch wirkt, woraus ein deutlicher Verlust an wirksamem Sauerstoff aus der Waschlösung resultiert, der sonst für den Bleichvorgang verfügbar gewesen wäre. Es wird angenommen, dass solche durch Silikat katalysierte Nebenreaktionen in Gegenwart der für die erfundungsgemässen Zusammensetzung vorgesehenen Hydroxycarbonsäurepolymeren erheblich reduziert werden. Es ist bekannt, dass Metallionen, wie z.B. Eisen- und Kupferionen, die Zersetzung von Wasserstoffperoxid und auch die Umsetzung von Peroxsäure mit Wasserstoffperoxid katalysieren. In bezug auf solche Metallionen-Katalyse war es jedoch überraschend, dass herkömmliche Sequestermittel, wie z.B. EDTA oder NTA, von denen bisher aufgrund des bekannten Standes der Technik angenommen wurde, dass sie unwirksam bei der Unterbindung der vorstehend erwähnten, Peroxsäure verbrauchenden Nebenreaktionen sind (siehe z.B. die Feststellungen in US-PS 4 225 452, Spalte 4, Zeilen 30 bis 45), in die Bleich- und Waschmittelzusammensetzungen gemäss vorliegender Erfahrung eingearbeitet werden können und dabei die Bleichmittel auf der Basis von Peroxsäuren in Lösung stabilisieren.

Die erfundungsgemäss in der Bleich- und Waschmittelzusammensetzung enthaltenen Polymere bestehen aus monomeren Einheiten der oben angegebenen Formel. R_1 und R_2 , die gleich oder verschieden sein können, sind vorzugsweise beide Wasserstoff, und M ist vorzugsweise eine Alkalimetall- oder Ammoniumgruppe, besonders bevorzugt Natrium. Dementsprechend ist in einer bevorzugten Ausführungsform der Erfahrung das polymere Natrium-poly- α -hydroxyacrylat. Der Polymerisationsgrad der Polymeren findet seine Begrenzung allgemein durch das Erfordernis, das die Verbindung bevorzugt in Wasser löslich sein soll.

Die Polymere werden in den erfundungsgemässen Zusammensetzungen in Mengen angewandt, die ausreichen, dass der gewünschte Grad an Stabilisierung für das Bleichmittel auf der Basis von Peroxsäuren in der Waschlösung erreicht wird. Die Konzentrationen für das Polymere in der teilchenförmigen Zusammensetzung liegen im Bereich von 0,1 bis 5 Gew.-%, bezogen auf die Gesamtmenge der Zusammensetzung, vorzugsweise bei 0,5 bis 3 Gew.-% und besonders bevorzugt bei 0,5 bis 2 Gew.-%.

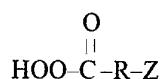
Die für die erfundungsgemässen Zusammensetzung vorgesehenen Hydroxycarbonsäurepolymere können nach irgend einem der zahlreichen bekannten Verfahren hergestellt werden. So werden beispielsweise die Salze der hier besonders geeigneten Poly- α -hydroxyacrylsäuren sowie ein Verfahren zu ihrer Herstellung ausführlich in den US-Patentschriften 3 920 570, 3 994 969, 4 182 806, 4 005 136 und 4 107 411 beschrieben.

Die für den erfundungsgemässen Zweck geeigneten anorganischen Persauerstoffverbindungen umfassen insbesondere solche Verbindungen, die Wasserstoffperoxid im wässrigen Medium freisetzen, wie Alkalimetallperborate, z.B. Natriumperborat und Kaliumperborat, Alkalimetallperphosphate und Alkalimetallpercarbonate. Die Alkalimetallperborate werden gewöhnlich bevorzugt, da sie kommerziell leicht verfügbar und relativ preiswert sind.

Geeignete herkömmliche Aktivatoren sind beispielsweise solche, die in US-PS 4 259 200, Spalte 4 beschrieben werden und auf die hiermit ausdrücklich Bezug genommen wird. Die polyacrylierten Amine sind allgemein von besonderem Interesse, wobei insbesondere Tetraacetylenthylendiamin (TAED)

ein besonders bevorzugter Aktivator ist. Aus Gründen der Lagerstabilität liegt TAED vorzugsweise in den erfundungsgemässen Zusammensetzungen in Form von Agglomeraten oder beschichteten Körnchen vor, die TAED und ein geeignetes Trägermaterial enthalten, beispielsweise eine Mischung aus Natrium- und Kaliumtriposphat. Beschichtete TAED-Körnchen können durch Zusammenmischen von feinzerteilten Teilchen aus Natriumtriposphat und TAED und anschliessendem Versprühen einer wässrigen Lösung von Kaliumtriposphat auf diese Mischung ohne Schwierigkeiten hergestellt werden, wobei gewöhnlich geeignete Granulierungsvorrichtungen, wie beispielsweise ein rotierender Troggranulator, eingesetzt werden. Ein typisches Verfahren zur Herstellung solcher beschichteter TAED-Körnchen wird in US-PS 4 283 302 (Foret et al.) beschrieben. Die TAED-Körnchen besitzen eine bevorzugte Teilchengrösseverteilung wie folgt: 0 bis 20% grösser als 150 μm , 10 bis 100% grösser als 100 μm , aber kleiner als 150 μm , 0 bis 50% kleiner als 75 μm und 0 bis 20% kleiner als 50 μm . Eine andere besonders bevorzugte Teilchengrösseverteilung ist durch eine mittlere Teilchengrösse der TAED-Kügelchen von 160 μm charakterisiert, d.h. 50% der Teilchen haben eine Teilchengrösse von mehr als 160 μm . Diese vorstehend genannten Teilchengrösseverteilungen beziehen sich auf das in den beschichteten Körnchen vorliegende TAED und nicht auf die beschichteten Körnchen selbst. Das Molverhältnis von Persauerstoffverbindung zu Aktivator kann in weiten Bereichen variieren und hängt von der besonderen Wahl der Persauerstoffverbindung und des Aktivators ab. Molverhältnisse von 0,5:1 bis 25:1 sind jedoch im allgemeinen für eine zufriedenstellende Bleichwirkung geeignet.

Das Bleichmittel kann gegebenenfalls auch eine Peroxsäureverbindung in Kombination mit der anorganischen Persauerstoffverbindung und dem Aktivator enthalten. Geeignete Peroxsäureverbindungen umfassen vor allem wasserlösliche Peroxsäuren und ihre wasserlöslichen Salze. Die Peroxsäuren können durch die folgende allgemeine Formel charakterisiert werden:



in der R eine Alkyl- oder Alkylengruppe mit 1 bis 20 C-Atomen oder eine Phenylengruppe und Z ein oder mehrere Gruppen darstellen, die ausgewählt sind aus Wasserstoff, Halogen-, Alkyl-, Aryl- und anionischen Gruppen.

Die bevorzugten organischen Peroxsäuren und deren Salze können 1 bis 4 Peroxygruppen, vorzugsweise 1 oder 2 Peroxygruppen, enthalten und aliphatisch oder aromatisch sein. Die bevorzugten aliphatischen Peroxsäuren umfassen Diperoxyazelainsäure, Diperoxydodecandicarbonsäure und Monoperoxybernsteinsäure. Zu den aromatischen Peroxsäuren, die für den erfundungsgemässen Zweck besonders geeignet sind, gehören bevorzugt Monoperoxyphthalsäure (MPPA), insbesondere das Magnesiumsalz, sowie Diperoxyterephthalsäure. Eine detaillierte Beschreibung der Herstellung von MPPA und dem entsprechenden Magnesiumsalz findet sich in der europäischen Patentveröffentlichung 0 027 693, veröffentlicht am 29. April 1981, auf den Seiten 7 bis 10, auf die hiermit ausdrücklich Bezug genommen wird.

In einer bevorzugten Ausführungsform der Erfahrung enthält die Bleich- und Waschmittelzusammensetzung zusätzlich ein nichtpolymeres Sequestermittel, um die Stabilität der bleichenden Peroxsäureverbindung in Lösung durch Unterbindung seiner Reaktion mit Wasserstoffperoxid in Gegenwart von Metallionen zu erhöhen. Der Ausdruck «Sequestermittel» bezieht sich hierbei auf organische Verbin-

dungen, die fähig sind, einen Komplex mit Cu^{2+} -Ionen zu bilden, so dass die Stabilitätskonstante (pK) der Komplexierung gleich oder grösser 6 bei 25 °C in Wasser bei einer Ionenstärke von 0,1 Mol/l ist, wobei pK durch die folgende Formel definiert ist: $\text{pK} = -\log K$, wobei K die Gleichgewichtskonstante darstellt. So sind beispielsweise die pK -Werte für die Komplexierung von Kupferionen mit NTA und EDTA unter den angegebenen Bedingungen 12,7 bzw. 18,8. Die in der erfundungsgemässen Zusammensetzung bevorzugt eingesetzten Sequestierungsmittel schliessen mithin anorganische Verbindungen aus, die gewöhnlich in Waschmittelformulierungen als Buildersalze eingesetzt werden. Dementsprechend umfassen geeignete Sequestierungsmittel vor allem die Natriumsalze der Nitritotriessigsäure (NTA), Ethyleniamintetraessigsäure (EDTA), Diethylentriaminpentaessigsäure (DETDA), Diethylentriaminpentamethylenphosphonsäure (DTPMP) sowie Ethyleniamintetramethylenphosphonsäure (EDITEMPA). EDTA ist für den Einsatz in erfundungsgemässen Zusammensetzungen besonders bevorzugt.

Die erfundungsgemässen Bleich- und Waschmittelzusammensetzungen enthalten ein oder mehrere oberflächenaktive Mittel aus der Gruppe der anionischen, nichtionischen, kationischen, ampholytischen und zwitterionischen Tenside.

Zu den anionischen oberflächenaktiven Mitteln, die für die erfundungsgemässen Zusammensetzungen geeignet sind, gehören insbesonders solche Verbindungen, die eine organische hydrophobe Gruppe mit etwa 8 bis 26 C-Atomen, vorzugsweise etwa 10 bis 18 C-Atomen, und wenigstens eine wasserlöslichmachende Gruppe enthalten, ausgewählt aus der Gruppe der Sulfonate, Sulfate, Carboxylate, Phosphonate und Phosphate, so dass sie ein wasserlösliches Tensid bilden.

Beispiele für geeignete anionische Tenside umfassen Seifen, wie wasserlösliche Salze (z.B. die Natrium-, Kalium-, Ammonium- und Alkanolammoniumsalze) von höheren Fettsäuren oder Harzsalzen mit etwa 8 bis 20 C-Atomen, vorzugsweise 10 bis 18 C-Atomen. Geeignete Fettsäuren können aus Ölen und Wachsen tierischen oder pflanzlichen Ursprungs erhalten werden, beispielsweise aus Talgöl, Schmalz, Kokosnussöl sowie deren Mischungen. Besonders geeignet sind die Natrium- und Kaliumsalze der Fettsäuremischungen aus Kokosnussöl und Talgöl, z.B. Natriumkokosnusseife und Kaliumtalgseife.

Die bevorzugte Klasse der anionischen Tenside kann ausserdem wasserlösliche sulfatierte und sulfonierte Tenside mit einem Alkylrest mit etwa 8 bis 26 C-Atomen, vorzugsweise von etwa 12 bis 22 C-Atomen, umfassen. (Der Ausdruck «Alkyl» umfasst den Alkylanteil der höheren Alkylreste). Beispiele für sulfonierte anionische Tenside sind die einkernigen höheren alkyaromatischen Sulfonate, beispielsweise die höheren Alkylbenzolsulfonate mit etwa 10 bis 16 Kohlenstoffatomen in der höheren Alkylgruppe, die geradkettig oder verzweigt sein kann, wie z.B. die Natrium-, Kalium- und Ammoniumsalze höherer Alkylbenzolsulfonate, höherer Alkytoluolsulfonate und höherer Alkylphenolsulfonate.

Andere vor allem geeignete anionische Tenside sind die Olefinsulfonate, einschliesslich langkettiger Alkensulfonate, langkettiger Hydroxyalkansulfonate oder von Gemischen aus Alkensulfonaten und Hydroxyalkansulfonaten. Die Olefinsulfonate können in herkömmlicher Weise durch Umsetzung von SO_3 mit langkettigen Olefinen mit etwa 8 bis 25 C-Atomen, vorzugsweise etwa 12 bis 21 C-Atomen, hergestellt werden. Diese bevorzugten Olefine haben die Formel $\text{RCH}=\text{CHR}_1$, in der R eine höhere Alkylgruppe mit 6 bis 23 C-Atomen und R_1 eine Alkylgruppe mit etwa 1 bis 17 C-Atomen oder Wasserstoff ist. Es entsteht hierbei gewöhnlich eine Mischung aus Sultonen und Alkensulfonsäuren, die dann be-

handelt werden kann, um die Sultone in Sulfonate umzuwandeln.

Andere Beispiele für Sulfat oder Sulfonattenside sind Paraffinsulfonate mit etwa 10 bis 20 C-Atomen, vorzugsweise mit etwa 15 bis 20 C-Atomen. Die primären Paraffinsulfonate können durch Umsetzung langkettiger α -Olefine mit Bisulfiten hergestellt werden. Bei den Paraffinsulfonaten ist die Sulfonatgruppe über die Paraffinkette verteilt, wie in den US-Patentschriften 2 503 280, 2 507 088, 3 260 741, 3 372 188 und in der DE-PS 735 096 gezeigt ist.

Andere besonders brauchbare Sulfat- und Sulfonattenside umfassen z.B. Natrium- und Kaliumsulfate von höheren Alkoholen mit etwa 8 bis 18 C-Atomen, wie z.B. Natriumaryl-sulfat und Natriumtalgalkoholsulfat, Natrium- und Kaliumsalze von α -Sulfofettsäureestern mit etwa 10 bis 20 C-Atomen in der Acylgruppe, z.B. Methyl- α -sulfomyristat und Methyl- α -sulfotallowat, Ammoniumsulfate von Mono- und Diglyceriden von höheren (C_{10} - C_{18})-Fettsäuren, z.B. Stearinsäuremono-glyceridmonosulfat, Natrium- und Alkylolammoniumsalze von Alkylpolyethoxyethersulfaten, die durch Kondensation von 1 bis 5 Molen Ethylenoxid mit einem Mol höherem (C_8 - C_{18})-Alkohol hergestellt werden, höheren Alkyl (C_{10} - C_{18})-glycerylethernatriumsulfonaten und Alkyl-phenol-polyethoxyether-natrium- oder -kaliumsulfate mit etwa 1 bis 6 Oxyethylengruppen im Molekül, in denen die Alkylgruppen etwa 8 bis 12 C-Atome enthalten.

Die besonders bevorzugten wasserlöslichen anionischen Tenside sind vor allem die Ammonium- und substituierten Ammoniumsalze (wie die Mono-, Di- und Tri-ethanolamine), ferner die Alkalimetallsalze (wie die Natrium- und Kaliumsalze) sowie die Erdalkalimetallsalze (wie die Calcium- und Magnesiumsalze) von höheren Alkylbenzolsulfonaten, Olefinsulfonaten und höheren Alkylsulfaten. Von den oben aufgeführten anionischen Tensiden sind die linearen Natriumalkylbenzolsulfonate (LABS) ganz besonders bevorzugt.

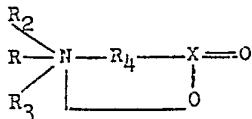
Die nichtionischen synthetischen organischen Tenside besitzen eine organische hydrophobe und eine organische hydrophile Gruppe und werden typischerweise durch Kondensation einer organischen aliphatischen oder alkyaromatischen hydrophoben Verbindung mit Ethylenoxid, das hydrophil ist, hergestellt. Praktisch kann jede hydrophobe Verbindung mit einer Carboxy-, Hydroxy-, Amido- oder Amino-gruppe mit einem an das Stickstoffatom gebundenen freien Wasserstoffatom mit Ethylenoxid oder mit dessen Hydratisierungsprodukt, Polyethylenglykol, zu einem nichtionischen Tensid kondensiert werden. Die Länge der hydrophilen oder Polyoxyethylenkette kann leicht eingestellt werden, um das gewünschte Gleichgewicht zwischen hydrophoben und hydrophilen Gruppen zu erzielen.

Die nichtionischen Tenside umfassen vor allem Polyethylenoxidkondensationsprodukte aus 1 Mol Alkylphenol mit etwa 6 bis 12 C-Atomen in einer geraden und verzweigten Kette und etwa 5 bis 30 Molen Ethylenoxid, z.B. das Kondensationsprodukt aus Nonylphenol und 9 Molen Ethylenoxid, das Kondensationsprodukt aus Dodecylphenol und 15 Molen Ethylenoxid und das Kondensationsprodukt aus Dinonylphenol und 15 Molen Ethylenoxid. Kondensationsprodukte der entsprechenden Alkylthiophenole mit 5 bis 30 Molen Ethylenoxid sind ebenfalls geeignet.

Von den vorstehend beschriebenen nichtionischen oberflächenaktiven Mitteln werden ethoxylierte Alkohole bevorzugt. Besonders bevorzugte nichtionische oberflächenaktive Mittel umfassen das Kondensationsprodukt aus Kokosnussfettalkohol und etwa 6 Molen Ethylenoxid je Mol Kokosnussfettalkohol, das Kondensationsprodukt aus Talgfettalkohol und etwa 11 Molen Ethylenoxid je Mol Talgfettalkohol, das Kondensationsprodukt aus einem sekundären Fettalkohol mit etwa 11 bis 15 C-Atomen und etwa 9 Molen

Ethylenoxid je Mol Fettalkohol und Kondensationsprodukte aus mehr oder weniger verzweigten primären Alkoholen, deren Seitenkette überwiegend die 2-Methylgruppe ist, und etwa 2 bis 12 Molen Ethylenoxid.

Zwitterionische Tenside, wie Betaine und Sulfobetaine der folgenden Formel

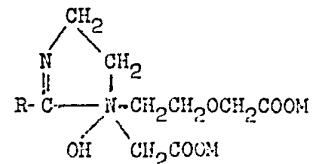


in der R eine Alkylgruppe mit etwa 8 bis 18 C-Atomen, R₂ und R₃ Alkylen- oder Hydroxyalkylengruppen mit etwa 1 bis 4 C-Atomen, R₄ eine Alkylen- oder Hydroxyethylengruppe mit 1 bis 4 C-Atomen darstellen und X = C oder S = O ist, sind ebenfalls geeignet. Die Alkylgruppe kann eine oder mehrere intermediäre Bindungen, wie Amid-, Ether- oder Polyetherbindungen, oder nichtfunktionelle Substituenten aufweisen, wie Hydroxylgruppen oder Halogenatome, die den hydrophoben Charakter der Gruppe nicht wesentlich beeinträchtigen. Für X = C ist das Tensid ein Betain und für X = S = O ist das Tensid ein Sulfobetain oder Sultain.

Kationische oberflächenaktive Mittel können ebenfalls verwendet werden. Sie umfassen vor allem oberflächenaktive Verbindungen, die eine organische hydrophobe Gruppe enthalten, die einen Teil eines Kations bildet, wenn die Verbindung in Wasser gelöst wird, sowie eine anionische Gruppe: Typische kationische oberflächenaktive Verbindungen sind Amin- und quaternäre Ammoniumverbindungen.

Beispiele für geeignete synthetische kationische Tenside umfassen normale primäre Amine der Formel RNH₂, in der R eine Alkylgruppe mit etwa 12 bis 15 C-Atomen ist, Di-amine der Formel RNHC₂H₄NH₂, in der R eine Alkylgruppe mit etwa 12 bis 22 C-Atomen bedeutet, beispielsweise N-2-Aminoethyl-stearylamin und N-2-Aminoethylmyristylamin; ferner Amidgruppen aufweisende Amine, beispielsweise solche der Formel R₁CONHIC₂H₄NH₂, in der R₁ eine Alkylgruppe mit etwa 8 bis 20 C-Atomen darstellt, z.B. N-2-Aminoethylstearylamin und N-Aminoethylmyristylamin, ferner quaternäre Ammoniumverbindungen, bei denen in typischer Weise eine der an das Stickstoffatom gebundenen Gruppen eine Alkylgruppe mit etwa 8 bis 22 C-Atomen ist und drei der an das Stickstoffatom gebundenen Gruppen Alkylgruppen mit 1 bis 3 C-Atomen bedeuten, einschließlich Alkylgruppen, die inerte Substituenten tragen, wie Phenylgruppen, in Verbindung mit einem Anion, wie Halogen, Acetat, Methosulfat usw. Die Alkylgruppe kann intermediäre Bindungen, wie Amidbindungen, aufweisen, die den hydrophoben Charakter der Gruppe nicht wesentlich beeinträchtigen, beispielsweise quaternäres Stearylaminopropyl-ammoniumchlorid. Typische Tenside vom Typ der quaternären Ammoniumverbindungen sind Ethyl-dimethyl-stearyl-ammoniumchlorid, Benzyl-dimethyl-stearylammmoniumchlorid, Trimethyl-stearylammmoniumchlorid, Trimethyl-cetyl-ammoniumbromid, Dimethyl-ethyl-laurylammmoniumchlorid, Dimethyl-propyl-myristylammmoniumchlorid und die entsprechenden Methosulfate und Acetate.

Ampholytische Tenside eignen sich ebenfalls für die erfundengemässen Zwecke. Ampholytische Tenside sind bekannt und viele brauchbare Tenside dieser Klasse sind von A.M. Schwartz, J.W. Perry und J. Birch in «Surface Active Agents and Detergents», Interscience Publishers, New York, 1958, Band 2 beschrieben. Beispiele für geeignete amphoter Tenside sind Alkyl-β-iminodipropionate RN(C₂H₄COOM)₂, Alkyl-β-aminopropionate RN(H)C₂H₄COOM und langketige Imidazolderivate der allgemeinen Formel



wobei in jeder der vorstehenden Formeln R eine hydrophobe acyclische Gruppe mit etwa 8 bis 18 C-Atomen und M ein Kation zur Neutralisation des Anions bedeutet. Spezifische brauchbare amphoter Tenside umfassen das Dinatriumsalz von Undecyl-cycloimidinium-ethoxyethionsäure-2-ethion-säure, Dodecyl-β-alanin und die inneren Salze der 2-Trime-thylaminolaurinsäure.

Die Bleich- und Waschmittelzusammensetzungen gemäss der Erfindung können wahlweise einen Builder des Typs, der allgemein in Waschmittelformulierungen angewandt wird, enthalten. Geeignete Builder umfassen vor allem herkömmliche anorganische wasserlösliche Buildersalze, wie z.B. wasserlösliche Salze von Phosphaten, Pyrophosphaten, Orthophosphaten, Polyphosphaten, Silikaten, Carbonaten u.dgl. Bevorzugte organische Builder umfassen insbesondere wasserlösliche Phosphonate, Polyphosphonate Polyhydroxysulfonate, Polyacetate, Carboxylate, Polycarboxylate, Succinate u.dgl.

Spezifische Beispiele für anorganische Phosphatbuilder sind Natrium- und Kaliumtripolyphosphate, Pyrophosphate und Hexametaphosphate. Die bevorzugten organischen Polyphosphonate umfassen z.B. die Natrium- und Kaliumsalze der Ethan-1-hydroxy-1,1-diphosphonsäure und die Natrium- und Kaliumsalze der Ethan-1,1,2-triphosphonsäure. Beispiele für diese und andere phosphorhaltige Builderverbindungen sind in den US-Patentschriften 3 213 030, 3 422 021, 3 422 137 und 3 400 176 beschrieben. Pentanatriumtripolyphosphat und Tetranatriumpyrophosphat sind besonders bevorzugte wasserlösliche anorganische Builder.

Spezifische Beispiele für nichtphosphorhaltige anorganische Builder sind wasserlösliche anorganische Carbonate, Bicarbonate und Silikate. Die Alkalimetallsalze, beispielsweise die Natrium- und Kaliumsalze, der Carbonate, Bicarbonate und Silikate sind besonders gut geeignet für den erfundengemässen Zweck.

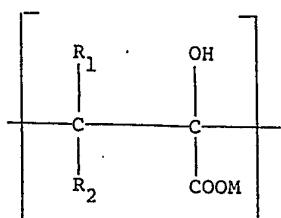
Wasserlösliche organische Builder sind ebenfalls geeignet. Beispiele hierfür sind die Alkalimetall-, Ammonium- und substituierten Ammonium-polyacetate-carboxylate, -poly-carboxylate und -polyhydroxysulfonate. Spezifische Beispiele für Polyacetat- und Polycarboxylatbuilder umfassen die Natrium-, Kalium-, Lithium-, Ammonium- und substituierten Ammoniumsalze der Ethylendiamintetraessigsäure, Nitrilotriessigsäure, Benzolpolycarbonsäuren (d.h. der Penta- und Tetrasäuren), der Carboxymethoxybersteinsäure und der Zitronensäure.

Wasserunlösliche Builder können ebenfalls eingesetzt werden, insbesondere komplexe Silikate und ganz besonders die komplexen Natriumalumosilikate, wie die Zeolithe, z.B. Zeolith 4A, ein Zeolithmolekültyp, in dem das einwertige Kation Natrium ist und die Porengröße bei etwa 0,4 nm liegt. Die Herstellung solcher Zeolithtypen wird in US-PS 3 114 603 beschrieben. Die Zeolithe können amorph oder kristallin sein und enthalten Hydratationswasser, wie aus der Literatur bekannt ist.

Ferner ist die Verwendung von inerten, wasserlöslichen Füllstoffsalzen in den erfundengemässen Zusammensetzungen möglich. Ein bevorzugtes Füllstoffsalz ist Alkalimetallsulfat, beispielsweise Kalium- oder Natriumsulfat, wobei das letztere besonders bevorzugt wird.

Die erfindungsgemäßen Bleich- und Waschmittelzusammensetzungen können auch verschiedene Hilfsstoffe enthalten, z.B. Färbemittel wie Pigmente und Farbstoffe, Antivergrauungsmittel, wie z.B. Carboxymethylzellulose, optische Aufheller, wie anionische, kationische und nichtionische Aufheller, Schaumstabilisatoren, wie Alkanolamide, proteolytische Enzyme, Parfüme u.dgl., die alle für den Gebrauch in Waschmittelzusammensetzungen zum Waschen für Textilien gut bekannt sind.

Eine bevorzugte Zusammensetzung der erfindungsgemäßen Bleich- und Waschmittel ist charakterisiert durch einen Gehalt an (a) 2 bis 50 Gew.-% eines Bleichmittels aus einer anorganischen Persauerstoffverbindung in Kombination mit einem Aktivator für die Persauerstoffverbindung; (b) 01 bis 5 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der Bleich- und Waschmittelzusammensetzung, eines Polymeren, bestehend aus monomeren Einheiten der Formel



in der R₁ und R₂ unabhängig voneinander Wasserstoff oder eine Alkylgruppe mit 1 bis 3 C-Atomen bedeuten und M Wasserstoff oder ein Alkalimetall-, Erdalkalimetall- oder Ammoniumkation darstellt; (c) 3 bis 50 Gew.-% eines oberflächenaktiven Mittels; (d) 1 bis 60 Gew.-% eines Builders und (e) 0 bis 10 Gew.-% eines nichtpolymeren Sequestermittels. Der Rest der Zusammensetzung kann hauptsächlich aus Wasser, Füllstoffsalzen, wie z.B. Natriumsulfat, und geringeren Mengen an Hilfsstoffen, ausgewählt aus den oben beschriebenen verschiedenen Hilfsstoffen, bestehen.

Die erfindungsgemäßen Bleich- und Waschmittelzusammensetzungen sind teilchenförmige Zusammensetzungen, die durch Sprühgetrocknungsverfahren ebenso wie durch Verfahren des trockenen Vermischens oder des Agglomerierens der Einzelbestandteile hergestellt werden können. Vorzugsweise werden Zusammensetzungen durch Sprühgetrocknen einer wässrigen Aufschlämmung der nicht hitzeempfindlichen Bestandteile hergestellt, wobei sprühgetrocknete Teilchen gebildet werden, worauf diese Teilchen mit den wärmeempfindlichen Bestandteilen vermischt werden, beispielsweise mit dem Bleichmittel (d.h. der Persauerstoffverbindung und dem organischen Aktivator) und Hilfsstoffen wie Parfüm und Enzymen. Das Mischen kann in geeigneten Vorrichtungen, wie z.B. einer Rotationstrommel, durchgeführt werden. Das besondere Poly- α -hydroxyacrylat, das in den erfindungsgemäßen Bleich- und Waschmittelzusammensetzungen verwendet wird, kann ohne Schwierigkeiten durch Einführen eines Vorläufers dieses Polymeren in Form eines Polylactons in die Seifenmischaufschlämmung hergestellt werden, wobei dieser Vorläufer bevorzugt hydrolysiert und dann neutralisiert wird (im allgemeinen mit NaOH), wobei sich das Natrium-poly- α -hydroxyacrylat als ein Bestandteil der sprühgetrockneten Waschmittelteilchen bildet.

25

Die erfindungsgemäßen Bleich- und Waschmittelzusammensetzungen können zu der Waschlösung in ausreichender Menge zugefügt werden, so dass sie etwa 3 bis 100 Teile aktiven Sauerstoff pro 1 Million Teile der Lösung liefern, wobei eine Konzentration von etwa 5 bis 40 ppm im allgemeinen bevorzugt wird.

Die Erfindung wird nachfolgend anhand von Beispielen weiter erläutert.

35

Beispiel 1

Es wurde eine bevorzugte Bleich- und Waschmittelzusammensetzung aus folgenden Bestandteilen hergestellt:

Bestandteil	Gew.-%
Lineares Natrium-C ₁₀ -C ₁₃ -alkylbenzolsulfonat	5
Ethoxylierter primärer C ₁₁ -C ₁₈ -Alkohol (11 Mole Ethylenoxid pro mol Alkohol)	3
Seife (Natriumsalz von C ₁₂ -C ₂₂ -Carbonsäuren)	5
Pantanatriumtripolyphosphat (TPP)	40
EDTA	0,5
TAED	2,3
Natriumsilikat	3
Natrium-PLAC ⁽¹⁾	1
Natriumperborat-Tetrahydrat	13,2
Optische Aufheller und Pigment	0,2
Parfüm	0,3
proteolytische Enzyme	0,3
Natriumsulfat und Wasser	Rest (auf 100)

⁽¹⁾ abgekürzte Bezeichnung für Natrium-poly- α -hydroxy acrylat

Die vorstehende bleichende Waschmittelzusammensetzung wurde in der Weise hergestellt, dass eine wässrige Aufschlämmung mit einem Gehalt von 60 Gew.-% einer Mischung, die sämtliche oben angegebenen Bestandteile mit Ausnahme der Enzyme, des Parfüms, des TAED und des Natriumperborats enthielt, sprühgetrocknet wurde. Das Natrium-PLAC wurde nicht als solches in die wässrige Aufschlämmung eingeführt, sondern statt dessen ein Vorläufer davon, nämlich ein dem Dehydrationsprodukt einer Polyhydroxyacrylsäure entsprechendes Polylacton, das in den Seifenmischer eingetragen wurde, wo es hydrolysiert und neutralisiert wurde und in dem sprühgetrockneten Pulver das Natri-

um-PLAC bildete. Das erhaltene teilchenförmige und sprühgetrocknete Produkt besass eine Teilchengröße im Bereich von 1,41 bis 0,053 mm. Das sprühgetrocknete Produkt wurde anschliessend in einer rotierenden Trommel mit den geeigneten Mengen Natriumperborat von ähnlicher Teilchengröße, TAED, Enzym und Parfüm gemischt, wobei ein teilchenförmiges Produkt der vorstehend angegebenen Zusammensetzung mit einem Feuchtigkeitsgehalt von ungefähr 13 Gew.-% erhalten wurde.

Das vorstehend beschriebene Produkt wurde zum Waschen von verschmutzten Textilien sowohl bei der Handwäsche als auch in einer Waschmaschine eingesetzt. In beiden

Waschverfahren zeigte das Produkt eine gute Wasch- und Bleicheistung.

Weitere zufriedenstellende Produkte können durch Veränderung der Konzentrationen der folgenden Hauptbestandteile in der vorstehend beschriebenen Zusammensetzung erhalten werden, wie aus der folgenden Tabelle hervorgeht:

Bestandteil	Gew.-%
Alkylbenzolsulfonat	4 -12
Ethoxylierter Alkohol	1 - 6
Seife	1 -10
TPP	15 -50
Enzyme	0,1- 1
EDTA	0,1- 2
TAED	1 -10
Natriumperborat	5 -20
Natrium-PLAC	0,1- 5

Für hochkonzentrierte pulverige Vollwaschmittel können das Alkylbenzolsulfonat und die Seife in der vorstehend be-

schriebenen Zusammensetzung weggelassen werden und der Gehalt an ethoxyliertem Alkohol kann bis zu einer oberen Grenze von 20% erhöht werden.

Beispiel 2

Es wurden Bleichtests durchgeführt, wie weiter unten beschrieben, wobei die Bleicheistung von bleichenden Waschmitteln von ähnlicher Zusammensetzung, ausgenommen die Menge an Natrium-poly- α -hydroxyacrylat («Natrium-PLAC»), verglichen wurde. Die Zusammensetzungen wurden durch nachträgliches Zusetzen von Granulaten aus Natriumperborat-Tetrahydrat und Tetraacetylhexylendiamin (TAED) zu einer sprühgetrockneten Waschmittelzusammensetzung hergestellt, wobei die in Tabelle 1 zusammengestellten bleichenden Waschmittelzusammensetzungen erhalten wurden. Die in Tabelle 1 angegebenen Zahlenwerte bedeuten Gewichtsprozente.

Tabelle 1

Bestandteil

Lineares Natrium C ₁₀ -C ₁₃ -alkylbenzolsulfonat	
Ethoxylierter primärer C ₁₁ -C ₁₈ -Alkohol (11 Mole Ethylenoxid pro Mol)	
Seife (Natriumsalz von C ₁₂ -C ₂₂ -Carbonsäure)	
Natriumsilikat (1Na ₂ O:2SiO ₂)	
Natrium-Plac	
Pantanatriumtripolyphosphat (TPP)	
Optischer Aufheller (Stilben)	
Natriumperborat-Tetrahydrat	
TAED	
Natriumsulfat und Wasser	

Testverfahren

Die Bleichtests wurden in einer Ahiba-Apparatur bei maximalen Temperaturen von 60 °C bzw. 80 °C durchgeführt. 600 ml Leitungswasser mit einer Wasserhärte von etwa 320 ppm, berechnet als Calciumcarbonat, wurden in jeden der 6 Becher der Ahiba-Apparatur eingefüllt. Sechs Baumwollstoffproben (8 cm × 12 cm), die mit Immedialschwarz angeschmutzt waren, wurden ebenfalls in jeden Becher eingebracht. Das Anfangsreflexionsvermögen jeder Stoffprobe wurde mit einem Gardner XL 20-Reflexionsmessgerät gemessen.

Jeweils 6 g von einer der Zusammensetzungen A bis F, die in Tabelle 1 aufgeführt sind, wurden in jeweils einen der sechs Becher der Ahiba-Apparatur eingefüllt, so dass jeder der sechs Becher eine andere Waschmittelzusammensetzung enthielt. Die bleichenden Waschmittelzusammensetzungen wur-

Zusammensetzung in Gew.-%

A	B	C	D	E	F
6	6	6	6	6	6
3	3	3	3	3	3
4	4	4	4	4	4
4	4	4	4	4	4
0,0	0,6	1,2	1,8	2,4	3,0
32	32	32	32	32	32
0,2	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2
4,5	4,5	4,5	4,5	4,5	4,5
3,8	3,8	3,8	3,8	3,8	3,8
					Rest (auf 100)

den in jedem Becher mit einer Mischervorrichtung sorgfältig gemischt und danach der Waschzyklus begonnen. Die Badtemperatur, die anfangs 30 °C betrug, liess man um 1 °C pro Minute ansteigen, bis die maximale Testtemperatur (60 °C bzw. 80 °C) erreicht war. Die maximale Temperatur wurde dann etwa 15 Minuten lang aufrechterhalten. Die Becher wurden dann entfernt und jede Stoffprobe zweimal mit kaltem Wasser gewaschen und dann getrocknet.

Das Endreflexionsvermögen der Proben wurde wiederum gemessen und die Differenz (Δ Rd) zwischen den End- und Anfangsreflexionswerten bestimmt. Danach wurde ein Durchschnittswert von Δ Rd für die sechs Stoffproben in jedem Becher berechnet. Die Ergebnisse der Bleichprüfungen sind in Tabelle 2 aufgeführt, wobei die Werte für Δ Rd Durchschnittswerte für die betreffende Zusammensetzung und den angegebenen Test darstellen.

Tabelle 2

Δ Rd (Durchschnittswerte)

Anschmutzungsmittel: Immedialschwarz

Test-temperatur	0%	0,6%	1,2%	1,8%	2,4%	3,0%
	Natrium-PLAC	Natrium-PLAC	Natrium-PLAC	Natrium-PLAC	Natrium-PLAC	Natrium-PLAC
	(A)	(B)	(C)	(D)	(E)	(F)
60 °C	6,2	6,3	6,7	6,9	7,3	7,2
80 °C	10,5	10,9	11,2	11,8	12,4	12,8

Aus Tabelle 2 geht hervor, dass die erhaltene Bleicheistung umso besser ist, je grösser die Menge an Natrium-PLAC in der Waschmittelzusammensetzung ist.

Beispiel 3

Die Konzentration an Peroxsäure (Peressigsäure) in Lö-

sung und die Gesamtkonzentration an aktivem Sauerstoff wurden als Funktion der Zeit für Waschlösungen bestimmt, die jeweils eine der Zusammensetzungen G bis J enthielten, die in Tabelle 3 aufgeführt sind. Das Prüfungsverfahren wurde wie folgt durchgeführt:

1 Liter Leitungswasser wurde in einen 2 L-Becher eingefüllt und dann auf eine konstante Temperatur von 60 °C in einem Wasserbad erwärmt. Jeweils 10 g der zu prüfenden Zusammensetzung wurden dann in den Becher gegeben (Zeit = 0), wobei gründlich gemischt wurde. Nach jeweils bestimmten Zeitabständen (3, 7, 13, 20 und 30 Minuten) wurden jeweils zwei 50 ml-Proben aus der Waschlösung abgezogen und in diesen Proben die Gesamtkonzentration an aktivem Sauerstoff und die Peressigsäurekonzentration mit den nachstehend beschriebenen Verfahren bestimmt.

Bestimmung der Gesamtkonzentration an aktivem Sauerstoff.

Eine der vorstehend erwähnten 50 ml-Proben wurde in einen 300 ml-Erlenmeyerkolben, der mit einem Bodenstopfen ausgestattet war und 15 ml einer Schwefelsäure/Molybdat-Mischung enthielt, gegossen. Die Mischung aus Schwefelsäure und Molybdat war zuvor in grösseren Mengen durch Auflösen von 0,18 g Ammoniummolybdat in 750 ml entionisiertem Wasser und anschliessendem Zufügen von 320 ml einer etwa 36n Schwefelsäure unter Rühren hergestellt worden. Die Lösung in dem Erlenmeyerkolben wurde sorgfältig durchmischt und dann 5 ml einer 10%igen KJ-Lösung in entionisiertem Wasser zugefügt. Der Erlenmeyerkolben wurde mit einem Stopfen verschlossen, geschüttelt und dann an einem dunklen Platz 7 Minuten lang stehengelassen. Anschliessend wurde die Lösung in der Flasche mit einer 0,1n Natriumthiosulfatlösung in entionisiertem Wasser titriert. Das erforderliche Volumen an Thiosulfat (in ml) entspricht der Gesamtkonzentration an aktivem Sauerstoff (in m/Mol/1) in der Waschlösung. Die Testergebnisse für die drei geprüften Zusammensetzungen sind in Tabelle 4 zusammengestellt.

Bestimmung der Peressigsäurekonzentration.

Eine 50 ml-Probe wurde in ein 400 ml-Becherglas, das etwa 100 g gemahlenes Eis enthielt, unter Rühren eingegossen, worauf 10 ml Essigsäure (analysenrein) und 5 ml der vorstehend erwähnten 10%igen wässrigen KJ-Lösung zugefügt wurden, wobei nach jedem solchen Zusatz die Mischung gründlich gerührt wurde. Die erhaltene Lösung wurde anschliessend sofort mit der vorstehend erwähnten 0,1n Thiosulfatlösung titriert, bis die gelbbraune Farbe verschwand. Das erforderliche Volumen an Thiosulfat (in ml) entspricht der Konzentration an Peroxysäure (in mMol/1) in der Waschlösung. Die Testergebnisse sind ebenfalls in Tabelle 4 angegeben.

Tabelle 3
Bestandteil

		Zusammensetzung (Gew.-%)		
		G	H	J
Lineares Natrium C ₁₀ –C ₁₃ -Alkylbenzolsulfonat		6,0	6,0	6,0
Ethoxylierter C ₁₁ –C ₁₈ -Alkohol (11 Mole Ethylenoxid pro Mol Alkohol)		3,0	3,0	3,0
Seife (Natriumsalz von C ₁₂ –C ₂₂ -Carbonsäuren)		4,0	4,0	4,0
Pantanatriumtripolyphosphat (TPP)		32,0	32,0	32,0
Natriumdisilikat		4,0	4,0	4,0
Natrium-PLAC		0,0	1,0	3,0
EDTA		0,0	0,50	0,0
TAED		5,0	5,0	5,0
Natriumperborat-Tetrahydrat		6,0	6,0	6,0
Optische Aufheller		0,2	0,2	0,2
Natriumsulfat und Wasser		Rest (auf 100)		

Tabelle 4
Aktiver Sauerstoff in der Waschlösung (mMol/l)

Zeit (Min.)	ohne Natrium- PLAC (G)	mit 1% Natrium- PLAC (H)	mit 3% Natrium- PLAC (J)
3	2,75	3,2	3,4
7	2,0	2,8	3,3
13	1,45	2,2	3,15
20	1,0	1,8	2,9
30	0,5	1,3	2,3

Peressigsäure-Konzentration in der Waschlösung (mMol/l)

Zeit (Min.)	G	H	J
3	2,4	2,8	2,9
7	1,9	2,5	2,7
13	1,30	2,0	2,3
20	0,9	1,5	1,8
30	0,40	1,0	1,1

Aus Tabelle 4 ist ersichtlich, dass die Zusammensetzungen, die Natrium-PLAC enthalten, wesentlich stabiler sind und einen bei weitem geringeren Verlust an bleichender Peroxysäure aus der Lösung aufweisen sowie eine grössere Verfügbarkeit an aktivem Gesamtsauerstoff zeigen im Vergleich zu der entsprechenden, von Natrium-PLAC freien Zusammensetzung G.

Beispiel 4

In diesem Beispiel werden die stabilisierenden Eigenschaften von EDTA und Natrium-PLAC in bezug auf den in der Waschlösung gemessenen aktiven Sauerstoff verglichen. Es wurde das gleiche Testverfahren angewandt, das in Beispiel 2 beschrieben ist, die geprüften Zusammensetzungen umfassten die Zusammensetzung H mit einem Gehalt an Natrium-PLAC und EDTA und die Zusammensetzung K mit einem Gehalt an EDTA, jedoch keinem Natrium-PLAC. Die Bestandteile der Zusammensetzungen K und H sind in Tabelle 5 angegeben. Ein Vergleich der Zusammensetzungen H und K mit der Zusammensetzung G (beschrieben in Tabelle 3), die weder Natrium-PLAC noch ein anderes Sequestriermittel enthielt, wird in Tabelle 6 gezeigt.

Tabelle 5
Bestandteil

	Zusammensetzung (Gew.-%)		Zeit (Min.)	Tabelle 6		
	K	H		(G)	(K)	(H)
Lineares Natrium-C ₁₀ -C ₁₃ -Alkylbenzolsulfonat	6,0	6,0	5			
Ethoxylierter C ₁₁ -C ₁₈ -Alkohol (11 Mole Ethylenoxid pro Mol Alkohol)	3,0	3,0	3	2,8	2,9	3,2
Seife (Natriumsalz von C ₁₂ -C ₂₂ -Carbonsäuren)	4,0	4,0	7	2,0	2,3	2,8
Pantanatriumtripolyphosphat (TPP)	32,0	32,0	10 13	1,5	1,7	2,2
Natriumdisilikat	4,0	4,0	20	1,0	1,3	1,8
Natrium-PLAC	0,0	1,0				
EDTA	1,0	0,5				
TAED	5,0	5,0				
Natriumperborat-Tetrahydrat	6,0	6,0				
Optische Aufheller	0,2	0,2				
Natriumsulfat und Wasser	Rest (auf 100)					

	K	H	Zeit (Min.)	ohne Seque- striermittel	mit 1% EDTA	mit 1% PLAC und 0,5% EDTA
Lineares Natrium-C ₁₀ -C ₁₃ -Alkylbenzolsulfonat	6,0	6,0	5			
Ethoxylierter C ₁₁ -C ₁₈ -Alkohol (11 Mole Ethylenoxid pro Mol Alkohol)	3,0	3,0	3	(G)	(K)	(H)
Seife (Natriumsalz von C ₁₂ -C ₂₂ -Carbonsäuren)	4,0	4,0	7	2,8	2,9	3,2
Pantanatriumtripolyphosphat (TPP)	32,0	32,0	10 13	2,0	2,3	2,8
Natriumdisilikat	4,0	4,0	20	1,5	1,7	2,2
Natrium-PLAC	0,0	1,0		1,0	1,3	1,8
EDTA	1,0	0,5				
TAED	5,0	5,0				
Natriumperborat-Tetrahydrat	6,0	6,0				
Optische Aufheller	0,2	0,2				
Natriumsulfat und Wasser	Rest (auf 100)					

Wie aus der Tabelle 6 hervorgeht, trägt die Anwesenheit von Natrium-PLAC in der Zusammensetzung H zu einer wesentlichen Verbesserung der Stabilität des Bleichmittels (d.h. des aktiven Sauerstoffs) bei, insbesondere nach einem längeren Zeitabschnitt, verglichen mit den Zusammensetzungen G und K.