



(19) Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets



(11) **EP 0 909 810 B1**

(12)

EUROPÄISCHE PATENTSCHRIFT

(45) Veröffentlichungstag und Bekanntmachung des
Hinweises auf die Patenterteilung:
22.12.2004 Patentblatt 2004/52

(51) Int Cl. 7: **C11D 7/32, C11D 7/54,**
C11D 3/30, C11D 3/395

(21) Anmeldenummer: **98117813.0**

(22) Anmeldetag: **19.09.1998**

(54) Verwendung von Aminonitril-N-oxiden als Bleichaktivatoren

Use of aminonitrile-N-oxides as bleach activators

Utilisation des aminonitrile-N-oxides comme activateurs de blanchiment

(84) Benannte Vertragsstaaten:
DE FR GB IT

(73) Patentinhaber: **Clariant GmbH**
65929 Frankfurt am Main (DE)

(30) Priorität: **20.10.1997 DE 19746290**

(72) Erfinder: **Nestler, Bernd Dr.**
65929 Frankfurt (DE)

(43) Veröffentlichungstag der Anmeldung:
21.04.1999 Patentblatt 1999/16

(56) Entgegenhaltungen:
EP-A- 0 790 244 **WO-A-96/40661**
WO-A-97/42295 **US-A- 5 591 378**

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

Beschreibung

[0001] Es ist bekannt, daß das Bleichvermögen peroxidischer Bleichmittel, wie Perborate, Percarbonate, Persilicate und Perphosphate, verbessert werden kann, so daß die Bleichwirkung bei niedrigeren Temperaturen einsetzt, etwa bei oder unter 60°C, indem man die Vorstufen von bleichenden Peroxysäuren zusetzt, die oft als Bleichaktivatoren bezeichnet werden.

[0002] Viele Substanzen sind nach dem Stand der Technik als Bleichaktivatoren bekannt. Gewöhnlich handelt es sich dabei um reaktive organische Verbindungen mit einer O-Acyl- oder N-Acyl-Gruppe, die in alkalischer Lösung zusammen mit einer Quelle für Wasserstoffperoxid die entsprechenden Peroxysäuren bilden.

[0003] Repräsentative Beispiele für Bleichaktivatoren sind etwa N,N,N',N'-Tetraacetylenthylendiamin (TAED), Glucosepentaacetat (GPA), Xylosetetraacetat (TAX), Natrium-4-benzoyloxybenzolsulfonat (SBOBS), Natriumtrimethylhexanoxybenzolsulfonat (STHOBS), Tetraacetylgluconuril (TAGU), Tetraacetylcyansäure (TACA), Di-N-acetyltrimethylglyoxin (ADMG) und 1-Phenyl-3-acetylhydantoin (PAH). Es sei beispielsweise auf GB-A-836 988, GB-A-907 356, EP-A-0 098 129 und EP-A-0 120 591 verwiesen.

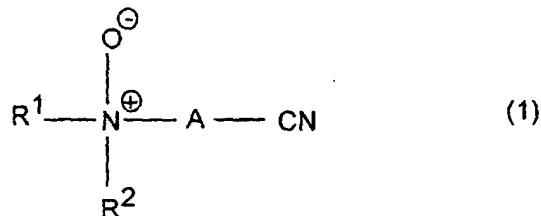
[0004] Mittlerweile haben nitrilische Bleichaktivatoren an Bedeutung gewonnen, da sie sich als außerordentlich bleichaktiv erweisen. Wahrscheinlich bilden diese Verbindungen bei der Perhydrolyse eine Peroxymidsäure, welche das bleichende Agens ist.

[0005] Solche nitrilischen Bleichaktivatoren und deren Verwendung als Bleichaktivator in Bleichmitteln sind beispielsweise in EP 303 520, GB 802 035, US 4 883 917, US 5 478 356, US 5 591 378, WO 9 606 912 und WO 9 640 661 beschrieben.

[0006] Überraschenderweise wurde nun gefunden, daß Aminonitril-N-oxide bzw. davon abgeleitete Salze eine bessere Bleichwirkung aufweisen als Bleichaktivatoren gemäß dem Stand der Technik.

[0007] Gegenstand der Erfindung ist somit die Verwendung von Aminonitril-N-oxiden der allgemeinen Formel (1) oder deren Salzen,

25

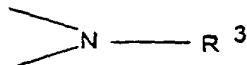


35

worin

R¹, R² unabhängig voneinander substituierte oder unsubstituierte C₁-C₁₅-Alkyl-, Cycloalkyl- oder Arylreste bedeuten, die durch Fluor, Chlor, Brom, C₁-C₅-Alkoxy, C₁-C₅-Alkoxycarbonyl, Amino, Ammonium, Carboxyl, Cyano oder Cyanamino substituiert sein können, oder zusammen mit dem Stickstoffatom, an das sie gebunden sind, einen Ring mit 4 bis 6 Kohlenstoffatomen bilden, der durch C₁-C₅-Alkyl, C₁-C₅-Alkoxy, C₁-C₅-Alkanoyl, Phenyl, Amino, Ammonium, Cyano, Cyanamino, Chlor oder Brom substituiert sein kann und wobei dieser Ring zusätzlich zum Stickstoffatom anstelle von -CH₂-Gruppen ein oder zwei Sauerstoffatome oder eine Gruppe

45



50 A enthalten kann, worin R³ Wasserstoff, C₁-C₇-Alkyl oder Cycloalkyl, Phenyl oder C₇-C₉-Alkylaryl ist, und für einen C₁-C₅-Alkylen-, einen C₅-C₁₀-Cycloalkylen- oder einen Arylenrest steht

als Bleichaktivatoren. Die Begriffe "Aryl" bzw. "Arylen" in der obigen Formel bedeuten vorzugsweise "Phenyl" bzw. "Phenylen".

55 [0008] Die erfindungsgemäß zu verwendenden Aminonitril-N-oxide umfassen auch deren Salze, beispielsweise solche Salze, die z.B. durch Umsetzung des entsprechenden Aminonitril-N-oxids mit Säuren wie insbesondere HCl, HBr, HF, H₂SO₄, H₃PO₄ und andere saure Phosphate, pyro-, meta- und poly-Phosphorsäure, HBF₄, HPF₆, H₂CO₃, HNO₃-, Zitronensäure, Ameisensäure, R⁴SO₄H, R⁴SO₃H, R⁴COOH, wobei R⁴ für einen substituierten oder unsubstituierten

C₁-C₂₁-Alkyl- oder Arylrest steht, erhalten werden.

[0009] Bevorzugt sind Aminonitril-N-oxide oder deren Salze der Formel 1, worin R¹ und R² C₁-C₄-Alkyl, insbesondere Methyl, und A Phenylen bedeutet. Die Aminonitril-N-oxide bzw. die davon abgeleiteten Salze sind durch Umsetzung von Aminonitrilen mit Oxidationsmitteln leicht zugänglich; derartige Reaktionen sind z.B. in J. Backes "Amine", Methoden der Organischen Chemie (Houben-Weyl), D. Klamann (Hrsg.) Bd. E 16d (1992), S. 1235-1329 und der dort zitierten Literatur beschrieben.

[0010] Gegenstand der Erfindung ist auch die Verwendung dieser Bleichaktivatoren in bleichenden Wasch- und Reinigungsmitteln sowie in der Papier- und Textilbleiche. Die Wasch- und Reinigungsmittel enthalten neben einer Peroxidverbindung und dem Bleichaktivator üblicherweise auch oberflächenaktive Verbindungen und weitere bekannte Inhaltsstoffe.

[0011] Geeignete peroxidische Bleichmittel sind Alkaliperoxide, organische Peroxide wie Harnstoffperoxid, und anorganische Persalze, wie die Alkaliperborate, -percarbonate, -perphosphate, -persilicate und -persulfate. Mischungen aus zwei oder mehreren dieser Verbindungen sind ebenfalls geeignet. Besonders bevorzugt sind Natriumperborat-Tetrahydrat und insbesondere Natriumperborat-Monohydrat. Natriumperborat-Monohydrat ist wegen seiner guten Lagerbeständigkeit und seiner guten Löslichkeit in Wasser bevorzugt. Natriumpercarbonat kann aus Umweltschutzgründen bevorzugt sein. Alkylhydroperoxide sind eine weitere geeignete Gruppe von Peroxidverbindungen. Beispiele für diese Stoffe sind Cumolhydroperoxid und tert.-Butylhydroperoxid.

[0012] In den Wasch- und Reinigungsmitteln kann der erfindungsgemäße nitrilische Bleichaktivator mit einem Gewichtsanteil von etwa 0,05 % bis 20 %, bevorzugt von 0,5 % bis 10 %, insbesondere von 1 % bis 7,5 % vorhanden sein, zusammen mit einer Peroxidverbindung. Der Gewichtsanteil dieser Peroxidverbindungen beträgt gewöhnlich von 1 % bis 60 %, bevorzugt von 4 % bis 30 %, insbesondere von 10 % bis 25 %.

[0013] In den Wasch- und Reinigungsmitteln können neben den erfindungsgemäßen Bleichaktivatoren noch andere geeignete Bleichaktivatoren, wie z.B. TAED, Tetraacetylglykoluril, Glucosepentaacetat, Natriumnonanoxybenzolsulfonat, Benzoylcaptoprolactam oder nitrilische Aktivatoren enthalten sein. Diese zusätzlichen Bleichaktivatoren können in einer Menge von 1 bis 10 Gew.-% vorhanden sein.

[0014] Die oberflächenaktive Substanz kann von Naturprodukten abgeleitet sein, wie etwa Seife, oder ist eine synthetische Verbindung aus der Gruppe der anionischen, nichtionischen, amphoteren, zwitterionischen oder kationischen oberflächenaktiven Substanzen, oder Mischungen aus diesen. Viele geeignete Substanzen sind kommerziell erhältlich, und sind in der Literatur beschrieben, beispielsweise in "Surface active agents and detergents", Vol. 1 und 2, von Schwartz, Perry und Berch. Der Gesamtanteil der oberflächenaktiven Verbindungen kann bis zu 50 Gew.-% betragen, vorzugsweise 1 Gew.-% bis 40 Gew.-%, insbesondere 4 Gew.-% bis 25 Gew.-%.

[0015] Synthetische anionische oberflächenaktive Substanzen sind üblicherweise wasserlösliche Alkalimetallsalze organischer Sulfate und Sulfonate mit Alkylresten von etwa 8 bis 22 Kohlenstoffatomen, wobei der Ausdruck "Alkyl" die Alkylsubstituenten höherer Arylreste einschließt.

[0016] Beispiele hierfür sind Natrium- und Ammoniumalkylsulfate, speziell die durch Sulfatierung höherer (C₈-C₁₈)-Alkohole erhaltenen Sulfate; Natrium- und Ammoniumalkylbenzolsulfonate mit einem Alkylrest von C₉ bis C₂₀, insbesondere lineare sekundäre Natriumalkylbenzolsulfonate mit einem Alkylrest von C₁₀ bis C₁₅; Natriumalkylglycerinethersulfate, besonders die Ester der höheren, von Talg- und Kokosnussöl abgeleiteten Alkohole; die Natriumsulfate und -sulfonate der Kokosfettsäuremonoglyceride; Natrium- und Ammoniumsalze der Schwefelsäureester höherer (C₉ bis C₁₈)oxalkylierter, insbesondere der mit Ethylenoxid oxalkylierten Fettalkohole; die Reaktionsprodukte der Veresterung von Fettsäuren mit Isethionsäure und nachfolgender Neutralisierung mit Natriumhydroxid; Natrium- und Ammoniumsalze der Fettsäureamide des Methyltaurins; Alkan- Monosulfonate wie diejenigen aus der Reaktion von α-Olefinen (C₈-C₂₀) mit Natriumbisulfit und diejenigen aus der Reaktion von Paraffinen mit SO₂ und Cl₂ mit anschließender basischer Hydrolyse, wobei ein Gemisch verschiedener Sulfonate entsteht; Natrium- und Ammoniumdialkylsulfosuccinate mit Alkylresten von C₇ bis C₁₂; und Olefinsulfonate, die bei der Reaktion von Olefinen, insbesondere C₁₀- bis C₂₀-α-Olefinen, mit SO₃ und nachfolgender Hydrolyse der Reaktionsprodukte entstehen. Die bevorzugten anionischen Detergentien sind Natriumalkylbenzolsulfonate mit Alkylresten von C₁₅ bis C₁₈, und Natriumalkylethersulfate mit Alkylresten von C₁₆ bis C₁₈.

[0017] Beispiele für geeignete nichtionische oberflächenaktive Verbindungen, die bevorzugt zusammen mit anionischen oberflächenaktiven Verbindungen benutzt werden, sind insbesondere die Reaktionsprodukte von Alkylenoxiden (gewöhnlich Ethylenoxid) mit Alkylphenolen (Alkylreste von C₅ bis C₂₂), wobei die Reaktionsprodukte im allgemeinen 5 bis 25 Ethylenoxid(EO)-Einheiten im Molekül enthalten; die Reaktionsprodukte aliphatischer (C₈ bis C₁₈) primärer oder sekundärer, linearer oder verzweigter Alkohole mit Ethylenoxid, mit im allgemeinen 6 bis 30 EO, und die Additionsprodukte von Ethylenoxid an Reaktionsprodukte aus Propylenoxid und Ethylendiamin. Andere nichtionische oberflächenaktive Verbindungen sind Alkylpolyglycoside, langkettige tertiäre Aminoxide, langkettige tertiäre Phosphinoxide und Dialkylsulfoxide.

[0018] Amphotere oder zwitterionische oberflächenaktive Verbindungen können ebenfalls in den erfindungsgemäßen Zusammensetzungen verwendet werden, was aber wegen deren hohen Kosten meistens nicht erwünscht ist. Wenn

amphotere oder zwitterionische Verbindungen verwendet werden, so geschieht das in der Regel in kleinen Mengen in Zusammensetzungen, die hauptsächlich anionische und nichtionische Tenside enthalten.

[0019] Auch Seifen können in den erfindungsgemäßen Zusammensetzungen verwendet werden, vorzugsweise mit einem Anteil von weniger als 25 Gew.-%. Sie sind besonders geeignet in geringen Mengen in binären (Seife/anionisches Tensid) oder in ternären Mischungen zusammen mit nichtionischen oder gemischten synthetischen anionischen und nichtionischen Tensiden. Die verwendeten Seifen sind bevorzugt die Natriumsalze, und weniger bevorzugt die Kaliumsalze gesättigter oder ungesättigter C₁₀-C₂₄-Fettsäuren, oder deren Mischungen. Die Anteile solcher Seifen können von 0,5 Gew.-% bis 25 Gew.-% betragen, geringere Mengen von 0,5 Gew.-% bis 5 Gew.-% sind im allgemeinen ausreichend zur Schaumkontrolle. Seifenanteile zwischen etwa 2 % und etwa 20 %, besonders zwischen etwa 5 % und etwa 10 %, haben einen positiven Effekt. Dies ist besonders der Fall in hartem Wasser, wo die Seife als zusätzliche Buildersubstanz dient.

[0020] Die Wasch- und Reinigungsmittel enthalten im allgemeinen auch einen Builder. Als Builder kommen in Betracht: Calcium bindende Stoffe, Fällungsmittel, Calciumspezifische Ionenaustauscher und deren Mischungen. Beispiele für Calcium bindende Stoffe umfassen Alkalimetallpolyphosphate, wie Natriumtripolyphosphat; Nitrilotriessigsäure und ihre wasserlöslichen Salze; die Alkalimetallsalze der Carboxymethoxybernsteinsäure, Ethyldiamintetraessigsäure, Oxydbernsteinsäure, Mellithsäure, Benzolpolycarbonsäuren, Zitronensäure und Polyacetalcarboxylate, wie in U.S. Pat. 4 144 226 und 4 146 495 offenbart.

[0021] Beispiele von Fällungsmitteln sind Natriumorthophosphat, Natriumcarbonat und Seifen aus langkettigen Fettsäuren.

[0022] Beispiele von Ionenaustauschern, die für Calcium spezifisch sind, sind die verschiedenen Arten wasserunlöslicher, kristalliner oder amorpher Aluminiumsilicate, von denen die Zeolithe die bekanntesten Vertreter sind.

[0023] Diese Buildersubstanzen können von 5 Gew.-% bis 80 Gew.-% vorhanden sein, bevorzugt ist ein Anteil von 10 Gew.-% bis 60 Gew.-%.

[0024] Neben den bereits erwähnten Inhaltsstoffen können die Wasch- und Reinigungsmittel jeden der konventionellen Zusatzstoffen in Mengen enthalten, die man üblicherweise in solchen Mitteln vorfindet. Beispiele für solche Zusatzstoffe sind Schaumbildner, wie etwa Alkanolamide, besonders die Monoethanolamide aus Palmkernöl-Fettsäuren und Kokosnuss-Fettsäuren; schaumverhindernde Substanzen, wie etwa Alkylphosphosphate und -silicone; Vergrauungsinhibitoren und ähnliche Hilfsmittel, wie etwa Natriumcarboxymethylcellulose und Alkyl- oder substituierte Alkylcelluloseether; Stabilisatoren, wie Ethyldiamintetraessigsäure; Weichmacher für Textilien; anorganische Salze, wie Natriumsulfat; und, in üblicherweise kleinen Mengen, fluoreszierende Stoffe, Parfüme, Enzyme wie Proteasen, Cellulaseren, Lipasen und Amylasen, Desinfektionsmittel und Farbstoffe.

[0025] Die Bleichaktivatoren dieser Erfindung können in einer Vielzahl von Wasch- und Reinigungsmitteln eingesetzt werden. Diese umfassen Textilwaschmittel, Textilbleichmittel, Oberflächenreiniger, Toilettenreiniger, Geschirrspülmaschinenreiniger, und auch Gebissreiniger. Die Waschmittel können in fester Form oder flüssiger Form vorliegen. Es ist aus Gründen der Stabilität und Handhabbarkeit vorteilhaft, die Bleichaktivatoren in Form von Granulaten zu verwenden, die neben dem Bleichkatalysator ein Bindemittel enthalten. Verschiedene Methoden, solche Granulate herzustellen, sind in der Patentliteratur beschrieben, so beispielsweise in Kanada Pat. Nr. 1 102 966, GB-1 561 333, US-4 087 369, EP-A-0 240 057, EP-A-0 241 962, EP-A-0 101 634 und EP-A-0 062 523. Jede dieser Methoden ist für die erfindungsgemäß zu verwendenden Aminonitrit-N-oxide anwendbar.

[0026] Die die Bleichaktivatoren enthaltenden Granulat werden im allgemeinen der Waschmittelzusammensetzung zusammen mit den anderen trockenen Bestandteilen wie etwa Enzymen, anorganischen Peroxidbleichmitteln zugesetzt. Die Waschmittelzusammensetzung, zu der die Katalysatorgranulat zugegeben werden, kann auf verschiedenen Wegen erhalten werden, wie etwa Trockenmischen, Extrudieren, Sprühtrocknung.

[0027] In einer weiteren Ausführungsform sind die erfindungsgemäßen Bleichaktivatoren besonders geeignet für nicht wässrige, flüssige Waschmittel, zusammen mit einer bleichenden Peroxidverbindung, etwa Natriumperborat, um dem Waschmittel ein großes Reinigungsvermögen für Gewebe und Textilien zu verleihen. Derartige nicht wässrige, flüssige Waschmittel, die pastöse und gelatinöse Detergentienzusammensetzungen mit einschließen, sind im Stand der Technik bekannt, und sind beispielsweise in US 2 864 770, US 2 940 938, US 4 772 412, US 3 368 977, GB-A-1 205 711 GB-A-1 370 377, GB-A-1 270 040, GB-A-1 292 352, GB-A-2 194 536, DE-A-2 233 771, EP-A-0 028 849 beschrieben.

[0028] Es handelt sich dabei um Zusammensetzungen in Form eines nichtwässrigen, flüssigen Mediums, in dem eine feste Phase dispergiert sein kann. Das nicht wässrige, flüssige Medium kann eine flüssige, oberflächenaktive Substanz sein, vorzugsweise eine nichtionische oberflächenaktive Substanz; ein nicht polares flüssiges Medium wie etwa flüssiges Paraffin; ein polares Lösungsmittel, wie etwa Polyole, zum Beispiel Glycerin, Sorbitol, Ethylenglycol, eventuell in Verbindung mit niedermolekularen einwertigen Alkoholen wie Ethanol oder Isopropanol; oder Mischungen daraus.

[0029] Die feste Phase kann aus Buildersubstanzen, Alkalien, abrasiven Stoffen, Polymeren und anderen festen ionischen oberflächenaktiven Stoffen, Bleichmitteln fluoreszierenden Stoffen und anderen üblichen festen Inhaltsstoffen bestehen.

[0030] Die folgenden, nicht abschließenden Beispiele sollen einen Überblick über die Ausführungsformen der Erfin-dung geben.

Beispiel 1:

5

Synthese von para-Dimethylaminobenzonitril-N-oxid und des entsprechenden meta-Chlorbenzoësäuresalzes

[0031] Zur Lösung von 11,7 g para-Dimethylaminobenzonitril in 80 ml Methylenchlorid wurden bei einer Temperatur von 0°C bis -5°C innerhalb von zwei Stunden eine Lösung von 13,8 g meta-Chlorperoxybenzoësäure in 200 ml Methylenchlorid zugetropft. Nachdem kein Peroxid mehr nachweisbar war (negativer KI-Test) wurde das Solvens am Rotationsverdampfer evaporiert. Erhalten wurden 25,7 g para-Dimethylaminobenzonitril-N-oxid meta-Chlorbenzoësäuresalz. Nach Chromatographie an Aluminiumoxid wurde reines para-Dimethylaminobenzonitril-N-oxid isoliert.

Bleichversuche

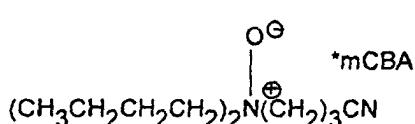
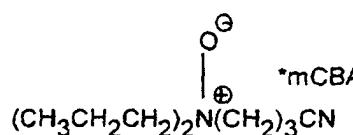
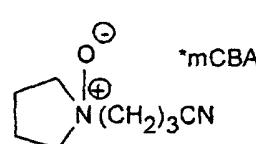
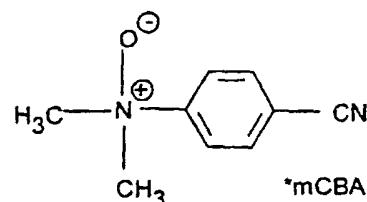
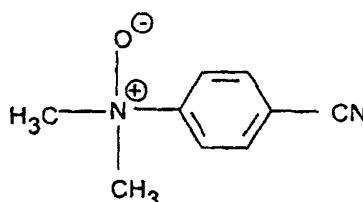
15

[0032] Durch Zusammengabe von 200 ml einer wäßrigen Lösung Referenzwaschmittel WMP (Wäschereiforschung Krefeld, 5 g/l in Wasser mit 15° dH) Lösung, 150 mg natriumperborat-Monohydrat und 50 mg des jeweiligen Aktivators wurde eine Bleimittelzusammensetzung hergestellt. Mit dieser Zusammensetzung wurden mit der Standardanschmutzung BC-1-Tee verschmutzte Gewebestücke (auf Baumwolle, Wäschereiforschung Krefeld) in einem Linitest-Gerät (Heraeus) einer Behandlung bei einer Temperatur von 40°C unter isothermen Waschbedingungen unterworfen. Nach einer dreißigminütigen Waschzeit wurden die Gewebestücke mit Wasser gespült, getrocknet und gebügelt, anschließend wurde die Bleichwirkung durch eine Bestimmung der Differenzen $\Delta R_{(AKT)}$ der Remission vor und nach dem Bleichen mittels eines Weißgrad-Meßgerätes ELREPHO 2000 (Firma Datacolor) quantifiziert. Aus diesen $\Delta R_{(AKT)}$ -Werten und den in Kontrollversuchen ohne Bleiaktivator ermittelten ΔR_0 -Werten wurden die in Tabelle 1 aufgelisteten $\Delta\Delta R$ -Werte berechnet, die einen direkten Maßstab für die durch den Zusatz an Aktivator hervorgerufene Verbesserung der Bleichwirkung darstellen:

$$\Delta\Delta R = \Delta R_{(AKT)} - \Delta R_0$$

30

[0033] Die Verbindungen 1 - 5 sind:



55

Tabelle 1

	1	2	3	4	5
$\Delta\Delta R$	1,0	0,7	1,2	0,3	0,1

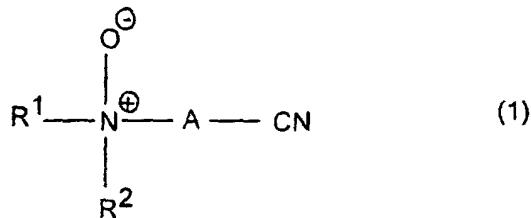
5 mCBA: meta-Chlorbenzoësäure-Salz

[0034] Die Waschexperimente zeigen, daß die erfindungsgemäß Aminonitril-N-oxide über eine gute Bleichleistung verfügen.

10 Weitere vorteilhafte Eigenschaften der beschriebenen Komplexe sind geringe Farbschädigung und geringe Faserschädigung.

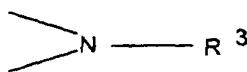
Patentansprüche

15 1. Verwendung von Aminonitril-N-oxiden der allgemeinen Formel (1)



worin

30 R¹, R² unabhängig voneinander substituierte oder unsubstituierte C₁-C₁₅-Alkyl-, Cycloalkyl- oder Arylreste, die durch Fluor, Chlor, Brom, C₁-C₅-Alkoxy, C₁-C₅-Alkoxy carbonyl, Amino, Ammonium, Carboxyl, Cyano oder Cyanamino substituiert sein können, oder zusammen mit dem Stickstoffatom, an das sie gebunden sind, einen Ring mit 4 bis 6 Kohlenstoffatomen bilden, der durch C₁-C₅-Alkyl, C₁-C₅-Alkoxy, C₁-C₅-Alkanoyl, Phenyl, Amino, Ammonium, Cyano, Cyanamino, Chlor oder Brom substituiert sein kann und wobei dieser Ring zusätzlich zum Stickstoffatom anstelle von -CH₂-Gruppen ein oder zwei Sauerstoffatome oder eine Gruppe



A enthalten kann, worin R³ Wasserstoff, C₁-C₇-Alkyl oder Cycloalkyl, Phenyl oder C₇-C₉-Alkylaryl ist, für einen C₁-C₅-Alkylen-, einen C₅-C₁₀-Cycloalkylen- oder einen Arylenrest steht,

45 als Bleichaktivatoren in Wasch- und Reinigungsmitteln sowie in der Papier- und Textilbleiche.

- 50 2. Verwendung von Aminonitril-N-oxiden oder deren Salzen der Formel (1) nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man eine Verbindung der Formel (1) verwendet, worin R¹ und R² C₁-C₄-Alkyl, insbesondere Methyl und A Phenyl bedeuten.
3. Wasch- und Reinigungsmittel enthaltend eine Peroxidverbindung und ein Aminonitril-N-oxid der Formel (1) nach Anspruch 1.
4. Wasch- und Reinigungsmittel enthaltend eine Peroxidverbindung und 0,05 bis 20 Gew.-% eines Aminonitril-N-oxids der Formel 1 nach Anspruch 1.
5. Wasch- und Reinigungsmittel enthaltend 1 bis 60 Gew.-% einer Peroxidverbindung und ein Aminonitril-N-oxid der Formel (1) nach Anspruch 1.

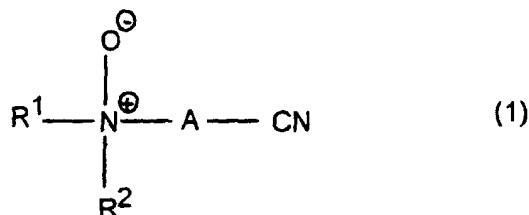
6. Wasch- und Reinigungsmittel enthaltend ein Aminonitril-N-oxid der Formel (1) nach Anspruch 1 und ein Perborat, Percarbonat, Perphosphat, Persilikat, Monopersulfat, Hamstoffperoxid, Cumolhydroperoxid oder tert.-Butylhydroperoxid.
- 5 7. Wasch- und Reinigungsmittel enthaltend eine Peroxidverbindung, ein Aminonitril-N-oxid der Formel (1) nach Anspruch 1 sowie einen Bleichaktivator, der kein Aminonitril-N-oxid ist.
8. Wasch- und Reinigungsmittel enthaltend eine Peroxidverbindung, ein Aminonitril-N-oxid der Formel (1) nach Anspruch 1 und oberflächenaktive Verbindungen.

10

Claims

1. The use of aminonitrile N-oxides of the formula (1)

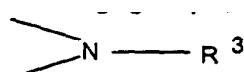
15



25 in which

R¹ and R² independently of one another are substituted or unsubstituted C₁-C₁₅-alkyl, cycloalkyl or aryl radicals which may be substituted by fluorine, chlorine, bromine, C₁-C₅-alkoxy, C₁-C₅-alkoxycarbonyl, amino, ammonium, carboxyl, cyano or cyanamino, or together with the nitrogen atom to which they are bonded form a ring having from 4 to 6 carbon atoms which may be substituted by C₁-C₅-alkyl, C₁-C₅-alkoxy, C₁-C₅-alkanoyl, phenyl, amino, ammonium, cyano, cyanamino, chlorine or bromine, which ring can contain, in addition to the nitrogen atom and instead of -CH₂- groups, one or two oxygen atoms or a group

35



40 A in which R³ is hydrogen, C₁-C₇-alkyl or cycloalkyl, phenyl or C₇-C₉-alkylaryl, is a C₁-C₅-alkylene, a C₅-C₁₀-cycloalkylene or an arylene radical,

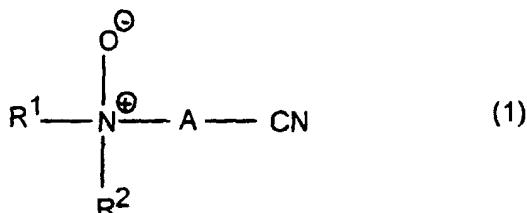
as bleach activators in detergents and cleaners and also in paper and textile bleaching.

- 45 2. The use of aminonitrile N-oxides or salts thereof of the formula (1) as claimed in claim 1, wherein a compound of the formula (1) in which R¹ and R² are C₁-C₄-alkyl, in particular methyl, and A is phenylene is used.
3. A detergent or cleaner comprising a peroxide compound and an aminonitrile N-oxide of the formula (1) as claimed in claim 1.
- 50 4. A detergent or cleaner comprising a peroxide compound and from 0.05 to 20% by weight of an aminonitrile N-oxide of the formula 1 as claimed in claim 1.
5. A detergent or cleaner comprising from 1 to 60% by weight of a peroxide compound and an aminonitrile N-oxide of the formula (1) as claimed in claim 1.
- 55 6. A detergent or cleaner comprising an aminonitrile N-oxide of the formula (1) as claimed in claim 1 and a perborate, percarbonate, perphosphate, persilicate, monopersulfate, urea peroxide, cumene hydroperoxide or tert-butyl hydroperoxide.

7. A detergent or cleaner comprising a peroxide compound, an aminonitrile N-oxide of the formula (1) as claimed in claim 1 and a bleach activator which is not an aminonitrile N-oxide.
- 5 8. A detergent or cleaner comprising a peroxide compound, an aminonitrile N-oxide of the formula (1) as claimed in claim 1 and surface-active compounds.

Revendications

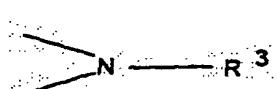
- 10 1. Utilisation d'aminonitriles N-oxydes de formule générale (1)



dans laquelle

25 R¹, R² représentent indépendamment l'un de l'autre des groupes alkyle en C₁ à C₁₅, cycloalkyle ou aryle, substitués ou non substitués, qui peuvent être substitués par un fluor, chlore, brome, alcoxy en C₁ à C₅, alcoxy en C₁ à C₅-carbonyle, amino, ammonium, carboxyle, cyano ou cyanamino, ou forment ensemble avec l'atome d'azote auquel ils sont liés un cycle ayant de 4 à 6 atomes de carbone, qui peut être substitué par un alkyle en C₁ à C₅, alcoxy en C₁ à C₅, alcanoyle en C₁ à C₅, phényle, amino, ammonium, cyano, cyanamino, chlore ou brome et ce cycle pouvant contenir en plus de l'atome d'azote, à la place de groupes -CH₂- un ou plusieurs atomes d'oxygène ou un groupe

30



35 A dans lequel R³ est un hydrogène, alkyle en C₁ à C₇ ou cycloalkyle, phényle ou alkylphényle en C₇ à C₉, représente un groupe alkylène en C₁ à C₅, un cycloalkylène en C₅ à C₁₀ ou un groupe arylène,

40 comme activateurs de blanchiment dans des lessives et détergents ainsi que dans le blanchiment des papiers et des textiles.

2. Utilisation d'aminonitriles N-oxydes ou de leurs sels de formule (1) selon la revendication 1, **caractérisée en ce qu'on utilise un composé de formule (1), dans laquelle R¹ et R² représentent un alkyle en C₁ à C₄, en particulier un méthyle et A un phénylène.**
- 45 3. Lessives et détergents contenant un composé peroxydique et un aminonitrile N-oxyde de formule (1) selon la revendication 1.
- 50 4. Lessives et détergents contenant un composé peroxydique et de 0,05 à 20 % en poids d'un aminonitrile N-oxyde de formule 1 selon la revendication 1.
- 55 5. Lessives et détergents contenant de 1 à 60 % en poids d'un composé peroxydique et un aminonitrile N-oxyde de formule 1 selon la revendication 1.
- 60 6. Lessives et détergents contenant un aminonitrile N-oxyde de formule (1) selon la revendication 1 et un perborate, percarbonate, perphosphate, persilicate, monopersulfate, peroxyde d'urée, hydroperoxyde de cumène ou hydroperoxyde de tert.-butyle.

EP 0 909 810 B1

7. Lessives et détergents contenant un composé peroxydique, un aminonitrile N-oxyde de formule (1) selon la revendication 1 ainsi qu'un activateur de blanchiment, qui n'est pas un aminonitrile N-oxyde.
8. Lessives et détergents contenant un composé peroxydique, un aminonitrile N-oxyde de formule (1) selon la revendication 1 et des composés tensioactifs.

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55