



(19)
 Bundesrepublik Deutschland
 Deutsches Patent- und Markenamt

(10) **DE 10 2006 036 889 A1** 2008.02.07

(12)

Offenlegungsschrift

(21) Aktenzeichen: **10 2006 036 889.4**

(22) Anmeldetag: **04.08.2006**

(43) Offenlegungstag: **07.02.2008**

(51) Int Cl.⁸: **C11D 3/395** (2006.01)
C11D 3/30 (2006.01)

(71) Anmelder:

Clariant International Limited, Muttenz, CH

(74) Vertreter:

**Güthlein, P., Dipl.-Chem.Dr.rer.nat., Pat.-Ass.,
 65197 Wiesbaden**

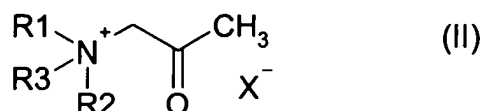
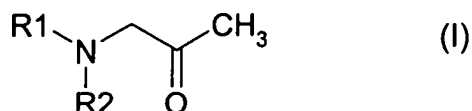
(72) Erfinder:

**Reinhardt, Gerd, Dr., 65779 Kelkheim, DE;
 Borchers, Georg, Dipl.-Ing., 61231 Bad Nauheim,
 DE; Seebach, Michael, Dr., 65719 Hofheim, DE**

Die folgenden Angaben sind den vom Anmelder eingereichten Unterlagen entnommen

(54) Bezeichnung: **Verwendung von Aminoacetonen und deren Salzen als Bleichkraftverstärker für Persauerstoffverbindungen**

(57) Zusammenfassung: Beansprucht wird die Verwendung von Aminoacetonen oder deren Salzen der allgemeinen Formeln (I) und (II),



worin R¹ und R² unabhängig voneinander Wasserstoff, C₁-C₂₂-Alkyl, C₂-C₂₂-Alkenyl, Phenyl oder C₅-C₈-Cycloalkyl bedeuten oder R¹ und R² zusammen mit dem Stickstoffatom ein 5-, 6- oder 7-gliedriges Ringsystem bilden, X⁻ ein Anion, beispielsweise Chlorid, Bromid, Jodid, Toluolsulfonat, Benzolsulfonat, Cumolsulfonat, Mesitylsulfonat, Sulfat, Hydrogensulfat, Acetat, Fettsäureanion oder Anion von Polycarboxylaten ist, als Bleichkraftverstärker für anorganische Persauerstoffverbindungen im pH-Bereich 7 bis 9.

Beschreibung

[0001] Die vorliegende Erfindung betrifft die Verwendung bestimmter Aminoacetone und deren Salze zur Verstärkung der Bleichwirkung von Persauerstoffverbindungen beim Bleichen von gefärbten Anschmutzungen an Textilien als auch an harten Oberflächen, sowie feste und flüssige Wasch- und Reinigungsmittel, die derartige Aminoacetone bzw. ihre Salze enthalten.

[0002] Bis zum heutigen Tag weit verbreitet ist die so genannte Chlorbleiche, die auf der bleichenden Wirkung von Hypochlorit bzw. anderen aktivchlorhaltigen Verbindungen beruht und sowohl zur Textilbleiche als auch für harte Oberflächen eingesetzt wird. Die für eine effektive Bleichwirkung erforderliche hohe Hypochlorit-Konzentration führt jedoch zu starken Farbschädigungen und kann bei wiederholtem Einsatz auch Faserschädigungen zur Folge haben.

[0003] Seit langem werden anorganische Persauerstoffverbindungen als Oxidationsmittel zu Desinfektions- und Bleichzwecken verwendet. Als typische Beispiele seien Wasserstoffperoxid sowie feste Persauerstoffverbindungen, wie Natriumperborat und Natriumcarbonat-Perhydrat, die sich in Wasser unter Freisetzung von Wasserstoffperoxid lösen, genannt. Die Oxidationswirkung der Persauerstoffverbindungen ist stark temperaturabhängig, eine ausreichend schnelle Bleiche wird erst bei Temperaturen oberhalb 80°C erreicht. Die Oxidationswirkung anorganischer Persauerstoffverbindungen kann durch Zusatz so genannter Bleichaktivatoren verbessert werden, so dass bereits bei Temperaturen um 60°C im Wesentlichen das gleiche Bleichergebnis erzielt wird wie mit der Peroxidlösung allein bei 95°C. Als Beispiele für Bleichaktivatoren seien Verbindungen aus der Gruppe der N- und O-Acylverbindungen genannt, wie mehrfach acylierte Alkylendiamine, insbesondere Tetraacetylethylendiamin (TAED), Tetraacetylglukouril (TAGU), N-acylierte Hydantoine, Hydrazide, Triazole, Hydrotriazine, Urazole, Diketopiperazine, Sulfurylamide und Cyanurate, außerdem Carbonsäureanhydride, insbesondere Phthalsäureanhydrid und substituierte Maleinsäureanhydride, Carbonsäureester, insbesondere Natriumnonanoyloxybenzolsulfonat (NOBS), Natrium-isononanoyloxybenzolsulfonat (ISONOBS) und acylierte Zuckerderivate, wie Pentaacetylglukose (PAG).

[0004] Bei Waschttemperaturen unterhalb von 60°C, insbesondere unterhalb von 45°C bis hin zur Kaltwassertemperatur, lässt die Wirkung der bislang bekannten Bleichaktivatoren oftmals nach. Ein weiterer wesentlicher Nachteil der genannten Bleichaktivatoren ist ihre eingeschränkte Wirksamkeit im pH Bereich < 9. Da zu ihrer Aktivierung eine hohe Perhydroxylanionenkonzentration erforderlich ist, wirken bekannte Aktivatoren vorzugsweise zwischen pH 9 und 11 am besten. Hierdurch ergeben sich aber Defizite in bestimmten Anwendungsbereichen wie z.B. in Flüssigwaschmitteln oder neutralen bzw. niederalkalischen Wasch- und Reinigungsmittelformulierungen.

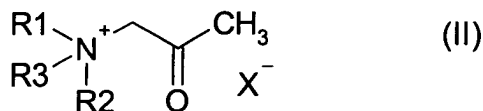
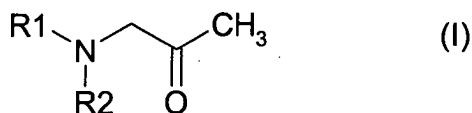
[0005] Es hat nicht an Bestrebungen gefehlt, wirksamere Bleichmittel zu entwickeln, ohne dass bis heute ein überzeugender Erfolg zu verzeichnen gewesen wäre. So sind in der Literatur zahlreiche metallhaltige Bleichkatalysatoren beschrieben, die gemeinsam mit Peroxiden eingesetzt werden. Die Verwendung metallhaltiger Bleichkatalysatoren hat allerdings häufig den Nachteil, dass Schädigungen am textilen Gewebe und den verwendeten Farbstoffen auftreten können.

[0006] US 3,822,114 beschreibt metallfreie Bleichmittel, die neben einer organischen oder anorganischen Persauerstoffverbindung cyclische und offenkettige Aldehyde und Ketone als Bleichverstärker enthalten. Diese Systeme ermöglichen eine gute Oxidationswirkung bei Temperaturen oberhalb von 25°C. Weitere Bleichverstärker sind u.a. in WO 95/31527 (bi- und tricyclische Ketone, wie z.B. Decalin-1,5-dion, Methyldecalin-1,6-dion und Tricycloundecandion) und in EP 1 209 221 (Zuckerketone) geschützt. US 5,785,887 schützt die Verwendung cyclischer und offenkettiger Monoketale von Diketonen wie z.B. Cyclohexandion als Bleichaktivatoren. Weder in WO 95/31527, US 3,822,114 noch in US 5,785,887 sind Aminoacetone oder deren Salze als Bleichverstärker beschrieben.

[0007] Aufgabe der Erfindung war es, die Oxidations- und Bleichwirkung von insbesondere anorganischen Persauerstoffverbindungen im Temperaturbereich von 10°C bis 45°C und pH-Werten im Bereich von 7 bis 9 zu verbessern.

[0008] Überraschenderweise wurde nun gefunden, dass bestimmte Aminoacetone und deren Salze die Reinigungsleistung anorganischer Persauerstoffverbindungen an gefärbten Anschmutzungen, die sich an Textilien und auf harten Oberflächen befinden, deutlich verbessern. Überraschenderweise wurde weiterhin gefunden, dass die besten Reinigungsergebnisse dieser Aminoacetone und deren Salze bei einem pH-Wert im Bereich von 7 bis 9 liegen.

[0009] Gegenstand der Erfindung ist die Verwendung von Aminoacetonen oder deren Salzen der allgemeinen Formeln (I) und (II)



worin R¹ und R² unabhängig voneinander Wasserstoff, C₁-C₂₂-Alkyl, C₂-C₂₂-Alkenyl Phenyl oder C₅-C₈-Cycloalkyl bedeuten oder R¹ und R² zusammen mit dem Stickstoffatom einen 5, 6 oder 7-gliedrigen Ringsystems bilden,

X⁻ ein Anion, vorzugsweise Chlorid, Bromid, Jodid, Toluolsulfonat, Benzolsulfonat, Cumolsulfonat, Mesitylsulfonat, Sulfat, Hydrogensulfat, Acetat, ein Fettsäureanion oder ein Anion von Polycarboxylaten ist. Als Fettsäureanion kommen insbesondere Anionen von C₈-C₂₂-Carbonsäuren in Frage. Anionen von Polycarboxylaten sind vorzugsweise Anionen von Polyacrylsäure oder von Copolymeren aus Maleinsäureanhydrid und Acrylsäure.

[0010] Da die Aminoacetone, insbesondere die mit kurzkettingen Resten R¹ und R² flüssige, leicht flüchtige Verbindungen darstellen, werden sie bevorzugt in Form ihrer Salze eingesetzt, zur besseren Handhabung werden diese in einer besonderen Ausführungsform auf einem festen Trägermaterial adsorbiert.

[0011] Synthesen entsprechender Aminoacetone sind in R. Stoermer et al., Chem. Ber., 28, 1895, 2220-2227 sowie Chem. Ber., 29, 1896, 866-874, in J. Magge und H. Henze, J. Amer. Chem. Soc., 60, 1938, 2148-2151, in J. King und McMillan, J. Amer. Chem. Soc., 73, 1951, 4451-4453 sowie in H. Zaugg und B. Horror, J. Amer. Chem. Soc., 72, 1950, 3004-3007 beschrieben. Die Synthese erfolgt in der Regel durch Umsetzung eines Di-alkylamins mit Monohalogenacetone in einem Lösungsmittel. Die Bildung der Salze erfolgt durch Umsetzung des Aminoacetons mit einer anorganischen oder organischen Säure. Bevorzugte Säuren sind Salzsäure, Schwefelsäure, p-Toluolsulfonsäure, Essigsäure, Laurinsäure, Benzoesäure oder polymere Carbonsäuren wie saure oder teilneutralisierte Polyacrylsäuren und Copolymere aus Acrylsäure und Maleinsäure.

[0012] Besonders bevorzugte Aminoacetone beziehungsweise deren Salze sind: N,N-Dimethylaminoacetone, N,N-Diethylaminoacetone, N,N-Dipropylaminoacetone, N,N-n-Dibutylaminoacetone und N,N-Diisobutylaminoacetone, Piperidylacetone, 1-Morpholin-4-yl-acetone sowie N,N-Dimethylaminoacetone-hydrochlorid, N,N-Diethylaminoacetone-hydrochlorid, N,N-Diethylaminoacetone-hydrogensulfat, N,N-Diethylaminoacetone-acetat, N,N-Diethylaminoacetone-polycarboxylat, N,N-Dipropylaminoacetone-hydrochlorid, N,N-Di-n-butylaminoacetone-hydrochlorid, N,N-Diisobutylaminoacetone-hydrochlorid, Piperidylacetone-hydrochlorid, und 1-Morpholin-4-yl-acetone-hydrochlorid.

[0013] Die Aminoacetone bzw. deren Salze können entweder jeweils für sich oder in Mischung eingesetzt werden.

[0014] Die Aminoacetone und deren Salze können sowohl mit als auch ohne Verwendung eines Trägers zum Einsatz in Wasch- und Reinigungsmitteln kommen. In pulverförmigen oder tablettierten Produkten ist der Einsatz der Aminoacetone bzw. deren Salze auf Trägermaterialien als Compounds bevorzugt.

[0015] Als Trägermaterialien geeignet sind beispielsweise Tone, Silikate, Carbonate, Phosphate, Sulfate und Citrate. Tone sind natürlich vorkommende kristalline oder amorphe Silikate des Aluminiums, Eisens, Magnesiums, Calciums, Kaliums und Natriums, zum Beispiel Kaolin, Talkum, Pyrophyllit, Attapulgit, Sepiolit, Saponite, Hectorite, Smekтите wie Montmorillonit, insbesondere Bentonite, Bauxit und Zeolithe. Geeignet sind kristalline schichtförmige Alkalisilikate der Formel MM'_xSi_xO_(2x-1)·yH₂O (M, M' = Na, K, H, x = 1,9-23; y = 0-25), bevorzugt Natriumsilikate, beispielsweise unter den Handelsnamen SKS-6 und Nabion[®] 15 erhältliche Typen. Ebenso geeignet sind Zeolithe vom Typ A und P.

[0016] Besonders geeignet sind Bentonite wie sie unter der Bezeichnung Copisil[®] S 401, Copisil[®] N 401, Laundrosil[®] DGA, Laundrosil[®] EX 0242, Copisil[®] S 401, Copisil[®] N 401 oder Ikomont[®] CA weiß im Handel sind.

Schichtsilikate können auch in sauer modifizierter Form eingesetzt werden, wie sie in den Handelsprodukten Tonsil® EX 519, Tonsil Optimum 210 FF, Tonsil Standard 310 FF und 314 FF, sowie Opazil® SO der Fa. Südchemie zur Verfügung stehen.

[0017] Weiterhin als Trägermaterial geeignet sein können amorphe Polykieselsäuren, deren innere Oberfläche vorzugsweise im Bereich von 10 m²/g bis 500 m²/g, insbesondere 100 m²/g bis 450 m²/g liegt. Geeignet sind Kieselsäuren, die nach dem Thermalprozess (Flammenhydrolyse von SiCl₄) hergestellt worden sind (so genannte pyrogene Kieselsäuren), sowie durch Nassverfahren hergestellte Kieselsäuren (so genannte Fällungskieselsäuren). Sie können auch durch Einwirken von Mineralsäuren auf Wasserglas hergestellt werden.

[0018] Weitere besonders geeignete Trägermaterialien sind Natrium- oder Kaliumsulfate, Natriumcarbonate und Natriumhydrogencarbonate sowie Alkaliphosphate, die in Form ihrer alkalischen, neutralen oder sauren Natrium- oder Kaliumsalze vorliegen können. Beispiele hierfür sind Trinatriumphosphat, Tetranatriumdiphosphat, Dinatriumdihydrogendiphosphat, Pentanatriumtriphosphat, so genanntes Natriumhexametaphosphat, oligomereres Trinatriumphosphat mit Oligomerisierungsgraden von 5 bis 1000, insbesondere 5 bis 50, sowie Gemische aus Natrium- und Kaliumsalzen.

[0019] Brauchbare organische Trägermaterialien sind beispielsweise die bevorzugt in Form ihrer Natriumsalze eingesetzten Carbonsäuren, wie Citronensäure, Nitroacetat (NTA) und Ethylendiamintetraessigsäure. Analog hierzu können auch polymere Carboxylate und deren Salze eingesetzt werden. Hierzu gehören beispielsweise die Salze homopolymerer oder copolymerer Polyacrylate, Polymethacrylate und insbesondere Copolymere der Acrylsäure mit Maleinsäure, vorzugsweise solche aus 50% bis 10% Maleinsäure, Polyasparaginsäure und auch Polyvinylpyrrolidon und Urethane. Die relative Molekülmasse der Homopolymeren liegt im allgemeinen zwischen 1000 und 100 000, die der Copolymeren zwischen 2000 und 200 000, vorzugsweise 50 000 bis 120 000, bezogen auf die freie Säure. Insbesondere sind auch wasserlösliche Polyacrylate geeignet, die beispielsweise mit etwa 1% eines Polyallylethers der Sucrose quervernetzt sind und die eine relative Molekülmasse oberhalb einer Million besitzen. Beispiele hierfür sind die unter dem Namen Carbopol 940 und 941 erhältlichen Polymere.

[0020] In einer besonderen Ausführungsform können dabei die erfindungsgemäßen Salze der Aminoacetone in-situ hergestellt werden, z.B. durch Aufsprühen des Aminoacetons auf einen sauren oder nur teilneutralisierten Träger (z.B. Polyacrylsäure).

[0021] Die erfindungsgemäßen Compounds bestehen zu 20 bis 98 Gew.-%, bevorzugt zu 30 bis 95 Gew.-%, besonders bevorzugt zu 40 bis 90 Gew.-% aus Trägermaterial, der Rest ist das Aminoaceton bzw. dessen Salz, ggf. auch weitere Hilfsmittel.

[0022] In einer weiter bevorzugten Ausführungsform können diese pulverförmigen Compounds in granulierter Form vorliegen. Als Bindemittel für die Granulierung können in Frage Cellulose und Stärke sowie deren Ether oder Ester, beispielsweise Carboxymethylcellulose (CMC), Methylcellulose (MC) oder Hydroxyethylcellulose (HEC) und die entsprechenden Stärkederivate, aber auch filmbildende Polymere, beispielsweise Polyacrylsäuren und Copolymere aus Maleinsäureanhydrid und Acrylsäure, sowie die Salze dieser Polymersäuren. Handelsübliche Produkte sind zum Beispiel Sokalan® CP 5 oder 45, Sokalan® CP 12 S oder CP 13 S.

[0023] Als Bindemittel und Granulierhilfsmittel können auch Tenside, insbesondere anionische und nichtionische Tenside, Tensid-Compounds, Di- und Polysaccharide, Cyclodextrine, schmelzbare Polyester, Polyalkylenglycole, insbesondere Polyethylen-, Polypropylenglycole, besonders bevorzugt Polyethylenglycole mit Molekulargewichten von 1000 bis 10000, bevorzugt 3000 bis 6000, besonders bevorzugt 4000, Fettsäuren, insbesondere gesättigte Fettsäuren, wie Laurinsäure, Myristinsäure, Palmitinsäure, Stearinsäure, hydrierte Erucasäure und Behensäure, sowie insbesondere aus natürlichen Fettsäuren, z.B. Kokos-, Palmkern- oder Talgfettsäuren abgeleitete Gemische, Seifen, insbesondere gesättigte Fettsäureseifen und Wachse eingesetzt werden.

[0024] Die Menge an Hilfsmittel, ebenfalls bezogen auf das fertige Bleich-Compound, kann 0 bis 45 Gew.-%, vorzugsweise 2 bis 20 Gew.-% betragen.

[0025] In einer bevorzugten Ausführungsform wird in das pulverförmige Trägermaterial in einem Mischer, vorzugsweise Pflugscharmischer oder Intensivmischer vorgelegt und mit einer wässrigen Aminoaceton- oder Aminoacetonsalzlösung beladen. Dabei ergibt sich in Abhängigkeit der Konzentration der Lösung, der verwendeten Trägersubstanz und der Prozessparameter eine spezifische Beladungsgrenze. Typischerweise können

Beladungen von ca. 20-70 Gew.-% Lösung (bezogen auf Anteil im Gesamt-Compound) erzielt werden. Im Anschluss an die Granulierung wird das feuchte Produkt getrocknet, wobei vorzugsweise Fließbett- oder Wirbelschichttrockner zum Einsatz kommen. Nach dem Trocknen werden Granulate erhalten, die typischerweise einen Aktivgehalt von 10-60% Aminoaceton oder Aminoacetonsalz aufweisen. Von dem erzeugten Granulat werden durch Sieben der Grobkorn- und der Feinkornanteil abgetrennt. Der Grobkornanteil wird durch Vermahlung zerkleinert und ebenso wie der Feinkornanteil einem erneuten Granulierungsprozess zugeführt. Die Korngröße des auf diese Weise hergestellten Granulats liegt im allgemeinen im Bereich von 50 bis 2000 µm, vorzugsweise 150 bis 1800 µm, besonders bevorzugt von 300 bis 1500 µm.

[0026] In einer weiteren Ausführungsform kann nach dem Aufziehen der wässrigen Aminoaceton- oder Aminoacetonsalzlösung auf das Trägermaterial eine Formgranulierung der Mischung durch Matrizen im Extruder, aber auch durch Ringkollerpressen, Kollergänge durchgeführt werden. Hierbei ist das Trägermaterial so auszuwählen und die Beladungskonzentration so einzustellen, dass die Mischung eine hinreichende plastische Verformbarkeit aufweist. Die aus dem Prozess erhaltenen Extrudate können gegebenenfalls in einem Rondierer verrundet werden. Abschließend wird das Granulat in analoger Weise, wie zuvor beschrieben, getrocknet und aufgearbeitet.

[0027] In einer anderen bevorzugten Ausführungsform wird die Aminoaceton- oder Aminoacetonsalzlösung in einem Wirbelschicht-Granulierungsprozess auf das Trägermaterial aufgesprüht und granuliert. Da der Prozess den Vorteil einer simultanen Granulierung und Trocknung bietet, lassen sich im Vergleich zu einem sequentiellen Prozess aus Trägerung im Mischer mit anschließender Trocknung, in der Regel höhere Beladungen erzielen. Die Beladungsgrenze wird dann durch die physikalischen Eigenschaften der Einzelkomponenten bzw. der Mischung bestimmt.

[0028] Die erfindungsgemäß erhaltenen Granulate sind direkt zum Einsatz in Wasch- und Reinigungsmitteln geeignet. In einer besonders bevorzugten Verwendungsform können sie jedoch nach an sich bekannten Verfahren mit einer Coatinghülle versehen werden. Hierzu wird das Granulat in einem zusätzlichen Schritt mit einer filmbildenden Substanz umhüllt, wodurch die Produkteigenschaften erheblich beeinflusst werden können.

[0029] Als Coatingmittel geeignet sind alle filmbildenden Substanzen, wie Wachse, Silikone, Fettsäuren, Fettalkohole, Seifen, anionische Tenside, nichtionische Tenside, kationische Tenside, anionische und kationische Polymere, sowie Polyalkylenglykole. Bevorzugt werden Coatingsubstanzen mit einem Schmelzpunkt von 30-100°C verwendet. Beispiele hierfür sind: C₈-C₃₁-Fettsäuren, beispielsweise Laurin-, Myristin-, Stearinsäure; C₈-C₃₁-Fettalkohole; Polyethylenglykole mit einer Molmasse von 1000 bis 50000 g/mol; Fettalkoholpolyalkoxylate mit 1 bis 100 Molen EO; Alkansulfonate, Alkylbenzolsulfonate, α-Olefinsulfonate, Alkylsulfate, Alkylethersulfate mit C₈-C₃₁-Kohlenwasserstoffresten, Polymere, beispielsweise Polyvinylalkohole, Wachse, beispielsweise Montanwachse, Paraffinwachse, Esterwachse, Polyolefinwachse, Silikone.

[0030] In der im Bereich von 30 bis 100°C erweichenden oder schmelzenden Coatingsubstanz können darüber hinaus weitere in diesem Bereich nicht erweichende oder schmelzende Substanzen in gelöster oder suspendierter Form vorliegen, beispielsweise Homo-, Co-, oder Ppropencopolymerisate ungesättigter Carbonsäuren und/oder Sulfonsäuren sowie deren Alkalisalze, Celluloseether, Stärke, Stärkeether, Polyvinylpyrrolidon; ein- und mehrwertige Carbonsäuren, Hydroxycarbonsäuren oder Ethercarbonsäuren mit 3 bis 8 C-Atomen sowie deren Salze; Silikate, Carbonate, Bicarbonate, Sulfate, Phosphate, Phosphonate.

[0031] Je nach den gewünschten Eigenschaften des gecoateten Granulates kann der Gehalt an Hüllsubstanz 1 bis 30 Gew.-%, bevorzugt 5 bis 15 Gew.-% bezogen auf das gecoatete Granulat betragen.

[0032] Zum Aufbringen der Hüllsubstanzen können Mischer (mechanisch induzierte Wirbelschicht) und Wirbelschichtapparate (pneumatisch induzierte Wirbelschicht) benutzt werden. Als Mischer sind z.B. Pflugscharmischer (kontinuierlich und chargenweise), Ringschichtmischer oder auch Schugi-Mischer möglich. Die Temperung kann bei Verwendung eines Mixers in einem Granulatvorwärmer und/oder im Mischer direkt und/oder in einem dem Mischer nachgeschalteten Fließbett erfolgen. Zur Kühlung des gecoateten Granulates können Granulatkühler oder Fließbettkühler eingesetzt werden. Im Falle von Wirbelschichtapparaturen erfolgt die Temperung über das zur Aufwirbelung verwendete Heißgas. Das nach dem Wirbelschichtverfahren gecoatete Granulat kann ähnlich wie beim Mischverfahren über einen Granulatkühler oder einen Fließbettkühler abgekühlt werden. Sowohl beim Mischverfahren als auch beim Wirbelschichtverfahren kann die Coatingsubstanz über eine Einstoff- oder eine Zweistoffdüsvorrichtung aufgesprüht werden. Die fakultative Temperung besteht in einer Wärmebehandlung bei einer Temperatur von 30 bis 100°C, jedoch gleich oder unterhalb der Schmelz- oder Erweichungstemperatur der jeweiligen Hüllsubstanz. Bevorzugt arbeitet man bei einer Temperatur, die

knapp unterhalb der Schmelz- oder Erweichungstemperatur liegt.

[0033] Die erfindungsgemäßen Bleich-Compounds zeichnen sich durch eine sehr gute Lagerstabilität in pulverförmigen Wasch-, Reinigungs- und Desinfektionsmittelformulierungen aus. Sie sind ideal zum Einsatz in Vollwaschmitteln, Fleckensalzen, Maschinengeschirrspülmitteln und pulverförmigen Allzweckreinigern.

[0034] Die Aminoacetone oder deren Salze werden in den erfindungsgemäßen Wasch- und Reinigungsmitteln, die außerdem noch organische oder anorganische Persauerstoffverbindungen enthalten, in Konzentrationen von 0,01 bis 10%, vorzugsweise 0,1 bis 8% und insbesondere 0,5 bis 5% eingesetzt.

[0035] Als Persauerstoffverbindung kommen in erster Linie alle Alkalimetall- oder Ammoniumperoxosulfate in Betracht, wie z.B. Kaliumperoxomonosulfat (technisch: Caroot® oder Oxone®). Zum Einsatz in alkalischen pulverförmigen Formulierungen ist es vorteilhaft, dass Kaliumperoxomonosulfat (meist in Form des Tripelsalzes) in Form von Granulaten wie sie z.B. in DE 196 46 225 beschrieben sind zu verwenden, um ihre Lagerstabilität zu erhöhen. Daneben können aber auch Alkaliperborat-monohydrat beziehungsweise -tetrahydrat und/oder Alkalipercarbonat, wobei Natrium das bevorzugte Alkalimetall ist, verwendet werden. Die Konzentration der anorganischen Oxidationsmittel an der Gesamtformulierung der Reinigungsmittel beträgt 1 bis 90%, vorzugsweise jedoch 5 bis 25%.

[0036] Zusätzlich oder alternativ können die erfindungsgemäßen Reinigungsmittel Oxidationsmittel auf organischer Basis im Konzentrationsbereich von 1 bis 20% enthalten. Hierzu zählen alle bekannten Peroxycarbonsäuren, wie z.B. Monoperoxyphthalsäure, Dodecandiperoxysäure oder Phthalimidoperoxy-carbonsäuren wie PAP.

[0037] Unter dem Begriff der Bleiche wird hier sowohl das Bleichen von auf der Textiloberfläche befindlichem Schmutz als auch das Bleichen von in der Waschflotte befindlichem, von der textilen Oberfläche abgelöstem Schmutz verstanden. Für das Bleichen von auf harten Oberflächen befindlichen Anschmutzungen gilt sinngemäß das Gleiche. Weitere potentielle Anwendungen finden sich im Personal Care Bereich, z.B. zur Verbesserung der Wirksamkeit von Gebissreinigern. Des Weiteren finden die erfindungsgemäßen Komplexe Verwendung in den gewerblichen Wäschereien, bei der Holz- und Papierbleiche, der Bleiche von Baumwolle und in Desinfektionsmitteln.

[0038] Weiterhin betrifft die Erfindung ein Wasch- und Reinigungsmittel wie beispielsweise Wasch- und Bleichmittel für Textilmaterialien, Reinigungsmittel für harte Oberflächen wie Geschirrspüler oder Gebissreiniger, die die Aminoacetone oder deren Salze wie oben definiert und Persauerstoffverbindungen enthalten.

[0039] Die Verwendung der Aminoacetone und deren Salze als Bleichkatalysatoren besteht im Wesentlichen darin, in Gegenwart einer mit gefärbten Anschmutzungen verunreinigten harten Oberfläche beziehungsweise eines entsprechend verschmutzten Textils Bedingungen zu schaffen, unter denen ein peroxidisches Oxidationsmittel und das Aminoaceton oder ein Aminoacetonsalz reagieren können mit dem Ziel, stärker oxidierend wirkende Folgeprodukte z.B. mit Dioxiran-Struktur zu erhalten. Solche Bedingungen liegen insbesondere dann vor, wenn die Reaktionspartner in wässriger Lösung aufeinander treffen. Dies kann durch separate Zugabe der Persauerstoffverbindung und des Aminoacetons oder dessen Salz zu einer wasch- beziehungsweise reinigungsmittelhaltigen Lösung geschehen. Besonders vorteilhaft enthält das Reinigungs- beziehungsweise Waschmittel von Beginn an das Aminoaceton oder ein Aminoacetonsalz und gegebenenfalls ein persauerstoffhaltiges Oxidationsmittel. Die Persauerstoffverbindung kann auch separat in Substanz oder als vorzugsweise wässrige Lösung oder Suspension zur Lösung zugegeben werden, wenn ein persauerstofffreies Wasch- oder Reinigungsmittel verwendet wird.

[0040] Die erfindungsgemäßen Wasch- und Reinigungsmittel, die als Granulate, pulver- oder tablettenförmige Feststoffe, als sonstige Formkörper, homogene Lösungen oder Suspensionen vorliegen können, können außer den genannten Aminoacetonen und deren Salzen im Prinzip alle bekannten und in derartigen Mittel üblichen Inhaltstoffe enthalten.

[0041] Die erfindungsgemäßen Wasch- und Reinigungsmittel können insbesondere Buildersubstanzen, oberflächenaktive Tenside, Sequestrierungsmittel, Enzyme sowie spezielle Additive mit farb- oder faserschonender Wirkung enthalten. Weitere Hilfsstoffe wie Elektrolyte, Schaumregulatoren sowie Farb- und Duftstoffe sind möglich.

[0042] Zur Einstellung eines gewünschten, sich durch die Mischung der übrigen Komponenten nicht von

selbst ergebenden pH-Werts können die erfindungsgemäßen Mittel system- und umweltverträgliche Säuren, insbesondere Citronensäure, Essigsäure, Weinsäure, Apfelsäure, Milchsäure, Glykolsäure, Bernsteinsäure, Glutarsäure und/oder Adipinsäure, aber auch Mineralsäuren, insbesondere Schwefelsäure oder Alkalihydrogensulfate, oder Basen, insbesondere Ammonium- oder Alkalihydroxide, enthalten, Derartige pH-Regulatoren sind in den erfindungsgemäßen Mitteln vorzugsweise nicht über 10 Gew.-%, insbesondere von 0,5 bis 6 Gew.-%, enthalten.

Beispiele

Vergleichsbeispiel: Synthese von N,N,N-Diethylmethylammoniumaceton-tosylat

[0043] 19,4 g (0,15 mol) N,N-Diethylaminoaceton wurden in 70 ml Acetonitril gelöst und die Lösung innerhalb von 10 min bei 35°C mit 27,9 g (0,15 mol) p-Toluolsulfonsäuremethylester versetzt und 24 h nachreagieren gelassen. Die klare Lösung wurde vollständig eingengt und das Rohprodukt aus i-Propanol/Essigsäuremethylester umkristallisiert.

Ausbeute: 41,3 g weißer Feststoff

Beispiel 1: Synthese von N,N-Diethylaminoaceton

[0044] 478 g (6,54 mol) Diethylamin wurden in 650 ml Diethylether gelöst. Bei 35°C wurden unter Rühren innerhalb von 10 min 302,4 g (3,27 mol) Chloraceton zugetropft. Eine anfänglich leichte Trübung verstärkte sich im Verlauf der Zugabe von Chloraceton. Nach 6 h bei 45°C wurde die entstandene gelb-braune Suspension abgekühlt und bei einer Temperatur von 0°C abgesaugt. Das ausgefallene Diethylamino-hydrochlorid wurde mit Diethylether gewaschen, das Filtrat anschließend im Vakuum eingengt und 12 h auf 0°C gekühlt. Erneut auskristallisiertes Diethylaminohydrochlorid wurde abgesaugt und mit einer kleinen Menge kaltem Diethylether gewaschen. Die etherische Lösung des Diethylaminoacetons wurde vollständig im Vakuum eingengt und das verbleibende braune Öl im Vakuum fraktioniert destilliert. Siedepunkt 67 bis 70°C (49 mbar).

Ausbeute Diethylaminoaceton: 337 g (2,6 mol), 79,8%

[0045] Das als Nebenprodukt entstandene Diethylaminohydrochlorid kann durch Basenzugabe wieder in das freie Amin überführt und für weitere Versuche genutzt werden.

Beispiel 2: Synthese von N,N-Diethylaminoacetonhydrochlorid

[0046] 100 g (0,77 mol) N,N-Diethylaminoaceton wurden in 387 ml Wasser gelöst und die Lösung unter Rühren innerhalb von 10 min mit 1N Salzsäure (774 ml, 0,77 mol) versetzt. Das Reaktionsgemisch wurde anschließend im Vakuum bei 60°C vollständig eingengt, wobei das Produkt in einer Ausbeute von 99,5% isoliert wurde.

Beispiel 3: Neutralisation von N,N-Diethylaminoaceton mit Sokalan® CP 45

[0047] 5,0 g N,N-Diethylaminoaceton wurden in Wasser gelöst, sodass eine 50%ige wässrige Lösung vorlag. Der pH-Wert der Lösung lag bei 10,1. Anschließend wurden unter Rühren und leichter Erwärmung auf 38°C 43,5 g einer 14,3%igen wässrigen Sokalan-Lösung zugegeben, wobei der pH-Wert nach beendeter Zugabe 7 betrug. Die Herstellung der 14,3%igen Sokalan-Lösung erfolgte durch Auflösen von 20,0 g Sokalan® CP 45 in 120 ml Wasser. Das Reaktionsgemisch wurde im Vakuum bei 60°C vollständig eingengt, wobei 9,8 g des kristallinen Produkts mit einem Aktivgehalt von 44,6% isoliert wurden.

Beispiel 4: Neutralisation von N,N-Diethylaminoaceton mit p-Toluolsulfonsäure

[0048] 1,29 g N,N-Diethylaminoaceton wurden in 5 ml Wasser gelöst. Der pH-Wert der Lösung lag bei 10,1. Anschließend wurden unter Rühren und leichter Erwärmung auf 28°C 1,9 g p-Toluolsulfonsäure-monohydrat zugegeben, wobei der pH-Wert nach beendeter Zugabe 7 betrug. Das Reaktionsgemisch wurde im Vakuum bei 60°C vollständig eingengt, wobei 3,3 g eines orangefarbenen Harzes erhalten wurde, das anschließend im Kühlschrank kristallisierte. Es wurden 2,8 g gelb-orangene Kristalle erhalten.

Beispiel 5: Synthese von N,N-Dipropylaminoaceton

[0049] 202,38 g (2 mol) Dipropylamin wurden in 200 ml Diethylether gelöst. Bei 35°C wurden unter Rühren innerhalb von 10 min 92,53 g (1 mol) Chloraceton zugetropft. Eine anfänglich leichte Trübung verstärkte sich

im Verlauf der Zugabe von Chloraceton. Nach 6 h bei 45°C wurde die entstandene weißlich-gelbe Suspension abgekühlt und bei einer Temperatur von 0°C abgesaugt. Das ausgefallene Dipropylamino-hydrochlorid wurde mit Diethylether gewaschen, das Filtrat anschließend im Vakuum eingeeengt und 12 h auf 0°C gekühlt. Erneut auskristallisiertes Dipropylaminohydrochlorid wurde abgesaugt und mit einer kleinen Menge kaltem Diethylether gewaschen. Die etherische Lösung des Dipropylaminoacetons wurde vollständig im Vakuum eingeeengt und das verbleibende braune Öl im Vakuum fraktioniert destilliert. Siedepunkt 62°C (5 mbar). Ausbeute: 123,1 g.

Beispiel 6: Synthese von N,N-Dipropylaminoacetonehydrochlorid

[0050] 5 g (31,8 mmol) N,N-Dipropylaminoaceton wurden in 15,9 ml Wasser gelöst und die Lösung unter Rühren innerhalb von 10 min mit 1N Salzsäure (31,8 ml, 31,8 mmol) versetzt. Das Reaktionsgemisch wurde anschließend im Vakuum bei 60°C vollständig eingeeengt, wobei das hygroskopische Produkt in einer Ausbeute von 98% isoliert wurde.

Beispiel 7: Synthese von N,N-Diisobutylaminoaceton

[0051] 258,5 g (2 mol) Diisobutylamin wurden in 200 ml Diethylether gelöst. Bei 35°C wurden unter Rühren innerhalb von 10 min 92,53 g (1 mol) Chloraceton zugetropft. Eine anfänglich leichte Trübung verstärkte sich im Verlauf der Zugabe von Chloraceton. Nach 6 h bei 45°C wurde die entstandene weißlich-gelbe Suspension abgekühlt und bei einer Temperatur von 0°C abgesaugt. Das ausgefallene Diisobutylaminohydrochlorid wurde mit Diethylether gewaschen, das Filtrat anschließend im Vakuum eingeeengt und 12 h auf 0°C gekühlt. Erneut auskristallisiertes Diisobutylaminohydrochlorid wurde abgesaugt und mit einer kleinen Menge kaltem Diethylether gewaschen. Die etherische Lösung des Diisobutylaminoacetons wurde vollständig im Vakuum eingeeengt und das verbleibende braune Öl im Vakuum fraktioniert destilliert. Siedepunkt 74°C (5 mbar). Ausbeute: 86,9 g farbloses Öl.

Beispiel 8: Synthese von N,N-Diisobutylaminoacetonehydrochlorid

[0052] 5 g (27 mmol) N,N-Diisobutylaminoaceton wurden in 13,5 ml Wasser gelöst und die Lösung unter Rühren innerhalb von 10 min mit 1N Salzsäure (27 ml, 27 mmol) versetzt. Das Reaktionsgemisch wurde anschließend im Vakuum bei 60°C vollständig eingeeengt, wobei das Produkt in einer Ausbeute von 85% isoliert wurde.

Beispiel 9: Synthese von N,N-Di-n-butylaminoacetonehydrochlorid

[0053] 5 g (27 mmol) N,N-Di-n-butylaminoaceton (nach Beispiel 7 hergestellt aus Di-n-butylamin und Chloraceton) wurden in 13,5 ml Wasser gelöst und die Lösung unter Rühren innerhalb von 10 min mit 1N Salzsäure (27 ml, 27 mmol) versetzt. Das Reaktionsgemisch wurde anschließend im Vakuum bei 60°C vollständig eingeeengt, wobei das Produkt in einer Ausbeute von 95% isoliert wurde.

Beispiel 10: Synthese von Piperidylaceton

[0054] 170,3 g (2 mol) Piperidin wurden in 200 ml Diethylether gelöst. Bei 35°C wurden unter Rühren innerhalb von 10 min 92,53 g (1 mol) Chloraceton zugetropft. Eine anfänglich leichte Trübung verstärkte sich im Verlauf der Zugabe von Chloraceton. Nach 6 h bei 45°C wurde die entstandene weißlich-gelbe Suspension abgekühlt und bei einer Temperatur von 0°C abgesaugt. Das ausgefallene Piperidin-hydrochlorid wurde mit Diethylether gewaschen, das Filtrat anschließend im Vakuum eingeeengt und 12 h auf 0°C gekühlt. Erneut auskristallisiertes Piperidin-hydrochlorid wurde abgesaugt und mit einer kleinen Menge kaltem Diethylether gewaschen. Die etherische Lösung des Piperidylaminoacetons wurde vollständig im Vakuum eingeeengt und das verbleibende braune Öl im Vakuum fraktioniert destilliert. Siedepunkt 60°C (5 mbar). Ausbeute: 118,4 g farbloses Öl.

Beispiel 11: Synthese von Piperidylaceton-hydrochlorid

[0055] 5 g (36,7 mmol) Piperidylaminoaceton wurden in 18,4 ml Wasser gelöst und die Lösung unter Rühren innerhalb von 10 min mit 1N Salzsäure (36,7 ml, 36,7 mmol) versetzt. Das Reaktionsgemisch wurde anschließend im Vakuum bei 60°C vollständig eingeeengt, wobei das hygroskopische Produkt in einer Ausbeute von 100% isoliert wurde.

Beispiel 12: pH-Abhängigkeit der Bleiche (Vergleich von Diethylaminoacetone, Diethylaminoacetonehydrochlorid und Diethylmethylammoniumacetone-tosylat)

[0056] Zur Ermittlung der pH-Abhängigkeit der Bleiche des Diethylaminoacetone bzw. Diethylaminoacetonehydrochlorids gemäß Beispiel 1 bzw. Beispiel 2 wurden Waschversuche im Becherglas bei 25°C mit mechanischem Rührwerk durchgeführt. Hierzu wurden 2 g/L Standardwaschmittel IEC A (wfk Krefeld) in 400 ml Wasser der Härte 15° dH gelöst, 0,35 g/L Caroat und 0,04 g/L der Probe hinzugegeben. Nach Einstellung des pH-Wertes mit Säure oder Base wurden jeweils 4 Lappen Testgewebe BC-1 (Tee auf Baumwolle, wfk Krefeld) hinzugegeben und die Waschflotte 60 min gerührt, wobei der pH-Wert konstant gehalten wurde.

[0057] Vor und nach der Wäsche wurde der Weißgrad der Testanschmutzung mittels eines Elrepho-Meßgerätes bestimmt. Als Ergebnis wurde der Weißgrad (dE) in Abhängigkeit vom pH-Wert wiedergegeben:

Probe	pH 5	pH 7	pH 8	pH 9	pH 10	pH 11
Beispiel 1	53,5	52,5	57,2	48,3	48,7	46,5
Beispiel 2	53,6	51,9	59,7	50,8	50,0	45,4
Caroat	48,3	8,5	47,6	48,0	48,2	47,8
Vergleichsbeispiel	47,3	47,2	48,0	48,5	48,6	48,0

[0058] Die Ergebnisse belegen ein Bleichoptimum der erfindungsgemäßen Ketone bei pH 8 während die Vergleichsverbindung, das quarternierte Aminoacetone keinen Bleicheffekt in diesem pH-Bereich aufweist. Ebenso ist die Bleiche ohne Ketonzusatz (nur Caroat) nicht pH abhängig.

Beispiel 13: Bleichleistung von Dialkylaminoacetone und deren Salzen

[0059] 5 g/L Standard-Flüssigwaschmittel (pH 7,3) werden in 200 ml Wasser (15° dH) gelöst. Es werden 0,35 g/L Caroat und 0,04 g/L eines Dialkylaminoacetone bzw. Dialkylaminoacetone-salzes hinzugegeben. 4 Lappen Testgewebe BC-3 (Tee auf Baumwolle, wfk-Krefeld) hinzu gegeben und der Waschversuch in einem Linitestgerät der Firma Heraeus (Hanau) 30 min bei 40°C durchgeführt. Nach dem Waschprozess werden die Lappen mit Wasser ausgewaschen und getrocknet. Die Remission wird mittels eines Elrepho-Weißgrad-Messgerätes bestimmt. Als Ergebnis ist die Remissionsdifferenz der mit dem oben genannten Bleichsystem gewaschenen Probe im Vergleich zum Testgewebe, welches nur mit Flüssig-Waschmittel gewaschen wurde, wiedergegeben.

Dialkylaminoacetone Remissionsdifferenz

Beispiel 1	2,7
Beispiel 5	4,1
Beispiel 6	3,8
Beispiel 7	4,0
Beispiel 9	2,4
Beispiel 10	2,8
Beispiel 11	2,6
nur Caroat	1,0

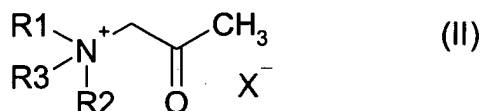
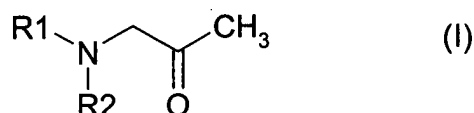
[0060] Die Ergebnisse belegen, dass alle geprüften Dialkylaminoacetone als Performancebooster für Caroat wirken. Wird an Stelle des neutralen Flüssigwaschmittels ein Standard-Pulverwaschmittel (pH 10,3) verwendet, werden mit den erfindungsgemäßen Dialkylaminoacetone keine bleichverstärkenden Effekte beobachtet. Dies belegt die Wirksamkeit der erfindungsgemäßen Ketone im beanspruchten pH-Bereich < 9.

Beispiel 14: Mischergranulierung von Diethylaminoacetonehydrochlorid

[0061] In einem Labormischer werden 61,7 g des sauer modifizierten Bentonits Copisil S 401, mit einem Trockengehalt von ca. 81%, vorgelegt und mit 41,6 g einer 50%igen, wässrigen Lösung des Diethylaminoacetonehydrochlorids beladen. Das erhaltene Feuchtprodukt wird anschließend in einen Labor-Fließbett-Trockner (Typ Retsch TG 100) überführt. Das Material wird für 20 min bei T = 50°C getrocknet und danach die Granulatfraktion 315-1250 µm ausgesiebt. Das so erhaltene Granulat weist einen Wirkstoffgehalt von ca. 29,4% Diethylaminoacetonehydrochlorid auf.

Patentansprüche

1. Verwendung von Aminoacetonen oder deren Salzen der allgemeinen Formeln (I) und (II)

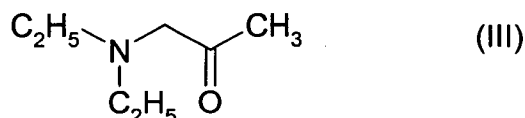


worin R¹ und R² unabhängig voneinander Wasserstoff, C₁-C₂₂-Alkyl, C₂-C₂₂-Alkenyl, Phenyl oder C₅-C₈-Cycloalkyl bedeuten oder R¹ und R² zusammen mit dem Stickstoffatom einen 5, 6 oder 7-gliedriges Ringsystems bilden, und

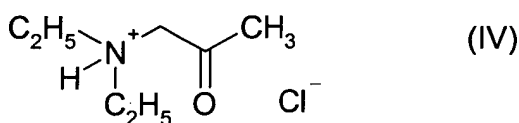
X⁻ ein Anion bedeutet, als Bleichkraftverstärker für anorganische Persauerstoffverbindungen im pH-Bereich 7 bis 9.

2. Verwendung von Aminoacetonen oder deren Salzen nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass als Aminoacetone oder deren Salze die Verbindungen:

N,N-Diethylaminoaceton (III)



N,N-Diethylaminoaceton-hydrochlorid (IV)



verwendet werden.

3. Bleichsysteme, bestehend im Wesentlichen aus einem Aminoaceton oder dessen Salz nach Anspruch 1 und einer anorganischen Persauerstoffverbindung.

4. Bleichsysteme nach Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet, dass sie als Persauerstoffverbindung Alkali- oder Ammonium-peroxomonosulfate oder deren Mischungen mit Alkaliperborat-mono- bzw. -tetrahydrat und/oder Alkalimetallpercarbonate enthalten.

5. Bleichcompounds bestehend im Wesentlichen aus einem Trägermaterial, auf das ein Aminoaceton oder dessen Salz gemäß Anspruch 1 aufgebracht ist.

6. Bleichcompounds nach Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, dass es 40 bis 90 Gew.-% Trägermaterial und 10 bis 60 Gew.-% Aminoaceton oder dessen Salz, enthält.

7. Bleichcompounds nach Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, dass es zusätzliche Bindemittel und/oder Granulierhilfsmittel enthält.

8. Verfahren zur Herstellung der Bleich-Compounds nach Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, dass man die Komponenten a), b) und gegebenenfalls c) mischt und diese Mischung gegebenenfalls granuliert und trocknet.

9. Wasch-, Bleich- und Reinigungsmittel enthaltend ein Aminoaceton oder dessen Salz gemäß Anspruch 1.

10. Wasch-, Bleich- und Reinigungsmittel enthaltend ein Bleich-Compound gemäß Anspruch 5.

Es folgt kein Blatt Zeichnungen