

(19)



Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets



(11)

EP 0 985 019 B1

(12)

EUROPÄISCHE PATENTSCHRIFT

(45) Veröffentlichungstag und Bekanntmachung des Hinweises auf die Patenterteilung:
05.12.2001 Patentblatt 2001/49

(51) Int Cl.7: **C11D 3/386**, C11D 3/395,
C11D 3/39, C11D 3/00

(21) Anmeldenummer: **98928290.0**

(86) Internationale Anmeldenummer:
PCT/EP98/02920

(22) Anmeldetag: **18.05.1998**

(87) Internationale Veröffentlichungsnummer:
WO 98/54282 (03.12.1998 Gazette 1998/48)

(54) **BLEICHSYSTEM**

BLEACHING SYSTEM

SYSTEME DE BLANCHIMENT

(84) Benannte Vertragsstaaten:
AT BE DE ES FR GB IT NL

(30) Priorität: **26.05.1997 DE 19721886**

(43) Veröffentlichungstag der Anmeldung:
15.03.2000 Patentblatt 2000/11

(73) Patentinhaber: **Henkel Kommanditgesellschaft auf Aktien**
40589 Düsseldorf (DE)

(72) Erfinder:
• **WEISS, Albrecht**
D-40764 Langenfeld (DE)

- **PEGELOW, Ulrich**
D-40597 Düsseldorf (DE)
- **KOTTWITZ, Beatrix**
D-40593 Düsseldorf (DE)
- **GROTHUS, Marita**
D-61169 Friedberg (DE)
- **LIPHARD, Maria**
D-45279 Essen (DE)

(56) Entgegenhaltungen:
EP-A- 0 553 608 **EP-A- 0 693 550**
EP-A- 0 717 103 **WO-A-95/07972**
WO-A-96/06157 **DE-A- 19 529 905**
US-A- 5 244 594 **US-A- 5 288 746**
US-A- 5 574 003

EP 0 985 019 B1

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] Die vorliegende Erfindung betrifft ein Bleichsystem aus Wasserstoffperoxid-erzeugendem Enzym und Übergangsmetallverbindung sowie die Verwendung dieses System als Bleichkomponente in Wasch- und Reinigungsmitteln.

[0002] Enzymatische Bleichzusammensetzungen, die ein Wasserstoffperoxid-bildendes System enthalten, sind aus dem Stand der Technik gut bekannt. Zum Beispiel werden solche in den Patentanmeldungen in EP 553 608, EP 553 607, EP 538 228, EP 537 381 und DE 20 64 146 beschrieben.

[0003] Derartige enzymatische Bleichzusammensetzungen können beispielsweise in Waschmittelformulierungen zum Waschen von Textilien eingesetzt werden, worin eine möglichst hohe Bleichwirkung bei niedriger Temperatur erwünscht ist. In der Waschlauge katalysieren die Enzyme die Reaktion zwischen dem gelösten Sauerstoff und dem Substrat.

[0004] Um eine gute Bleichwirkung bei niedrigen Temperaturen, z.B. zwischen 15 und 55 °C, zu erreichen, wird üblicherweise ein Bleichaktivator eingesetzt. Einer der am häufigsten eingesetzte Bleichaktivator ist Tetraacetylenlendiamin (TAED), das durch Reaktion mit dem Wasserstoffperoxid Peressigsäure bildet, wobei die Peressigsäure das eigentliche Bleichmittel ist.

[0005] Für die Verwendung von derartigen bleichmittelhaltigen, enzymatischen Tensidzusammensetzungen ist es jedoch wichtig, daß sie im wesentlichen keine Katalase enthalten, da Katalase die Zersetzung des durch das Enzym gebildeten Wasserstoffperoxid katalysiert. Daher sollte die Oxidase und auch andere Enzyme im System sorgfältig gereinigt werden, was die Kosten für die Enzyme erheblich erhöht.

[0006] Aus ökonomischen Erwägungen werden Oxidasen in möglichst geringen Konzentrationen eingesetzt. Niedrige Oxidase- bzw. Peroxidasekonzentrationen führen jedoch auch zu einer geringeren Wasserstoffperoxidbildung und daher zu einer geringen Bleichleistung.

[0007] Bleichkatalysatoren in Form von Übergangsmetallkomplexen, beispielsweise von Mangan (Mn) und/oder Eisen (Fe) sind aus dem Stand der Technik bekannt und werden beispielsweise in den europäischen Patentanmeldungen EP 0 458 397, EP 0 458 398, EP 0 544 519 und EP 0 549 272 beschrieben. In Kombination mit Wasserstoffperoxid bilden sie ein sehr starkes Oxidationssystem.

[0008] Diese Übergangsmetallkomplexe haben jedoch den Nachteil, daß sie nicht nur die bleichbaren Anschmutzungen sondern auch den Farbstoff zerstören, der sich auf der Faser befindet. In einigen Fällen kann es auch zur Zerstörung der Faser, zu sogenanntem Lochfraß, kommen.

[0009] Der vorliegenden Erfindung lag die Aufgabe zugrunde, ein Katalysatorsystem zu entwickeln, das bei tiefer Temperatur ohne externe Zugabe von Sauerstoffträgern wirksam ist und mit bleichbaren Anschmutzungen, die sich auf der Faser oder in der Waschlauge befinden, reagiert und so zur Zerstörung der Anschmutzungen führt. Auch sollte das Bleichsystem zwar mit freien, in der Waschlauge befindlichen Farbstoffmolekülen reagieren, die Farbe auf dem Textil sollte jedoch erhalten bleiben, d.h. eine Reaktion mit auf dem Textil befindlicher Farbe oder mit der Textilfaser sollte vermieden werden.

[0010] Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist demgemäß ein Bleichsystem aus Wasserstoffperoxid-erzeugendem Enzym und Übergangsmetallverbindung dadurch gekennzeichnet, daß ein aus Luftsauerstoff und geeignetem Enzymsubstrat Wasserstoffperoxyd-erzeugendes Enzym kovalent an die Übergangsmetallverbindung gebunden ist.

[0011] Ein weiterer Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist demgemäß die Verwendung des Bleichsystems als Bleichkomponente in Wasch- und Reinigungsmitteln und zur Inhibierung der Farbübertragung bei der Anwendung derartiger Mittel. Noch ein weiterer Gegenstand betrifft die Verwendung des Bleichsystems in Desinfektionsmitteln.

[0012] Überraschenderweise wurde festgestellt, daß mit dem erfindungsgemäßen Bleichsystem bei niedrigen Waschttemperaturen, insbesondere zwischen 15 und 55 °C, sehr gute Bleichleistungen erhalten werden. Das Bleichsystem bildet kontinuierlich H₂O₂ und erbringt somit eine gleichmäßige Bleichleistung, ohne daß es zu Faserschädigungen kommt. Es reagiert zwar mit den bleichbaren Anschmutzungen auf der Faser und in der Waschlauge und auch mit freien, in der Waschlauge befindlichen Farbstoffmolekülen, aber nicht mit auf dem Textil befindlichen Textilfarbstoffen.

[0013] Bei höheren Temperaturen ist das System aufgrund der thermischen Enzymstabilität im wesentlichen nicht aktiv. Aufgrund der hohen Löslichkeit des erfindungsgemäßen enzymatischen Systems können Ablagerungen auf den Fasern minimiert werden. Ablagerungen des an das Enzym gebundenen Metallkomplexes auf einem Wäschestück wurden nicht festgestellt.

[0014] Die erfindungsgemäß in an das Enzym gebundener Form eingesetzten Übergangsmetallverbindungen sind vorzugsweise Kupfer-, Mangan-, Eisen-, Cobalt-, Ruthenium- und/oder Molybdän-Verbindungen, da mit diesen Verbindungen die Bleichreaktion besonders gut und innerhalb bestimmter Grenzen kontrollierbar ist.

[0015] Beispiele für derartige Bleichkatalysatorverbindungen sind Mangan-Komplexe, wie sie in den US-amerikanischen Patenten US 5,246,621 und US 5,244,594 beschrieben sind. Bevorzugte Beispiele dieser Komplexe sind Mn^{IV}₂(μ-O)₃(1,4,7-Trimethyl-1,4,7-triazacyclononan)₂(PF₆)₂, Mn^{III}₂(μ-O)₁(μ-OAc)₂(1,4,7-Trimethyl-1,4,7-triazacyclononan)₂(ClO₄)₂, Mn^{IV}₄(μ-O)₆(1,4,7-Triazacyclononan)₄(ClO₄)₂, Mn^{III}Mn^{IV}₄(μ-O)₁(μ-OAc)₂(1,4,7-Trimethyl-1,4,7-triaza-

cyclononan)₂-(ClO₄)₃ und deren Gemische. Andere Beispiele für Übergangsmetallverbindungen sind in der europäischen Patentanmeldung EP 0 549 272 beschrieben.

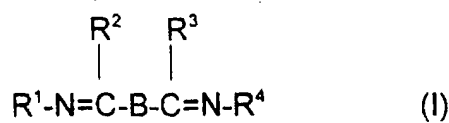
[0016] Weitere geeignete Verbindungen enthalten als Liganden 1,5,9-Trimethyl-1,5,9-triazacyclododecan, 2-Methyl-1,4,7-triazacyclononan, 2-Methyl-1,4,7-triazacyclononan, 1,2,4,7-Tetramethyl-1,4,7-triazacyclononan und deren Gemische.

[0017] Weitere geeignete Übergangsmetallverbindungen sind in den US-amerikanischen Patenten US 4,246,612 und US 5,227,084 beschrieben.

[0018] Im US-amerikanischen Patent US 5,194,416 werden mononukleare Mangan(IV)-Komplexe offenbart, wie Mn(1,4,7-Trimethyl-1,4,7-triazacyclononan)(OCH₃)₃-(PF₆).

[0019] Ferner sind wasserlösliche Mangan(II)-, -(III)-, und (IV)-Komplexe geeignet, worin der Ligand eine Carboxylat-Polyhydroxy-Verbindung mit mindestens drei aufeinanderfolgenden C-OH-Gruppen ist, wie Verbindungen mit Sorbitol, Iditol, Dulcitol, Mannitol, Xylithol, Arabitol, Adonitol, meso-Erythritol, meso-Inositol, Lactose und deren Gemischen als Liganden.

[0020] Ein geeigneter Übergangsmetallkomplex mit Mn, Co, Fe oder Cu als Übergangsmetalle und einem nicht-(makro)-cyclischen Liganden wird im US-amerikanischen Patent US 5,114,611 beschrieben. Der Ligand hat die allgemeine Formel:

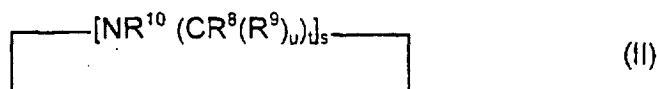


worin R¹, R², R³ und R⁴ ausgewählt sein können aus H, substituierten Alkyl- und Arylgruppen, so daß jedes R¹-N=C-R² und R³-C=N-R⁴ einen fünf- oder sechsgliedrigen Ring bildet. Dieser Ring kann substituiert sein. B ist eine brückenbildende Gruppe aus O, S, CR⁵R⁶, NR⁷ und C = O, worin R⁵, R⁶ und R⁷ H, substituierte oder unsubstituierte Alkyl- oder Arylgruppen sein können. Bevorzugte Liganden sind Pyridin, Pyridazin, Pyrimidin, Pyrazin, Imidazol, Pyrazol und Triazol-Ringe. Ggf. können die Ringe mit Substituenten wie Alkyl, Aryl, Alkoxy, Halogen und Nitro substituiert sein. Ein besonders bevorzugter Ligand ist 2,2'-Bispyridylamin. Von den in der US 5,114,611 beschriebenen Übergangsmetallkomplexen sind Co-, Cu-, Mn-, Fe-Bispyridylmethan- und Bispyridylamin-Komplexe bevorzugt. Ganz besonders bevorzugte Komplexe sind Co(2,2'-Bispyridylamin)Cl₂, Di(isothiocyanato)bispyridylamin-Cobalt(II), Tris-dipyridylamin-Cobalt(II)-perchlorat, Co(2,2'-Bispyridylamin)₂O₂ClO₄, Bis-(2,2'-bispyridylamin) Kupfer(II)-perchlorat, Tris(di-2-pyridylamin)-Eisen(II)-perchlorat und deren Gemische.

[0021] Weitere Beispiele sind Mn-Glyconat, Mn(CF₃SO₃)₂, Co(NH₃)₅Cl₃ und zweikernige Mn-Komplexe mit Tetra-N-zähnigen und Bi-N-zähnigen Liganden, wie N₄Mn^{III}(μ-O)₂Mn^{IV}₄⁺ und [Bipy₂Mn^{III}(μ-O)₂Mn^{IV}Bipy₂](ClO₄)₃

[0022] Andere Bleichkatalysatoren sind beispielsweise in den europäischen Patentanmeldungen EP 0 408 131 (Katalysatoren auf Basis von Cobalt-Komplexen), EP 0 384 503 und EP 0 306 089 (Metall- Porphyrin-Katalysatoren), im US-Patent US 4,728,455 (Mangan-Katalysator mit mehrzähnigem Liganden), dem US-Patent US 4,711,748 und der europäischen Patentanmeldung EP 0 224 952 (Mangan absorbiert auf Alumiosilikat), im US-Patent US 4,601,845 (Alumosilikat-Träger mit Mangan und Zink- oder Magnesiumsalz), US-Patent US 4,626,373 (Mangan/Ligand Katalysator), US-Patent US 4,119,557 (Eisenkomplex-Katalysator), dem deutschen Patent DE 20 54 019 (Cobalt-Chelat-Katalysator), dem kanadischen Patent CA 866 191 (übergangsmetallhaltige Salze), dem US-Patent US 4,430,243 (Chelatkomplexe mit Mangankationen und nichtkatalytischen Metall-Kationen) und dem US-Patent US 4,728,455 (Mangan-Gluconat-Katalysatoren) beschrieben.

[0023] Als weitere Übergangsmetallverbindungen haben sich solche Komplexverbindungen als geeignet erwiesen, die als Liganden eine makrocyclische organische Verbindung der Formel (II) aufweisen



worin

t eine ganze Zahl 2 oder 3, s eine ganze Zahl von 3 bis 4 und u Null oder 1 ist, R⁸, R⁹ und R¹⁰ jeweils unabhängig voneinander ausgewählt sind aus der Gruppe H; Alkyl, Aryl, substituiertes Alkyl oder Aryl.

[0024] Die voranstehend genannten Liganden können durch bekannte Verfahren hergestellt werden, wie sie beispielsweise von K. Wieghardt et al, Inorganic Chemistry 1982, 21, S. 3086 ff. beschrieben werden.

[0025] Ein Beispiel eines bevorzugten Liganden ist 1,2-bis-(4,7-Dimethyl-1,4,7-triaza-1-cyclononyl)ethan, ((EB (Me₃TACN)₂)).

[0026] Die voranstehend genannten Liganden können wie von K. Wieghardt et al in Inorganic Chemistry, 1985, 24, S. 1230 ff. und J Chem Soc, Chem Comm. 1987, S. 886, oder durch einfache Abänderungen dieser Synthese hergestellt werden.

[0027] Die Liganden können auch in Form ihrer Säuresalze, wie der HCl- oder H₂SO₄-Salze, beispielsweise als 1,4,7-Me₃TACN-Hydrochlorid. Ggf. können die Eisen- und/oder Mangan-Ionen separat oder in einem einzelnen Produkt zusammen dem Liganden zugegeben werden.

[0028] Die Eisen- oder Mangan-Ionen können als wasserlösliches Salz wie als Eisen- oder Mangannitrat, -chlorid, -sulfat oder -acetat, oder als Koordinationsverbindung, wie als Manganacetylacetonat vorliegen. Vorzugsweise werden solche Eisen- und/oder Manganverbindungen eingesetzt, aus denen der Übergangsmetallkomplex schnell gebildet werden kann.

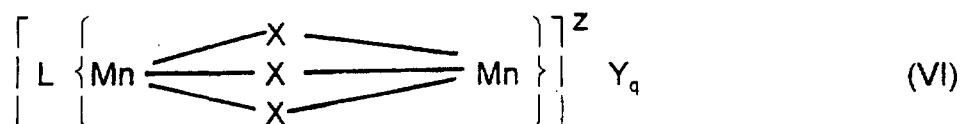
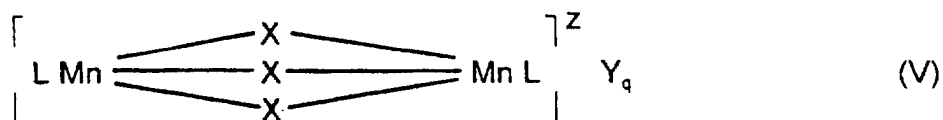
[0029] In einer anderen Ausführungsform kann der Bleichkatalysator auch in Form von 1-, 2- oder vierkernigen Mangan- oder Eisenkomplexen vorliegen. Bevorzugte einkernige Komplexe haben die allgemeine Formel (IV):



worin Mn Mangan in der Oxidationsstufe II, III oder IV ist, X jeweils einen Koordinations-Liganden darstellt, der unabhängig ausgewählt sein kann aus URⁿ, worin Rⁿ ein C₁- bis C₂₀-Rest ist, der ausgewählt ist aus der Gruppe von Alkyl, Cycloalkyl, Aryl, Benzyl und deren Kombinationen, wobei diese ggf. substituiert sein können, oder mindestens 2 Rⁿ-Reste miteinander verbunden sein können, um so ein Brückenglied zwischen den beiden Sauerstoffatomen zu bilden, die mit dem Mangan, Cl⁻, Br⁻, J⁻, F⁻, NCS⁻, N₃⁻, J₃⁻, NH⁺, OH⁻, O₂²⁻, HOO⁻, H₂O, SH, CN⁻, OCN⁻, SO₄²⁻, R¹⁸COO⁻, R¹⁸SO₄²⁻, RSO₃⁻ und R¹⁸CO⁻, worin R¹⁸ ausgewählt ist Wasserstoff, Alkyl, Aryl, substituiertem Alkyl und substituiertem Aryl und R¹⁹COO⁻, worin R¹⁹ ausgewählt ist aus Alkyl, substituiertem Alkyl und substituiertem Aryl, p ist eine ganze Zahl von 1 bis 3, Z bedeutet die Ladung des Komplexes und ist eine ganze Zahl, die positiv, Null oder negativ sein kann, Y ist ein einwertiges oder mehrwertiges Gegenion, das zur Ladungsneutralität führt, wobei die Tip dieses Gegenions von der Ladung Z des Komplexes abhängt, q = Z/[Ladung Y], und L ist ein Ligand, der Formel (1), wie sie oben definiert wurde.

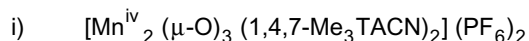
[0030] Diese einkernigen Komplexe werden außerdem in den europäischen Patentanmeldungen EP 0 544 519 und EP 0 549 272 beschrieben.

[0031] Bevorzugte mehrkernige Komplexe weisen die im folgenden wiedergegebenen Formeln V oder VI auf

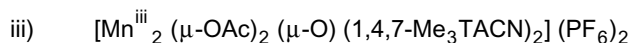
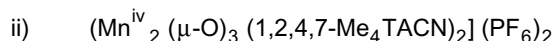


worin Mn jeweils unabhängig voneinander die Oxidationsstufe III oder IV aufweisen und L, X, Y, z und q die in den Formel I bis III genannten Bedeutungen haben.

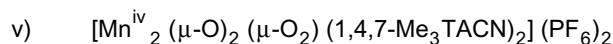
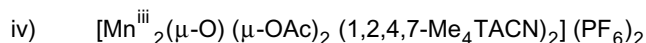
[0032] Besonders bevorzugte zweikernige Mangankomplexe sind solche, worin X jeweils unabhängig ausgewählt ist aus CH₃COO⁻, O₂²⁻ und O²⁻ und besonders bevorzugt solche, worin das Mangan in der Oxidationstufe IV vorliegt und X O²⁻ bedeutet. Beispiele für derartige Liganden sind:



5



10



15

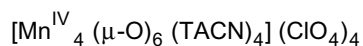


und beliebige weitere Komplexe mit anderen Gegenionen als SO_4^{2-} , ClO_4^- , etc.

20 **[0033]** Andere zweikernige Komplexe diesen Typs, ihre Herstellung und Verwendung wird im Einzelnen in den europäischen Patentanmeldungen EP 0 458 397 und EP 0 458 398 beschrieben.

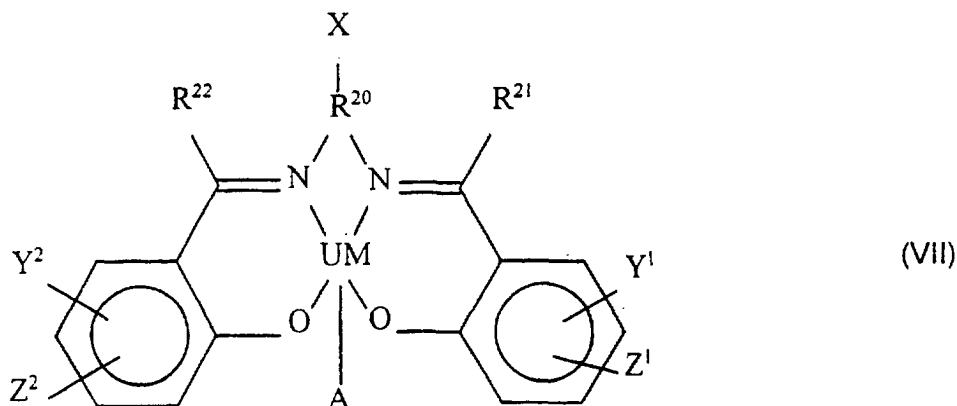
[0034] Ein Beispiel für einen vierkernigen Komplex ist:

25



[0035] Als weitere Übergangsmetallverbindungen sind die sogenannten Salen-Komplexe mit der folgenden Formel (VII) geeignet

30



45

in der

- U für Mangan, Eisen, Cobalt, Ruthenium oder Molybdän steht,
 R²⁰ für einen Alkyl-, Alkenyl-, Phenyl- oder Cycloalkylrest steht, welcher zusätzlich zum
 50 Substituenten X gegebenenfalls alkyl- und/oder arylsubstituiert sein kann, mit insgesamt 1 bis 12
 C-Atomen, wobei innerhalb R²⁰ der kürzeste Abstand zwischen den mit UM komplexierenden
 N-Atomen 1 bis 5 C-Atome beträgt,
 X für -H, -OR²³, -NO₂, -F, -Cl, -Br oder -J steht,
 R²¹, R²² und R²³ unabhängig voneinander für Wasserstoff oder einen Alkylrest mit 1 bis 4 C-Atomen stehen,
 55 Y¹ und Y² unabhängig voneinander für Wasserstoff oder einen elektronenverschiebenden Substituenten
 stehen,
 Z¹ und Z² unabhängig voneinander für Wasserstoff, -CO₂M, -SO₃M oder -NO₂ stehen,
 M für Wasserstoff oder ein Alkalimetall wie Lithium, Natrium oder Kalium steht und

A für einen ladungsausgleichenden Anionliganden steht.

[0036] Zu den bevorzugten Verbindungen gemäß Formel (VII) gehören solche, in denen R²⁰ eine Methylengruppe, 1,2-Ethylengruppe, 1,3-Propylengruppe, in Position 2 hydroxy- oder nitrosubstituierte 1,3-Propylengruppe, 1,2-Cycloalkylengruppe mit 4 bis 6 C-Atomen, insbesondere eine 1,2-Cyclohexylengruppe, oder eine o-Phenylengruppe ist.

[0037] Zu den elektronenverschiebenden Substituenten Y¹ und Y² in Formel (VII) gehören die Hydroxygruppe, Alkoxygruppen mit 1 bis 4 C-Atomen, Aryloxygruppen, die Nitrogruppe, Halogene wie Fluor, Chlor, Brom und Jod, die Aminogruppe, welche auch mono- oder dialkyliert oder -aryliert sein kann, lineare oder verzweigt-kettige Alkylgruppen mit 1 bis 4 C-Atomen, Cycloalkylgruppen mit 3 bis 6 C-Atomen, lineare oder verzweigt-kettige Alkenylgruppen mit 2 bis 5 C-Atomen, und Arylgruppen, welche ihrerseits die vorgenannten Substituenten tragen können. Vorzugsweise weisen die Alkenylgruppen, welche 1 oder 2 C-C-Doppelbindungen enthalten können, mindestens eine Doppelbindung in Konjugation zum Benzolring auf. Zu den bevorzugten Alkenylsubstituenten gehören die Allyl- und die Vinylgruppe. Vorzugsweise stehen die Substituenten Y¹ und Y² in 5-Stellung. Zu den bevorzugt verwendeten Verbindungen gemäß Formel (VII) gehören solche, bei denen Y¹ und Y² identisch sind.

[0038] Zu den Alkylresten mit 1 bis 4 C-Atomen, insbesondere R¹, R² und R³, gehören insbesondere die Methyl-, Ethyl-, n-Propyl-, iso-Propyl-, n-Butyl-, sec-Butyl-, iso-Butyl- und tert-Butyl-Gruppe.

[0039] Der ladungsausgleichende Anionligand A in den Verbindungen der Formel (VII) kann ein- oder mehrwertig sein, wobei er im letzteren Fall entsprechend mehrere Übergangsmetall-Atome mit den genannten organischen Liganden neutralisieren kann. Vorzugsweise handelt es sich um ein Halogenid, insbesondere Chlorid, ein Hydroxid, Hexafluorophosphat, Perchlorat oder um das Anion einer Carbonsäure, wie Formiat, Acetat, Benzoat oder Citrat.

[0040] Die erfindungsgemäß verwendeten Verbindungen gemäß Formel (VII) können nach im Prinzip bekannten Verfahren durch die Reaktion von Salicylaldehyd oder entsprechenden Ketonen (wenn R²¹ und/oder R²² ungleich Wasserstoff), welche gegebenenfalls die oben definierten Substituenten Y¹, Y², Z¹ und/oder Z² trägt, mit Diaminen H₂N-R²⁰-NH₂ und der Umsetzung des so erhältlichen Salen-Liganden mit Übergangsmetallsalzen hergestellt werden, wie dies zum Beispiel in der europäischen Patentanmeldung EP 0 630 694 oder von B. B. De, B. B. Lohraj, S. Sivaram und P. K. Dhal in *Macromolecules* 27 (1994), 1291-1296 beschrieben worden ist.

[0041] Die enzymatische Basis für das erfindungsgemäße enzymatische Wasserstoffperoxid-bildende System kann aus verschiedenen derartigen Systemen ausgewählt werden, wie sie bereits aus dem Stand der Technik bekannt sind. Beispielsweise können eine Amin-Oxidase und ein Amin, eine Aminosäure-Oxidase und eine Aminosäure, Cholesterol-Oxidase und Cholesterolpharnsäure-U-Oxidase und Harnsäure oder Xanthin-Oxidase und Xanthin eingesetzt werden.

[0042] Bevorzugt sind jedoch Kombinationen einer C₁-C₄-Alkanol-Oxidase, Glucose-Oxidase, Cholin-Oxidase und einen entsprechenden Alkanol, wobei Ethanol-Oxidase und Ethanol sowie Glucoseoxidasen, die im Alkalischen aktiv sind, besonders bevorzugt sind. Bevorzugte Ethanol-Oxidasen sind solche, die aus einem Katalase-negativen Stamm von *Hansenula Polymorpha* (siehe beispielsweise EP 0 244 920), isoliert werden.

[0043] In einer bevorzugten Ausführungsform werden trägerfixierte Enzyme eingesetzt. Die Enzyme können in bekannter Weise auf beliebigen Trägern fixiert vorliegen. Als Trägermaterialien kommen beispielsweise Aktivkohle, Aluminiumoxid, titanaktiviertes Glas, synthetische Harze, Silikagel, Gläser, Cellulose und Cellulosederivate, Stärkederivate, Holzspäne, Siliciumdioxid oder organische Polymere, wie Polyurethane in Frage.

[0044] Erfindungsgemäß ist der Übergangsmetallkomplex über eine kovalente Verbindung an das Enzym gebunden. Die kovalente Bindung erfolgt vorzugsweise über reaktive Gruppen, die sich an der Oberfläche der Enzyme und an den Komplexliganden befinden. Reaktive funktionelle Gruppen an den Enzymen sind beispielsweise α - und ϵ -Aminogruppen, Carboxy-, Hydroxy- und Sulfhydryl-, Imidazol- und phenolische Gruppen, wobei Aminogruppen, Hydroxygruppen und Sulfhydrylgruppen besonders geeignet sind. Sollten die eingesetzten Enzyme nicht über derartige Gruppen verfügen, so ist es möglich, die Oberfläche in an sich bekannter Weise durch Proteinengineering zu modifizieren, beispielsweise durch Austausch von geeigneten Aminosäuren an der Oberfläche der Enzyme entsprechend funktionalisierte Aminosäuren einzuführen, an die der Metallkomplex kovalent gebunden werden kann. Die reaktiven Gruppen an den Enzymen werden direkt mit geeigneten reaktiven Gruppen am Übergangsmetallkomplex verknüpft. Als reaktive Gruppen am Übergangsmetallkomplex sind insbesondere OH-, NH₂-, COOH- und (-S)-Gruppen geeignet, wobei NH₂- und COOH-Gruppen bevorzugt sind. Die Verknüpfung zwischen dem Enzym und dem Übergangsmetallkomplex kann gemäß Verfahren durchgeführt werden, wie sie aus der Enzymtechnologie zur Immobilisierung von Enzymen bekannt sind (vgl. Römpf, *Biotechnologie*, S. 388, Stichwort: Immobilisierung, mit weiteren Literaturhinweisen; "industrielle Enzyme", Heinz Rutloff, 1994, Behr's Verlag; *Industrial Enzymology*, 2. Aufl., 1994, S. 269- 272, Godfrey & West. Gegebenenfalls können das Enzym und der Metallkomplex in über einen Abstandshalter, einen sogenannten Spacer, wie er auch bei der Enzymimmobilisierung eingesetzt wird, verbundener Form verwendet werden.

[0045] In einer bevorzugten Ausführungsform weist das erfindungsgemäße Bleichsystem aus Oxidase und Metallverbindung eine Oberflächenladung auf, die in der Nähe der Metallverbindung positiv ist. Durch eine derartige Ladungsverteilung kann die Dimerisierung über Metallverbindungen vermieden werden. Hinzu kommt, daß dadurch die Bindung bzw. Anreicherung der bleichbaren Anschmutzungen verbessert werden kann.

[0046] In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform der vorliegenden Erfindung wird die Oberfläche des Enzyms in an sich bekannter Weise durch Protein-engineering modifiziert. Dadurch ist es einerseits möglich, die Verbindung zu stabilisieren und somit die Dimerisierung oder weitergehende Aggregationen, zu verhindern und andererseits das Bleichen der bleichbaren Anschmutzungen zu optimieren, insbesondere die Spezifität zu Schmutz unter Berücksichtigung der Gewebeschonung zu optimieren.

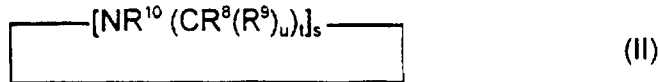
[0047] Ein weiterer Gegenstand der vorliegenden Erfindung betrifft die Verwendung des voranstehend beschriebenen Bleichsystems als Bleichkomponente in Wasch- und Reinigungsmitteln, insbesondere in Universalwaschmitteln für Textilien, und zur Inhibierung der Farbübertragung bei der Textilwäsche.

[0048] Diese Wasch- oder Reinigungsmittel können als weitere Bestandteile alle in derartigen Mitteln üblichen Komponenten enthalten, wie z.B. anionische, nichtionische, kationische und amphotere Tenside, anorganische und organische Gerüstsubstanzen, Hilfsmittel wie optische Aufheller, Vergrauungsinhibitoren, Salze.

[0049] Ein weiterer Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist ein Wasch- oder Reinigungsmittel, daß das Bleichsystem nach einem der Ansprüche 1 bis 7 enthält. Das Bleichsystem, bestehend aus derivatisiertem Enzym und Enzymsubstrat, kann in den Mitteln in einer Menge von 0,1 Gew.-% bis 20 Gew.-%, bezogen auf das gesamte Mittel, in Wasch- oder Reinigungsmitteln enthalten sein.

Patentansprüche

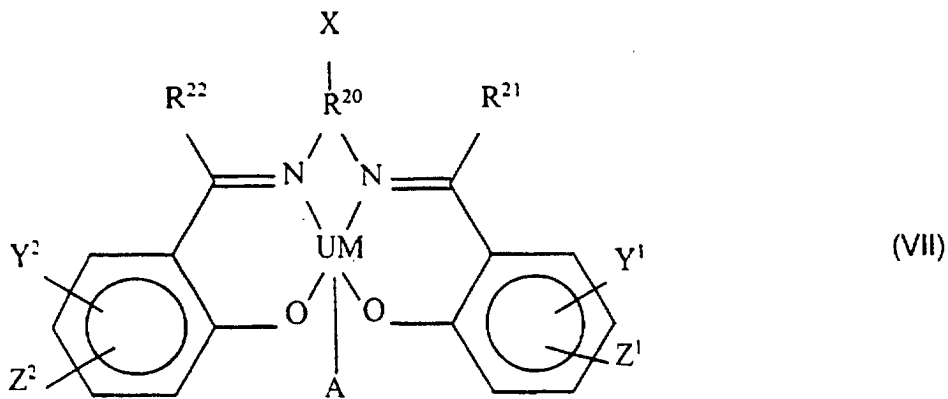
1. Bleichsystem aus Wasserstoffperoxid-erzeugendem Enzym und Übergangsmetallverbindung, **dadurch gekennzeichnet, daß** ein aus Luftsauerstoff und geeignetem Enzymsubstrat Wasserstoffperoxyd-erzeugendes Enzym kovalent an die Übergangsmetallverbindung gebunden ist.
2. Bleichsystem nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet, daß** die Übergangsmetallverbindung als Liganden L eine makrocyclische organische Verbindung der Formel (II) enthält,



worin

t eine ganze Zahl 2 oder 3, s eine ganze Zahl von 3 bis 4 und u Null oder 1 ist, R⁸, R⁹ und R¹⁰ jeweils unabhängig voneinander ausgewählt sind aus der Gruppe H; Alkyl, Aryl, substituiertes Alkyl oder Aryl.

3. Bleichsystem nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet, daß** als Übergangsmetallverbindungen Salen-Komplexe mit der folgenden Formel (VII) eingesetzt werden



in der

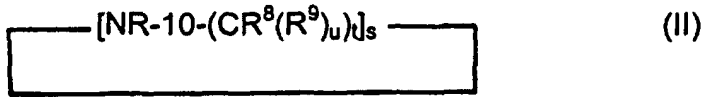
U für Mangan, Eisen, Cobalt, Ruthenium oder Molybdän steht,
 R²⁰ für einen Alkyl-, Alkenyl-, Phenylen- oder Cycloalkylrest steht, welcher zusätzlich

zum Substituenten X gegebenenfalls alkyl- und/oder arylsubstituiert sein kann, mit insgesamt 1 bis 12 C-Atomen, wobei innerhalb R²⁰ der kürzeste Abstand zwischen den mit UM komplexierenden N-Atomen 1 bis 5 C-Atome beträgt,
 5 X für -H, -OR²³, -NO₂, -F, -Cl, -Br oder -J steht,
 R²¹, R²² und R²³ unabhängig voneinander für Wasserstoff oder einen Alkylrest mit 1 bis 4 C-Atomen stehen,
 Y¹ und Y² unabhängig voneinander für Wasserstoff oder einen elektronenverschiebenden Substituenten stehen,
 Z¹ und Z² unabhängig voneinander für Wasserstoff, -CO₂M, -SO₃M oder -NO₂ stehen,
 M für Wasserstoff oder ein Alkalimetall wie Lithium, Natrium oder Kalium steht und
 10 A für einen ladungsausgleichenden Anionliganden steht.

4. Bleichsystem nach einem der Ansprüche 1 bis 3, **dadurch gekennzeichnet, daß** die Übergangsmetallverbindung aus Mangan- und Eisen-Komplexen ausgewählt ist.
- 15 5. Bleichsystem nach einem der Ansprüche 1 bis 4, **dadurch gekennzeichnet, daß** das Enzym auf einem Träger immobilisiert ist.
6. Bleichsystem nach einem der Ansprüche 1 bis 5, **dadurch gekennzeichnet, daß** die Übergangsmetallverbindung über reaktive Gruppen, die sich an der Oberfläche der Enzyme befinden, insbesondere über α- und ε-Aminogruppen, Carboxy-, Hydroxy- und Sulfhydryl-, Imidazol und phenolische Gruppen an das Enzym gebunden ist.
 20
7. Bleichsystem nach einem der Ansprüche 1 bis 6, **dadurch gekennzeichnet, daß** die Oberfläche des Enzyms in an sich bekannter Weise durch Protein-engineering modifiziert ist.
- 25 8. Bleichsystem nach Anspruch 7, **dadurch gekennzeichnet, daß** die Oberfläche des Enzyms in der Nähe der Bindungsstelle der Übergangsmetallverbindung eine positive Oberflächenladung aufweist.
9. Verwendung des Bleichsystems nach einem der Ansprüche 1 bis 8 als Bleichkomponente in Wasch- und Reinigungsmitteln.
 30
10. Verwendung des Bleichsystems nach einem der Ansprüche 1 bis 8 in Wasch- und Reinigungsmitteln zur Inhibierung der Farbübertragung.
- 35 11. Verwendung des Bleichsystems nach einem der Ansprüche 1 bis 8 in Desinfektionsmitteln.

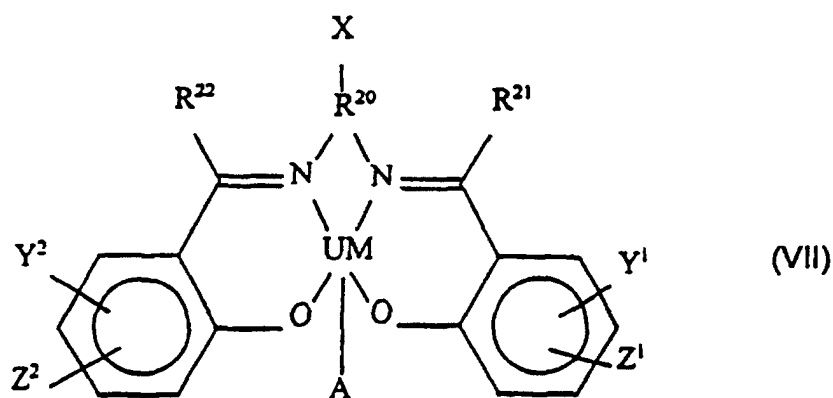
Claims

- 40 1. A bleaching system of an enzyme which produces hydrogen peroxide and a transition metal compound, **characterized in that** an enzyme producing hydrogen peroxide from atmospheric oxygen and a suitable enzyme substrate is covalently bound to the transition metal compound.
2. A bleaching system as claimed in claim 1, **characterized in that** the transition metal compound contains as ligand L a macrocyclic organic compound corresponding to formula (II):
 45



in which t is an integer of 2 or 3, s is an integer of 3 or 4 and u is 0 or 1, R⁸, R⁹ and R¹⁰ independently of one another are selected from the group consisting of H, alkyl, aryl, substituted alkyl or aryl.

- 55 3. A bleaching system as claimed in claim 1, **characterized in that** the transition metal compounds used are salen complexes corresponding to formula (VII):



in which

- 20 U stands for manganese, iron, cobalt, ruthenium or molybdenum,
 R²⁰ is an alkylene, alkenylene, phenylene or cycloalkylene group which, in addition to the substituent X, may optionally be alkyl- and/or aryl-substituted with a total of 1 to 12 carbon atoms, the shortest distance between the N atoms complexing with UM in R²⁰ being 1 to 5 carbon atoms.
- 25 X represents -H, -OR²³, -NO₂, -F, -Cl, -Br or -I,
 R²¹, R²² and R²³ independently of one another represent hydrogen or an alkyl group containing 1 to 4 carbon atoms,
- Y¹ and Y² independently of one another represent hydrogen or an electron-shifting substituent,
 Z¹ and Z² independently of one another represent hydrogen, -CO₂M, -SO₃M or -NO₂,
- 30 M is hydrogen or an alkali metal, such as lithium, sodium or potassium, and
 A is a charge-equalizing anion ligand.

4. A bleaching system as claimed in any of claims 1 to 3, **characterized in that** the transition metal compound is selected from manganese and iron complexes.
- 35 5. A bleaching system as claimed in any of claims 1 to 4, **characterized in that** the enzyme is fixed to a support.
6. A bleaching system as claimed in any of claims 1 to 5, **characterized in that** the transition metal compound is bound to the enzyme via reactive groups present at the surface of the enzymes, more particularly via α - and ϵ -amino groups, carboxy, hydroxy and sulfhydryl, imidazole and phenolic groups.
- 40 7. A bleaching system as claimed in any of claims 1 to 6, **characterized in that** the surface of the enzyme is modified in known manner by protein engineering.
8. A bleaching system as claimed in claim 7, **characterized in that** the surface of the enzyme has a positive surface charge at the place where the transition metal compound is bound to the enzyme.
- 45 9. The use of the bleaching system claimed in any of claims 1 to 8 as a bleaching component in detergents.
10. The use of the bleaching system claimed in any of claims 1 to 8 in detergents for inhibiting dye transfer.
- 50 11. The use of the bleaching system claimed in any of claims 1 to 8 in disinfectants.

Revendications

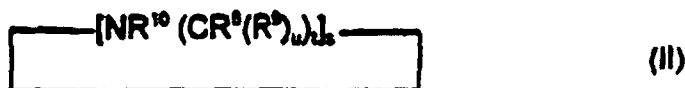
- 55 1. Système de blanchiment à base d'enzyme producteur de peroxyde d'hydrogène et d'un composé métallique de transition,
caractérisé en ce qu'

un enzyme producteur de peroxyde d'hydrogène à partir de l'oxygène atmosphérique et d'un substrat d'enzyme approprié, est lié d'une manière covalente au composé métallique de transition.

2. Système de blanchiment selon la revendication 1,

caractérisé en ce que

le composé métallique de transition contient comme ligand L un composé organique macrocyclique de formule II

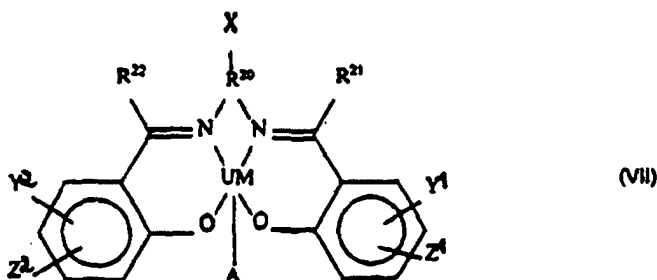


dans laquelle t est le nombre entier 2 ou 3, s est un nombre allant de 3 à 4 et est égal à zéro ou 1, R⁸, R⁹ et R¹⁰, respectivement, indépendamment les uns des autres, sont choisis dans le groupe de H, alkyle, aryle, alkyle ou aryle substitué.

3. Système de blanchiment selon la revendication 1,

caractérisé en ce que

comme composés métalliques de transition on met en oeuvre des complexes de Salène ayant la formule suivante VII



dans laquelle

- U représente du manganèse, du fer, du cobalt, du ruthénium ou du molybdène,
- R²⁰ représente un reste alkylène, alkénylène, phénylène ou cycloalkylène, qui peut être en supplément éventuellement alkyl-et/ou aryl-substitué vers le substituant X, avec au total de 1 à 12 atomes de carbone, à l'intérieur de R²⁰ l'intervalle le plus court entre les atomes de N qui se complexent avec UM, s'élève à 1 à 5 atomes de carbone,
- X représente -H, -OR²³, -NO₂, -F, -Cl, -Br ou -I,
- R²¹, R²² et R²³ indépendamment l'un de l'autre, représentent de l'hydrogène, ou un reste alkyle ayant de 1 à 4 atomes de carbone,
- Y¹ et Y² indépendamment l'un de l'autre, représentent de l'hydrogène ou un substituant qui repousse les électrons,
- Z¹ et Z² indépendamment l'un de l'autre, représentent de l'hydrogène, -CO₂M, -SO₃M ou -NO₂,
- M représente de l'hydrogène ou un métal alcalin comme le lithium, le sodium ou le potassium et
- A représente un ligand d'anion qui assure l'équilibre de la charge.

4. Système de blanchiment selon l'une des revendications 1 à 3,

caractérisé en ce que

le composé métallique de transition est choisi parmi les complexes du manganèse et les complexes du fer.

5. Système de blanchiment selon l'une des revendications 1 à 4,

caractérisé en ce que

l'enzyme est immobilisé sur un support.

6. Système de blanchiment selon l'une des revendications 1 à 5,

caractérisé en ce que

le composé métallique de transition est lié à l'enzyme par l'intermédiaire de groupes réactifs qui se trouvent à la surface de l'enzyme, en particulier par des groupes α - et ϵ -amino, carboxy, hydroxy et sulfhydryle, imidazol et phénoliques.

- 5
7. Système de blanchiment selon l'une des revendications 1 à 6,
caractérisé en ce que
la surface de l'enzyme est modifiée d'une manière connue en soi, par le génie des protéines.
- 10
8. Système de blanchiment selon la revendication 7,
caractérisé en ce que
la surface de l'enzyme possède à proximité de l'endroit de liaison du composé métallique de transition, une charge positive de surface.
- 15
9. Utilisation du système de blanchiment selon l'une des revendications 1 à 8, comme composant de blanchiment dans des produits de lavage et de nettoyage.
- 20
10. Utilisation du système de blanchiment selon l'une des revendications 1 à 8, dans des produits de lavage et de nettoyage, en vue de l'inhibition du transfert de couleur.
- 25
- 30
- 35
- 40
- 45
- 50
- 55
11. Utilisation du système de blanchissement selon l'une des revendications 1 à 8, dans des produits de désinfection.