



(19)

Europäisches Patentamt

European Patent Office

Office européen des brevets



(11)

EP 1 148 118 A1

(12)

## EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

(43) Veröffentlichungstag:  
24.10.2001 Patentblatt 2001/43

(51) Int Cl. 7: C11D 3/39, D06L 3/02

(21) Anmeldenummer: 01109629.4

(22) Anmeldetag: 18.04.2001

(84) Benannte Vertragsstaaten:  
AT BE CH CY DE DK ES FI FR GB GR IE IT LI LU  
MC NL PT SE TR  
Benannte Erstreckungsstaaten:  
AL LT LV MK RO SI

(30) Priorität: 20.04.2000 DE 10019877

(71) Anmelder: Clariant GmbH  
65929 Frankfurt am Main (DE)

(72) Erfinder:  
• Fischer, Claudia, Dr.  
65835 Liederbach (DE)

• Reichardt, Nicole  
65439 Flörsheim (DE)  
• Issberner, Jörg, Dr.  
47804 Krefeld (DE)

(74) Vertreter: GÜTHLEIN, Paul et al  
Clariant Service GmbH  
Patente, Marken, Lizenzen  
Am Unisys-Park 1  
D-65843 Sulzbach (DE)

(54) Wasch- und Reinigungsmittel enthaltend bleichaktive Dendrimer-Liganden und deren Metallkomplexe

(57) Beansprucht werden Wasch- und Reinigungsmittel, die neben einer Peroxidverbindung eine Verbindung der Formel

$(R^1 R^1)N - X - N(R^1 R^1)$  (I)

oder deren Metallkomplexe enthalten, wobei X und R<sup>1</sup> die in der Beschreibung aufgeführten Bedeutungen haben.

EP 1 148 118 A1

**Beschreibung**

**[0001]** Es ist bekannt, dass sich das Bleichvermögen peroxidischer Bleichmittel, wie Wasserstoffperoxid, Perboraten, Percarbonaten, Persilikaten und Perphosphaten, in Wasch- und Reinigungsmitteln und somit die Effizienz dieser Bleichmittel zur Entfernung von Tee-, Kaffee-, Obst- oder Rotweinflecken erst bei höheren Temperaturen von deutlich über 60°C voll entfaltet. Zur Verbesserung der bei niedrigeren Temperaturen, vor allem unter 60°C, stark herabgesetzten Bleichwirkung können Verbindungen zur Aktivierung der Peroxidbleichmittel eingesetzt werden. Für diesen Zweck wurden eine Reihe von Übergangsmetallsalzen bzw. entsprechende Komplexe mit meist chelatisierenden Verbindungen vorgeschlagen, doch ist die Wirksamkeit eines Metalls bzw. einer speziellen Kombination von Übergangsmetall und Komplexligand nicht voraussagbar.

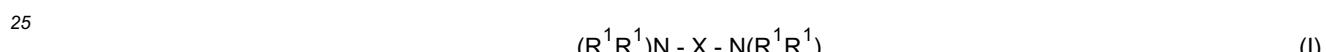
**[0002]** In einer Vielzahl von Schriften, beispielsweise in WO 96/06154 und EP 458 397 werden Metall-Komplexe mit einem hohen Aktivierungspotential beansprucht. In DE 1 980 9713 werden Übergangsmetallkomplexe mit Polyamidoamindendrimeren-Ligandsystemen beschrieben.

Zielsetzung ist, Bleichkatalysatoren zu finden, die ein hohes Oxidations- und Bleichvermögen zeigen und gleichzeitig die Farben gefärbter Textilien oder Oberflächen, sowie die Textilfasern möglichst wenig schädigen.

**[0003]** Ein dendritisches Polyamin und sein Cobalt-Komplex sind in Chem. Ber. 1993, S. 2133-2135 beschrieben. DE-A-196 21 510 beschreibt Dendrimere mit planarchiralen oder axial-chiralen Endgruppen.

**[0004]** Es wurde nun gefunden, dass Übergangsmetallkomplexe mit Dendrimeren vom Polyalkylenimintyp, die Bleichwirkung der Persauerstoffverbindungen beim Bleichen von gefärbten Anschmutzungen sowohl an Textilien wie auch an harten Oberflächen verbessern ohne Farben und Fasern zu zerstören. Darüber hinaus wurde gefunden, dass der Einsatz von Dendrimeren, die nicht komplex mit Übergangsmetallen gebunden sind, in Wasch- und Reinigungsmitteln das Oxidations- und Bleichvermögen der Mittel in wässriger Lösung verstärken.

**[0005]** Gegenstand der Erfindung sind Wasch- und Reinigungsmittel, enthaltend eine Verbindung der Formel I



worin

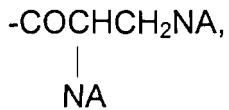
30  $R^1$  eine Gruppe der Formel  $(R^2 R^3)N-(CH_2)_n-$ ,  
 $R^2$  und  $R^3$  jeweils eine Gruppe der Formel  $(R^4 R^5)N-(CH_2)_n-$ ,  $n$  die Zahlen 2 oder 3, oder  $R^2$  und  $R^3$  zusammen die Gruppe der Formel A oder  $R^2$  Wasserstoff und  $R^3$  eine Gruppe der Formel



40  $R^4$  und  $R^5$  jeweils eine Gruppe der Formel  $(R^6 R^7)N-(CH_2)_n-$ ,  $n$  die Zahlen 2 oder 3 oder  $R^4$  und  $R^5$  zusammen die Gruppe der Formel A oder  $R^4$  Wasserstoff und  $R^5$  eine Gruppe der Formel

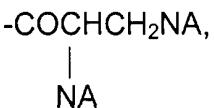


50  $R^6$  und  $R^7$  jeweils eine Gruppe der Formel  $(R^8 R^9)N-(CH_2)_n-$ ,  $n$  die Zahlen 2 oder 3 oder  $R^6$  und  $R^7$  zusammen die Gruppe der Formel A oder  $R^8$  Wasserstoff und  $R^9$  eine Gruppe der Formel



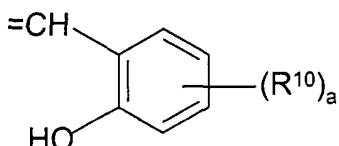
R<sup>8</sup> und R<sup>9</sup> zusammen die Gruppe der Formel A oder  
R<sup>8</sup> Wasserstoff und R<sup>9</sup> eine Gruppe der Formel

10



A eine Gruppe der Formel

20



bedeutet, worin a eine ganze Zahl von 1 bis 4 und R<sup>10</sup> Wasserstoff, C<sub>1</sub>-C<sub>30</sub>-Alkyl-, Cycloalkyl- oder Arylreste, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkoxygruppen, substituierte oder unsubstituierte Amino- bzw. Ammoniumgruppen, Halogenatome, Sulfogruppen, Carboxylgruppen oder Gruppierungen der Formel -(CH<sub>2</sub>)<sub>r</sub>-COOH, -(CH<sub>2</sub>)<sub>r</sub>-SO<sub>3</sub>H, -(CH<sub>2</sub>)<sub>r</sub>-PO<sub>3</sub>H<sub>2</sub>, -(CH<sub>2</sub>)<sub>r</sub>-OH bedeuten, wobei r eine ganze Zahl von 0 bis 4 bedeutet und die genannten Säuregruppen auch in Salzform vorliegen können, und X eine Gruppe der Formeln -(CH<sub>2</sub>)<sub>n</sub>- , -(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>-NR<sup>11</sup>-(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>- , -(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>-NR<sup>11</sup>-(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>- , C<sub>2</sub>-C<sub>20</sub>-Alkylen, -(CH<sub>2</sub>)<sub>1</sub>-[O-(CH<sub>2</sub>)<sub>k</sub>]<sub>m</sub>-O-CH<sub>2</sub>)<sub>1</sub>- bedeutet, n eine Zahl von 2 bis 20, l und k eine Zahl von 2 bis 6, m eine Zahl von 1 bis 40,

30 R<sup>11</sup> C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>-Alkyl, C<sub>2</sub>-C<sub>20</sub>-Dialkylamino-C<sub>2</sub>-C<sub>10</sub>-alkyl, C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>-Alkoxy-C<sub>2</sub>-C<sub>10</sub>-alkyl, C<sub>2</sub>-C<sub>20</sub>-Hydroxyalkyl, C<sub>3</sub>-C<sub>12</sub>-Cycloalkyl, C<sub>4</sub>-C<sub>20</sub>-Cycloalkyl-alkyl, C<sub>2</sub>-C<sub>20</sub>-Alkenyl, C<sub>4</sub>-C<sub>30</sub>-Dialkylamino-alkenyl, C<sub>3</sub>-C<sub>30</sub>-Alkoxyalkenyl, C<sub>3</sub>-C<sub>20</sub>-Hydroxyalkenyl, C<sub>5</sub>-C<sub>20</sub>-Cycloalkyl-alkenyl, Aryl oder C<sub>7</sub>-C<sub>20</sub>-Aralkyl, die unsubstituiert oder durch C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>-Alkyl, C<sub>2</sub>-C<sub>8</sub>-Dialkylamino, C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>-Alkoxy, Hydroxy, C<sub>3</sub>-C<sub>8</sub>-Cycloalkyl, C<sub>4</sub>-C<sub>12</sub>-Cycloalkyl-alkyl substituiert sein können, oder zwei dieser Substituenten gemeinsam eine gegebenenfalls durch Stickstoff oder Sauerstoff unterbrochene

35 Alkenkette wie Ethylenoxid, Propylenoxid, Butylenoxid und -CH<sub>2</sub>-CH(CH<sub>3</sub>)-O- bedeuten.

40

**[0006]** Gegenstand der Erfindung sind weiterhin Wasch- und Reinigungsmittel, enthaltend Komplexe der oben definierten Verbindungen mit Cobalt, Mangan, Eisen, Ruthenium, Vanadin, Molybdän oder Wolfram. Bevorzugt sind Mangan-Komplexe.

**[0007]** Diese Verbindungen sowie die entsprechenden Metallkomplexe eignen sich als Bleich- und Oxidationskatalysatoren bei Persauerstoffverbindungen, insbesondere in solche Persauerstoffverbindungen enthaltenden Wasch- und Reinigungsmitteln, beispielsweise Vollwaschmittel oder Maschinengeschirrspülmittel. Diese Katalysatoren verbessern die Oxidations- und Bleichwirkung der anorganischen Persauerstoffverbindungen bei Temperaturen unterhalb 80°C, insbesondere im Temperaturbereich von 15 bis 45°C bei gleichzeitiger Verringerung der Farb- und Textilfaser-schädigung. Darüber hinaus können die oben definierten Verbindungen und deren Metallkomplexe auch in der Papierbleiche eingesetzt werden.

**[0008]** Die Herstellung der Poly-Salen-Dendrimere der Formel I wurde nach einer in der Fachliteratur beschriebenen Methode durchgeführt (R. Moors, F. Vögtle, Chem. Ber. 1993, 126, 2133-2135). Als Initiatorkern dient hierbei Ethylen-diamin, das durch eine Michael-Addition mit Acrylnitril umgesetzt wird. Die endständigen Nitrilgruppen werden zum Amin reduziert, wodurch eine weitere Addition von Acrylnitril ermöglicht wird. Durch Wiederholung dieser Synthesefrequenz verdoppelt sich die Zahl der Funktionalitäten. Auf jeden dieser Synthesestufen können die Aminogruppen mit Salicylaldehyd umgesetzt werden, wodurch man Verbindungen der Formel I mit der Gruppe A erhält. Durch Umsetzung der Aminogruppen mit einem Derivat der α,β-Diamino-propionsäure und anschließende Reaktion mit Salicyl-

aldehyd gelangt man zu den Verbindungen der Formel I, die Gruppen der Formel -COCHNA-CH<sub>2</sub>NA enthalten.

[0009] Die Produkte fallen dabei als gelbe Feststoffe bzw. Öle an.

Die Komplexierung mit Metallkationen kann auf drei unterschiedliche Arten erfolgen. Bei der ersten Methode wird der Ligand wie von Moors und Vögtle beschrieben hergestellt. Anschließend erfolgt in einem geeigneten Lösungsmittel, z.B. Chloroform, Methylenechlorid, Ethanol, Methanol, Dimethylformamid, Wasser, Dimethylsulfoxid oder deren Gemische, die Reaktion mit dem Metallkation, beispielsweise zu dem dendritischen Komplex.

In einer zweiten Ausführungsform werden in einer Eintopf-Reaktion Salicylaldehyd, dendritisches Polyamin und Metallsalz, in einem geeigneten Lösungsmittel, z.B. Chloroform, Methylenechlorid, Ethanol, Methanol, Dimethylformamid, Wasser, Dimethylsulfoxid oder deren Gemische zusammengegeben, wodurch die erfundungsgemäßen Katalysatoren gebildet werden.

In der dritten Ausführungsform kann schon das metallfreie Poly-Salen Dendrimer eingesetzt werden. Für diesen Fall nimmt bei der Anwendung das Dendrimer die in dem Wasser befindlichen Metallkationen auf und wirkt als Katalysator. Es ist auch möglich, in einer Waschmittelformulierung das metallfreie Poly-Salen Dendrimer, gegebenenfalls in einer Matrix eingeschlossen, und ein geeignetes Metallsalz getrennt anzuwenden. Durch das Auflösen der Waschmittelformulierung können die Reaktionspartner zueinander gelangen und den Katalysator bilden.

[0010] Bevorzugt sind die Verbindungen der Formel I, die die Gruppen A enthalten. Besonders bevorzugt sind die Verbindungen bzw. deren Metallkomplexe

4-Kaskade:ethylendiamin[4]:(1-azabutyliden):2-methinphenol,

8-Kaskade:ethylendiamin[4]:(1-azabutyliden)<sup>2</sup>:2-methinphenol,

16-Kaskade:ethylendiamin[4]:(1-azabutyliden)<sup>3</sup>:2-methinphenol,

32-Kaskade:ethylendiamin[4]:(1-azabutyliden)<sup>4</sup>:2-methinphenol.

[0011] Bei dendritischen Verbindungen wurde, soweit zweckmäßig, die von Newkome vorgeschlagene Dendrimer-Nomenklatur angewandt [G.R. Newkome, C. Morefield, F. Vögtle in Dendritic Macromolecules, VCH, Weinheim 1996].

[0012] Derartige Dendrimere können mit stöchiometrisch unterschiedlichen Mengen an Übergangsmetall beladen werden. Im Maximalfall sind sämtliche Stickstoffatome des Dendrimers mit Übergangsmetall abgesättigt.

[0013] Neben den peripheren N-Atomen können auch innere Stickstoffatome des Dendrimer komplexieren und der resultierende Komplex katalytisch wirken. Die Gesamtzahl der peripheren und inneren Stickstoffatome sind:

Generation	0	1	2	3	4	5	...
Anzahl N-Atome	2	6	14	30	62	126	

[0014] Die Übergangsmetalle können in den erfundungsgemäß zu verwendenden Komplexen je nach Metall, Oxidationsstufen im Bereich von +II bis +V aufweisen. Mangan, Cobalt und Molybdän gehören zu den bevorzugten Übergangsmetallen. Auch mehrkernige Systeme mit gemischten Oxidationszahlen und/ oder mehreren verschiedenen Übergangsmetallen sind möglich.

Außer dem Dendrimerliganden können die erfundungsgemäß zu verwendenden Komplexverbindungen noch weitere, in der Regel einfacher aufgebaute Liganden, insbesondere Neutral- bzw. ein- oder mehrwertige Anionliganden, tragen.

In Frage kommen beispielsweise Wasser, Nitrat, Acetat, Formiat, Citrat, Perchlorat und die Halogenide wie Chlorid, Bromid und Jodid sowie komplexe Anionen wie Hexafluorophosphat. Die Anionliganden sorgen für den Ladungsausgleich zwischen Übergangsmetallzentrum und dem Ligandsystem. Auch die Anwesenheit von Oxo-Liganden, Peroxo-Liganden und Imino-Liganden ist möglich. Diese zusätzlichen Liganden können auch verbrückend wirken, so dass oligomere mehrkernige Komplexe mit mindestens einem Dendrimer-Liganden entstehen.

[0015] Die beschriebenen Übergangsmetall-Dendrimerkomplexe, aber auch die Dendrimere als solche eignen sich hervorragend als Bleich- und Oxidationskatalysatoren, insbesondere in Wasch- und Reinigungsmitteln zum Reinigen von Textilien wie auch von harten Oberflächen, insbesondere von Geschirr und bei der Textil- und Papierbleiche. Besonders hervorzuheben sind hier Textilwaschmittel in Form von Pulverwaschmitteln oder als flüssige Formulierungen und Geschirreinigungsmittel. Ein Vorteil der erfundungsgemäßen Bleichkatalysatoren ist hierbei ihre Stabilität gegen Hydrolyse und Oxidation sowie ihre katalytische Wirkung bereits bei niedrigen Temperaturen. Sie verbessern in solchen Formulierungen nicht nur die Bleichwirkung von Wasserstoffperoxid, sondern auch von organischen und anorganischen Peroxy-Verbindungen.

[0016] Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist demgemäß auch ein Verfahren zum Bleichen von verschmutzten Substraten, wobei man das verschmutzte Substrat in wässriger Bleichflotte mit Peroxyverbindungen und einer wirksamen Menge eines oder mehrerer der Verbindungen der Formel I, beziehungsweise der entsprechenden Metallkomplexe als Bleichkatalysatoren in Kontakt bringt. Neben rein wässrigen Lösungen kommen auch Mischungen aus Wasser und geeigneten organischen Lösungsmitteln als Reaktionsmedium in Frage. Die Einsatzmengen an Persauerstoff-

verbindungen werden im allgemeinen so gewählt, dass in den Lösungen zwischen 10 ppm und 10 % Aktivsauerstoff, vorzugsweise zwischen 50 ppm und 5000 ppm Aktivsauerstoff vorhanden sind. Auch die verwendete Menge an erfindungsgemäßen Verbindungen der Formel I oder deren Metallkomplexe hängt vom Anwendungszweck ab. Je nach gewünschtem Aktivierungsgrad wird sie in solchen Mengen eingesetzt, dass 0,01 mMol bis 25 mMol, vorzugsweise 0,1 mMol bis 2 mMol Komplex pro Mol Persauerstoffverbindung verwendet werden, doch können in besonderen Fällen diese Grenzen auch über- oder unterschritten werden.

**[0017]** Die erfindungsgemäßen Wasch- und Reinigungsmittel enthalten somit diese Bleichkatalysatoren, in den Gewichtsmengen von 0,0001 bis 0,5 Gew.-%, insbesondere 0,00025 bis 0,25 Gew.-%, vor allem 0,0005 bis 0,1 Gew.-%, bezogen auf das Gewicht der Formulierungen.

**[0018]** Diese Wasch- und Reinigungsmittel, die als pulver-, granulatförmige oder tablettenförmige Feststoffe, homogene Lösungen oder Suspensionen vorliegen können, können außer den erfindungsgemäß eingesetzten Bleichkatalysatoren im Prinzip alle bekannten und in derartigen Mitteln üblichen Inhaltsstoffe, wie Persauerstoffverbindungen, Bleichaktivatoren, weitere konventionelle Bleichkatalysatoren, Tenside, Builder, wassermischbare organische Lösungsmittel, Enzyme, Sequestermittel, Elektrolyte, pH-Regulatoren und weitere Hilfsmittel, wie Silberkorrosionsinhibitoren, Schaumregulatoren, Verdickungsmittel, Konservierungsmittel, Perlglanzmittel und Emulgatoren, sowie Farb- und Duftstoffe enthalten.

**[0019]** Als geeignete Persauerstoffverbindungen kommen in Frage insbesondere organische Persäuren beziehungsweise persaure Salze organischer Säuren. Beispiele hierfür sind Peroxynaphthoësäure, Peroxylaurinsäure, Peroxystearinsäure, N,N-Phthaloylaminoperoxycapronsäure, Perbenzoësäure, Diperdodecandisäure, 1,12-Diperoxydodecandisäure, 1,9-Diperoxyzelainsäure, Diperoxysebacinsäure, Diperoxyisophthalsäure, 2-Decyldiperoxybutan-1,4-disäure und 4,4'-Sulfonylbisperoxybenzoësäure. Ebenfalls geeignet ist Wasserstoffperoxid und unter den Wasch- und Reinigungsbedingungen Wasserstoffperoxid abgebende Verbindungen wie Alkalimetallperoxide, organische Peroxide wie Harnstoff-Wasserstoffperoxid-Addukte, und anorganische Persalze, wie die Alkaliperborate, -percarbonate, -perphosphate, -persilikate und -persulfate. 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 Butylhydroperoxid. Weiterhin eignen sich als Peroxyverbindungen anorganische Peroxsäure-Salze, z. B. Kaliummonopersulfat. Mischungen aus zwei oder mehreren dieser Verbindungen sind ebenfalls geeignet.

**[0020]** Die erfindungsgemäßen Wasch- und Reinigungsmittel-Formulierungen enthalten üblicherweise 1 bis 30 Gew.-%, insbesondere 2 bis 25 Gew.-% an Peroxyverbindungen.

**[0021]** Der Zusatz geringer Mengen bekannter Bleichmittelstabilisatoren wie beispielsweise von Phosphonaten, Boraten, Metaboraten und Metasilikaten sowie Magnesium salzen wie Magnesiumsulfat kann zweckdienlich sein.

**[0022]** Zusätzlich zu den erfindungsgemäßen Bleichkatalysatoren können auch bekannte Bleichaktivatoren, die unter Perhydrolysebedingungen aliphatische Percarbonsäuren mit vorzugsweise 1 bis 10 C-Atomen, insbesondere 2 bis 4-C-Atomen und/oder gegebenenfalls substituierte Perbenzoësäure ergeben, eingesetzt werden. Geeignet sind Substanzen, die O- und/ oder N-Acylgruppen der genannten C-Atomzahl und/oder gegebenenfalls substituierte Benzoylgruppen tragen. Bevorzugt sind mehrfach acyierte Alkylendiamine, insbesondere Tetraacetylhexylendiamin (TAED), acyierte Triazinderivate, insbesondere 1,5-Diacetyl-2,4-dioxohexahydro-1,3,5-triazin (DADHT), acyierte Glykourile, insbesondere Tetraacetylglykouril (TAGU), N-Acylimide, insbesondere N-Nonanoylsuccinimid (NOSI), acyierte Phenolsulfonate, insbesondere n-Nonanoyl- oder Isononanoyloxybenzolsulfonat (n- bzw. iso-NOBS), Carbonsäureanhydride, insbesondere Phthalsäureanhydrid, acyierte mehrwertige Alkohole, insbesondere Triacetin, Ethylenglykoldicetat, 2,5-Diacetoxy-2,5-dihydrofuran, Natriumnonanoyloxy-benzolsulfonat, Natrium-isnonanoyloxy-benzolsulfonat, Natrium-4-benzoyloxy-benzolsulfonat, Natriumtrimethyl-hexanoyloxy-benzolsulfonat, Lactone, Acylale, Carbonsäureamide, Acyllactame, acyierte Harnstoffe und Oxamide, N-acylierte Hydantoin, beispielsweise 1-Phenyl-3-acetylhydantoin, Hydrazide, Triazole, Hydrotriazine, Urazole, Diketopiperazide, Sulfurylamide, und/ oder N-acylierte Lactame, beispielsweise N-Benzoyl-caprolactam, aber auch quaternäre Nitrilverbindungen, beispielsweise quaternäre Trialkylammoniumnitritsalze, insbesondere das Cyanomethyltrimethylammonium-salz, aber auch heterocyclisch substituierte quaternäre Nitrilverbindungen und die aus den deutschen Patentanmeldungen DE 196 16 693 und DE 196 16 767 bekannten Enolester sowie acyliertes Sorbitol und Mannitol beziehungsweise deren in der Schrift EP 0 525 239 beschriebenen Mischungen (SORMAN), acyierte Zuckerderivate, insbesondere Pentaacetylglukose (PAG), Pentaacetylfructose, Tetraacetylxylose und Octaacetylactose sowie acyliertes, gegebenenfalls N-alkyliertes Glucamin und Gluconolacton.

Derartige Bleichaktivatoren sind im üblichen Mengenbereich, vorzugsweise in Mengen von 1 bis 10 Gew.-%, insbesondere 2 bis 8 Gew.-%, bezogen auf das gesamte Mittel, enthalten.

Zusätzlich zu den oben aufgeführten konventionellen Bleichaktivatoren oder an deren Stelle können auch Sulfonimine und/oder weitere bleichverstärkende Übergangsmetallsalze beziehungsweise Übergangsmetallkomplexe enthalten sein. Zu den in Frage kommenden Übergangsmetallverbindungen gehören insbesondere die aus der Schrift DE 195

29 905 und DE 196 05 688 bekannten Mangan-, Eisen-, Cobalt-, Ruthenium- oder Molybdän-Salenkomplexe.

**[0023]** Als oberflächenaktive Mittel können die erfindungsgemäßen Wasch- und Reinigungsmittel anionische Tenside in Mengen von ungefähr 1 bis 50 Gew.-%, bezogen auf die Gesamtmenge aller Tenside enthalten. Bevorzugte anionische Tenside sind C<sub>8</sub>-C<sub>20</sub>-Fettsäure-alpha-methylestersulfonate, Alkylethersulfate und sek. Alkansulfonate.

5 Die in den erfindungsgemäßen Mitteln eingesetzten Alkylethersulfate sind wasserlösliche Salze oder Säuren der Formel RO(A)<sub>m</sub>SO<sub>3</sub>M, worin R einen unsubstituierten C<sub>10</sub>-C<sub>24</sub>-Alkyl- oder C<sub>10</sub>-C<sub>24</sub>-Hydroxyalkylrest, bevorzugt einen C<sub>12</sub>-C<sub>20</sub>-Alkyl- oder C<sub>12</sub>-C<sub>20</sub>-Hydroxyalkylrest, besonders bevorzugt C<sub>12</sub>-C<sub>18</sub>-Alkyl- oder C<sub>12</sub>-C<sub>18</sub>-Hydroxyalkylrest darstellt. "A" ist eine Ethoxy- oder Propoxyeinheit, m ist eine Zahl größer als 0, vorzugsweise zwischen 0,5 und ca. 6, besonders bevorzugt zwischen ca. 0,5 und ca. 3 und M ist ein Wasserstoffatom oder ein Kation wie z.B. ein Metallkation (z.B. Natrium, Kalium, Lithium, Calcium, Magnesium, etc.), Ammonium oder ein substituiertes Ammoniumkation. Spezifische Beispiele von substituierten Ammoniumkationen sind Methyl-, Dimethyl-, Trimethylammonium- und quaternäre Ammoniumkationen, wie Tetramethylammonium und Dimethylpiperidiniumkationen sowie solche, die von Alkylaminen, wie Ethylamin, Diethylamin, Triethylamin abgeleitet sind. Als Beispiele für diese Alkylethersulfate seien genannt C<sub>12</sub>-C<sub>18</sub>-Alkyl-polyethoxylat(1,0)sulfat, (C<sub>12</sub>-C<sub>18</sub>E(1,0)M), C<sub>12</sub>-C<sub>18</sub>-Alkylpolyethoxylat(2,25)sulfat (C<sub>12</sub>-C<sub>18</sub>E(2,25)M), C<sub>12</sub>-C<sub>18</sub>-Alkyl-polyethoxylat(3,0)sulfat, (C<sub>12</sub>-C<sub>18</sub>E(3,0)M), C<sub>12</sub>-C<sub>18</sub>-Alkyl-polyethoxylat(4,0)sulfat (C<sub>12</sub>-C<sub>18</sub>E(4,0)M), wobei E eine Ethoxy-Einheit ist.

10 **[0024]** Bei den sekundären Alkansulfonaten kann die Alkylgruppe entweder gesättigt oder ungesättigt, verzweigt oder linear und gegebenenfalls mit einer Hydroxylgruppe substituiert sein. Die Sulfogruppe ist statistisch über die gesamte C-Kette verteilt, wobei die primären Methylgruppen am Kettenanfang und Kettenende keine Sulfonatgruppen 15 besitzen. Die bevorzugten sekundären Alkansulfonate enthalten lineare Alkylketten mit 9 bis 25 Kohlenstoffatomen, bevorzugt von 10 bis 20 Kohlenstoffatome und besonders bevorzugt 13 bis 17 Kohlenstoffatome. Das Kation ist Natrium, Kalium, Ammonium, Mono-, Di- oder Triethanolammonium, Calcium oder Magnesium und Mischungen davon. Natrium als Kation ist der Einfachheit halber bevorzugt.

20 **[0025]** Neben diesen oder anstelle dieser bevorzugten anionischen Tenside können die erfindungsgemäßen Formulierungen auch andere Typen von anionischen Tensiden innerhalb den oben angegebenen Grenzwerten enthalten, wie zum Beispiel Alkylsulfate, -Sulfonate, -Carboxylate, -Phosphate und Mischungen aus den genannten Verbindungen. Geeignete Kationen sind z.B. Natrium, Kalium, Calcium oder Magnesium, sowie Ammonium, substituierte Ammoniumverbindungen, einschließlich Mono-, Di- oder Triethanolammoniumkationen, sowie Mischungen dieser Kationen. Die anionischen Tenside, die für die vorliegende Erfindung geeignet sind, weisen Tensideigenschaften auf und 25 sind wasserlöslich oder in Wasser dispergierbar.

30 **[0026]** Alkylsulfate sind hier wasserlösliche Salze oder Säuren der Formel ROSO<sub>3</sub>M, worin R bevorzugt ein C<sub>10</sub>-C<sub>24</sub>-Kohlenwasserstoffrest, bevorzugt ein Alkyl oder Hydroxyalkylrest mit C<sub>10</sub>-C<sub>20</sub>-Alkylkomponenten, besonders bevorzugt ein C<sub>12</sub>-C<sub>18</sub>-Alkyl- oder Hydroxyalkylrest darstellt. M ist Wasserstoff oder ein Kation, z.B. Natrium, Kalium, Lithium oder Ammonium oder substituiertes Ammonium, z.B. Methyl-, Dimethyl- und Trimethylammoniumkationen und 35 quaternäre Ammoniumkationen, wie Tetramethylammonium- und Dimethylpiperidiniumkationen und quartäre Ammoniumkationen, abgeleitet von Alkylaminen wie Ethylamin, Diethylamin, Triethylamin und Mischungen davon.

35 **[0027]** Ein weiteres geeignetes anionisches Tensid ist Alkylbenzolsulfonat. Die Alkylgruppe kann entweder gesättigt oder ungesättigt, verzweigt oder linear und gegebenenfalls mit einer Hydroxylgruppe substituiert sein.

40 Die bevorzugten Alkylbenzolsulfonate enthalten lineare Alkylketten mit 9 bis 25 Kohlenstoffatomen, bevorzugt von 10 bis 13 Kohlenstoffatomen, das Kation ist Natrium, Kalium, Ammonium, Mono-, Di- oder Triethanolammonium, Calcium oder Magnesium und Mischungen davon.

45 **[0028]** Weitere geeignete anionische Tenside sind Carboxylate, z.B. Fettsäureseifen und vergleichbare Tenside. Die Seifen können gesättigt oder ungesättigt sein und können verschiedene Substituenten, wie Hydroxylgruppen oder Alpha-Sulfonatgruppen enthalten. Bevorzugt sind lineare gesättigte oder ungesättigte Kohlenwasserstoffreste als hydrophobe Komponente in den Seifen. Üblicherweise enthalten die hydrophoben Komponenten 6 bis 30 Kohlenstoffatome, bevorzugt 10 bis 18 Kohlenstoffatome.

50 Weitere anionische Tenside sind Salze von Acylaminocarbonsäuren, die durch Umsetzung von Fettsäurechloriden mit Natriumsarkosinat im alkalischen Medium entstehen (Acylsarcosinate) sowie Fettsäure-Eiweiß-Kondensationsprodukte, die durch Umsetzung von Fettsäurechloriden mit Oligopeptiden erhalten werden. Tensidcharakter haben auch die Salze von Alkylsulfamidocarbonsäuren und die Salze von Alkyl- und Alkylarylethercarbonsäuren.

55 **[0029]** Andere anionische Tenside, die nützlich für den Einsatz in Reinigungsmitteln sind, sind C<sub>8</sub>-C<sub>24</sub> Olefinsulfonate, sulfonierte Polycarboxylsäuren, hergestellt durch Sulfonierung der Pyrolyseprodukte von Erdalkalimetallcitraten, wie z.B. beschrieben in GB 1 082 179, Alkylglycerinsulfate, Fettacylglycerinsulfate, Oleylglycerinsulfate, Alkylphenolethersulfate, primäre Paraffinsulfonate, Alkylphosphate, Alkyletherphosphate, Isethionate, wie Acylisethionate, N-Acyltauride, Alkylsuccinamate, Sulfosuccinate, Monoester der Sulfosuccinate (besonders gesättigte und ungesättigte C<sub>12</sub>-C<sub>18</sub>-Monoester) und Diester der Sulfosuccinate (besonders gesättigte und ungesättigte C<sub>12</sub>-C<sub>18</sub>-Diester), Acylsarcosinate, Sulfate von Alkylpolysacchariden wie Sulfate von Alkylglycosiden, verzweigte primäre Alkylsulfate und Alkylpolyethoxycarboxylate wie die der Formel RO(CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>)<sub>k</sub>CH<sub>2</sub>COOM worin R ein C<sub>8</sub>-C<sub>22</sub>-Alkyl, k eine Zahl von 0 bis 10

und M ein lösliches Salz bildendes Kation ist. Harzsäuren oder hydrierte Harzsäuren, wie Rosin oder hydriertes Rosin oder Tallöölharze und Tallöölharzsäuren sind ebenfalls einsetzbar. Weitere Beispiele sind in "Surface Active Agents and Detergents" (Vol. I und II, Schwartz, Perry und Berch) beschrieben. Eine Vielzahl solcher Tenside sind auch in US 3 929 678 beschrieben.

5 [0030] Typische Beispiele für anionische Tenside sind auch Alkylethersulfonate, Glycerinethersulfonate, Sulfovetsäuren, Fettalkoholethersulfate, Glycerinethersulfate, Hydroxymischethersulfate, Fettsäureamid-(ether)sulfate, Mono- und Dialkylsulfosuccinate, Mono- und Dialkylsulfosuccinamate, Sulfotriglyceride, Amidseifen, Alkyloligoglucosidsulfate, Alkylaminozuckersulfate und Alkyl-(ether)phosphate. Sofern die anionischen Tenside Polyglycoletherketten enthalten, können sie eine konventionelle oder auch eingeengte Homologenverteilung aufweisen.

10 15 In den erfindungsgemäßen Mitteln können nichtionische Tenside, wie Fettsäurealkylesteralkoxylate, Alkyl- und/oder Alkenyloligoglykoside, Fettalkoholpolyglycolether, Alkylphenolpolyglycolether, Fettsäurepolyglykolester, Fettsäureamidpolyglycolether, Fettaminpolyglycolether, alkoxylierte Triglyceride, Fettsäureglucamide, Polyölfettsäureester, Zuckerkester, Sorbitanester und Polysorbate und/oder alkoxylierte Fettalkohole eingesetzt werden. Der Anteil der nichtionischen Tenside insgesamt an der Gesamtmenge aller Tenside in den erfindungsgemäßen Reinigungsmitteln beträgt im allgemeinen 1 bis 50 Gew.-%.

20 [0031] Des weiteren können in den erfindungsgemäßen Mitteln Co-Tenside aus der Gruppe Alkylbetaine, Alkylamido-betaine, Aminopropionate, Aminoglycinate, Imidazoliniumbetaine und Sulfobetaine, Aminoxide und Fettsäurealkanolamide, besonders die Monoethanolamide aus Palmkernöl- und Kokosöl-Fettsäuren oder Polyhydroxyamide in den Gewichtsmengen 1 bis 50 % eingesetzt werden.

25 30 [0032] Der Gesamtanteil der oberflächenaktiven Verbindungen kann bis zu 50 Gew.-% betragen, vorzugsweise 1 bis 40 Gew.-%, insbesondere 4 bis 25 Gew.-% des gesamten Wasch- oder Reinigungsmittels betragen.

[0033] Als organische und anorganische Gerüststoffe (Builder) eignen sich neutral oder insbesondere alkalisch reagierende Salze, die Calciumionen ausfällen oder komplex binden können. Geeignet und insbesondere ökologisch unbedenkliche Buildersubstanzen, sind kristalline, schichtförmige Silikate der allgemeinen Formel  $NaMSi(x)O(2x+1)$ , wobei M für Natrium oder Wasserstoff, x für eine Zahl von 1,9 bis 22, vorzugsweise von 1,9 bis 4 und y für eine Zahl von 0 bis 33 steht, beispielsweise Na-SKS-5 ( $\alpha$ -Na<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>5</sub>), Na-SKS-7 ( $\beta$ -Na<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, Natrosilit), Na-SKS-9 (NaHSi<sub>2</sub>O<sub>5</sub>·H<sub>2</sub>O), Na-SKS-10 (NaHSi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>·3H<sub>2</sub>O, Kanemit), Na-SKS-11 ( $t$ -Na<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>5</sub>) und Na-SKS-13 (NaHSi<sub>2</sub>O<sub>5</sub>), insbesondere aber Na-SKS-6 ( $\delta$ -Na<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>5</sub>) sowie feinkristalline, synthetische wasserhaltige Zeolithe, insbesondere vom Typ NaA, die ein Calciumbindevermögen im Bereich von 100 bis 200 mg CaO/g aufweisen.

[0034] Zeolithe und Schichtsilikate können in einer Menge bis zu 20 Gew.-% im Mittel enthalten sein. Des weiteren eignen sich nicht oder teilweise neutralisierte (co)polymere Polycarbonsäuren. Hierzu gehören die Homopolymere der Acrylsäure oder der Methacrylsäure bzw. deren Copolymeren mit weiteren ethylenisch ungesättigten Monomeren wie beispielsweise Acrolein, Dimethylacrylsäure, Ethylacrylsäure, Vinylacrylsäure, Allylessigsäure, Maleinsäure, Fumarsäure, Itaconsäure, (Meth)allylsulfonsäure, Vinylsulfonsäure, Styrolsulfonsäure, Acrylamidomethylpropansulfonsäure sowie Phosphorgruppen enthaltende Monomere wie beispielsweise Vinylphosphorsäure, Allylphosphorsäure und Acrylamidomethylpropanphosphorsäure und deren Salze, sowie Hydroxyethyl(meth)acrylatesulfat, Allylalkoholsulfat und Allylalkoholphosphate.

[0035] Bevorzugte (Co-)Polymere weisen eine mittlere Molmasse von 1000 bis 100 000 g/mol, vorzugsweise von 2000 bis 75 000 g/mol und insbesondere von 2000 bis 35 000 g/mol auf.

40 45 Der Neutralisierungsgrad der Säuregruppen liegt vorteilhafterweise bei 0 bis 90 %, vorzugsweise bei 10 bis 80 % und insbesondere bei 30 bis 70 %.

[0036] Zu den geeigneten Polymeren zählen vor allem auch Homopolymere der Acrylsäure und Copolymeren der (Meth-)Acrylsäure mit Maleinsäure bzw. Maleinsäureanhydrid.

[0037] Weitere geeignete Copolymeren leiten sich von Terpolymeren ab, die sich durch Polymerisation von 10 bis 70 Gew.-% monoethylenisch ungesättigten Dicarbonsäuren mit 4 bis 8 C-Atomen, deren Salzen, 20 bis 85 Gew.-% monoethylenisch ungesättigten Monocarbonsäuren mit 3 bis 10 C-Atomen bzw. deren Salzen, 1 bis 50 Gew.-% einfach ungesättigten Monomeren, welche nach der Verseifung Hydroxylgruppen an der Polymerkette freisetzen, und 0 bis 10 Gew.-% weiteren, radikalisch copolymerisierbaren Monomeren erhalten lassen.

[0038] Ebenfalls geeignet sind Ppropfpolymerisate von Monosacchariden, Oligosacchariden, Polysacchariden und modifizierten Polysacchariden sowie tierischen oder pflanzlichen Proteinen.

[0039] Bevorzugt sind Copolymerisate aus Zucker und anderen Polyhydroxyverbindungen und einer Monomerimischung aus 45 bis 96 Gew.-% monoethylenisch ungesättigte C<sub>3</sub>-C<sub>10</sub>-Monocarbonsäure oder Mischungen von C3- bis C10-Monocarbonsäuren und/oder deren Salze mit einwertigen Kationen, 4 bis 55 Gew.-% monoethylenisch ungesättigte Monosulfonsäuregruppen enthaltende Monomere, monoethylenisch ungesättigte Schwefelsäureester, Vinylphosphorsäureester und/ oder die Salze dieser Säuren mit einwertigen Kationen sowie 0 bis 30 Gew.-% wasserlösliche ungesättigte Verbindungen, die mit 2 bis 50 Mol Alkylenoxid pro Mol monoethylenisch ungesättigter Verbindungen modifiziert sind.

[0040] Weitere geeignete Polymere sind Polyasparaginsäure bzw. deren Derivate in nicht oder nur teilneutralisierter

Form.

Besonders geeignet sind auch Ppropfpolymerisate von Acrylsäure, Methacrylsäure, Maleinsäure und weiteren ethylenisch ungesättigten Monomeren auf Salze der Polyasparaginsäure, wie sie üblicherweise bei der zuvor beschriebenen Hydrolyse des Polysuccinimids anfallen. Hierbei kann auf die sonst notwendige Zugabe von Säure zur Herstellung der nur teilweise neutralisierten Form der Polyasparaginsäure verzichtet werden. Die Menge an Polyaspartat wird üblicherweise so gewählt, dass der Neutralisationsgrad aller im Polymerisat eingebauten Carboxylgruppen 80%, vorzugsweise 60% nicht überschreitet.

**[0041]** Weitere einsetzbare Gerüststoffe sind beispielsweise die bevorzugt in Form ihrer Natriumsalze eingesetzten Percarbonsäuren, wie Zitronensäure, insbesondere Trinatriumcitrat und Trinatriumcitratdihydrat, Nitrilotriessigsäure und ihre wasserlöslichen Salze; die Alkalimetallsalze der Carboxymethoxybernsteinsäure, Ethylendiamintetraessigsäure, Mono-, Dihydroxybernsteinsäure,  $\alpha$ -Hydroxypropionsäure, Gluconsäure, Mellithsäure, Benzopolycarbonsäuren und wie in US-PS 4 144 226 und 4 146 495 offenbart.

Auch phosphathaltige Builder, beispielsweise Alkaliphosphate, die in Form ihrer alkalischen, neutralen oder sauren Natrium- oder Kaliumsalze vorliegen können sind geeignet.

**[0042]** Beispiele hierfür sind Trinatriumphosphat, Tetranatriumdiphosphat, Dinatriumdihydrogenphosphat, Pentanatriumtriposphat, sogenanntes Natriumhexametaphosphat, oligomeres Trinatriumphosphat mit Oligomerisierungsmengen im Bereich von 5 bis 1000, insbesondere 5 bis 50, sowie Gemische aus Natrium- und Kaliumsalzen.

Die Buildersubstanzen können von 5 bis 80 Gew.-% vorhanden sein, bevorzugt ist ein Anteil von 10 bis 60 Gew.-%.

**[0043]** Die gewünschte Viskosität der Mittel kann durch Zugabe von Wasser und/oder organischen Lösungsmitteln oder durch Zugabe einer Kombination aus organischen Lösungsmitteln und Verdickungsmitteln eingestellt werden.

**[0044]** Prinzipiell kommen als organische Lösungsmittel alle ein- oder mehrwertigen Alkohole in Betracht. Bevorzugt werden Alkohole mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen, wie Methanol, Ethanol, Propanol, Isopropanol, geradkettiges und verzweigtes Butanol, Glycerin und Mischungen aus den genannten Alkoholen eingesetzt. Weitere bevorzugte Alkohole sind Polyethylenglykole mit einer relativen Molekülmasse unter 2000. Insbesondere ist ein Einsatz von Polyethylenglykol mit einer relativen Molekülmasse zwischen 200 und 600 und in Mengen bis zu 45 Gew.-% und von Polyethylenglykol mit einer relativen Molekülmasse zwischen 400 und 600 in Mengen von 5 bis 25 Gew.-% bevorzugt. Eine vorteilhafte Mischung aus Lösungsmitteln besteht aus monomerem Alkohol, beispielsweise Ethanol und Polyethylenglykol im Verhältnis 0,5 : 1 bis 1,2 : 1.

**[0045]** Weitere geeignete Lösungsmittel sind beispielsweise Triacetin (Glycerintriacetat) und 1-Methoxy-2-propanol.

**[0046]** Als Verdickungsmittel werden bevorzugt gehärtetes Rizinusöl, Salze von langkettigen Fettsäuren, vorzugsweise in Mengen von 0 bis 5 Gew.-% und insbesondere in Mengen von 0,5 bis 2 Gew.-%, beispielsweise Natrium-, Kalium-, Aluminium-, Magnesium- und Titanstearate oder die Natrium und/oder Kalium-Salze der Behensäure, sowie Polysaccharide, insbesondere Xanthan-Gum, Guar-Guar, Agar-Agar, Alginat und Tylosen, Carboxymethylcellulose und Hydroxyethylcellulose, ferner höhermolekulare Polyethylenglycolmono- und -diester von Fettsäuren, Polyacrylate, Polyvinylalkohol und Polyvinylpyrrolidon sowie Elektrolyte wie Kochsalz und Ammoniumchlorid eingesetzt.

Als Verdicker eignen sich wasserlösliche Polyacrylate, 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. Die quervernetzten Polyacrylate werden in Mengen nicht über 1 Gew.-%, vorzugsweise in Mengen von 0,2 bis 0,7 Gew.-% eingesetzt.

**[0047]** Als Enzyme kommen solche aus der Klasse der Proteasen wie BLAP, Optimase®, Opticlean®, Maxacal®, Maxapem®, Esperase®, Savinase®, Purifect® OxP und/ oder Durazym®, Lipasen wie Lipolase®, Lipomax®, Lumafast® und/ oder Lipozym®, Amylasen wie Termamyl®, Ainylase® -LT, Maxamyl®, Duramyl® und/ oder Purafect® OxAm, sowie Cutinasen, Pullulanasen bzw. deren Gemische in Frage. Ihr Anteil kann 0,2 bis 1 Gew.-% betragen. Die Enzyme können an Trägersubstanzen adsorbiert werden und/oder in Hülsubstanz eingesetzt sein.

**[0048]** Als Silberkorrosionsinhibitoren können die in DE 196 49 375 genannten Verbindungen, eingesetzt werden.

**[0049]** Als Schaumregulatoren können vorzugsweise bis zu 6 Gew.-%, insbesondere etwa 0,5 bis 4 Gew.-% schaumunterdrückende Verbindungen, vorzugsweise aus der Gruppe der Silikonöle, Gemische aus Silikonöl und hydrophobierter Kieselsäure, Paraffine, Paraffin-Alkohol-Kombinationen, hydrophobierte Kieselsäure, der Bisfettsäureamide und sonstige weiterer bekannter im Handel erhältliche Entschäumer zugesetzt werden.

Zur Einstellung eines gewünschten, sich durch die Mischung der übrigen Komponenten nicht von selbst ergebenden pH-Wertes können die erfindungsgemäßen Mittel system- und umweltverträgliche Säuren, insbesondere Zitronensäure, Essigsäure, Weinsäure, Äpfelsäure, 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 Mittel vorzugsweise nicht über 10 Gew.-%, insbesondere von 0,5 bis 6 Gew.-%, enthalten.

Als Konservierungsmittel eignen sich beispielsweise Phenoxyethanol, Formaldehydlösung, Pentandiol oder Sorbinsäure.

**[0050]** Als Perlglanzmittel kommen beispielsweise Glycoldistearinsäureester wie Ethylenglycoldistearat, aber auch

Fettsäuremonoglykolester in Betracht.

[0051] Als Salze bzw. Stellmittel kommen beispielsweise Natriumsulfat, Natriumcarbonat oder Natriumsilikat (Waserglas) in Betracht.

[0052] Als typische Einzelbeispiele für weitere Zusatzstoffe sind Natriumborat, Stärke, Saccharose, Polydextrose, RAED, Stilbenverbindungen, Methylcellulose, Toluolsulfonat, Cumolsulfonat, Seifen und Silicone zu nennen.

[0053] Die Bleichkatalysatoren dieser Erfindung können in einer Vielzahl von Produkten eingesetzt werden. Diese umfassen Textilwaschmittel, Textilbleichmittel, Oberflächenreiniger, Toilettenreiniger, Geschirrspülmaschinenreiniger, und auch Gebissreiniger. Die Waschmittel können in fester Form oder flüssiger Form vorliegen.

[0054] 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 240 057, EP 241 962, EP 101 634 und EP 62 523. Die die erfindungsgemäßen Bleichkatalysatoren 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 Mischen der trockenen Komponenten, Extrudieren oder Sprühtrocknung.

[0055] In einer weiteren Ausführungsform sind die erfindungsgemäßen Bleichkatalysatoren besonders geeignet für nicht-wässrige flüssige Waschmittel, zusammen mit einer bleichenden Peroxidverbindung. Es handelt sich dabei um Zusammensetzungen in Form eines nichtwässrigen, flüssigen Mediums, in dem eine feste Phase dispergiert sein kann.

[0056] 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.

[0056] Die feste Phase kann aus Buildersubstanzen, Alkalien, abrasiven Stoffen, Polymeren und festen ionischen oberflächenaktiven Verbindungen, Bleichmitteln, fluoreszierenden Stoffen und anderen üblichen festen Inhaltsstoffen bestehen.

[0057] Nachfolgende Beispiele sollen die Erfindung näher erläutern ohne sie darauf einzuschränken.

Beispiel 1 [4-Kaskade: ethylenediamin [4]:(1-azabutyliden):2-methinphenol] Mangan

[0058] In einer Suspension aus 100 ml Toluol und 30 g Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> wurde 5,16 g (43 mmol) Salicylaldehyd gelöst. Hierzu tropfte man in einem Zeitraum von 1 h 3,05 g (10,6 mmol) des zuvor in Toluol suspendierten 4-Kaskade:ethylenediamin [4]:3-propylamin. Es wurde noch 24 h bei Raumtemperatur gerührt und anschließend abfiltriert. Das Lösungsmittel wurde im Vakuum entfernt.

[0059] 1,3 g der so erhaltenen Verbindung (1,84 mmol) wurden mit 900 mg (3,67 mmol) Mangandiacetat in 50 ml Ethanol 6 h unter Rückfluss erhitzt. Die Reaktionslösung wurde auf ca. 15 ml eingeengt, über Nacht im Kühlschrank stehen gelassen, das Lösungsmittel vollständig entfernt und der Rückstand wurde mit ca. 10 ml MeOH aufgenommen. Der Komplex kristallisiert aus der Lösung als brauner Feststoff (Ausbeute: 1,8 g) aus.

Beispiel 2: [8-Kaskade:ethylenediamin [4]:(1-azabutyliden):2-methinphenol] Mangan

[0060] In einer Suspension aus 50 ml Toluol und 15 g Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> löste man 2,2 g (18 mmol) Salicylaldehyd. Hierzu tropfte man in einem Zeitraum von 1 h 1,53 g (2,05 mmol) des zuvor in 50 ml Toluol suspendierten Octaamins (CH<sub>2</sub>N(CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>N(CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>NH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>)<sub>2</sub>), wobei sich die Lösung gelb färbte. Es wurde noch 24 h bei Raumtemperatur gerührt und anschließend abfiltriert. Das Lösungsmittel wurde im Vakuum entfernt und der hochviskose gelbe Rückstand mehrfach mit heißem Methanol gewaschen.

[0061] 2,93 g der so erhaltenen Verbindung (1,86 mmol) in 150 ml Ethanol wurden zunächst mit 30 ml 0,5 m KOH versetzt und 30 min unter Rückfluss erhitzt. Anschließend wurde Mangandiacetat zugesetzt (4,6 g, 18,77 mmol) 45 min unter Rückfluss erhitzt und abgekühlt. Nach Zugabe von 0,95 g LiCl in 7,5 ml Wasser wird noch 45 min bei Raumtemperatur gerührt.

Der Komplex kristallisiert aus der Lösung als brauner Feststoff (Ausbeute: 3,8 g) aus.

Bleichversuche

[0062] Durch Zusammengießen einer wässrigen Lösung Referenzwaschmittel WMP (Wäschereiforschung Krefeld, 2 g/l in Wasser mit 15° dH), 1 g/l Percarbonat, 0,5 g/l Tetraacetylethylendiamin (TAED) und 10 mg/l des jeweiligen Katalysators bzw. zusätzlich mit 0,5 g/l Tetraacetylethylendiamin (TAED) wurde eine Bleichmittelzusammensetzung hergestellt. Mit dieser Zusammensetzung wurden mit der Standardanschmutzung Curry BC-4 und BC-1-Tee (Wäsche-

reiforschung Krefeld) verschmutzte Gewebestücke 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  $\Delta R_{(KAT-TAED)}$  der Remissionen vor und nach dem Bleichen mittels eines Weißgrad-Meßgerätes ELREPHO 2000 (Firma Datacolor) quantifiziert. Aus diesen  $\Delta R_{(KAT-TAED)}$ -Werten und den in Kontrollversuchen ohne Bleichkatalysator ermittelten  $\Delta R_{(TAED)}$ -Werten wurden die in Tabelle 1 aufgelisteten  $\Delta\Delta R$ -Werte berechnet, die einen direkten Maßstab für die durch den Zusatz an Katalysator hervorgerufene Verbesserung der Bleichwirkung darstellen:

10

$$\Delta\Delta R = \Delta R_{(KAT-TAED)} - \Delta R_{(TAED)}$$

15

Tabelle 1:

Mittelwerte der Remissionsdifferenzen	
Bleichmittel	Tee
Mn-Komplex gemäß Beispiel 2	5,0
Mn-Komplex gemäß Beispiel 2 + TAED	4,6

20

25

Tabelle 2:

Abhängigkeit der Bleicheleistung von der Waschtemperatur		
	Remission $\Delta R$ in [%]	
Temperatur in [°C]	WMP + SPC	Katalysator gemäß Bsp. 2
20	43,6	46,7
40	48,9	54,9
60	59,9	63,8
80	64,9	64,8

30

35

**[0063]** Die Versuche wurden im Linitest-Gerät bei einer Waschdauer von 30 Minuten durchgeführt. Die Einsatzmengen betragen 2 g/l Grundwaschmittel WMP und 1 g/l Natriumpercarbonat (SPC), sowie 10 mg/l Katalysator gemäß Beispiel 2. Als Testgewebe wurde WFK-BW-Tee (BC-1) verwendet.

**[0064]** Bei Temperaturen unterhalb 80°C liegt die Bleicheleistung des katalysatorhaltigen Waschmittels höher als ohne Katalysator.

40

Tabelle 3:

Abhängigkeit der Bleichwirkung vom pH-Wert	
	Remission $\Delta R$ in [%]
pH-Wert	
7	42,2
8	41,8
9	41,7
10	43,2
11	50,7
12	47,3

45

50

55

**[0065]** Die Versuche wurden im Linitest-Gerät bei einer Waschdauer von 30 Minuten und einer Waschtemperatur von 23°C durchgeführt. Die Einsatzmengen betragen 2 g/l Grundwaschmittel WMP und 0,5 g/l Natriumperborat-Monohydrat sowie 10 mg/l Katalysator gemäß Beispiel 2. Als Testgewebe wurde WFK-BW-Tee (BC-1) verwendet.

[0066] Das pH-Optimum wird bei 11 erreicht. Die geprüfte Verbindung ist somit für den Einsatz in marktüblichen Waschmitteln tauglich.

Tabelle 4:

Farbschädigung des erfindungsgemäßen Bleichkatalysators im Vergleich zu anderen Waschmittelformulierungen		
Waschmittel	Remission $\Delta R$ in [%]	
	Brillantrot GG	Remazol Schwarz B.
WMP + SPC	30,8	9,5
Kat. gemäß Bsp. 2	31	9,5
Mn-Triazacyclonanon	39,5	22,4

[0067] Die Versuche wurden im Linitest-Gerät bei einer Waschdauer von 30 Minuten durchgeführt. Die Einsatzmengen betragen 2 g/l Grundwaschmittel WMP und 1 g/l Natriumpercarbonat sowie 10 mg/l Katalysator. Als Testgewebe wurde Baumwolle mit Brillantrot GG und Remazol Schwarz B als Anfärbung verwendet. Der erfindungsgemäße Mangan-Dendrimer Komplex verursacht demnach ebenso wie das katalysatorfreie Waschmittel nur geringe Farbschäden.

Tabelle 5:

Faserschädigung des erfindungsgemäßen Bleichkatalysators im Vergleich zu anderen Waschmittelformulierungen	
Waschmittel	Depolymerisationsgrad (DP)
WMP/SPC/TAED	1904
+ Mn-Triazacyclonanon	506
Mn Komplex gemäß Bsp. 2	1490

[0068] Als Maß für die Faserschädigung wird der Depolymerisationsgrad (DP) von Baumwolle angeführt. In Abwesenheit von Katalysatoren werden DP-Werte um 2000 gefunden. Diese entsprechen geringer Faserschädigung. Niedrigere Werte stehen für größere Faserschädigung. Die Tabelle 5 zeigt die DP-Werte von katalysatorhaltigen Waschmittelformulierungen im Vergleich zum katalysatorfreien Grundwaschmittel. Zur Ermittlung der DP-Werte wurde eine fünffache Wäsche in einer Katalysatorkonzentration von 2000 ppm durchgeführt.

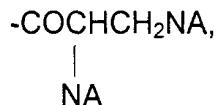
### Patentansprüche

1. Wasch- und Reinigungsmittel enthaltend eine Peroxiverbindung und eine Verbindung der Formel

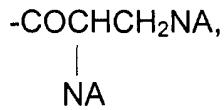


oder deren Metallkomplexe mit Übergangsmetallen, worin

R<sup>1</sup> eine Gruppe der Formel (R<sup>2</sup>R<sup>3</sup>)N-(CH<sub>2</sub>)<sub>n</sub>-, R<sup>2</sup> und R<sup>3</sup> jeweils eine Gruppe der Formel (R<sup>4</sup>R<sup>5</sup>)N-(CH<sub>2</sub>)<sub>n</sub>-, n die Zahlen 2 oder 3, oder R<sup>2</sup> und R<sup>3</sup> zusammen die Gruppe der Formel A oder R<sup>2</sup> Wasserstoff und R<sup>3</sup> eine Gruppe der Formel

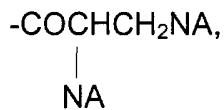


R<sup>4</sup> und R<sup>5</sup> jeweils eine Gruppe der Formel (R<sup>6</sup>R<sup>7</sup>)-N-(CH<sub>2</sub>)<sub>n</sub>-, n die Zahlen 2 oder 3 oder R<sup>4</sup> und R<sup>5</sup> zusammen die Gruppe der Formel A oder R<sup>4</sup> Wasserstoff und R<sup>5</sup> eine Gruppe der Formel



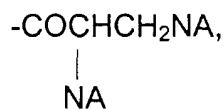
R<sup>6</sup> und R<sup>7</sup> jeweils eine Gruppe der Formel (R<sup>8</sup>R<sup>9</sup>)N-(CH<sub>2</sub>)<sub>n</sub>-, n die Zahlen 2 oder 3 oder R<sup>6</sup> und R<sup>7</sup> zusammen die Gruppe der Formel A oder R<sup>8</sup> Wasserstoff und R<sup>9</sup> eine Gruppe der Formel

10



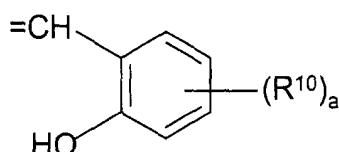
R<sup>8</sup> und R<sup>9</sup> zusammen die Gruppe der Formel A oder R<sup>8</sup> Wasserstoff und R<sup>9</sup> eine Gruppe der Formel

20



A eine Gruppe der Formel

30



bedeutet, worin a eine ganze Zahl von 1 bis 4 und R<sup>10</sup> Wasserstoff, C<sub>1</sub>-C<sub>30</sub>-Alkyl-, Cycloalkyl- oder Arylreste, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkoxygruppen, substituierte oder unsubstituierte Amino- bzw. Ammoniumgruppen, Halogenatome, Sulfogruppen, Carboxylgruppen oder Gruppierungen der Formel -(CH<sub>2</sub>)<sub>r</sub>-COOH, -(CH<sub>2</sub>)<sub>r</sub>-SO<sub>3</sub>H, -(CH<sub>2</sub>)<sub>r</sub>-PO<sub>3</sub>H<sub>2</sub>, -(CH<sub>2</sub>)<sub>r</sub>-OH bedeuten, wobei r eine ganze Zahl von 0 bis 4 bedeutet und die genannten Säuregruppen auch in Salzform vorliegen können, und X eine Gruppe der Formeln -(CH<sub>2</sub>)<sub>n</sub>-, -(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>-NR<sup>11</sup>-(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>-, -(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>-NR<sup>11</sup>-(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>-, C<sub>2</sub>-C<sub>20</sub>-Alkylen, -(CH<sub>2</sub>)<sub>1</sub>-[O-(CH<sub>2</sub>)<sub>k</sub>-O-CH<sub>2</sub>]<sub>l</sub>-, bedeutet, n eine Zahl von 2 bis 20, 1 und k eine Zahl von 2 bis 6, m eine Zahl von 1 bis 40, R<sup>11</sup> C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>-Alkyl, C<sub>2</sub>-C<sub>20</sub>-Dialkylamino-C<sub>2</sub>-C<sub>10</sub>-alkyl, C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>-Alkoxy-C<sub>2</sub>-C<sub>10</sub>-alkyl, C<sub>2</sub>-C<sub>20</sub>-Hydroxyalkyl, C<sub>3</sub>-C<sub>12</sub>-Cycloalkyl, C<sub>4</sub>-C<sub>20</sub>-Cycloalkyl-alkyl, C<sub>2</sub>-C<sub>20</sub>-Alkenyl, C<sub>4</sub>-C<sub>30</sub>-Dialkylamino-alkenyl, C<sub>3</sub>-C<sub>30</sub>-Alkoxyalkenyl, C<sub>3</sub>-C<sub>20</sub>-Hydroxyalkenyl, C<sub>5</sub>-C<sub>20</sub>-Cycloalkyl-alkenyl, Aryl oder C<sub>7</sub>-C<sub>20</sub>-Aralkyl, die unsubstituiert oder durch C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>-Alkyl, C<sub>2</sub>-C<sub>8</sub>-Dialkylamino, C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>-Alkoxy, Hydroxy, C<sub>3</sub>-C<sub>8</sub>-Cycloalkyl, C<sub>4</sub>-C<sub>12</sub>-Cycloalkyl-alkyl substituiert sein können, oder zwei dieser Substituenten gemeinsam eine gegebenenfalls durch Stickstoff oder Sauerstoff unterbrochene Alkylenkette wie Ethylenoxid, Propylenoxid, Butylenoxid und -CH<sub>2</sub>-CH(CH<sub>3</sub>)-O- bedeuten.

- 40
- 45
- 50
2. Wasch- und Reinigungsmittel nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet, dass** sie Komplexe der Verbindungen der Formel I mit Co, Mn, Fe, Ru, V, Mo oder W enthalten.
  3. Wasch- und Reinigungsmittel nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet, dass** sie Komplexe der Formel I mit Mn enthalten.
  4. Wasch- und Reinigungsmittel nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet, dass** sie Verbindungen der Formel I

enthalten, die Gruppen A enthalten.

5. Wasch- und Reinigungsmittel nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet, dass** sie Verbindungen der Formel I oder deren Metallkomplexe enthalten, wobei X eine Gruppe der Formel  $-(CH_2)_n-$  und n eine Zahl von 2 bis 20 bedeutet.
10. Wasch- und Reinigungsmittel nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet, dass** sie eine Verbindung der Formel I oder deren Metallkomplexe in einer Menge von 0,0001 bis 0,5 Gew.-%, bezogen auf die Gesamtmenge der Wasch- und Reinigungsmittel enthalten.
15. Wasch- und Reinigungsmittel nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet, dass** es sich um ein Bleichmittel handelt.
8. Bleichmittel für Papier enthaltend eine Peroxiverbindung und eine Verbindung der Formel 1 gemäß Anspruch 1.

20

25

30

35

40

45

50

55



Europäisches  
Patentamt

EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

Nummer der Anmeldung  
EP 01 10 9629

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betreff Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int.Cl.7)
D, A	DE 198 09 713 A (HENKEL KGAA) 1. Juli 1999 (1999-07-01) * Ansprüche * * Zusammenfassung * ----	1-8	C11D3/39 D06L3/02
D, A	MOORS R ET AL: "DENDRIMERE POLYAMINE. DENDRIMERIC POLYAMINES", CHEMISCHE BERICHTE, DE, VERLAG CHEMIE GMBH. WEINHEIM, VOL. 126, PAGE(S) 2133-2135 XP002037381 ISSN: 0009-2940 * Seite 2133 - Seite 2135 *	1-5,8	
A	DE 196 11 977 A (BASF AG) 2. Oktober 1997 (1997-10-02) * Ansprüche 8,11 * * Seite 7, Zeile 65 - Zeile 68 * * Seite 10, Zeile 50 - Seite 11, Zeile 36 * ----	1,5-7	
<p style="text-align: center;">RECHERCHIERTE SACHGEBiete (Int.Cl.7)</p> <p style="text-align: center;">C11D D06L</p>			
<p>Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt</p>			
Recherchenort	Abschlußdatum der Recherche	Prüfer	
DEN HAAG	27. Juli 2001	Neys, P	
<p>KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTE</p> <p>X : von besonderer Bedeutung allein betrachtet Y : von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer anderen Veröffentlichung derselben Kategorie A : technologischer Hintergrund O : nichtschriftliche Offenbarung P : Zwischenliteratur</p> <p>T : der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze E : älteres Patentdokument, das jedoch erst am oder nach dem Anmeldedatum veröffentlicht worden ist D : in der Anmeldung angeführtes Dokument L : aus anderen Gründen angeführtes Dokument &amp; : Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument</p>			

**ANHANG ZUM EUROPÄISCHEN RECHERCHENBERICHT  
ÜBER DIE EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG NR.**

EP 01 10 9629

In diesem Anhang sind die Mitglieder der Patentfamilien der im obengenannten europäischen Recherchenbericht angeführten Patentdokumente angegeben.

Die Angaben über die Familienmitglieder entsprechen dem Stand der Datei des Europäischen Patentamts am  
Diese Angaben dienen nur zur Unterrichtung und erfolgen ohne Gewähr.

27-07-2001

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie		Datum der Veröffentlichung
DE 19809713 A	01-07-1999	WO	9933947 A	08-07-1999
		EP	1042444 A	11-10-2000
DE 19611977 A	02-10-1997	AU	2505497 A	17-10-1997
		WO	9735948 A	02-10-1997
		EP	0891411 A	20-01-1999
		JP	2000514467 T	31-10-2000
		US	6180590 B	30-01-2001