



Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets



(11) **EP 1 445 305 A1**

(12) **EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG**

(43) Veröffentlichungstag:
11.08.2004 Patentblatt 2004/33

(51) Int Cl.7: **C11D 3/39**

(21) Anmeldenummer: **04001912.7**

(22) Anmeldetag: **29.01.2004**

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

- **Jonas, Ekaterina, Dr.**
56812 Bad Soden (DE)
- **Kewitz, Daniel**
65929 Frankfurt (DE)
- **Karadag, Aylin**
65929 Frankfurt (DE)
- **Prehler, Hans**
65830 Kriftel (DE)

(30) Priorität: **03.02.2003 DE 10304131**

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

(74) Vertreter: **Paczkowski, Marcus, Dr. et al**
Clariant Service GmbH
Patente, Marken, Lizenzen
Am Unisys-Park 1
65843 Sulzbach (DE)

(72) Erfinder:
• **Reinhardt, Gerd, Dr.**
65779 Kelkheim (DE)

(54) **Verwendung von Übergangsmetallkomplexen als Bleichkatalysatoren**

(57) Beansprucht wird die Verwendung von Verbindungen der Formel (1)



oder ein Anion einer organischen Säuren mit 1 bis 22 Kohlenstoffatomen,
n eine Zahl von 2 bis 4 und m eine Zahl von 0 bis 4 bedeuten,

als Katalysator für Persauerstoffverbindungen, insbesondere in Wasch-, Bleich- und Reinigungsmitteln.

wobei

- M ein Metallatom aus der Gruppe Mn, Fe, Co, Ni, Mo, W,
L ein Ligand aus der Gruppe der stickstoffhaltigen Heterocyclen,
X Chlorid, Bromid, Nitrat, Perchlorat, Sulfat, Ammoniak, Tetrafluoroborat, Hexafluorophosphat

EP 1 445 305 A1

Beschreibung

5 **[0001]** Die vorliegende Erfindung betrifft die Verwendung bestimmter Übergangsmetallkomplexverbindungen zur Verstärkung der Bleichwirkung von Persauerstoffverbindungen beim Bleichen von farbigen Anschmutzungen sowohl an Textilien wie auch an harten Oberflächen, sowie Wasch- und Reinigungsmittel, welche derartige Komplexverbindungen enthalten.

10 **[0002]** Anorganische Persauerstoffverbindungen, insbesondere Wasserstoffperoxid und feste Persauerstoffverbindungen, die sich in Wasser unter Freisetzung von Wasserstoffperoxid lösen, wie Natriumperborat und Natriumcarbonat-Perhydrat, werden seit langem als Oxidationsmittel zu Desinfektions- und Bleichzwecken verwendet. Die Oxidationswirkung dieser Substanzen hängt in verdünnten Lösungen stark von der Temperatur ab; so erzielt man beispielsweise mit H₂O₂ oder Perborat in alkalischen Bleichflotten erst bei Temperaturen oberhalb von etwa 80°C eine ausreichend schnelle Bleiche verschmutzter Textilien.

15 **[0003]** Bei niedrigeren Temperaturen kann die Oxidationswirkung der anorganischen Persauerstoffverbindungen durch Zusatz sogenannter Bleichaktivatoren verbessert werden. Hierfür wurden zahlreiche Verbindungen vorgeschlagen, vor allem aus den Stoffklassen der N- oder O-Acylverbindungen, beispielsweise mehrfach acylierte Alkylendiamine, insbesondere Tetraacetylglykoluril, N-acylierte Hydantoine, Hydrazide, Triazole, Hydrotriazine, Urazole. Diketopiperazine, Sulfurylamide und Cyanurate, außerdem Carbonsäureanhydride, insbesondere Phthalsäureanhydrid und substituierte Maleinsäureanhydride, Carbonsäureester, insbesondere Natriumnonanoyloxy-benzolsulfonat (NO-BS), Natrium-isononanoyloxy-benzolsulfonat (ISONOBS) und acylierte Zuckerderivate, wie Pentaacetylglukose. Durch
20 Zusatz dieser Substanzen kann die Bleichwirkung wässriger Peroxidlösungen so weit gesteigert werden, dass bereits bei Temperaturen um 60°C im wesentlichen die gleichen Wirkungen wie mit der Peroxidlösung allein bei 95°C eintreten.

[0004] Im Bemühen um energiesparende Wasch- und Bleichverfahren gewinnen in den letzten Jahren Anwendungstemperaturen deutlich unterhalb 60°C, insbesondere unterhalb 45°C bis herunter zur Kaltwassertemperatur an Bedeutung.

25 Bei diesen niedrigen Temperaturen lässt die Wirkung der bisher bekannten Aktivatorverbindungen in der Regel erkennbar nach. Es hat deshalb nicht an Bestrebungen gefehlt, für diesen Temperaturbereich wirksamere Aktivatoren zu entwickeln, ohne dass bis heute ein überzeugender Erfolg zu verzeichnen gewesen wäre.

30 **[0005]** Ein Ansatzpunkt dazu ergibt sich durch den Einsatz von Übergangsmetallsalzen und deren Komplexverbindungen, wie sie zum Beispiel in EP 0 392 592, EP 0 443 651, EP 0 458 397, EP 0 544 490 oder EP 0 549 271 beschrieben sind. In EP 0 272 030 werden Cobalt(II)-Komplexe mit Ammoniak-Liganden, die außerdem beliebige weitere ein-, zwei-, drei- und/oder vierzählige Liganden aufweisen können, als Aktivatoren für H₂O₂ zum Einsatz in Textilwasch- oder -bleichmitteln beschrieben. WO 96/23859, WO 96/23860 und WO 96/23861 beschreiben den Einsatz entsprechender Co(III)-Komplexe in Mitteln zum automatischen Reinigen von Geschirr. Aus EP 0 630 964 sind bestimmte Mangankomplexe bekannt, welche zwar keinen ausgeprägten Effekt hinsichtlich einer Bleichverstärkung von
35 Persauerstoffverbindungen haben und gefärbte Textilfasern nicht entfärben, dafür aber die Bleiche von in Waschlaugen befindlichem, von der Faser abgelöstem Schmutz oder Farbstoff bewirken können. Aus DE 44 16 438 sind Mangan-, Kupfer- und Kobalt-Komplexe bekannt, welche Liganden aus einer Vielzahl von Stoffgruppen tragen können und als Bleich- und Oxidationskatalysatoren verwendet werden sollen. In WO 97/07191 werden Komplexe des Mangans, Eisens, Kobalts, Rutheniums und des Molybdäns mit Liganden vom Salen-Typ als Aktivatoren für Persauerstoffverbindungen in Reinigungslösungen für harte Oberflächen vorgeschlagen. In EP 1 225 215 ist die Verwendung von Übergangsmetallkomplexen, die Oximliganden enthalten, als Katalysator für Persauerstoffverbindungen beschrieben.

40 **[0006]** Die vorliegende Erfindung hat die Verbesserung der Oxidations- und Bleichwirkung von Persauerstoffverbindungen, insbesondere von anorganischen Persauerstoffverbindungen, bei niedrigen Temperaturen unterhalb von 80°C, insbesondere im Temperaturbereich von ca. 10°C bis 45°C, zum Ziel. Die dazu benötigten Metallkomplexe sollten leicht zugänglich und einfach herzustellen sein.

45 **[0007]** Überraschenderweise wurde nun gefunden, dass bestimmte einfach aufgebaute Übergangsmetallkomplexe mit stickstoffhaltigen Liganden deutlich zur Reinigungsleistung gegenüber gefärbten Anschmutzungen beitragen, die sich an Textilien oder auf harten Oberflächen befinden.

50 **[0008]** Gegenstand der Erfindung ist die Verwendung von Übergangsmetallkomplexen mit stickstoffhaltigen Liganden als Bleichkatalysatoren für Persauerstoffverbindungen, dadurch gekennzeichnet, dass die Übergangsmetallkomplexe die Formel (1)



55 haben, wobei

EP 1 445 305 A1

M ein Metallatom aus der Gruppe Mn, Fe, Co, Ni, Mo, W,
L ein Ligand aus der Gruppe der stickstoffhaltigen Heterocyclen,
X Chlorid, Bromid, Nitrat, Perchlorat, Ammoniak, Tetrafluorborat, Hexafluorophosphat oder ein Anion einer organischen Säure mit 1 bis 22 Kohlenstoffatomen, n eine Zahl von 2 bis 4 und m eine Zahl von 0 bis 4 bedeuten.

[0009] Diese Übergangsmetallkomplexe werden in Wasch-, Bleich- und Reinigungsmitteln, die Persauerstoffverbindungen enthalten, eingesetzt, insbesondere in der Textilwäsche und in Reinigungsmitteln für harte Oberflächen, insbesondere für Geschirr, und in Lösungen zum Bleichen von farbigen Ansammlungen.

[0010] Bevorzugt werden Komplexe der Formel (1) mit Übergangsmetallzentralatomen in den Oxidationsstufen +2, +3 oder +4 verwendet sowie Komplexe mit Mangan oder Eisen als Zentralatomen.

[0011] Beispiele für den Ligand L sind Pyridin, Imidazol, Picolin, Imidazolin, Pyrrol, Pyrazol, Triazol, Hexamethylenimin, Piperidin, Lutidine oder ähnliche stickstoffhaltige Heterocyclen, die durch ein oder zwei C₁-C₄-Alkylgruppen substituiert sein können.

[0012] Für den Liganden X kommen insbesondere die Halogenide wie Chlorid, Bromid und Iodid zum Einsatz, daneben aber auch Nitrat, Sulfat, Perchlorat, Ammoniak sowie komplexe Anionen wie Tetrafluorborat und Hexafluorophosphat oder Anionen organischer C₁-C₂₂-Carbonsäuren wie Citrate, Acetate, Propionate, Butyrate, Hexanoate, Octanoate, Nonanoate und Laurate. Die Anionliganden sorgen für den Ladungsausgleich zwischen Übergangsmetall-Zentralatom und dem Ligandensystem.

[0013] Besonders bevorzugte Komplexe sind Verbindungen der Struktur Fe(L)₂X₂ oder Mn(L)₂X₂ wie Bis(pyridin)dichloro-eisen (II), Bis(pyridin)dichloro-mangan (II), wie Bis(morpholin)dichloro-eisen (II), Bis(morpholin)dichloro-mangan (II), Bis(methylimidazol)dichloro-eisen (II), Bis(methylimidazol)dichloro-mangan (II), Bis(ethylimidazol)dichloro-eisen (II), Bis(ethylimidazol)dichloro-mangan (II), Bis(pyrazol)dichloro-mangan (II), Bis(pyrazol)dichloro-eisen (II), Bis(pyridin)dibromo-eisen (II), Bis(pyridin)dibromo-mangan (II), wie Bis(pyridin)diacetato-eisen (II), Bis(pyridin)diacetato-mangan (II), sowie Komplexe des Typs Fe(L)₄X₂, Mn(L)₄X₂.

[0014] Entsprechende Komplexe sind in der Literatur beschrieben, so z.B. in G. J. Long, D. L. Whitney, and J. E. Kennedy, Inorg. Chemistry, 1971, 10 (7), 1406-1410, H.T. Witteveen, B. Nieuwenhuijse, and J. Reedijk, J. Inorg. Nucl. Chem., 1974, 36, 1535-1541, H. T. Witteveen and J. Reedijk, Solid State Commun., 1973, 12, 557. Ihre Wirksamkeit als Bleichkatalysatoren wurde bisher jedoch nicht beschrieben.

[0015] Als Persauerstoffverbindung kommen in erster Linie Alkaliperborat-mono beziehungsweise -tetrahydrat und/oder Alkalipercarbonate, wobei Natrium das bevorzugte Alkalimetall ist, in Betracht. Daneben können aber auch Alkalimetall- oder Ammoniumperoxosulfate, wie z.B. Kaliumperoxomonosulfat (technisch: Caroat® oder Oxone®) verwendet werden. Die Konzentration dieser Persauerstoffverbindungen an der Gesamtformulierung der Wasch-, Bleich- und Reinigungsmittel beträgt 5 - 90 %, vorzugsweise 10 - 70 %.

Die Einsatzmengen an Persauerstoffverbindungen werden im allgemeinen so gewählt, dass in den Lösungen der Wasch- und Reinigungsmittel zwischen 10 ppm und 10 % Aktivsauerstoff, vorzugsweise zwischen 50 ppm und 5000 ppm Aktivsauerstoff vorhanden sind. Auch die verwendete Menge an bleichverstärkender Komplexverbindung 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. In Wasch-, Bleich- und Reinigungsmitteln sind vorzugsweise 0,0025 bis 0,25 Gew.-%, insbesondere 0,01 bis 0,5 Gew.-% an der oben definierten bleichverstärkenden Komplexverbindung enthalten.

[0016] Zusätzlich oder alternativ können die Wasch-, Bleich- und Reinigungsmittel auch Wasserstoffperoxid oder Oxidationsmittel auf organischer Basis im Konzentrationsbereich von 1 - 20 % enthalten. Hierzu zählen alle bekannte Peroxycarbonsäuren, z.B. Monoperoxyphthalsäure, Dodecandiperoxyssäure oder Phthalimidoperoxy-carbonsäuren wie PAP und verwandte Systeme oder die in EP-A-170 386 genannten Amidopersäuren.

[0017] Der Begriff der Bleiche umfasst hier sowohl das Bleichen von auf der Textiloberfläche befindlichem Schmutz als auch das Bleichen von in der Waschlösung befindlichem, von der textilen Oberfläche abgelöstem Schmutz. Für das Bleichen von Ansammlungen auf harten Oberflächen gilt sinngemäß das gleiche. Weitere potentielle Anwendungen finden sich im Personal Care Bereich z.B. bei der Bleiche von Haaren und zur Verbesserung der Wirksamkeit von Gebissreinigern. Des Weiteren finden die beschriebenen Metallkomplexe Verwendung in gewerblichen Wäschereien, bei der Holz und Papierbleiche, der Bleiche von Baumwolle und in Desinfektionsmitteln.

[0018] Weiterhin betrifft die Erfindung ein Verfahren zur Reinigung von Textilien wie auch von harten Oberflächen, insbesondere von Geschirr, unter Einsatz der genannten Komplexverbindungen zusammen mit Persauerstoffverbindungen in wässriger, gegebenenfalls weitere Wasch- beziehungsweise Reinigungsmittelbestandteile enthaltender Lösung, sowie Waschmittel und Reinigungsmittel für harte Oberflächen, insbesondere Reinigungsmittel für Geschirr, wobei solche für den Einsatz in maschinellen Verfahren bevorzugt sind, die derartige Komplexverbindungen enthalten.

[0019] Die erfindungsgemäße Verwendung besteht im wesentlichen darin, bei mit farbigen Ansammlungen verunreinigten harten Oberflächen beziehungsweise bei verschmutzten Textilien Bedingungen zu schaffen, unter denen ein

peroxidisches Oxidationsmittel und die Komplexverbindung der Formel (1) miteinander reagieren können, mit dem Ziel, stärker oxidierend wirkende Folgeprodukte 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 Komplexes der Formel (1) zu der wässrigen Lösung des Wasch- und Reinigungsmittels geschehen. Besonders vorteilhaft wird das erfindungsgemäße Verfahren jedoch unter Verwendung eines Waschmittels beziehungsweise Reinigungsmittels für harte Oberflächen, das die Komplexverbindung der Formel (1) und gegebenenfalls ein persauerstoffhaltiges Oxidationsmittel enthält, durchgeführt. 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.

[0020] Die Wasch- und Reinigungsmittel, die als Granulate, pulver- oder tablettenförmige Feststoffe, als sonstige Formkörper, homogene Lösungen oder Suspensionen vorliegen können, können außer dem genannten bleichverstärkenden Metallkomplex im Prinzip alle bekannten und in derartigen Mitteln üblichen Inhaltsstoffe enthalten. Die Mittel können insbesondere Buildersubstanzen, oberflächenaktive Tenside, Persauerstoffverbindungen, zusätzliche Persauerstoff-Aktivatoren oder organische Persäuren, wassermischbare organische Lösungsmittel, Sequestrierungsmittel, Enzyme, sowie spezielle Additive mit farb- oder faserschonender Wirkung enthalten. Weitere Hilfsstoffe wie Elektrolyte, pH-Regulatoren, Silberkorrosionsinhibitoren, Schaumregulatoren sowie Farb- und Duftstoffe sind möglich.

[0021] Ein erfindungsgemäßes Reinigungsmittel für harte Oberflächen kann darüber hinaus abrasiv wirkende Bestandteile, insbesondere Quarzmehle, Holzmehle, Kunststoffmehle, Kreiden und Mikroglaskugeln sowie deren Gemische enthalten. Abrasivstoffe sind in den Reinigungsmitteln vorzugsweise nicht über 20 Gew.-%, insbesondere von 5 bis 15 Gew.-%, enthalten.

[0022] Die Wasch-, Bleich- und Reinigungsmittel können ein oder mehrere Tenside enthalten, wobei insbesondere anionische Tenside, nichtionische Tenside und deren Gemische, aber auch kationische, zwitterionische und amphotere Tenside in Frage kommen. Derartige Tenside sind in erfindungsgemäßen Waschmitteln in Mengenanteilen von vorzugsweise 1 bis 50 Gew.-%, insbesondere von 3 bis 30 Gew.-%, enthalten, wohingegen in Reinigungsmitteln für harte Oberflächen normalerweise geringere Anteile, das heißt Mengen bis zu 20 Gew.-%, insbesondere bis zu 10 Gew.-% und vorzugsweise im Bereich von 0,5 bis 5 Gew.-% enthalten sind. In Reinigungsmitteln für den Einsatz in maschinellen Geschirrspülverfahren werden normalerweise schaumarme Verbindungen eingesetzt.

[0023] Geeignete anionische Tenside sind insbesondere Seifen und solche, die Sulfat- oder Sulfonatgruppen enthalten. Als Tenside vom Sulfonat-Typ kommen vorzugsweise C₉-C₁₃-Alkylbenzolsulfonate, Olefinsulfonate, das heißt Gemische aus Alken- und Hydroxyalkansulfonaten sowie Disulfonaten, wie man sie beispielsweise aus Monoolefinen mit end- oder innenständiger Doppelbindung durch Sulfonieren mit gasförmigem Schwefeltrioxid und anschließende alkalische oder saure Hydrolyse der Sulfonierungsprodukte erhält, in Betracht. Geeignet sind auch Alkansulfonate, die aus C₁₂-C₁₈-Alkanen beispielsweise durch Sulfochlorierung oder Sulfoxidation mit anschließender Hydrolyse beziehungsweise Neutralisation gewonnen werden. Geeignet sind auch die Ester von alpha-Sulfofettsäuren (Estersulfonate), zum Beispiel die alpha-sulfonierten Methylester der hydrierten Kokos-, Palmkern- oder Talgfettsäuren, die durch Sulfonierung der Methylester von Fettsäuren pflanzlichen und/oder tierischen Ursprungs mit 8 bis 20 C-Atomen im Fettsäuremolekül und nachfolgende Neutralisation zu wasserlöslichen Mono-Salzen hergestellt werden.

[0024] Weitere geeignete Anionentenside sind sulfierte Fettsäureglycerinester, welche Mono-, Di- und Triester sowie deren Gemische darstellen. Als Alk(en)ylsulfate werden die Alkali- und insbesondere die Natriumsalze der Schwefelsäurehalbester der C₁₂-C₁₈-Fettalkohole beispielsweise aus Kokosfettalkohol, Talgfettalkohol, Lauryl-, Myristyl-, Cetyl- oder Stearylalkohol oder der C₈-C₂₀-Oxoalkohole und diejenigen Halbester sekundärer Alkohole dieser Kettenlänge bevorzugt. Weiterhin bevorzugt sind Alk(en)ylsulfate der genannten Kettenlänge, welche einen synthetischen, auf petrochemischer Basis hergestellten geradkettigen Alkylrest enthalten. Auch 2,3-Alkylsulfate, welche beispielsweise gemäß den US-amerikanischen Patentschriften US 3 234 158 und US 5 075 041 hergestellt werden, sind geeignete Anionentenside. Geeignet sind auch die Schwefelsäuremonoester der mit 1 bis 6 Mol Ethylenoxid ethoxylierten geradkettigen oder verzweigten Alkohole, wie 2-Methylverzweigte C₉-C₁₁-Alkohole mit im Durchschnitt 3,5 Mol Ethylenoxid (EO) oder C₁₂-C₁₈-Fettalkohole mit 1 bis 4 EO.

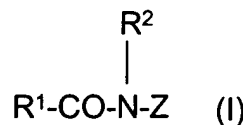
[0025] Zu den bevorzugten Anionentensiden gehören auch die Salze der Alkylsulfobornsteinsäure, die auch als Sulfosuccinate oder als Sulfobornsteinsäureester bezeichnet werden, und die Monoester und/oder Diester der Sulfobornsteinsäure mit Alkoholen, vorzugsweise Fettalkoholen und insbesondere ethoxylierten Fettalkoholen darstellen. Bevorzugte Sulfosuccinate enthalten C₈-C₁₈-Fettalkoholreste oder Mischungen aus diesen. Als weitere anionische Tenside kommen Fettsäurederivate von Aminosäuren, beispielsweise von N-Methyltaurin (Tauride) und/oder von N-Methylglycin (Sarkosinate) in Betracht. Als weitere anionische Tenside kommen insbesondere Seifen, beispielsweise in Mengen von 0,2 bis 5 Gew.-%, in Betracht. Geeignet sind insbesondere gesättigte Fettsäureseifen, wie die Salze der Laurinsäure, Myristinsäure, Palmitinsäure, Stearinsäure, hydrierten Erucasäure und Behensäure sowie insbesondere aus natürlichen Fettsäuren, zum Beispiel Kokos-, Palmkern- oder Talgfettsäuren, abgeleitete Seifengemische.

[0026] Die anionischen Tenside, einschließlich der Seifen, können in Form ihrer Natrium-, Kalium- oder Ammoniumsalze sowie als lösliche Salze organischer Basen, wie Mono-, Di- oder Triethanolamin, vorliegen. Vorzugsweise liegen

die anionischen Tenside in Form ihrer Natrium- oder Kaliumsalze, insbesondere in Form der Natriumsalze vor. Anionische Tenside sind in erfindungsgemäßen Waschmitteln vorzugsweise in Mengen von 0,5 bis 10 Gew.-% und insbesondere in Mengen von 5 bis 25 Gew.-% enthalten.

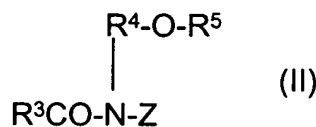
[0027] Als nichtionische Tenside werden vorzugsweise alkoxylierte, vorteilhafterweise ethoxylierte, insbesondere primäre Alkohole mit vorzugsweise 8 bis 18 C-Atomen und durchschnittlich 1 bis 12 Mol Ethylenoxid (EO) pro Mol Alkohol eingesetzt, in denen der Alkoholrest linear oder bevorzugt in 2-Stellung methylverzweigt sein kann, beziehungsweise lineare und methylverzweigte Reste im Gemisch enthalten kann, so wie sie üblicherweise in Oxoalkoholresten vorliegen. Insbesondere sind jedoch Alkoholethoxylate mit linearen Resten aus Alkoholen nativen Ursprungs mit 12 bis 18 C-Atomen, z.B. aus Kokos-, Palm, Talgfett- oder Oleylalkohol, und durchschnittlich 2 bis 8 EO pro Mol Alkohol bevorzugt. Zu den bevorzugten ethoxylierten Alkoholen gehören beispielsweise C₁₂-C₁₄-Alkohole mit 3 EO oder 4 EO, C₉-C₁₁-Alkohole mit 7 EO, C₁₃-C₁₅-Alkohole mit 3 EO, 5 EO, 7 EO oder 8 EO, C₁₂-C₁₈-Alkohole mit 3 EO, 5 EO oder 7 EO und Mischungen aus diesen, wie Mischungen aus C₁₂-C₁₄-Alkohol mit 3 EO und C₁₂-C₁₈-Alkohol mit 7 EO. Die angegebenen Ethoxylierungsgrade stellen statistische Mittelwerte dar, die für ein spezielles Produkt eine ganze oder eine gebrochene Zahl sein können. Bevorzugte Alkoholethoxylate weisen eine eingeeengte Homologenvverteilung auf (narrow range ethoxylates, NRE). Zusätzlich zu diesen nichtionischen Tensiden können auch Fettalkohole mit mehr als 12 EO eingesetzt werden. Beispiele hierfür sind (Talg-) Fettalkohole mit 14 EO, 16 EO, 20 EO, 25 EO, 30 EO oder 40 EO.

[0028] Zu den nichtionischen Tensiden zählen auch Alkylglykoside der allgemeinen Formel RO(G)_x eingesetzt werden, in der R einen primären geradkettigen oder methylverzweigten, insbesondere in 2-Stellung methylverzweigten aliphatischen Rest mit 8 bis 22, vorzugsweise 12 bis 18 C-Atomen bedeutet und G für eine Glykoseeinheit mit 5 oder 6 C-Atomen, vorzugsweise für Glucose, steht. Der Oligomerisierungsgrad x, der die Verteilung von Monoglykosiden und Oligoglykosiden angibt, ist eine beliebige Zahl - die als analytisch zu bestimmende Größe auch gebrochene Werte annehmen kann - zwischen 1 und 10; vorzugsweise liegt x bei 1,2 bis 1,4. Ebenfalls geeignet sind Polyhydroxyfettsäureamide der Formel (I),



[0029] in der Rest R¹-CO für einen aliphatischen Acylrest mit 6 bis 22 Kohlenstoffatomen, R² für Wasserstoff, einen Alkyl- oder Hydroxyalkylrest mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen und [Z] für einen linearen oder verzweigten Polyhydroxyalkylrest mit 3 bis 10 Kohlenstoffatomen und 3 bis 10 Hydroxylgruppen steht. Vorzugsweise leiten sich die Polyhydroxyfettsäureamide von reduzierenden Zuckern mit 5 oder 6 Kohlenstoffatomen, insbesondere von der Glucose ab.

[0030] Zur Gruppe der Polyhydroxyfettsäureamide gehören auch Verbindungen der Formel (II)



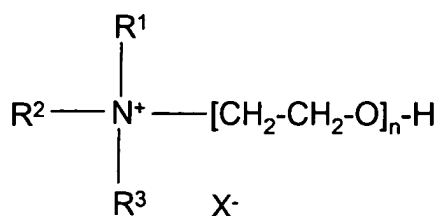
in der R³ einen linearen oder verzweigten Alkyl- oder Alkenylrest mit 7 bis 21 Kohlenstoffatomen, R⁴ einen linearen, verzweigten oder cyclischen Alkylrest oder einen Arylrest mit 6 bis 8 Kohlenstoffatomen und R⁵ einen linearen, verzweigten oder cyclischen Alkylrest oder einen Arylrest oder einen Oxy-Alkylrest mit 1 bis 8 Kohlenstoffatomen bedeutet, wobei C₁-C₄-Alkyl- oder Phenylreste bevorzugt sind, und [Z] für einen linearen Polyhydroxyalkylrest, dessen Alkylkette mit mindestens zwei Hydroxylgruppen substituiert ist, oder alkoxylierte, vorzugsweise ethoxylierte oder propoxylierte Derivate dieses Restes steht. [Z] wird auch hier vorzugsweise durch reduktive Aminierung eines Zuckers wie Glucose, Fructose, Maltose, Lactose, Galactose, Mannose oder Xylose erhalten. Die N-Alkoxy- oder N-Aryloxy-substituierten Verbindungen können dann beispielsweise gemäß WO 95/07331 durch Umsetzung mit Fettsäuremethylestern in Gegenwart eines Alkoxids als Katalysator in die gewünschten Polyhydroxyfettsäureamide überführt werden.

[0031] Eine weitere Klasse bevorzugt eingesetzter nichtionischer Tenside, die entweder als alleiniges nichtionisches Tensid oder in Kombination mit anderen nichtionischen Tensiden, insbesondere zusammen mit alkoxylierten Fettalko-

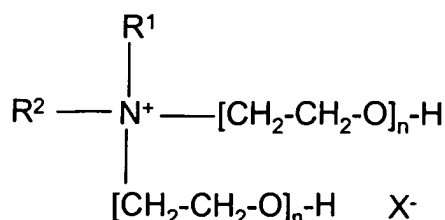
holen und/oder Alkylglykosiden, eingesetzt werden, sind alkoxylierte, vorzugsweise ethoxylierte oder ethoxylierte und propoxylierte Fettsäurealkylester, vorzugsweise mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen in der Alkylkette, insbesondere Fettsäuremethylester.

[0032] Auch nichtionische Tenside vom Typ der Aminoxide, beispielsweise N-Kokosalkyl-N,N-dimethylaminoxid und N-Talgalkyl-N,N-dihydroxyethylaminoxid und der Fettsäurealkanolamide können geeignet sein.

[0033] Aus der großen Gruppe der kationischen Tenside sind insbesondere Hydroxyalkylquats der allgemeinen Strukturen (III) und (IV) bevorzugt.



(III)



(IV)

mit den Resten R^1 , R^2 , $\text{R}^3 = \text{C}_1 - \text{C}_{22}$ -Alkyl und $n = 1$ bis 5.

[0034] Als weitere Tenside kommen sogenannte Gemini-Tenside in Betracht. Hierunter werden im allgemeinen solche Verbindungen verstanden, die zwei hydrophile Gruppen pro Molekül besitzen. Diese Gruppen sind in der Regel durch einen sogenannten "Spacer" voneinander getrennt. Dieser Spacer ist in der Regel eine Kohlenstoffkette, die lang genug sein sollte, dass die hydrophilen Gruppen einen ausreichenden Abstand haben, damit sie unabhängig voneinander agieren können. Derartige Tenside zeichnen sich allgemeinen durch eine ungewöhnlich geringe kritische Micellkonzentration und die Fähigkeit, die Oberflächenspannung des Wassers stark zu reduzieren, aus. Eingesetzt werden können aber auch Gemini-Polyhydroxyfettsäureamide oder Poly-Polyhydroxyfettsäureamide, wie sie in WO 95/19953, WO 95/19954 und WO 95/19955 beschrieben werden. Weitere Tensidtypen können dendrimere Strukturen aufweisen.

[0035] Ein erfindungsgemäßes Waschmittel enthält vorzugsweise mindestens einen wasserlöslichen und/oder wasserunlöslichen, organischen und/oder anorganischen Builder.

[0036] Als wasserlösliche anorganische Buildermaterialien kommen insbesondere Alkalisilikate und polymere Alkaliphosphate, die in Form ihrer alkalischen, neutralen oder sauren Natrium- oder Kaliumsalze vorliegen können, in Betracht. Beispiele hierfür sind Trinatriumphosphat, Tetranatriumdiphosphat, Dinatriumdihydrogendiphosphat, Pentanatriumtriphosphat, sogenanntes Natriumhexametaphosphat sowie die entsprechenden Kaliumsalze beziehungsweise Gemische aus Natrium- und Kaliumsalzen. Als wasserunlösliche, wasserdispergierbare anorganische Buildermaterialien werden insbesondere kristalline oder amorphe Alkalialumosilikate, in Mengen von bis zu 50 Gew.-% eingesetzt. Unter diesen sind die kristallinen Natriumalumosilikate in Waschmittelqualität, insbesondere Zeolith A, P und gegebenenfalls X, allein oder in Mischungen, beispielsweise in Form eines Co-Kristallisats aus den Zeolithen A und X bevorzugt. Ihr Calciumbindevermögen liegt in der Regel im Bereich von 100 bis 200 mg CaO pro Gramm. Geeignete Buildersubstanzen sind weiterhin kristalline Alkalisilikate, die allein oder im Gemisch mit amorphen Silikaten vorliegen können. Die als Gerüststoffe brauchbaren Alkalisilikate weisen vorzugsweise ein molares Verhältnis von Alkalioxid zu SiO_2 unter 0,95, insbesondere von 1:1,1 bis 1:12 auf und können amorph oder kristallin vorliegen. Bevorzugte Alkalisilikate sind die Natriumsilikate, insbesondere die amorphen Natriumsilikate mit einem molaren Verhältnis $\text{Na}_2\text{O} : \text{SiO}_2$, von 1:2 bis 1:2,8. Als kristalline Silikate, die allein oder im Gemisch mit amorphen Silikaten vorliegen können, werden vorzugsweise kristalline Schichtsilikate der allgemeinen Formel $\text{Na}_2\text{Si}_x\text{O}_{2x+1} \cdot y \text{H}_2\text{O}$ eingesetzt, in der x, das sogenannte Modul, eine Zahl von 1,9 bis 4 und y eine Zahl von 0 bis 20 ist und bevorzugte Werte für x 2, 3 oder 4 sind. Bevorzugte kristalline Schichtsilikate sind solche, bei denen x in der genannten allgemeinen Formel die Werte 2 oder 3 annimmt. Insbesondere sind sowohl δ - als auch β -Natriumdisilikate ($\text{Na}_2\text{Si}_2\text{O}_5 \cdot y \text{H}_2\text{O}$) bevorzugt β -Natriumsilikate mit einem Modul zwischen 1,9 und 3,2 können gemäß den japanischen Patentanmeldungen JP 04/238 809 oder JP 04/260 610 hergestellt werden. Auch aus amorphen Silikaten hergestellte, praktisch wasserfreie kristalline Alkalisilikate der obengenannten allgemeinen Formel, in der x eine Zahl von 1,9 bis 2,1 bedeutet, können eingesetzt werden. In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform derartiger Mittel wird ein kristallines Natriumschichtsilikat mit einem Modul von 2 bis 3 eingesetzt. Kristalline Natriumsilikate mit einem Modul im Bereich von 1,9 bis 3,5, werden in einer weiteren bevorzugten Ausführungsform erfindungsgemäßer Mittel eingesetzt. In einer bevorzugten Ausgestaltung er-

findungsgemäßer Mittel setzt man ein granulares Compound aus Alkalisilikat und Alkalicarbonat ein, wie es beispielsweise unter dem Namen Nabion® im Handel erhältlich ist. Falls als zusätzliche Buildersubstanz auch Alkalialumosilikat, insbesondere Zeolith, vorhanden ist, beträgt das Gewichtsverhältnis Alumosilikat zu Silikat, jeweils bezogen auf wasserfreie Aktivsubstanzen, vorzugsweise 1:10 bis 10:1. In Mitteln, die sowohl amorphe als auch kristalline Alkalisilikate enthalten, beträgt das Gewichtsverhältnis von amorphem Alkalisilikat zu kristallinem Alkalisilikat vorzugsweise 1:2 bis 2:1 und insbesondere 1:1 bis 2:1.

[0037] Derartige Buildersubstanzen sind in erfindungsgemäßen Mitteln vorzugsweise in Mengen bis zu 60 Gew.-%, insbesondere von 5 bis 40 Gew.-%, enthalten.

[0038] Zu den wasserlöslichen organischen Buildersubstanzen gehören Polycarbonsäuren, insbesondere Zitronensäure und Zuckersäuren, Aminopolycarbonsäuren, insbesondere Methylglycindiessigsäure, Nitritotriessigsäure und Ethylendiamintetraessigsäure sowie Polyasparaginsäure.

[0039] Polyphosphonsäuren, insbesondere Aminotris(methylenphosphonsäure), Ethylendiamintetrakis(methylenphosphonsäure) und 1-Hydroxyethan-1,1-diphosphonsäure können ebenfalls eingesetzt werden. Bevorzugt sind auch polymere (Poly-)carbonsäuren, insbesondere die durch Oxidation von Polysacchariden beziehungsweise Dextrinen zugänglichen Polycarboxylate, polymere Acrylsäuren, Methacrylsäuren, Maleinsäuren und Mischpolymere aus diesen, die auch geringe Anteile polymerisierbarer Substanzen ohne Carbonsäurefunktionalität einpolymerisiert enthalten können. Die relative Molekülmasse der Homopolymeren ungesättigter Carbonsäuren liegt im allgemeinen zwischen 5000 und 200 000, die der Copolymeren zwischen 2000 und 200 000, vorzugsweise 50 000 bis 120 000, jeweils bezogen auf freie Säure. Ein Copolymer bevorzugtes Acrylsäure-Maleinsäure-Copolymer weist eine relative Molekülmasse von 50 000 bis 100 000 auf. Handelsübliche Produkte sind zum Beispiel Sokalan® CP 5, CP 10 und PA 30 der Firma BASF. Geeignet sind weiterhin Copolymere der Acrylsäure oder Methacrylsäure mit Vinylethern, wie Vinylmethylethern, Vinyl-ester, Ethylen, Propylen und Styrol, in denen der Anteil der Säure mindestens 50 Gew.-% beträgt. Als wasserlösliche organische Buildersubstanzen können auch Terpolymere eingesetzt werden, die als Monomere zwei ungesättigte Säuren und/oder deren Salze sowie als drittes Monomer Vinylalkohol und/oder einem veresterten Vinylalkohol oder ein Kohlenhydrat enthalten. Das erste saure Monomer beziehungsweise dessen Salz leitet sich von einer monoethylenisch ungesättigten C₃-C₈-Carbonsäure und vorzugsweise von einer C₃-C₄-Monocarbonsäure, insbesondere von (Meth)acrylsäure ab.

[0040] Das zweite saure Monomer beziehungsweise dessen Salz kann ein Derivat einer C₄-C₈-Dicarbonsäure, wobei Maleinsäure besonders bevorzugt ist, und/oder ein Derivat einer Allylsulfonsäure, die in 2-Stellung mit einem Alkyl- oder Arylrest substituiert ist, sein. Derartige Polymere weisen im allgemeinen eine relative Molekülmasse zwischen 1000 und 200 000 auf. Weitere bevorzugte Copolymere sind solche, die als Monomere vorzugsweise Acrolein und Acrylsäure/Acrylsäuresalze beziehungsweise Vinylacetat aufweisen.

[0041] Die organischen Buildersubstanzen können, insbesondere zur Herstellung flüssiger Mittel, in Form wässriger Lösungen, vorzugsweise in Form 30- bis 50 gew.-%iger wässriger Lösungen eingesetzt werden. Alle genannten Säuren werden in der Regel in Form ihrer wasserlöslichen Salze, insbesondere ihre Alkalisalze, eingesetzt.

[0042] Derartige organische Buildersubstanzen können gewünschtenfalls in Mengen bis zu 40 Gew.-%, insbesondere bis zu 25 Gew.-% und vorzugsweise von 1 bis 8 Gew.-% enthalten sein. Mengen nahe der genannten Obergrenze werden vorzugsweise in pastenförmigen oder flüssigen, insbesondere wasserhaltigen Mitteln eingesetzt.

[0043] Als wasserlösliche Builderkomponenten in erfindungsgemäßen Reinigungsmitteln für harte Oberflächen kommen prinzipiell alle in Mitteln für die maschinelle Reinigung von Geschirr üblicherweise eingesetzten Builder in Frage, zum Beispiel die obengenannten Alkaliphosphate. Ihre Mengen können im Bereich von bis zu etwa 60 Gew.-%, insbesondere 5 bis 20 Gew.-%, bezogen auf des gesamte Mittel liegen. Weitere mögliche wasserlösliche Builder-Komponenten sind neben Polyphosphonaten und Phosphonatalkylcarboxylaten zum Beispiel organische Polymere nativen oder synthetischen Ursprungs vom oben aufgeführten Typ der Polycarboxylate, die insbesondere in Hartwasserregionen als Co-Builder wirken, und natürlich vorkommende Hydroxycarbonsäuren wie zum Beispiel Mono-, Dihydroxybernsteinsäure, alpha-Hydroxypropionsäure und Gluconsäure. Zu den bevorzugten organischen Builder-Komponenten gehören die Salze der Zitronensäure, insbesondere Natriumcitrat. Als Natriumcitrat kommen wasserfreies Triatriumcitrat und vorzugsweise Trinatriumcitratdihydrat in Betracht. Trinatriumcitratdihydrat kann als fein- oder grobkristallines Pulver eingesetzt werden. In Abhängigkeit vom letztlich in den erfindungsgemäßen Reinigungsmitteln eingestellten pH-Wert können auch die zu den genannten Co-Builder-Salzen korrespondierenden Säuren vorliegen.

[0044] Zusätzlich zu der erfindungsgemäß eingesetzten Komplexverbindungen können konventionelle Bleichaktivatoren, das heißt Verbindungen, die unter Perhydrolysebedingungen Peroxocarbonsäuren freisetzen eingesetzt werden. Geeignet sind die üblichen Bleichaktivatoren, die O- und/oder N-Acylgruppen enthalten. Bevorzugt sind mehrfach acylierte Alkylendiamine, insbesondere Tetraacetyl-ethylendiamin (TAED), acylierte Glykolorile, insbesondere Tetraacetyl-glykoloril (TAGU), acylierte Triazinderivate- insbesondere 1,5-Diacetyl-2,4-dioxohexahydro-1,3,5-triazin (DADHT), acylierte Phenylsulfonate, insbesondere Nonanoyl- oder Isononanoyloxybenzolsulfonat (NOBS bzw. ISO-NOBS) oder deren Amidoderivate, wie z. B. in EP 170 386 beschrieben, acylierte mehrwertige Alkohole, insbesondere Triacetin, Ethylenglykoldiacetat und 2,5-Diacetoxy-2,5-dihydrofuran sowie acetyliertes Sorbit und Mannit, und acylierte

Zuckerderivate, insbesondere Pentaacetylglukose (PAG), Pentaacetylfructose, Tetraacetylxylose und Octaacetylactose sowie acetyliertes, gegebenenfalls N-alkyliertes Glucamin und Gluconolacton. Weiterhin sind offenkettige oder cyclische Nitrilquats für diesen Einsatzzweck geeignet. Auch die aus der deutschen Patentanmeldung DE 44 43 177 bekannten Kombinationen konventioneller Bleichaktivatoren können eingesetzt werden.

[0045] Zu den in erfindungsgemäßen Mitteln gegebenenfalls enthaltenen Enzymen gehören Proteasen, Amylasen, Pullulanasen, Cellulasen, Cutinasen und/oder Lipasen, beispielsweise Proteasen wie BLAP®, Optimase®, Opticlean®, Maxacal®, Maxapem®, Durazym®, Purafect® OxP, Esperase® und/oder Savinase®, Amylasen wie Termamyl®, Amylase-LT, Maxamyl®, Duramyl®, Purafectel OxAm, Cellulasen wie Celluzyme®, Carezyme®, K-AC® und/oder die aus den internationalen Patentanmeldungen WO 96/34108 und WO 96/34092 bekannten Cellulasen und/oder Lipasen wie Lipolase®, Lipomax®, Lumafast® und/oder Lipozym®. Die verwendeten Enzyme können, wie zum Beispiel in den internationalen Patentanmeldungen WO 92111347 oder WO 94/23005 beschrieben, an Trägerstoffen adsorbiert und/oder in Hüllsubstanzen eingebettet sein, um sie gegen vorzeitige Inaktivierung zu schützen. Sie sind in erfindungsgemäßen Wasch- und Reinigungsmitteln vorzugsweise in Mengen bis zu 10 Gew.-%, insbesondere von 0,05 bis 5 Gew.-%, enthalten, wobei besonders bevorzugt gegen oxidativen Abbau stabilisierte Enzyme, eingesetzt werden.

[0046] Vorzugsweise enthalten erfindungsgemäße maschinelle Geschirreinigungsmittel die üblichen Alkaliträger wie zum Beispiel Alkalisilikate, Alkalicarbonate und/oder Alkalihydrogencarbonate. Zu den üblicherweise eingesetzten Alkaliträgern zählen Carbonate, Hydrogencarbonate und Alkalisilikate mit einem Molverhältnis $\text{SiO}_2/\text{M}_2\text{O}$ (M = Alkaliatom) von 1 : 1 bis 2,5 : 1. Alkalisilikate können dabei in Mengen von bis zu 40 Gew.-%, insbesondere 3 bis 30 Gew.-%, bezogen auf das gesamte Mittel, enthalten sein. Das in erfindungsgemäßen Reinigungsmitteln bevorzugt eingesetzte Alkaliträgersystem ist ein Gemisch aus Carbonat und Hydrogencarbonat, vorzugsweise Natriumcarbonat und -hydrogencarbonat, das in einer Menge von bis zu 50 Gew.-%, vorzugsweise 5 bis 40 Gew.-%, enthalten sein kann.

[0047] Ein weiterer Erfindungsgegenstand ist ein Mittel zum maschinellen Reinigen von Geschirr, enthaltend 15 bis 65 Gew.-%, insbesondere 20 bis 60 Gew.-% wasserlösliche Builderkomponente, 5 bis 25 Gew.-%, insbesondere 8 bis 17 Gew.-%. Bleichmittel auf Sauerstoffbasis, jeweils; bezogen auf das gesamte Mittel, und 0,1 bis 5 Gew.-% einer oder mehrerer der oben definierten cyclischen Zuckerketone. Ein derartiges Mittel ist vorzugsweise niederalkalisch, das heißt seine gewichtsprozentige Lösung weist einen pH-Wert von 8 bis 11,5, insbesondere 9 bis 11 auf.

[0048] In einer weiteren Ausführungsform erfindungsgemäßer Mittel zur automatischen Reinigung von Geschirr sind 20 bis 60 Gew.-% wasserlöslicher organischer Builder, insbesondere Alkalicitrat, 3 bis 20 Gew.-% Alkalicarbonat und 3 bis 40 Gew.-% Alkalidisilikat enthalten.

[0049] Um einen Silberkorrosionsschutz zu bewirken, können in erfindungsgemäßen Reinigungsmitteln für Geschirr Silberkorrosionsinhibitoren eingesetzt werden. Bevorzugte Silberkorrosionsschutzmittel sind organische Sulfide wie Cystin und Cystein, zwei- oder dreiwertige Phenole, gegebenenfalls alkyl- oder arylsubstituierte Triazole wie Benzotriazol, Isocyanursäure, Titan-, Zirkonium-, Hafnium-, Molybdän-, Vanadium- oder Cersalze und/oder -komplexe, sowie Salze und/oder Komplexe der in den erfindungsgemäß geeigneten Komplexen enthaltenen Metalle mit anderen als in Formel (I) vorgegebenen Liganden.

[0050] Sofern die Mittel bei der Anwendung zu stark schäumen, können ihnen noch bis zu 6 Gew.-%, vorzugsweise etwa 0,5 bis 4 Gew.-% einer schaumregulierenden Verbindung, vorzugsweise aus der Gruppe umfassend Silikone, Paraffine, Paraffin-Alkohol-Kombinationen, hydrophobierte Kieselsäuren, Bisfettsäureamide sowie deren Gemische und sonstige weitere bekannte im Handel erhältliche Schauminhibitoren zugesetzt werden. Vorzugsweise sind die Schauminhibitoren, insbesondere Silikon- und/oder Paraffin-haltige Schauminhibitoren, an eine granulare, in Wasser lösliche beziehungsweise dispergierbare Trägersubstanz gebunden. Insbesondere sind dabei Mischungen aus Paraffinen und Bistearylethylendiamid bevorzugt. Weitere fakultative Inhaltsstoffe in den erfindungsgemäßen Mitteln sind zum Beispiel Parfümole.

[0051] Zu den in den erfindungsgemäßen Mitteln, insbesondere wenn sie in flüssiger oder pastöser Form vorliegen, verwendbaren organischen Lösungsmitteln gehören Alkohole mit 1 bis 4 C-Atomen, insbesondere Methanol, Ethanol, Isopropanol und tert-Butanol, Diöle mit 2 bis 4 C-Atomen, insbesondere Ethylenglykol und Propylenglykol, sowie deren Gemische und die aus den genannten Verbindungsklassen ableitbaren Ether. Derartige wassermischbare Lösungsmittel sind in den erfindungsgemäßen Reinigungsmitteln vorzugsweise nicht über 20 Gew.-%, insbesondere von 1 bis 15 Gew.-%, vorhanden.

[0052] 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 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 Mitteln vorzugsweise nicht über 10 Gew.-%, insbesondere von 0,5 bis 6 Gew.-%, enthalten.

[0053] Die erfindungsgemäßen Mittel liegen vorzugsweise als pulverförmige, granulare oder tablettenförmige Präparate vor, die in an sich bekannter Weise, beispielsweise durch Mischen, Granulieren, Walzenkompaktieren und/oder

durch Sprühtrocknung der thermisch belastbaren Komponenten und Zumischen der empfindlicheren Komponenten, zu denen insbesondere Enzyme, Bleichmittel und der Bleichkatalysator zu rechnen sind, hergestellt werden können. Erfindungsgemäße Mittel in Form wässriger oder sonstige übliche Lösungsmittel enthaltender Lösungen werden besonders vorteilhaft durch einfaches Mischen der Inhaltsstoffe, die in Substanz oder als Lösung in einen automatischen

5 Mischer gegeben werden können, hergestellt.
[0054] Zur Herstellung von teilchenförmigen Mitteln mit erhöhtem Schüttgewicht, insbesondere im Bereich von 650 g/l bis 950 g/l, ist ein aus der europäischen Patentschrift EP 0 486 592 bekanntes, einen Extrusionsschritt aufweisendes Verfahren bevorzugt. Eine weitere bevorzugte Herstellung mit Hilfe eines Granulationsverfahrens ist in der europäischen Patentschrift EP 0 642 576 beschrieben. Die Herstellung erfindungsgemäßer Mittel in Form von nicht staubenden, lagerstabil rieselfähigen Pulvern und/oder Granulaten mit hohen Schüttdichten im Bereich von 800 bis 1000 g/l kann auch dadurch erfolgen, dass man in einer ersten Verfahrensstufe die Builder-Komponenten mit wenigstens einem Anteil flüssiger Mischungskomponenten unter Erhöhung der Schüttdichte dieses Vorgemisches vermischt und nachfolgend - gewünschtenfalls nach einer Zwischentrocknung - die weiteren Bestandteile des Mittels, darunter den Bleichkatalysator, mit dem so gewonnenen Vorgemisch vereinigt.

15 **[0055]** Zur Herstellung von erfindungsgemäßen Mitteln in Tablettenform geht man vorzugsweise derart vor, dass man alle Bestandteile in einem Mischer miteinander vermischt und das Gemisch mittels herkömmlicher Tablettenpressen, beispielsweise Exzenterpressen oder Rundläuferpressen, mit Pressdrücken im Bereich von $200 \cdot 10^5$ Pa bis $1500 \cdot 10^5$ Pa verpresst. Man erhält so problemlos bruchfeste und dennoch unter Anwendungsbedingungen ausreichend schnell lösliche Tabletten mit Biegefestigkeiten von normalerweise über 150 N. Vorzugsweise weist eine derart hergestellte Tablette ein Gewicht von 1 bis 5 g bis 40 g, insbesondere von 20 g bis 30 g auf, bei einem Durchmesser von 3 bis 5 mm bis 40 mm.

Beispiele

25 Beispiel 1

Synthese von Bis(pyridin)dichloro-mangan(II) $Mn(py)_2Cl_2$ (Cat1)

30 **[0056]** 5,7 g (0,045 mol) Mangan(II)chlorid wurden in 400 ml Ethanol gelöst und die Lösung wurde mit 49 g (0,62 mol) Pyridin versetzt (Pyridin zuvor über KOH getrocknet). Das Reaktionsgemisch wurde vier Stunden am Rückfluss erwärmt. Die erhaltene Suspension wurde bei 60°C filtriert und der isolierte Feststoff nacheinander mit 100 ml einer 10 %igen isopropanolischen Pyridinlösung sowie 100 ml Petroleumbenzin (50-70°C) gewaschen. Nach Trocknen im Vakuum wurden 12,5 g des beigefarbenen Komplexes erhalten, was einer Ausbeute von 97,5 % entspricht.

35 Analytische Daten:

[0057]

40

Elementaranalyse für $C_{10}H_{10}N_2Cl_2Mn$ (284,86 g/mol):					
berechnet	C 42,2 %	H 3,5 %	N 9,8 %	Cl 24,9 %	Mn 19,3 %
gefunden	C 42,2 %	H 3,1 %	N 9,5 %	Cl 25,0 %	Mn 19,8 %

Beispiel 2

45

Synthese von Bis(pyridin)dichloro-eisen(II) $Fe(py)_2Cl_2$ (Cat2)

50 **[0058]** 6,0 g (0,047 mol) Eisen(II)chlorid wurden in 400 ml Ethanol gelöst, anschließend wird die Lösung mit 49 g (0,62 mol) Pyridin versetzt (Pyridin zuvor über KOH getrocknet). Die klare intensiv gelb gefärbte Lösung wurde 12 Stunden bei Raumtemperatur stengelassen, danach wurde der ausgefallene gelbe Feststoff abfiltriert und mit 50 ml Petroleumbenzin (50-70°C) gewaschen. Nach Trocknen im Vakuum wurden 9,9 g des gelb-orangen Komplexes erhalten, was einer Ausbeute von 73,9 % entspricht.

55

EP 1 445 305 A1

Analytische Daten:

[0059]

5

Elementaranalyse für $C_{10}H_{10}N_2Cl_2Fe$ (284,94 g/mol):					
berechnet	C 42,2 %	H 3,5 %	N 9,8 %	Cl 24,9 %	Fe 19,3 %
gefunden	C 42,1 %	H 3,3 %	N 9,8 %	Cl 25,5 %	Fe 19,6 %

10 Beispiel 3

Synthese von Bis(methylimidazol)dichloro-mangan(II) $Mn(Melm)_2Cl_2$ (Cat3)

15 **[0060]** 44 g (0,54 mol) N-Methylimidazol wurden in 400 ml Methanol gelöst. Anschließend wurden 33 g (0,26 mol) Mangan(II)chlorid zugegeben, welches sich nahezu vollständig auflöste. Es wurde eine Stunde bei Raumtemperatur nachgerührt, danach der ausgefallene helle Niederschlag abfiltriert und zweimal mit je 25 ml Petroleumbenzin (30-60°C) gewaschen. Nach Trocknen im Vakuum wurden 18,9 g des weiß-grauen Komplexes erhalten. Das entspricht einer Ausbeute von 25,1 %.

20 Analytische Daten:

[0061]

25

Elementaranalyse für $C_8H_{12}N_4Cl_2Mn$ (290,0 g/mol):					
berechnet	C 33,13 %	H 4,17 %	N 19,32 %	Cl 24,45 %	Mn 18,93 %
gefunden	C 33,25 %	H 4,40 %	N 19,05 %	Cl 24,5 %	Mn 18,7 %

30 Beispiel 4

30

Synthese von Bis(morpholin)dichloro-mangan(II) $Mn(mopln)_2Cl_2$ (Cat 4)

35 **[0062]** 27,7 g (0,32 mol) Morpholin wurden in 400 ml Methanol gelöst. Anschließend wurden 20,0 g Mangan(II)chlorid zugegeben, welches sich nahezu vollständig auflöste. Es wurde 4 Stunden bei Raumtemperatur nachgerührt, danach der ausgefallene helle Niederschlag abfiltriert und zweimal mit je 25 ml Petroleumbenzin (30-60°C) gewaschen. Nach Trocknen im Vakuum wurden 17,2 g des weiß-braunen Komplexes erhalten. Das entspricht einer Ausbeute von 36,3 %.

Analytische Daten:

[0063]

40

Elementaranalyse für $C_8H_{16}N_2O_2Cl_2Mn$ (298,07 g/mol):	
berechnet	Cl 23,8 %
gefunden	Cl 23,5 %

45

Beispiel 5

Synthese von Bis(ethylimidazol)dichloro-mangan(II) $Mn(eimid)_2Cl_2$ (Cat 5)

50

55 **[0064]** 51,9 g (0,54 mol) 2-Ethylimidazol wurden in 400 ml Methanol gelöst. Anschließend wurden 33,0 g Mangan(II)chlorid zugegeben, welches sich nahezu vollständig löste. Es wurde 4 Stunden bei Raumtemperatur nachgerührt, danach wurde die entstandene braune Lösung mittels Rotationsverdampfer aufkonzentriert. Dabei fielen Kristalle aus, diese wurden abfiltriert und zweimal mit je 25 ml Propanol gewaschen. Nach Trocknen im Vakuum wurden 27,2 g des weiß-braunen Komplexes erhalten. Das entspricht einer Ausbeute von 32,8 %.

EP 1 445 305 A1

Analytische Daten:

[0065]

5

Analyse Chlor für C ₁₀ H ₁₄ N ₄ Cl ₂ Mn (316,1 g/mol):	
berechnet	Cl 22,1 %
gefunden	Cl 22,7 %

10 Beispiel 6

Bleicheistung

15 **[0066]** Die Bleicheistung der erfindungsgemäßen Verbindungen Cat 1 bis Cat 5 wurde im Vergleich zum Bleichaktivator TAED ausgeprüft. Hierzu wurden 10 mg/l des Katalysators in einer Waschlauge, hergestellt durch Auflösen von 2 g/l eines bleichmittelfreien Grundwaschmittels (WMP, WFK, Krefeld), gelöst. Nach Zugabe von 1 g/l Natriumpercarbonat (Fa. Degussa) wurden die Waschversuche in einem Linitest-Gerät (Fa. Heräus) bei 20 bis 40°C durchgeführt. Die Waschzeit betrug 30 min, Wasserhärte 18°dH. Als Bleichtestgewebe diente Tee auf Baumwolle (BC-1) und Curry auf Baumwolle (BC-4, beide WFK, Krefeld). Als Bleichergebnis wurde die Remissionsdifferenz, gemessen mit einem Elrepho-Gerät, nach der Wäsche im Vergleich zum ungewaschenen Gewebe gewertet. Als Vergleichsversuch (V1) wurden statt der erfindungsgemäßen Menge von 10 mg/l Katalysator jeweils 250 mg/l TAED eingesetzt.

25

Verbindung	Remissionsdifferenz (ddR %)			
	20°C		40°C	
	BC-1	BC-4	BC-1	BC-4
Cat 1	3,6	1,5	5,7	3,0
Cat 2	3,8	2,9	4,5	3,6
Cat 3	3,8	1,4	8,1	3,9
Cat 4	2,8	1,6	7,0	3,7
TAED (V1)	2,5	1,1	4,0	2,4

30

35 **[0067]** Man erkennt, dass durch die erfindungsgemäßen Verbindungen (Cat 1 bis Cat 5) signifikant bessere Bleichwirkung erreicht werden kann als durch den konventionellen Bleichaktivator TAED, der in wesentlich höherer Konzentration verwendet wurde (V1). Im wesentlichen gleiche Ergebnisse wurden erhalten, wenn man das Natriumpercarbonat durch Natriumperborat ersetzte.

Beispiel 7

40

pH-Abhängigkeit der Bleicheistung

45 **[0068]** Die Versuche wurden analog Beispiel 6, aber mit Zusatz von 0,5 g/l Wasserstoffperoxid anstelle des Perborates bei konstantem pH Wert im Becherglas durchgeführt.

50

Verbindung	Remissionswerte (ddR %)					
	pH-Wert					
	7	8	9	10	11	12
Cat 1	0,1	1,2	4,8	8,8	9,2	4,5

55

[0069] Die Ergebnisse belegen, dass die erfindungsgemäßen Verbindungen ein Bleichoptimum im Bereich pH 9 bis 12 aufweisen.

Patentansprüche

1. Verwendung von Übergangsmetallkomplexen mit stickstoffhaltigen Liganden als Katalysator für Persauerstoffverbindungen, **dadurch gekennzeichnet, dass** die Übergangsmetallkomplexe die Formel (1)



haben, wobei

- M ein Metallatom aus der Gruppe Mn, Fe, Co, Ni, Mo, W,
 L ein Ligand aus der Gruppe der stickstoffhaltigen Heterocyclen,
 X Chlorid, Bromid, Nitrat, Perchlorat, Sulfat, Ammoniak, Tetrafluoroborat, Hexafluorophosphat oder ein Anion einer organischen Säuren mit 1 bis 22 Kohlenstoffatomen,
 n eine Zahl von 2 bis 4 und m eine Zahl von 0 bis 4 bedeuten.

2. Verwendung nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet, dass** L in der Formel (1) Pyridin, Imidazol, Picolin, Imidazolin, Pyrrol, Pyrazol, Triazol, Hexamethylenimin, Piperidin oder Lutidin bedeutet.

3. Verwendung nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet, dass** als Persauerstoffverbindung organische Persäuren, Wasserstoffperoxid, Perborat und Percarbonat sowie deren Gemische genommen werden.

4. Verwendung nach Anspruch 1 in wässrigen Lösungen zur Textilwäsche, in wässrigen Reinigungslösungen für harte Oberflächen und zum Bleichen von farbigen Ansammlungen.

5. Verwendung nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet, dass** man gleichzeitig mit der Komplexverbindung der Formel 1 eine unter Perhydrolysebedingungen Peroxocarbonsäure abspaltende Verbindung einsetzt.

6. Wasch-, Bleich- und Reinigungsmittel enthaltend einen Übergangsmetallkomplex der Formel 1 gemäß Anspruch 1.

7. Wasch-, Bleich- und Reinigungsmittel enthaltend 0,0025 bis 1 Gew.-%, insbesondere 0,01 Gew.-% bis 0,1 Gew.-% Übergangsmetallkomplexes der Formel 1 gemäß Anspruch 1.

8. Wasch-, Bleich- und Reinigungsmittel enthaltend einen Übergangsmetallkomplex der Formel 1 gemäß Anspruch 1 sowie 1 bis 10 Gew.-% insbesondere 2 Gew.-% bis 6 Gew.-% einer unter Perhydrolysebedingungen Peroxycarbonsäure abspaltende Verbindung.



Europäisches
Patentamt

EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

Nummer der Anmeldung
EP 04 00 1912

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betrifft Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int.Cl.7)
D,X	WO 96/23860 A (PROCTER & GAMBLE) 8. August 1996 (1996-08-08) * Seite 8, Zeile 17 - Seite 10, Zeile 24 * * Seite 13, Absatz 4 *	1-8	C11D3/39
D,X	EP 0 392 592 A (UNILEVER PLC ; UNILEVER NV (NL)) 17. Oktober 1990 (1990-10-17) * Ansprüche 1-13 *	1-8	
E	WO 2004/039932 A (SCHLINGLOFF GUNTHER ; WEINGARTNER PETER (CH); HAZENKAMP MENNO (CH); DA) 13. Mai 2004 (2004-05-13) * Ansprüche 1-28 *	1-8	
X	EP 1 001 009 A (UNILEVER PLC ; UNILEVER NV (NL)) 17. Mai 2000 (2000-05-17) * Ansprüche 1-17 *	1,3-8	
X	US 2003/008797 A1 (NICHOLLS MALCOLM PHILIP ET AL) 9. Januar 2003 (2003-01-09) * Ansprüche 1-16 *	1,3-8	
X	US 6 139 769 A (NESTLER BERND) 31. Oktober 2000 (2000-10-31) * Ansprüche 1-9 *	1,3-8	C11D
X	EP 0 458 397 A (UNILEVER PLC ; UNILEVER NV (NL)) 27. November 1991 (1991-11-27) * Seite 2, Zeile 50; Ansprüche 1-24 *	1,3-8	
A	EP 0 909 809 A (UNILEVER PLC ; UNILEVER NV (NL)) 21. April 1999 (1999-04-21) * Ansprüche 1-12 *	1-8	
Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt			
Recherchenort Den Haag		Abschlußdatum der Recherche 28. Mai 2004	Prüfer Richards, M
KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTE X : von besonderer Bedeutung allein betrachtet Y : von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer anderen Veröffentlichung derselben Kategorie A : technologischer Hintergrund O : mündliche Offenbarung P : Zwischenliteratur		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 & : Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument	

EPO FORM 1503 03 82 (P04C03)

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

EP 04 00 1912

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.

28-05-2004

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument		Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie		Datum der Veröffentlichung
WO 9623860	A	08-08-1996	AT	193320 T	15-06-2000
			AU	711960 B2	28-10-1999
			AU	4967396 A	21-08-1996
			BR	9607008 A	28-10-1997
			CA	2211864 A1	08-08-1996
			CA	2423920 A1	08-08-1996
			DE	69608541 D1	29-06-2000
			DE	69608541 T2	18-01-2001
			EP	0807159 A1	19-11-1997
			JP	10513214 T	15-12-1998
			WO	9623860 A1	08-08-1996
			US	6020294 A	01-02-2000
			US	6119705 A	19-09-2000
			US	6092043 A	18-07-2000
EP 0392592	A	17-10-1990	CA	2014321 A1	13-10-1990
			DE	69014384 D1	12-01-1995
			DE	69014384 T2	20-04-1995
			EP	0392592 A2	17-10-1990
			ES	2066099 T3	01-03-1995
			US	5114611 A	19-05-1992
WO 2004039932	A	13-05-2004	GB	2394720 A	05-05-2004
			WO	2004039932 A1	13-05-2004
EP 1001009	A	17-05-2000	EP	1001009 A1	17-05-2000
			AU	749674 B2	04-07-2002
			AU	1268200 A	29-05-2000
			BR	9915193 A	14-08-2001
			CA	2350571 A1	18-05-2000
			CN	1325436 T	05-12-2001
			DE	69817832 D1	09-10-2003
			WO	0027976 A1	18-05-2000
			EP	1129170 A1	05-09-2001
			TR	200101313 T2	22-10-2001
			US	6140294 A	31-10-2000
US 2003008797	A1	09-01-2003	WO	02077147 A1	03-10-2002
US 6139769	A	31-10-2000	DE	19714122 A1	08-10-1998
			BR	9801148 A	08-02-2000
			EP	0869171 A2	07-10-1998
			JP	11005993 A	12-01-1999
			US	6602441 B1	05-08-2003
EP 0458397	A	27-11-1991	AU	622362 B2	02-04-1992

EPO FORM P0461

Für nähere Einzelheiten zu diesem Anhang : siehe Amtsblatt des Europäischen Patentamts, Nr.12/82

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

EP 04 00 1912

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.

28-05-2004

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung			
EP 0458397	A	AU 7712691 A	21-11-1991			
		AU 622363 B2	02-04-1992			
		AU 7712791 A	21-11-1991			
		BR 9102085 A	24-12-1991			
		BR 9102086 A	24-12-1991			
		CA 2042736 A1	22-11-1991			
		CA 2042738 A1	22-11-1991			
		DE 69125309 D1	30-04-1997			
		DE 69125309 T2	03-07-1997			
		DE 69125310 D1	30-04-1997			
		DE 69125310 T2	03-07-1997			
		EP 0458397 A2	27-11-1991			
		EP 0458398 A2	27-11-1991			
		ES 2100924 T3	01-07-1997			
		ES 2100925 T3	01-07-1997			
		IN 173875 A1	30-07-1994			
		IN 172881 A1	25-12-1993			
		JP 2613707 B2	28-05-1997			
		JP 6269676 A	27-09-1994			
		JP 2042652 C	09-04-1996			
		JP 4270798 A	28-09-1992			
		JP 7065074 B	12-07-1995			
		KR 9501045 B1	08-02-1995			
		KR 9501046 B1	08-02-1995			
		NO 911942 A	22-11-1991			
		NO 911943 A	22-11-1991			
		US 5246621 A	21-09-1993			
		US 5244594 A	14-09-1993			
		ZA 9103836 A	27-01-1993			
		ZA 9103837 A	27-01-1993			

		EP 0909809	A	21-04-1999	EP 0909809 A2	21-04-1999
					BR 9803859 A	07-12-1999
CA 2248476 A1	01-04-1999					
ZA 9808963 A	03-04-2000					

EPO FORM P0461

Für nähere Einzelheiten zu diesem Anhang : siehe Amtsblatt des Europäischen Patentamts, Nr.12/82