

(19)



(11)

**EP 1 749 084 B1**

(12)

**EUROPÄISCHE PATENTSCHRIFT**

(45) Veröffentlichungstag und Bekanntmachung des  
Hinweises auf die Patenterteilung:  
**25.02.2009 Patentblatt 2009/09**

(51) Int Cl.:  
**C11D 3/395** *(2006.01)* **C11D 3/39** *(2006.01)*

(21) Anmeldenummer: **05743291.6**

(86) Internationale Anmeldenummer:  
**PCT/EP2005/004973**

(22) Anmeldetag: **07.05.2005**

(87) Internationale Veröffentlichungsnummer:  
**WO 2005/116181 (08.12.2005 Gazette 2005/49)**

(54) **BLEICHVERSTÄRKERKOMBINATION FÜR DEN EINSATZ IN WASCH- UND  
REINIGUNGSMITTELN**

BLEACH REINFORCER COMBINATION FOR USE IN WASHING AND CLEANING AGENTS

COMBINAISON DE RENFORCEMENT D'AGENTS DE BLANCHIMENT A UTILISER DANS DES  
PRODUITS DE LAVAGE ET DE NETTOYAGE

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

(30) Priorität: **17.05.2004 DE 102004024816**

(43) Veröffentlichungstag der Anmeldung:  
**07.02.2007 Patentblatt 2007/06**

(73) Patentinhaber: **Henkel AG & Co. KGaA  
40589 Düsseldorf (DE)**

(72) Erfinder:  
• **SCHIRMER-DITZE, Heike  
40591 Düsseldorf (DE)**  
• **DAHLMANN, Doris  
40219 Düsseldorf (DE)**  
• **MIDDELHAUVE, Birgit  
40789 Monheim (DE)**

(56) Entgegenhaltungen:  
**WO-A-20/04007657 WO-A-20/04039932**  
**WO-A-20/04039933 WO-A-20/04039934**

**EP 1 749 084 B1**

Anmerkung: Innerhalb von neun Monaten nach Bekanntmachung des Hinweises auf die Erteilung des europäischen Patents im Europäischen Patentblatt kann jedermann nach Maßgabe der Ausführungsordnung beim Europäischen Patentamt gegen dieses Patent Einspruch einlegen. Der Einspruch gilt erst als eingelegt, wenn die Einspruchsgebühr entrichtet worden ist. (Art. 99(1) Europäisches Patentübereinkommen).

## Beschreibung

**[0001]** Die vorliegende Erfindung betrifft die Verwendung einer Kombination eines Bleichaktivators mit einer Terpyridin-Verbindung, welche zur Komplexbildung mit Eisen- und Mangan-Ionen befähigt ist, oder einem entsprechend vorgebildeten Eisen- oder Mangankomplex zur Aktivierung von Persauerstoffverbindungen und/oder Luftsauerstoff, insbesondere zum Bleichen von Farbanschmutzungen beim Waschen von Textilien, sowie Wasch-, Reinigungs- und Desinfektionsmittel, die derartige Bleichverstärkerkombinationen enthalten.

**[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  $H_2O_2$  oder Perborat in alkalischen Bleichflotten erst bei Temperaturen oberhalb von etwa 80 °C eine ausreichend schnelle Bleiche verschmutzter Textilien. Bei niedrigeren Temperaturen kann die Oxidationswirkung der anorganischen Persauerstoffverbindungen durch Zusatz sogenannter Bleichaktivatoren verbessert werden, die in der Lage sind, unter den angesprochenen Perhydrolysebedingungen Peroxocarbonsäuren zu liefern und für die zahlreiche Vorschläge, vor allem aus den Stoffklassen der N- oder O-Acylverbindungen, beispielsweise die aus der britischen Patentschrift GB 836 988 bekannten reaktiven Ester, mehrfach acylierte Alkylendiamine, insbesondere N,N,N',N'-Tetraacetylethylendiamin (TAED), acylierte Glykolorile, insbesondere Tetraacetylglukoluril, N-acylierte Hydantoine, Hydrazide, Triazole, Hydrotriazine, Urazole, Diketopiperazine, Sulfurylamide und Cyanurate, außerdem Carbonsäureanhydride, insbesondere Phthalsäureanhydrid, Carbonsäureester, insbesondere Natrium-nonanoyloxy-benzolsulfonat (NOBS), Natrium-isononoyloxy-benzolsulfonat, O-acylierte Zuckerderivate, wie Pentaacetylglukose, und N-acylierte Lactame, wie N-Benzoyl-caprolactam, in der Literatur bekannt geworden sind. Durch Zusatz dieser Substanzen kann die Bleichwirkung wäßriger Peroxidflotten so weit gesteigert werden, daß bereits bei Temperaturen um 60 °C im wesentlichen die gleichen Wirkungen wie mit der Peroxidflotte allein bei 95 °C eintreten.

**[0003]** Bei differenzierender Betrachtungsweise beobachtet man allerdings, daß unter Textilwaschbedingungen solche Bleichaktivatoren, die relativ kurzkettige Peroxocarbonsäuren freisetzen (wichtigstes Beispiel hierfür ist TAED), eine besonders ausgeprägte Wirksamkeit gegenüber hydrophilen gefärbten Anschmutzungen aufweisen, während Bleichaktivatoren, die relativ länger-kettige Peroxocarbonsäuren freisetzen (ein Beispiel hierfür ist NOBS), eine höhere Wirksamkeit gegenüber hydrophoben gefärbten Anschmutzungen besitzen. Im wesentlichen um gemittelt über möglichst alle Anschmutzungen eine hohe Bleichleistung zu erreichen wird verschiedentlich, so zum Beispiel in der internationalen Patentanmeldung WO 96/17920 A2 oder der europäischen Patentanmeldung EP 0 257 700 A2, der Einsatz von Mischungen aus Bleichaktivatoren vorgeschlagen, die Peroxocarbonsäuren verschiedener Kettenlänge freisetzen.

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

**[0005]** 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. Dabei muß man allerdings in einzelnen Fällen feststellen, daß ein bei niedrigen Temperaturen hoch wirksamer Bleichaktivator seine Wirksamkeit im mittleren oder hohen Temperaturbereich, in dem bei hoher Anforderung an die Reinigungsleistung des Wasch- oder Reinigungsmittels durchaus ebenfalls noch eine Steigerung der Bleichleistung über diejenige des reinen Oxidationsmittels hinaus erwünscht sein kann, verliert.

**[0006]** Verschiedentlich ist auch der Einsatz von Übergangsmetallverbindungen, insbesondere Übergangsmetallkomplexen, zur Steigerung der Oxidationskraft von Persauerstoffverbindungen oder auch Luftsauerstoff in Wasch- und Reinigungsmitteln vorgeschlagen worden. Zu den für diesen Zweck vorgeschlagenen Übergangsmetallverbindungen gehören beispielsweise die aus der deutschen Patentanmeldung DE 195 29 905 bekannten Mangan-, Eisen-, Cobalt-, Ruthenium- oder Molybdän-Salenkomplexe und deren aus der deutschen Patentanmeldung DE 196 20 267 bekannte N-Analogverbindungen, die aus der deutschen Patentanmeldung DE 195 36 082 bekannten Mangan-, Eisen-, Cobalt-, Ruthenium- oder Molybdän-Carbonylkomplexe, die in der deutschen Patentanmeldung DE 196 05 688 beschriebenen Mangan-, Eisen-, Cobalt-, Ruthenium-, Molybdän-, Titan-, Vanadium- und Kupfer-Komplexe mit stickstoffhaltigen Tripod-Liganden, die aus der deutschen Patentanmeldung DE 196 20 411 bekannten Cobalt-, Eisen-, Kupfer- und Ruthenium-Amminkomplexe, die in der deutschen Patentanmeldung DE 44 16 438 beschriebenen Mangan-, Kupfer- und Cobalt-Komplexe, die in der europäischen Patentanmeldung EP 0 272 030 beschriebenen Cobalt-Komplexe, die aus der europäischen Patentanmeldung EP 0 693 550 bekannten Mangan-Komplexe, die aus der europäischen Patentschrift EP 0 392 592 bekannten Mangan-, Eisen-, Cobalt- und Kupfer-Komplexe, die aus den internationalen Patentanmeldungen WO 96/23859, WO 96/23860 und WO 96/23861 bekannten Cobalt-Komplexe und die in der europäischen Patentschrift EP 0 443 651 oder den europäischen Patentanmeldungen EP 0 458 397, EP 0 458 398, EP 0 549 271, EP 0 549 272, EP 0 544 490 und EP 0 544 519 beschriebenen Mangan-Komplexe. Auch die gemäß der europäischen Patentanmeldung EP 0 832 969 erhältliche bleichverstärkende Wirkstoffkombination ist hier zu nennen. Kombinationen aus

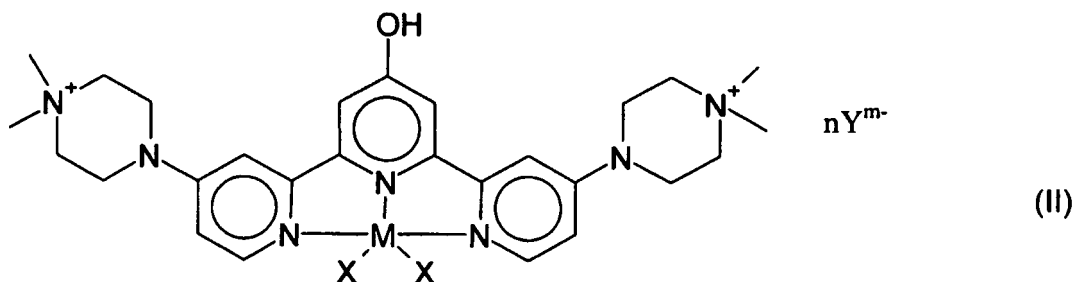
Bleichaktivatoren und Übergangsmetall-Bleichkatalysatoren sind beispielsweise aus der internationalen Patentanmeldung WO 95/27775 und der deutschen Patentanmeldung DE 196 13 103, die sich auf elektrochemisch in bestimmten Potentialbereichen mit möglichst hoher Stromdichte oxidierbare Übergangsmetallkomplexe bezieht, bekannt.

[0007] Die internationale Patentanmeldung WO 2004/039934 betrifft Pyrimidin-Liganden.

[0008] Die internationale Patentanmeldung WO 2004/007657 betrifft bestimmte Mangan-, Titan-, Eisen-, Cobalt-, Nickel- oder Kupfer-Komplexe mit einem Terpyridin-Liganden, welcher mit mindestens einem ein quaternäres Stickstoffatom tragenden Rest substituiert ist, und deren Verwendung als Katalysatoren für Oxidationsreaktionen. Diese Verwendung der Komplexe kann auch durch ein sie enthaltendes Wasch-, Reinigungs-, Desinfektions- oder Bleichmittel erfolgen, wobei auch konventionelle Bleichaktivatoren unter den weiteren üblichen Inhaltsstoffen solcher Mittel genannt sind.

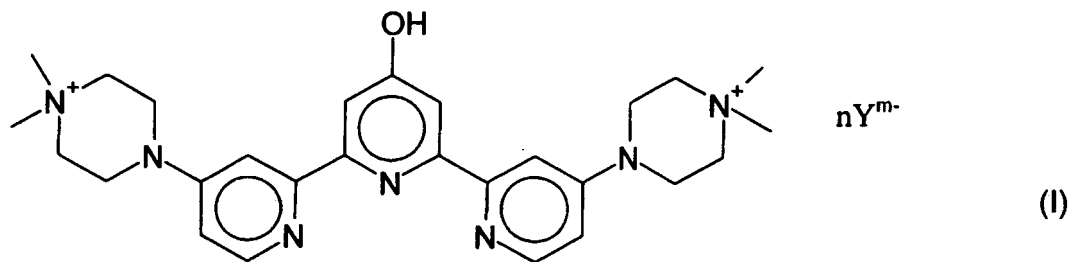
[0009] Überraschenderweise wurde nun gefunden, daß die Kombination bestimmter Bleichaktivatoren, nämlich solchen vom Amid-Typ, vom Sulfonylphenylester-Typ und vom Typ der mit quaternärem Stickstoff substituierten Acetonitrile, mit bestimmten Mangan- oder Eisenkomplexen, nämlich solchen mit einem wie unten beschriebenen Liganden vom Terpyridin-Typ, eine ausgezeichnete bleichaktivierende Wirkung aufweist und zudem diese bleichaktivierende Wirkung über das gesamte Temperaturanforderungsprofil eines Wasch- oder Reinigungsmittels beibehalten wird, ohne daß es beim Einsatz des Mittels beziehungsweise beim gemeinsamen Einsatz seiner vorstehend genannten Komponenten zu Schädigungen des so behandelten Textils kommt, die über das beim Einsatz marktüblicher Mittel auftretende Maß hinausgehen.

[0010] Ein Gegenstand der Erfindung ist demgemäß die Verwendung einer Kombination aus persauerstoffhaltigem Bleichmittel, Bleichaktivator vom Amid-Typ, vom Sulfonylphenylester-Typ und/oder vom Typ der mit quaternärem Stickstoff substituierten Acetonitrile und einem Bleichkatalysator gemäß Formel (II),



in der M für Mangan oder Eisen, X für einen anorganischen Liganden und  $Y^{m-}$  für ein Anion steht und das Produkt der ganzen Zahlen m und n gleich 2 ist, zum Bleichen von Farbanfärbungen beim Waschen von Textilien, insbesondere in wässriger, tensidhaltiger Flotte. Ein weiterer Gegenstand der Erfindung ist die entsprechende Verwendung zum gleichzeitigen oder alternativen Desinfizieren des Waschgutes.

[0011] Der erfindungsgemäß beabsichtigte Erfolg tritt auch auf, wenn man nicht den Komplex gemäß Formel II, sondern lediglich den entsprechenden Terpyridin-Liganden einsetzt und die zum Einsatz kommende Flotte Eisen- und/oder Mangan-Ionen enthält, wobei die Oxidationsstufe der genannten Metalle wegen des sich in der Waschflotte üblicherweise rasch einstellenden Redox-Gleichgewichtes unter den verschiedenen Oxidationsstufen normalerweise nicht wesentlich ist. Ein weiterer Gegenstand der Erfindung ist daher die Verwendung einer Kombination aus persauerstoffhaltigem Bleichmittel, Bleichaktivator vom Amid-Typ, vom Sulfonylphenylester-Typ und/oder vom Typ der mit quaternäre Stickstoff substituierten Acetonitrile und Verbindung gemäß Formel (I),



in der  $Y^{m-}$  für ein Anion steht und das Produkt  $(m \cdot n)$  gleich 2 ist, zum Bleichen von Farbanfärbungen und/oder Desinfizieren des Waschgutes beim Waschen von Textilien, in wässriger, insbesondere tensidhaltiger Flotte, die Mangan-

und/oder Eisen-Ionen enthält.

**[0012]** In einer Verbindung nach Formel (I) oder nach Formel (II) ist das Anion ( $Y^{m-}$ ) vorzugsweise ein organisches Anion, beispielsweise Citrat, Oxalat, Tartrat, Formiat, ein  $C_{2-18}$ -Carboxylat, ein  $C_{1-18}$ -Alkylsulfat, insbesondere Methosulfat, oder ein entsprechendes Alkansulfonat. In einer Verbindung nach Formel (II) ist der anorganische Ligand (X)

vorzugsweise ein Halogenid, insbesondere Chlorid, Perchlorat, Tetrafluoroborat, Hexafluorophosphat, Nitrat, Hydrogensulfat, Hydroxid oder Hydroperoxid.

**[0013]** Die erfindungsgemäßen Verwendungen können besonders einfach durch den Einsatz eines Wasch-, Reinigungs- oder Desinfektionsmittels, das persauerstoffhaltiges Bleichmittel, Bleichaktivator vom genannten Typ und eine Verbindung gemäß Formel (I) oder einen Bleichkatalysator gemäß Formel (II) neben üblichen mit dem Bleichaktivator und der genannten Verbindung beziehungsweise dem Bleichkatalysator verträglichen Inhaltsstoffen enthält, realisiert werden. Diese Mittel sind daher weitere Gegenstände der Erfindung.

**[0014]** Vorzugsweise ist in erfindungsgemäßen Mitteln 0,01 Gew.-% bis 2 Gew.-%, insbesondere 0,1 Gew.-% bis 1 Gew.-% der Verbindung gemäß Formel (I) enthalten. Wenn eine Verbindung gemäß Formel (I) enthalten ist, ist bevorzugt, dass das Mittel zusätzlich ein Mangan- und/oder Eisensalz und/oder einen Mangan- und/oder Eisenkomplex ohne einen Liganden, welcher der Verbindung gemäß Formel (I) entspricht, enthält. Dann liegt das Molverhältnis von Mangan oder Eisen oder der Summe aus Mangan und Eisen zu der Verbindung gemäß Formel (I) vorzugsweise im Bereich von 0,001:1 bis 2:1, insbesondere 0,01:1 bis 1:1. In einer weiteren bevorzugten Ausgestaltung erfindungsgemäßer Mittel sind in diesen 0,01 Gew.-% bis 1,5 Gew.-%, insbesondere 0,05 Gew.-% bis 1 Gew.-% eines Bleichkatalysators gemäß Formel (II) enthalten.

**[0015]** Als geeignete Persauerstoffverbindungen kommen insbesondere organische Persäuren beziehungsweise persaure Salze organischer Säuren, wie Phthalimidopercapronsäure, Perbenzoesäure oder Salze der Diperdodecandisäure, Wasserstoffperoxid und unter den Wasch- beziehungsweise Reinigungsbedingungen Wasserstoffperoxid abgebende anorganische Salze, wie Perborat, Percarbonat und/oder Persilikat, in Betracht. Wasserstoffperoxid kann dabei auch mit Hilfe eines enzymatischen Systems, das heißt einer Oxidase und ihres Substrats, erzeugt werden. Sofern feste Persauerstoffverbindungen eingesetzt werden sollen, können diese in Form von Pulvern oder Granulaten verwendet werden, die auch in im Prinzip bekannter Weise umhüllt sein können. Besonders bevorzugt wird Alkalipercarbonat, Alkaliperborat-Monohydrat, Alkaliperborat-Tetrahydrat oder Wasserstoffperoxid in Form wäßriger Lösungen, die 3 Gew.-% bis 10 Gew.-% Wasserstoffperoxid enthalten, eingesetzt. Insbesondere in erfindungsgemäßen Wasch- oder Reinigungsmitteln sind Persauerstoffverbindungen in Mengen von vorzugsweise bis zu 50 Gew.-%, insbesondere von 5 Gew.-% bis 30 Gew.-%, vorhanden, während in den erfindungsgemäßen Desinfektionsmitteln vorzugsweise von 0,5 Gew.-% bis 40 Gew.-%, insbesondere von 5 Gew.-% bis 20 Gew.-%, an Persauerstoffverbindungen enthalten sind.

**[0016]** Der Bleichaktivator vom Amid-Typ als bevorzugte weitere Komponente der erfindungsgemäß zu verwendenden Kombination beziehungsweise der erfindungsgemäßen Mittel ist vorzugsweise ein Derivat von Ammoniak oder eines Mono- oder Bis-alkylamins. Er wird vorzugsweise aus den Verbindungen nach Formel (III),

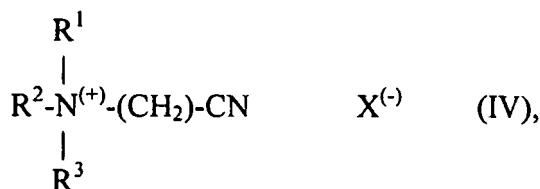


in der  $R^1$  für einen Aryl-, Alkyl-, Alkenyl- oder Cycloalkylrest mit 1 bis 10 C-Atomen, n für eine Zahl von 1 bis 4 und X für eine stickstoffhaltige Abgangsgruppe mit direkter Bindung zwischen Stickstoff einerseits und der Acylgruppe  $R^1-CO$  andererseits steht, sowie deren Gemischen ausgewählt. Bevorzugt sind die Verbindungen nach Formel (III) mit  $R^1$  = Phenyl,  $C_1$ - bis  $C_5$ -Alkyl, 9-Decenyl und deren Gemische, wobei die Alkylreste linear oder verzweigt sein können. Unter den Verbindungen der Formel (III) mit linearen Resten  $R^1$  sind solche mit 1 bis 9 C-Atomen besonders bevorzugt. Diese Verbindungen gemäß Formel (III) können durch N-Acylierung mit reaktiven  $R^1-CO$ -Derivaten, beispielsweise Säurechloriden, der entsprechenden unsubstituierten Verbindungen  $H_nX$  nach bekannten Verfahren hergestellt werden. Bevorzugte stickstoffhaltige Abgangsgruppen X sind solche, in denen der Stickstoff neben der abzusplittenden Acylgruppe  $R^1-CO$ - mindestens eine weitere Acylgruppe trägt. Beispiele für derartige Verbindungen gemäß Formel (III) sind die Triacylierungsprodukte von Ammoniak und die Diacylierungsprodukte von primären Alkyl-aminogruppen, wie diejenigen von Ethylendiamin. Falls es sich bei der genannten mindestens einen weiteren Acylgruppe nicht ebenfalls um einen Acylrest  $R^1-CO$ - handelt, ist bevorzugt, wenn sie eine dermaßen abgestufte Perhydrolyseaktivität aufweist, daß sich unter den Anwendungsbedingungen im wesentlichen nur aus der Gruppe  $R^1-CO$ - die entsprechende Peroxocarbonsäure bildet. Dies kann dadurch erreicht werden, daß in der Verbindung gemäß Formel (III) der die Gruppe  $R^1-CO$ - tragende Stickstoff außerdem Teil einer cyclischen Amid- oder Imidstruktur ist. Letztgenannte Verbindungen können als Acylamide beziehungsweise Acylimide bezeichnet werden, wobei sich der Namensteil "Acyl" auf die Gruppe  $R^1-CO$ - bezieht. Der Amidteil derartiger Acylamide besteht vorzugsweise aus einer gegebenenfalls substituierten Capro- oder Valerolactam-Gruppe und der Imidteil solcher Acylimide besteht vorzugsweise aus einer Succinimid-, Maleinimid- oder Phthalimid-Gruppe, welche Gruppen gegebenenfalls  $C_1$ - bis  $C_4$ -Alkyl-, Hydroxyl-,  $COOH$ - und/oder  $SO_3H$ - Substituenten tragen können, wobei letztgenannte Substituentengruppen auch in Form ihrer Salze vorliegen können. Unter den Acylimiden sind N-Nonanoyl- und N-Isononanoyl-succinimid bevorzugt. Zu den besonders bevorzugten Verbindungen gehört

N,N,N',N'-Tetraacetylenylendiamin (TAED).

**[0017]** Bleichaktivatoren vom Sulfonphenylester-Typ entsprechen vorzugsweise den genannten Verbindungen gemäß Formel (III), wobei in deren Fall X für einen eine Sulfonsäuregruppe beziehungsweise deren Alkalisalz tragenden Phenoxy-Rest und n insbesondere für 1 steht. Zu den besonders bevorzugten Verbindungen dieses Typs gehören Natrium-nonanoyloxybenzolsulfonat, Natrium-isononanoyloxybenzolsulfonat und Natrium-lauroyloxybenzolsulfonat.

**[0018]** Bleichaktivatoren vom Typ der mit quaternärem Stickstoff substituierten Acetonitrile entsprechen vorzugsweise der Formel (IV),



in der R<sup>1</sup> für -H, -CH<sub>3</sub>, einen C<sub>2-24</sub>-Alkyl- oder -Alkenylrest, einen substituierten C<sub>2-24</sub>-Alkyl- oder -Alkenylrest mit mindestens einem Substituenten aus der Gruppe -Cl, -Br, -OH, -NH<sub>2</sub>, -CN, einen Alkyl- oder Alkenylarylrest mit einer C<sub>1-24</sub>-Alkylgruppe, oder für einen substituierten Alkyl- oder Alkenylarylrest mit einer C<sub>1-24</sub>-Alkylgruppe und mindestens einem weiteren Substituenten am aromatischen Ring steht, R<sup>2</sup> und R<sup>3</sup> unabhängig voneinander ausgewählt sind aus -CH<sub>2</sub>-CN, -CH<sub>3</sub>, -CH<sub>2</sub>-CH<sub>3</sub>, -CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>3</sub>, -CH(CH<sub>3</sub>)-CH<sub>3</sub>, -CH<sub>2</sub>-OH, -CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-OH, -CH(OH)-CH<sub>3</sub>, -CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-OH, -CH<sub>2</sub>-CH(OH)-CH<sub>3</sub>, -CH(OH)-CH<sub>2</sub>-CH<sub>3</sub>, -(CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>-O)<sub>n</sub>H mit n = 1, 2, 3, 4, 5 oder 6 und X ein Anion ist. Unter diesen sind kationische Nitrile, in denen R<sup>1</sup> für Methyl, Ethyl, Propyl, Isopropyl oder einen n-Butyl, n-Hexyl, n-Octyl, n-Decyl, n-Dodecyl, n-Tetradecyl, n-Hexadecyl oder n-Octadecylrest steht, und R<sup>2</sup> und R<sup>3</sup> aus Methyl, Ethyl, Propyl, Isopropyl und Hydroxyethyl ausgewählt werden, wobei einer oder beide dieser Reste vorteilhaft auch ein Cyanomethylenrest sein kann, bevorzugt. Besonders bevorzugt ist der Einsatz von Trimethylammoniumacetonitril-Salzen, beispielweise den Chloriden, Sulfaten, Hydrogensulfaten, Metho- oder Ethosulfaten. In einer bevorzugten Ausführungsform der Erfindung enthält ein erfindungsgemäßes Mittel 0,5 Gew.-% bis 10 Gew.-%, insbesondere 1 Gew.-% bis 8 Gew.-% Bleichaktivator der genannten Typen. Besonders bevorzugt ist, wenn Bleichaktivator vom Amid-Typ und Bleichaktivator vom Typ der mit quaternärem Stickstoff substituierten Acetonitrile gemeinsam vorliegen.

**[0019]** Zum Einsatz in teilchenförmigen Wasch-, Reinigungs- und Desinfektionsmitteln sind die erfindungsgemäß in Kombination zu verwendenden Substanzen vorzugsweise bei Raumtemperatur fest. Die Verbindungen gemäß Formel I beziehungsweise Formel II werden in Kombination mit den genannten Bleichaktivatoren vorzugsweise zum Bleichen von Farbenschmutzungen beim Waschen von Textilien, insbesondere in wässriger, tensidhaltiger Flotte, verwendet. Die Formulierung "Bleichen von Farbenschmutzungen" ist dabei in ihrer weitesten Bedeutung zu verstehen und umfaßt sowohl das Bleichen von sich auf dem Textil befindenden Schmutz, das Bleichen von in der Waschflotte befindlichem, vom Textil abgelösten Schmutz als auch das oxidative Zerstören von sich in der Waschflotte befindenden Textilfarben, die sich unter den Waschbedingungen von Textilien ablösen, bevor sie auf andersfarbige Textilien aufziehen können. Auch bei der Verwendung in Reinigungslösungen für harte Oberflächen, insbesondere für Geschirr, wird unter dem Begriff der Bleiche sowohl das Bleichen von sich auf der harten Oberfläche befindendem Schmutz, insbesondere Tee, als auch das Bleichen von in der Geschirrspülflotte befindlichem, von der harten Oberfläche abgelöstem Schmutz verstanden.

**[0020]** Bei dem erfindungsgemäßen Verfahren und im Rahmen einer erfindungsgemäßen Verwendung kann die Kombination überall dort eingesetzt werden, wo es auf eine besondere Steigerung der Oxidationswirkung insbesondere anorganischer Persauerstoffverbindungen bei niedrigen Temperaturen ankommt, beispielsweise bei der Bleiche von Textilien, Haaren oder harten Oberflächen, bei der Oxidation organischer oder anorganischer Zwischenprodukte und bei der Desinfektion.

**[0021]** Die erfindungsgemäße Verwendung besteht im wesentlichen darin, Bedingungen zu schaffen, unter denen die Persauerstoffverbindung mit den in Kombination eingesetzten Verbindungen reagieren kann mit dem Ziel, stärker oxidierend wirkende Folgeprodukte zu erhalten. Solche Bedingungen liegen insbesondere dann vor, wenn die Reaktionspartner in wässriger Lösung aufeinandertreffen. Dies kann durch separate Zugabe der

**[0022]** Persauerstoffverbindung, der Verbindung gemäß Formel (I) und/ oder Formel (II) und des Bleichaktivators in separater Form zu einer gegebenenfalls wasch- oder reinigungsmittelhaltigen Lösung geschehen. Besonders vorteilhaft wird das erfindungsgemäße Verfahren jedoch unter Verwendung eines erfindungsgemäßen Wasch-, Reinigungs- oder Desinfektionsmittels, das die genannten Inhaltsstoffe enthält, durchgeführt. Die Persauerstoffverbindung kann auch separat, in Substanz oder als vorzugsweise wässrige Lösung oder Suspension, zur Wasch-, Reinigungs- beziehungsweise Desinfektionslösung zugegeben werden, wenn ein persauerstofffreies Mittel verwendet wird.

**[0023]** Je nach Verwendungszweck können die Bedingungen weit variiert werden. So kommen neben rein wäßrigen Lösungen auch Mischungen aus Wasser und geeigneten organischen Lösungsmitteln als Reaktionsmedium in Frage. Die Einsatzmengen an Persauerstoffverbindungen werden im allgemeinen so gewählt, daß in den Lösungen zwischen 10 ppm und 10 % Aktivsauerstoff, vorzugsweise zwischen 50 und 5000 ppm Aktivsauerstoff vorhanden sind.

**[0024]** Die erfindungsgemäßen Wasch-, Reinigungs- und Desinfektionsmittel, die als insbesondere pulverförmige Feststoffe, in nachverdichteter Teilchenform, als homogene Lösungen oder Suspensionen vorliegen können, können außer der erfindungsgemäß zu verwendenden Kombination im Prinzip alle bekannten und in derartigen Mitteln üblichen Inhaltsstoffe enthalten. Die erfindungsgemäßen Wasch- und Reinigungsmittel können insbesondere Buildersubstanzen, oberflächenaktive Tenside, wassermischbare organische Lösungsmittel, Enzyme, Sequestrierungsmittel, Elektrolyte, pH-Regulatoren, Polymere mit Spezialeffekten, wie soil release-Polymere, Farbübertragungsinhibitoren, Vergrauungsinhibitoren, knitterreduzierende Wirkstoffe und formerhaltende Wirkstoffe, und weitere Hilfsstoffe, wie optische Aufheller, Schaumregulatoren, zusätzliche Persauerstoff-Aktivatoren, Farb- und Duftstoffe enthalten.

**[0025]** Ein erfindungsgemäßes Desinfektionsmittel kann zur Verstärkung der Desinfektionswirkung gegenüber speziellen Keimen zusätzlich zu den bisher genannten Inhaltsstoffen übliche antimikrobielle Wirkstoffe enthalten. Derartige antimikrobielle Zusatzstoffe sind in den erfindungsgemäßen Desinfektionsmitteln vorzugsweise in Mengen bis zu 10 Gew.-%, insbesondere von 0,1 Gew.-% bis 5 Gew.-%, enthalten.

**[0026]** Zusätzlich zu der erfindungsgemäß zu verwendenden Kombination können übliche eingangs genannte Substanzen, die unter Perhydrolysebedingungen Peroxocarbonsäuren oder Peroxoimidsäuren bilden, und/oder übliche die Bleiche aktivierende Übergangsmetallkomplexe eingesetzt werden.

**[0027]** Die erfindungsgemäßen Mittel können ein oder mehrere Tenside enthalten, wobei insbesondere anionische Tenside, nichtionische Tenside und deren Gemische in Frage kommen. Geeignete nichtionische Tenside sind insbesondere Alkylglykoside und Ethoxylierungs- und/oder Propoxylierungsprodukte von Alkylglykosiden oder linearen oder verzweigten Alkoholen mit jeweils 12 bis 18 C-Atomen im Alkylteil und 3 bis 20, vorzugsweise 4 bis 10 Alkylethergruppen. Weiterhin sind entsprechende Ethoxylierungs- und/oder Propoxylierungsprodukte von N-Alkyl-aminen, vicinalen Diolen, Fettsäureestern und Fettsäureamiden, die hinsichtlich des Alkylteils den genannten langkettigen Alkoholderivaten entsprechen, sowie von Alkylphenolen mit 5 bis 12 C-Atomen im Alkylrest brauchbar.

**[0028]** Geeignete anionische Tenside sind insbesondere Seifen und solche, die Sulfat- oder Sulfonat-Gruppen mit bevorzugt Alkaliionen als Kationen enthalten. Verwendbare Seifen sind bevorzugt die Alkalisalze der gesättigten oder ungesättigten Fettsäuren mit 12 bis 18 C-Atomen. Derartige Fettsäuren können auch in nicht vollständig neutralisierter Form eingesetzt werden. Zu den brauchbaren Tensiden des Sulfat-Typs gehören die Salze der Schwefelsäurehalbester von Fettalkoholen mit 12 bis 18 C-Atomen und die Sulfatierungsprodukte der genannten nichtionischen Tenside mit niedrigem Ethoxylierungsgrad. Zu den verwendbaren Tensiden vom Sulfonat-Typ gehören lineare Alkylbenzolsulfonate mit 9 bis 14 C-Atomen im Alkylteil, Alkansulfonate mit 12 bis 18 C-Atomen, sowie Olefinsulfonate mit 12 bis 18 C-Atomen, die bei der Umsetzung entsprechender Monoolefine mit Schwefeltrioxid entstehen, sowie alpha-Sulfofettsäureester, die bei der Sulfonierung von Fettsäuremethyl- oder -ethylestern entstehen.

**[0029]** Derartige Tenside sind in den erfindungsgemäßen Reinigungs- oder Waschmitteln in Mengenanteilen von vorzugsweise 5 Gew.-% bis 50 Gew.-%, insbesondere von 8 Gew.-% bis 30 Gew.-%, enthalten, während die erfindungsgemäßen Desinfektionsmittel wie auch erfindungsgemäße Reinigungsmittel vorzugsweise 0,1 Gew.-% bis 20 Gew.-%, insbesondere 0,2 Gew.-% bis 5 Gew.-% Tenside, enthalten.

**[0030]** Ein erfindungsgemäßes Mittel enthält vorzugsweise mindestens einen wasserlöslichen und/oder wasserunlöslichen, organischen und/oder anorganischen Builder. Zu den wasserlöslichen organischen Buildersubstanzen gehören Polycarbonsäuren, insbesondere Citronensäure und Zuckersäuren, monomere und polymere Aminopolycarbonsäuren, insbesondere Methylglycindiessigsäure, Nitrilotriessigsäure und Ethylendiamintetraessigsäure sowie Polyasparaginsäure, Polyphosphonsäuren, insbesondere Aminotris(methylen-phosphonsäure), Ethylendiamintetrakis(methylenphosphonsäure) und 1-Hydroxyethan-1,1-diphosphonsäure, polymere Hydroxyverbindungen wie Dextrin sowie polymere (Poly-)carbonsäuren, insbesondere die durch Oxidation von Polysacchariden beziehungsweise Dextrinen zugänglichen Polycarboxylate der internationalen Patentanmeldung WO 93/16110 beziehungsweise der internationalen Patentanmeldung WO 92/18542 oder der europäischen Patentschrift EP 0 232 202, 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 5 000 und 200 000, die der Copolymeren zwischen 2 000 und 200 000, vorzugsweise 50 000 bis 120 000, jeweils bezogen auf freie Säure. Ein besonders bevorzugtes Acrylsäure-Maleinsäure-Copolymer weist eine relative Molekülmasse von 50 000 bis 100 000 auf. Geeignete, wenn auch weniger bevorzugte Verbindungen dieser Klasse sind Copolymere der Acrylsäure oder Methacrylsäure mit Vinylethern, wie Vinylmethylether, Vinylester, 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 C<sub>3</sub>-C<sub>8</sub>-Carbonsäure und vorzugsweise von einer C<sub>3</sub>-C<sub>4</sub>-Monocarbonsäure, insbesondere von (Meth)-acrylsäure ab. Das zweite saure Monomer beziehungsweise dessen Salz kann ein Derivat einer C<sub>4</sub>-C<sub>8</sub>-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 lassen sich insbesondere nach Verfahren herstellen, die in der deutschen Patentschrift DE 42 21 381 und der deutschen Patentanmeldung DE 43 00 772 beschrieben sind, und weisen im allgemeinen eine relative Molekülmasse zwischen 1 000 und 200 000 auf. Weitere bevorzugte Copolymere sind solche, die in den deutschen Patentanmeldungen DE 43 03 320 und DE 44 17 734 beschrieben werden und als Monomere vorzugsweise Acrolein und Acrylsäure/Acrylsäuresalze beziehungsweise Vinylacetat aufweisen. Die organischen Buildersubstanzen können, insbesondere zur Herstellung flüssiger Mittel, in Form wäßriger Lösungen, vorzugsweise in Form 30- bis 50-gewichtsprozentiger wäßriger Lösungen eingesetzt werden. Alle genannten Säuren werden in der Regel in Form ihrer wasserlöslichen Salze, insbesondere ihre Alkalisalze, eingesetzt.

**[0031]** Derartige organische Buildersubstanzen können gewünschtenfalls in Mengen bis zu 40 Gew.-%, insbesondere bis zu 25 Gew.-% und vorzugsweise von 1 Gew.-% bis 8 Gew.-% enthalten sein. Mengen nahe der genannten Obergrenze werden vorzugsweise in pastenförmigen oder flüssigen, insbesondere wasserhaltigen, erfindungsgemäßen Mitteln eingesetzt.

**[0032]** Als wasserlösliche anorganische Buildermaterialien kommen insbesondere polymere Alkaliphosphate, die in Form ihrer alkalischen neutralen oder sauren Natrium- oder Kaliumsalze vorliegen können, in Betracht. Beispiele hierfür sind 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.-%, vorzugsweise nicht über 40 Gew.-% und in flüssigen Mitteln insbesondere von 1 Gew.-% bis 5 Gew.-%, eingesetzt. Unter diesen sind die kristallinen Natriumalumosilikate in Waschmittelqualität, insbesondere Zeolith A, P und gegebenenfalls X, bevorzugt. Mengen nahe der genannten Obergrenze werden vorzugsweise in festen, teilchenförmigen Mitteln eingesetzt. Geeignete Alumosilikate weisen insbesondere keine Teilchen mit einer Korngröße über 30 µm auf und bestehen vorzugsweise zu wenigstens 80 Gew.-% aus Teilchen mit einer Größe unter 10 µm. Ihr Calciumbindevermögen, das nach den Angaben der deutschen Patentschrift DE 24 12 837 bestimmt werden kann, liegt in der Regel im Bereich von 100 bis 200 mg CaO pro Gramm.

**[0033]** Geeignete Substitute beziehungsweise Teils Substitute für das genannte Alumosilikat sind kristalline Alkalisilikate, die allein oder im Gemisch mit amorphen Silikaten vorliegen können. Die in den erfindungsgemäßen Mitteln als Gerüststoffe brauchbaren Alkalisilikate weisen vorzugsweise ein molares Verhältnis von Alkalioxid zu SiO<sub>2</sub> 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 Na<sub>2</sub>O:SiO<sub>2</sub> von 1:2 bis 1:2,8. Solche mit einem molaren Verhältnis Na<sub>2</sub>O:SiO<sub>2</sub> von 1:1,9 bis 1:2,8 können nach dem Verfahren der europäischen Patentanmeldung EP 0 425 427 hergestellt werden. Als kristalline Silikate, die allein oder im Gemisch mit amorphen Silikaten vorliegen können, werden vorzugsweise kristalline Schichtsilikate der allgemeinen Formel Na<sub>2</sub>Si<sub>x</sub>O<sub>2x+1</sub> y H<sub>2</sub>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. Kristalline Schichtsilikate, die unter diese allgemeine Formel fallen, werden beispielsweise in der europäischen Patentanmeldung EP 0 164 514 beschrieben. Bevorzugte kristalline Schichtsilikate sind solche, bei denen x in der genannten allgemeinen Formel die Werte 2 oder 3 annimmt. Insbesondere sind sowohl β- als auch δ-Natriumdisilikate (Na<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>5</sub> y H<sub>2</sub>O) bevorzugt, wobei β-Natriumdisilikat beispielsweise nach dem Verfahren erhalten werden kann, das in der internationalen Patentanmeldung WO 91/08171 beschrieben ist. δ-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 Alkalisilikaten hergestellte, praktisch wasserfreie kristalline Alkalisilikate der obengenannten allgemeinen Formel, in der x eine Zahl von 1,9 bis 2,1 bedeutet, herstellbar wie in den europäischen Patentanmeldungen EP 0 548 599, EP 0 502 325 und EP 0 425 428 beschrieben, können in erfindungsgemäßen Mitteln eingesetzt werden. In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform erfindungsgemäßer Mittel wird ein kristallines Natriumschichtsilikat mit einem Modul von 2 bis 3 eingesetzt, wie es nach dem Verfahren der europäischen Patentanmeldung EP 0 436 835 aus Sand und Soda hergestellt werden kann. Kristalline Natriumsilikate mit einem Modul im Bereich von 1,9 bis 3,5, wie sie nach den Verfahren der europäischen Patentschriften EP 0 164 552 und/oder EP 0 294 753 erhältlich sind, werden in einer weiteren bevorzugten Ausführungsform erfindungsgemäßer Mittel eingesetzt. In einer bevorzugten Ausgestaltung erfindungsgemäßer Mittel setzt man ein granulares Compound aus Alkalisilikat und Alkalicarbonat ein, wie es zum Beispiel in der internationalen Patentanmeldung WO 95/22592 beschrieben ist oder wie es zum Beispiel unter dem Namen Nabion® 15 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.

**[0034]** Buildersubstanzen sind in den erfindungsgemäßen Wasch- oder Reinigungsmitteln vorzugsweise in Mengen

bis zu 60 Gew.-%, insbesondere von 5 Gew.-% bis 40 Gew.-%, enthalten, während die erfindungsgemäßen Desinfektionsmittel vorzugsweise frei von den lediglich die Komponenten der Wasserhärte komplexierenden Buildersubstanzen sind und bevorzugt nicht über 20 Gew.-%, insbesondere von 0,1 Gew.-% bis 5 Gew.-%, an schwermetallkomplexierenden Stoffen, vorzugsweise aus der Gruppe umfassend Aminopolycarbonsäuren, Aminopolyphosphonsäuren und Hydroxy-

polyphosphonsäuren und deren wasserlösliche Salze sowie deren Gemische, enthalten.  
**[0035]** In einer bevorzugten Ausgestaltung der Erfindung weist ein erfindungsgemäßes Mittel einen wasserlöslichen Builderblock auf. Durch die Verwendung des Begriffes "Builderblock" soll hierbei ausgedrückt werden, daß die Mittel keine weiteren Buildersubstanzen enthalten als solche, die wasserlöslich sind, das heißt sämtliche in dem Mittel enthaltenen Buildersubstanzen sind in dem so charakterisierten "Block" zusammengefasst, wobei allenfalls die Mengen an Stoffen ausgenommen sind, die als Verunreinigungen beziehungsweise stabilisierende Zusätze in geringen Mengen in den übrigen Inhaltsstoffen der Mittel handelsüblicherweise enthalten sein können. Unter dem Begriff "wasserlöslich" soll dabei verstanden werden, daß sich der Builderblock bei der Konzentration, die sich durch die Einsatzmenge des ihn enthaltenden Mittels bei den üblichen Bedingungen ergibt, rückstandsfrei löst. Vorzugsweise sind mindestens 15 Gew.-% und bis zu 55 Gew.-%, insbesondere 25 Gew.-% bis 50 Gew.-% an wasserlöslichem Builderblock in den erfindungsgemäßen Mitteln enthalten. Dieser setzt sich vorzugsweise zusammen aus den Komponenten

- a) 5 Gew.-% bis 35 Gew.-% Citronensäure, Alkalicitrat und/oder Alkalicarbonat, welches auch zumindest anteilig durch Alkalihydrogencarbonat ersetzt sein kann,
- b) bis zu 10 Gew.-% Alkalisilikat mit einem Modul im Bereich von 1,8 bis 2,5,
- c) bis zu 2 Gew.-% Phosphonsäure und/oder Alkaliphosphonat,
- d) bis zu 50 Gew.-% Alkaliphosphat, und
- e) bis zu 10 Gew.-% polymerem Polycarboxylat,

wobei die Mengenangaben sich auf das gesamte Wasch- beziehungsweise Reinigungsmittel beziehen. Dies gilt auch für alle folgenden Mengenangaben, sofern nicht ausdrücklich anders angegeben.

**[0036]** In einer bevorzugten Ausführungsform erfindungsgemäßer Mittel enthält der wasserlösliche Builderblock mindestens 2 der Komponenten b), c), d) und e) in Mengen größer 0 Gew.-%.

**[0037]** Hinsichtlich der Komponente a) sind in einer bevorzugten Ausführungsform erfindungsgemäßer Mittel 15 Gew.-% bis 25 Gew.-% Alkalicarbonat, welches zumindest anteilig durch Alkalihydrogencarbonat ersetzt sein kann, und bis zu 5 Gew.-%, insbesondere 0,5 Gew.-% bis 2,5 Gew.-% Citronensäure und/oder Alkalicitrat enthalten. In einer alternativen Ausführungsform erfindungsgemäßer Mittel sind als Komponente a) 5 Gew.-% bis 25 Gew.-%, insbesondere 5 Gew.-% bis 15 Gew.-% Citronensäure und/oder Alkalicitrat und bis zu 5 Gew.-%, insbesondere 1 Gew.-% bis 5 Gew.-% Alkalicarbonat, welches zumindest anteilig durch Alkalihydrogencarbonat ersetzt sein kann, enthalten. Falls sowohl Alkalicarbonat wie auch Alkalihydrogencarbonat vorhanden sind, weist die Komponente a) Alkalicarbonat und Alkalihydrogencarbonat vorzugsweise im Gewichtsverhältnis von 10:1 bis 1:1 auf.

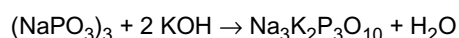
**[0038]** Hinsichtlich der Komponente b) sind in einer bevorzugten Ausführungsform erfindungsgemäßer Mittel 1 Gew.-% bis 5 Gew.-% Alkalisilikat mit einem Modul im Bereich von 1,8 bis 2,5 enthalten.

**[0039]** Hinsichtlich der Komponente c) sind in einer bevorzugten Ausführungsform erfindungsgemäßer Mittel 0,05 Gew.-% bis 1 Gew.-% Phosphonsäure und/oder Alkaliphosphonat enthalten. Unter Phosphonsäuren werden dabei auch gegebenenfalls substituierte Alkylphosphonsäuren verstanden, die auch mehrere Phosphonsäuregruppierungen aufweisen können (sogenannte Polyphosphonsäuren). Bevorzugt werden sie ausgewählt aus den Hydroxy- und/oder Aminoalkylphosphonsäuren und/oder deren Alkalisalzen, wie zum Beispiel Dimethylaminomethandiphosphonsäure, 3-Aminopropan-1-hydroxy-1,1-diphosphonsäure, 1-Amino-1-phenyl-methandiphosphonsäure, 1-Hydroxyethan-1,1-diphosphonsäure, Amino-tris(methylenphosphonsäure), N,N,N',N'-Ethyldiamin-tetrakis(methylenphosphonsäure) und die in der deutschen Auslegeschrift DE 11 07 207 beschriebenen acylierten Derivate der phosphorigen Säure, die auch in beliebigen Mischungen eingesetzt werden können.

**[0040]** Hinsichtlich der Komponente d) sind in einer bevorzugten Ausführungsform erfindungsgemäßer Mittel 15 Gew.-% bis 35 Gew.-% Alkaliphosphat, insbesondere Trinatriumpolyphosphat, enthalten. Alkaliphosphat ist dabei die summarische Bezeichnung für die Alkalimetall- (insbesondere Natrium- und Kalium-) -Salze der verschiedenen Phosphorsäuren, bei denen man Metaphosphorsäuren ( $\text{HPO}_3$ )<sub>n</sub> und Orthophosphorsäure  $\text{H}_3\text{PO}_4$  neben höhermolekularen Vertretern unterscheiden kann. Die Phosphate vereinen dabei mehrere Vorteile in sich: Sie wirken als Alkaliträger, verhindern Kalkbeläge auf Maschinenteilen bzw. Kalkinkrustationen in Geweben und tragen überdies zur Reinigungsleistung bei. Natriumdihydrogenphosphat,  $\text{NaH}_2\text{PO}_4$ , existiert als Dihydrat (Dichte 1,91 gcm<sup>-3</sup>, Schmelzpunkt 60°) und als Monohydrat (Dichte 2,04 gcm<sup>-3</sup>). Beide Salze sind weiße, in Wasser sehr leicht lösliche Pulver, die beim Erhitzen das Kristallwasser verlieren und bei 200°C in das schwach saure Diphosphat (Dinatriumhydrogendiphosphat,  $\text{Na}_2\text{H}_2\text{P}_2\text{O}_7$ ), bei höherer Temperatur in Natriumtrimetaphosphat ( $\text{Na}_3\text{P}_3\text{O}_9$ ) und Madrellsches Salz übergehen.  $\text{NaH}_2\text{PO}_4$  reagiert sauer; es entsteht, wenn Phosphorsäure mit Natronlauge auf einen pH-Wert von 4,5 eingestellt und die Maische versprüht wird. Kaliumdihydrogenphosphat (primäres oder einbasiges Kaliumphosphat, Kaliumbiphosphat, KDP),  $\text{KH}_2\text{PO}_4$ , ist ein wei-



ßes Salz der Dichte  $2,33 \text{ gcm}^{-3}$ , hat einen Schmelzpunkt  $253^\circ$  (Zersetzung unter Bildung von  $(\text{KPO}_3)_x$ , Kaliumpolyphosphat) und ist leicht löslich in Wasser. Dinatriumhydrogenphosphat (sekundäres Natriumphosphat),  $\text{Na}_2\text{HPO}_4$ , ist ein farblores, sehr leicht wasserlösliches kristallines Salz. Es existiert wasserfrei und mit 2 Mol. (Dichte  $2,066 \text{ gcm}^{-3}$ , Wasserverlust bei  $95^\circ$ ), 7 Mol. (Dichte  $1,68 \text{ gcm}^{-3}$ , Schmelzpunkt  $48^\circ$  unter Verlust von  $5 \text{ H}_2\text{O}$ ) und 12 Mol. Wasser (Dichte  $1,52 \text{ gcm}^{-3}$ , Schmelzpunkt  $35^\circ$  unter Verlust von  $5 \text{ H}_2\text{O}$ ), wird bei  $100^\circ$  wasserfrei und geht bei stärkerem Erhitzen in das Diphosphat  $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$  über. Dinatriumhydrogenphosphat wird durch Neutralisation von Phosphorsäure mit Sodalösung unter Verwendung von Phenolphthalein als Indikator hergestellt. Dikaliumhydrogenphosphat (sekundäres od. zweibasiges Kaliumphosphat),  $\text{K}_2\text{HPO}_4$ , ist ein amorphes, weißes Salz, das in Wasser leicht löslich ist. Trinatriumphosphat, tertiäres Natriumphosphat,  $\text{Na}_3\text{PO}_4$ , sind farblose Kristalle, die als Dodecahydrat eine Dichte von  $1,62 \text{ gcm}^{-3}$  und einen Schmelzpunkt von  $73\text{--}76^\circ\text{C}$  (Zersetzung), als Decahydrat (entsprechend  $19\text{--}20\% \text{ P}_2\text{O}_5$ ) einen Schmelzpunkt von  $100^\circ\text{C}$  und in wasserfreier Form (entsprechend  $39\text{--}40\% \text{ P}_2\text{O}_5$ ) eine Dichte von  $2,536 \text{ gcm}^{-3}$  aufweisen. Trinatriumphosphat ist in Wasser unter alkalischer Reaktion leicht löslich und wird durch Eindampfen einer Lösung aus genau 1 Mol Dinatriumphosphat und 1 Mol NaOH hergestellt. Trikaliumphosphat (tertiäres oder dreibasiges Kaliumphosphat),  $\text{K}_3\text{PO}_4$ , ist ein weißes, zerfließliches, körniges Pulver der Dichte  $2,56 \text{ gcm}^{-3}$ , hat einen Schmelzpunkt von  $1340^\circ$  und ist in Wasser mit alkalischer Reaktion leicht löslich. Es entsteht z.B. beim Erhitzen von Thomasschlacke mit Kohle und Kaliumsulfat. Trotz des höheren Preises werden in der Reinigungsmittel-Industrie die leichter löslichen, daher hochwirksamen, Kaliumphosphate gegenüber entsprechenden Natrium-Verbindungen vielfach bevorzugt. Tetranatriumdiphosphat (Natriumpyrophosphat),  $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$ , existiert in wasserfreier Form (Dichte  $2,534 \text{ gcm}^{-3}$ , Schmelzpunkt  $988^\circ$ , auch  $880^\circ$  angegeben) und als Decahydrat (Dichte  $1,815\text{--}1,836 \text{ gcm}^{-3}$ , Schmelzpunkt  $94^\circ$  unter Wasserverlust). Bei Substanzen sind farblose, in Wasser mit alkalischer Reaktion lösliche Kristalle.  $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$  entsteht beim Erhitzen von Dinatriumphosphat auf  $>200^\circ$  oder indem man Phosphorsäure mit Soda im stöchiometrischem Verhältnis umsetzt und die Lösung durch Versprühen entwässert. Das Decahydrat komplexiert Schwermetall-Salze und Härtebildner und verringert daher die Härte des Wassers. Kaliumdiphosphat (Kaliumpyrophosphat),  $\text{K}_4\text{P}_2\text{O}_7$ , existiert in Form des Trihydrats und stellt ein farblores, hygroskopisches Pulver mit der Dichte  $2,33 \text{ gcm}^{-3}$  dar, das in Wasser löslich ist, wobei der pH-Wert der 1 %igen Lösung bei  $25^\circ$   $10,4$  beträgt. Durch Kondensation des  $\text{NaH}_2\text{PO}_4$  bzw. des  $\text{KH}_2\text{PO}_4$  entstehen höhermol. Natrium- und Kaliumphosphate, bei denen man cyclische Vertreter, die Natrium- bzw. Kaliummetaphosphate und kettenförmige Typen, die Natrium- bzw. Kaliumpolyphosphate, unterscheiden kann. Insbesondere für letztere sind eine Vielzahl von Bezeichnungen in Gebrauch: Schmelz- oder Glühphosphate, Grahamsches Salz, Kurrolsches und Madrellsches Salz. Alle höheren Natrium- und Kaliumphosphate werden gemeinsam als kondensierte Phosphate bezeichnet. Das technisch wichtige Pentanatriumtriphosphat,  $\text{Na}_5\text{P}_3\text{O}_{10}$  (Natriumtripolyphosphat), ist ein wasserfrei oder mit  $6 \text{ H}_2\text{O}$  kristallisierendes, nicht hygroskopisches, weißes, wasserlösliches Salz der allgemeinen Formel  $\text{NaO}[\text{P}(\text{O})(\text{ONa})\text{O}]_n\text{Na}$  mit  $n=3$ . In  $100 \text{ g}$  Wasser lösen sich bei Zimmertemperatur etwa  $17 \text{ g}$ , bei  $60^\circ$  ca.  $20 \text{ g}$ , bei  $100^\circ$  rund  $32 \text{ g}$  des kristallwasserfreien Salzes; nach zweistündigem Erhitzen der Lösung auf  $100^\circ$  entstehen durch Hydrolyse etwa  $8\%$  Orthophosphat und  $15\%$  Diphosphat. Bei der Herstellung von Pentanatriumtriphosphat wird Phosphorsäure mit Sodalösung oder Natronlauge im stöchiometrischen Verhältnis zur Reaktion gebracht und die Lsg. durch Versprühen entwässert. Ähnlich wie Grahamsches Salz und Natriumdiphosphat löst Pentanatriumtriphosphat viele unlösliche Metall-Verbindungen (auch Kalkseifen usw.). Pentakaliumtriphosphat,  $\text{K}_5\text{P}_3\text{O}_{10}$  (Kaliumtripolyphosphat), kommt beispielsweise in Form einer  $50 \text{ Gew.}\%$ -igen Lösung ( $> 23\% \text{ P}_2\text{O}_5$ ,  $25\% \text{ K}_2\text{O}$ ) in den Handel. Die Kaliumpolyphosphate finden in der Wasch- und Reinigungsmittel-Industrie breite Verwendung. Weiter existieren auch Natriumkaliumtripolyphosphate, welche ebenfalls im Rahmen der vorliegenden Erfindung einsetzbar sind. Diese entstehen beispielsweise, wenn man Natriumtrimetaphosphat mit KOH hydrolysiert:



**[0041]** Diese sind erfindungsgemäß genau wie Natriumtripolyphosphat, Kaliumtripolyphosphat oder Mischungen aus diesen beiden einsetzbar; auch Mischungen aus Natriumtripolyphosphat und Natriumkaliumtripolyphosphat oder Mischungen aus Kaliumtripolyphosphat und Natriumkaliumtripolyphosphat oder Gemische aus Natriumtripolyphosphat und Kaliumtripolyphosphat und Natriumkaliumtripolyphosphat sind erfindungsgemäß einsetzbar.

**[0042]** Hinsichtlich der Komponente e) sind in einer bevorzugten Ausführungsform erfindungsgemäßer Mittel  $1,5 \text{ Gew.}\%$  bis  $5 \text{ Gew.}\%$  polymeres Polycarboxylat, insbesondere ausgewählt aus den Polymerisations- beziehungsweise Copolymerisationsprodukten von Acrylsäure, Methacrylsäure und/oder Maleinsäure enthalten. Unter diesen sind die Homopolymere der Acrylsäure und unter diesen wiederum solche mit einer mittleren Molmasse im Bereich von  $5\,000 \text{ D}$  bis  $15\,000 \text{ D}$  (PA-Standard) besonders bevorzugt.

**[0043]** Als in den Mitteln verwendbare Enzyme kommen außer der obengenannten Oxidase solche aus der Klasse der Proteasen, Lipasen, Cutinasen, Amylasen, Pullulasen, Mannanasen, Cellulasen, Hemicellulasen, Xylanasen und Peroxidasen sowie deren Gemische in Frage, beispielsweise Proteasen wie BLAP®, Optimase®, Opticlean®, Maxacal®, Maxapem®, Alcalase®, Esperase®, Savinase®, Durazym® und/oder Purafect® OxP, Amylasen wie Termamyl®, Amylase-LT®, Maxamyl®, Duramyl® und/oder Purafect® OxAm, Lipasen wie Lipolase®, Lipomax®, Lumafast® und/oder

Lipozym®, Cellulasen wie Celluzyme® und/oder Carezyme®. Besonders geeignet sind aus Pilzen oder Bakterien, wie *Bacillus subtilis*, *Bacillus licheniformis*, *Streptomyces griseus*, *Humicola lanuginosa*, *Humicola insolens*, *Pseudomonas pseudoalcaligenes* oder *Pseudomonas cepacia* gewonnene enzymatische Wirkstoffe. Die gegebenenfalls verwendeten Enzyme können, wie zum Beispiel in der europäischen Patentschrift EP 0 564 476 oder in der internationalen Patentanmeldungen WO 94/23005 beschrieben, an Trägerstoffen adsorbiert und/oder in Hüllsubstanzen eingebettet sein, um sie gegen vorzeitige Inaktivierung zu schützen. Sie sind in den erfindungsgemäßen Wasch-, Reinigungs- und Desinfektionsmitteln vorzugsweise in Mengen bis zu 10 Gew.-%, insbesondere von 0,2 Gew.-% bis 2 Gew.-%, enthalten, wobei besonders bevorzugt gegen oxidativen Abbau stabilisierte Enzyme, wie zum Beispiel aus den internationalen Patentanmeldungen WO 94/02597, WO 94/02618, WO 94/18314, WO 94/23053 oder WO 95/07350, bekannt, eingesetzt werden.

**[0044]** In einer bevorzugten Ausführungsform der Erfindung enthält das Mittel 5 Gew.-% bis 50 Gew.-%, insbesondere 8 - 30 Gew.-% anionisches und/oder nichtionisches Tensid, bis zu 60 Gew.-%, insbesondere 5 - 40 Gew.-% Builder-substanz und 0,2 Gew.-% bis 2 Gew.-% Enzym, ausgewählt aus den Proteasen, Lipasen, Cutinasen, Amylasen, Pullulanasen, Mannanasen, Cellulasen, Oxidasen und Peroxidasen sowie deren Gemischen.

**[0045]** 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 Wasch-, Reinigungs- und Desinfektionsmitteln vorzugsweise nicht über 30 Gew.-%, insbesondere von 6 Gew.-% bis 20 Gew.-%, vorhanden.

**[0046]** Zur Einstellung eines gewünschten, sich durch die Mischung der übrigen Komponenten nicht von selbst ergebenden pH-Werts können die erfindungsgemäßen Mittel system- und umweltverträgliche Säuren, insbesondere Citronensäure, Essigsäure, Weinsäure, Äpfelsäure, Milchsäure, Glykolsäure, Bernsteinsäure, Glutarsäure und/oder Adipinsäure, aber auch Mineralsäuren, insbesondere Schwefelsäure, oder Basen, insbesondere Ammonium- oder Alkalihydroxide, enthalten. Derartige pH-Regulatoren sind in den erfindungsgemäßen Mitteln vorzugsweise nicht über 20 Gew.-%, insbesondere von 1,2 Gew.-% bis 17 Gew.-%, enthalten.

**[0047]** Schmutzablösevermögende Polymere, die oft als "Soil Release"-Wirkstoffe oder wegen ihres Vermögens, die behandelte Oberfläche, zum Beispiel der Faser, schmutzabstoßend auszurüsten, als "Soil Repellents" bezeichnet werden, sind beispielsweise nichtionische oder kationische Cellulosederivate. Zu den insbesondere polyesteraktiven schmutzablösevermögenden Polymeren gehören Copolyester aus Dicarbonsäuren, beispielsweise Adipinsäure, Phtalsäure oder Terephthalsäure, Diolen, beispielsweise Ethylenglykol oder Propylenglykol, und Polydiolen, beispielsweise Polyethylenglykol oder Polypropylenglykol. Zu den bevorzugt eingesetzten schmutzablösevermögenden Polyestern gehören solche Verbindungen, die formal durch Veresterung zweier Monomerteile zugänglich sind, wobei das erste Monomer eine Dicarbonsäure  $\text{HOOC-Ph-COOH}$  und das zweite Monomer ein Diol  $\text{HO-(CHR}^{11}\text{)}_a\text{OH}$ , das auch als polymeres Diol  $\text{H-(O-(CHR}^{11}\text{)}_a\text{)}_b\text{OH}$  vorliegen kann, ist. Darin bedeutet Ph einen o-, m- oder p-Phenylrest, der 1 bis 4 Substituenten, ausgewählt aus Alkylresten mit 1 bis 22 C-Atomen, Sulfonsäuregruppen, Carboxylgruppen und deren Mischungen, tragen kann,  $\text{R}^{11}$  Wasserstoff, einen Alkylrest mit 1 bis 22 C-Atomen und deren Mischungen, a eine Zahl von 2 bis 6 und b eine Zahl von 1 bis 300. Vorzugsweise liegen in den aus diesen erhältlichen Polyestern sowohl Monomerdioleinheiten  $\text{-O-(CHR}^{11}\text{)}_a\text{-O-}$  als auch Polymerdioleinheiten  $\text{-(O-(CHR}^{11}\text{)}_a\text{)}_b\text{-O-}$  vor. Das molare Verhältnis von Monomerdioleinheiten zu Polymerdioleinheiten beträgt vorzugsweise 100:1 bis 1:100, insbesondere 10:1 bis 1:10. In den Polymerdioleinheiten liegt der Polymerisationsgrad b vorzugsweise im Bereich von 4 bis 200, insbesondere von 12 bis 140. Das Molekulargewicht beziehungsweise das mittlere Molekulargewicht oder das Maximum der Molekulargewichtsverteilung bevorzugter schmutzablösevermögender Polyester liegt im Bereich von 250 bis 100 000, insbesondere von 500 bis 50 000. Die dem Rest Ph zugrundeliegende Säure wird vorzugsweise aus Terephthalsäure, Isophthalsäure, Phthalsäure, Trimellithsäure, Mellithsäure, den Isomeren der Sulfophthalsäure, Sulfoisophthalsäure und Sulfoterephthalsäure sowie deren Gemischen ausgewählt. Sofern deren Säuregruppen nicht Teil der Esterbindungen im Polymer sind, liegen sie vorzugsweise in Salzform, insbesondere als Alkali- oder Ammoniumsalz vor. Unter diesen sind die Natrium- und Kaliumsalze besonders bevorzugt. Gewünschtenfalls können statt des Monomers  $\text{HOOC-Ph-COOH}$  geringe Anteile, insbesondere nicht mehr als 10 Mol-% bezogen auf den Anteil an Ph mit der oben gegebenen Bedeutung, anderer Säuren, die mindestens zwei Carboxylgruppen aufweisen, im schmutzablösevermögenden Polyester enthalten sein. Zu diesen gehören beispielsweise Alkyl- und Alkenylendicarbonsäuren wie Malonsäure, Bernsteinsäure, Fumarsäure, Maleinsäure, Glutarsäure, Adipinsäure, Pimelinsäure, Korksäure, Azelainsäure und Sebacinsäure. Zu den bevorzugten Diolen  $\text{HO-(CHR}^{11}\text{)}_a\text{OH}$  gehören solche, in denen  $\text{R}^{11}$  Wasserstoff und a eine Zahl von 2 bis 6 ist, und solche, in denen a den Wert 2 aufweist und  $\text{R}^{11}$  unter Wasserstoff und den Alkylresten mit 1 bis 10, insbesondere 1 bis 3 C-Atomen ausgewählt wird. Unter den letztgenannten Diolen sind solche der Formel  $\text{HO-CH}_2\text{-CHR}^{11}\text{-OH}$ , in der  $\text{R}^{11}$  die obengenannte Bedeutung besitzt, besonders bevorzugt. Beispiele für Diolkomponenten sind Ethylenglykol, 1,2-Propylenglykol, 1,3-Propylenglykol, 1,4-Butandiol, 1,5-Pentandiol, 1,6-Hexandiol, 1,8-Octandiol, 1,2-Decandiol, 1,2-Dodecandiol und Neopentylglykol. Besonders bevorzugt unter den polymeren Diolen ist Polyethylenglykol mit einer mittleren

Molmasse im Bereich von 1000 bis 6000. Gewünschtenfalls können diese Polyester auch endgruppenverschlossen sein, wobei als Endgruppen Alkylgruppen mit 1 bis 22 C-Atomen und Ester von Monocarbonsäuren in Frage kommen. Den über Esterbindungen gebundenen Endgruppen können Alkyl-, Alkenyl- und Arylmonocarbonsäuren mit 5 bis 32 C-Atomen, insbesondere 5 bis 18 C-Atomen, zugrundeliegen. Zu diesen gehören Valeriansäure, Capronsäure, Önanth-  
 5 säure, Caprylsäure, Pelargonsäure, Caprinsäure, Undecansäure, Undecensäure, Laurinsäure, Lauroleinsäure, Tridecansäure, Myristinsäure, Myristoleinsäure, Pentadecansäure, Palmitinsäure, Stearinsäure, Petroselinsäure, Petroselaidinsäure, Ölsäure, Linolsäure, Linolaidinsäure, Linolensäure, Eläostearinsäure, Arachinsäure, Gadoleinsäure, Arachidonsäure, Behensäure, Erucasäure, Brassidinsäure, Clupanodonsäure, Lignocerinsäure, Cerotinsäure, Melissinsäure, Benzoessäure, die 1 bis 5 Substituenten mit insgesamt bis zu 25 C-Atomen, insbesondere 1 bis 12 C-Atomen tragen  
 10 kann, beispielsweise tert.-Butylbenzoessäure. Den Endgruppen können auch Hydroxymonocarbonsäuren mit 5 bis 22 C-Atomen zugrundeliegen, zu denen beispielsweise Hydroxyvaleriansäure, Hydroxycapronsäure, Ricinolsäure, deren Hydrierungsprodukt Hydroxystearinsäure sowie o-, m- und p-Hydroxybenzoessäure gehören. Die Hydroxymonocarbonsäuren können ihrerseits über ihre Hydroxylgruppe und ihre Carboxylgruppe miteinander verbunden sein und damit mehrfach in einer Endgruppe vorliegen. Vorzugsweise liegt die Anzahl der Hydroxymonocarbonsäureeinheiten pro  
 15 Endgruppe, das heißt ihr Oligomerisierungsgrad, im Bereich von 1 bis 50, insbesondere von 1 bis 10. In einer bevorzugten Ausgestaltung der Erfindung werden Polymere aus Ethylenterephthalat und Polyethylenoxid-terephthalat, in denen die Polyethylenglykol-Einheiten Molgewichte von 750 bis 5000 aufweisen und das Molverhältnis von Ethylenterephthalat zu Polyethylenoxid-terephthalat 50:50 bis 90:10 beträgt, allein oder in Kombination mit Cellulosederivaten verwendet.

**[0048]** Zu den für den Einsatz in erfindungsgemäßen Mitteln für die Wäsche von Textilien in Frage kommenden Farbübertragungsinhibitoren gehören insbesondere Polyvinylpyrrolidone, Polyvinylimidazole, polymere N-Oxide wie Poly-(vinylpyridin-N-oxid) und Copolymere von Vinylpyrrolidon mit Vinylimidazol und gegebenenfalls weiteren Mono-  
 20 meren.

**[0049]** Die erfindungsgemäßen Mittel zum Einsatz in der Textilwäsche können Knitterschutzmittel enthalten, da textile  
 25 Flächengebilde, insbesondere aus Reyon, Wolle, Baumwolle und deren Mischungen, zum Knittern neigen können, weil die Einzelfasern gegen Durchbiegen, Knicken, Pressen und Quetschen quer zur Faserrichtung empfindlich sind. Hierzu zählen beispielsweise synthetische Produkte auf der Basis von Fettsäuren, Fettsäureestern, Fettsäureamiden, -alkylo-  
 30 lestern, -alkylolamiden oder Fettalkoholen, die meist mit Ethylenoxid umgesetzt sind, oder Produkte auf der Basis von Lecithin oder modifizierter Phosphorsäureester.

**[0050]** Vergrauungsinhibitoren haben die Aufgabe, den von der harten Oberfläche und insbesondere von der Textil-  
 35 faser abgelösten Schmutz in der Flotte suspendiert zu halten. Hierzu sind wasserlösliche Kolloide meist organischer Natur geeignet, beispielsweise Stärke, Leim, Gelatine, Salze von Ethercarbonsäuren oder Ethersulfonsäuren der Stärke oder der Cellulose oder Salze von sauren Schwefelsäureestern der Cellulose oder der Stärke. Auch wasserlösliche, saure Gruppen enthaltende Polyamide sind für diesen Zweck geeignet. Weiterhin lassen sich andere als die obenge-  
 40 nannten Stärkederivate verwenden, zum Beispiel Aldehydstärken. Bevorzugt werden Celluloseether, wie Carboxymethylcellulose (Na-Salz), Methylcellulose, Hydroxyalkylcellulose und Mischether, wie Methylhydroxyethylcellulose, Methylhydroxypropylcellulose, Methylcarboxymethylcellulose und deren Gemische, beispielsweise in Mengen von 0,1 bis  
 45 5 Gew.-%, bezogen auf die Mittel, eingesetzt.

**[0051]** Die Mittel können optische Aufheller, unter diesen insbesondere Derivate der Diaminostilbendisulfonsäure beziehungsweise deren Alkalimetallsalze, enthalten. Geeignet sind zum Beispiel Salze der 4,4'-Bis(2-anilino-4-morpho-  
 40 lino-1,3,5-triazinyl-6-amino)stilben-2,2'-disulfonsäure oder gleichartig aufgebaute Verbindungen, die anstelle der Morpholino-Gruppe eine Diethanolaminogruppe, eine Methanolaminogruppe, eine Anilinogruppe oder eine 2-Methoxyethylaminogruppe tragen. Weiterhin können Aufheller vom Typ der substituierten Diphenylstyryle anwesend sein, zum Beispiel die Alkalisalze des 4,4'-Bis(2-sulfostyryl)-diphenyls, 4,4'-Bis(4-chlor-3-sulfostyryl)-diphenyls, oder 4-(4-Chlorstyryl)-  
 45 4'-(2-sulfostyryl)-diphenyls. Auch Gemische der vorgenannten optischen Aufheller können verwendet werden.

**[0052]** Insbesondere beim Einsatz in maschinellen Wasch- und Reinigungsverfahren kann es von Vorteil sein, den  
 50 Mitteln übliche Schauminhibitoren zuzusetzen. Als Schauminhibitoren eignen sich beispielsweise Seifen natürlicher oder synthetischer Herkunft, die einen hohen Anteil an C<sub>18</sub>-C<sub>24</sub>-Fettsäuren aufweisen. Geeignete nichttensidartige Schauminhibitoren sind beispielsweise Organopolysiloxane und deren Gemische mit mikrofeiner, gegebenenfalls silanierter Kieselsäure sowie Paraffine, Wachse, Mikrokristallinwachse und deren Gemische mit silanierter Kieselsäure  
 55 oder Bisfettsäurealkylendiamiden. Mit Vorteilen werden auch Gemische aus verschiedenen Schauminhibitoren verwendet, zum Beispiel solche aus Silikonen, Paraffinen oder Wachsen. 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 Bistearylethylendia-  
 mid bevorzugt.

**[0053]** In erfindungsgemäßen Mitteln können außerdem Wirkstoffe zur Vermeidung des Anlaufens von Gegenständen  
 aus Silber, sogenannte Silberkorrosionsinhibitoren, eingesetzt werden. Bevorzugte Silberkorrosionsschutzmittel sind organische Disulfide, zweiwertige Phenole, dreiwertige Phenole, gegebenenfalls alkyl- oder aminoalkylsubstituierte Tri-  
 60 azole wie Benzotriazol sowie Cobalt-, Mangan-, Titan-, Zirkonium-, Hafnium-, Vanadium- oder Cersalze und/oder -kom-

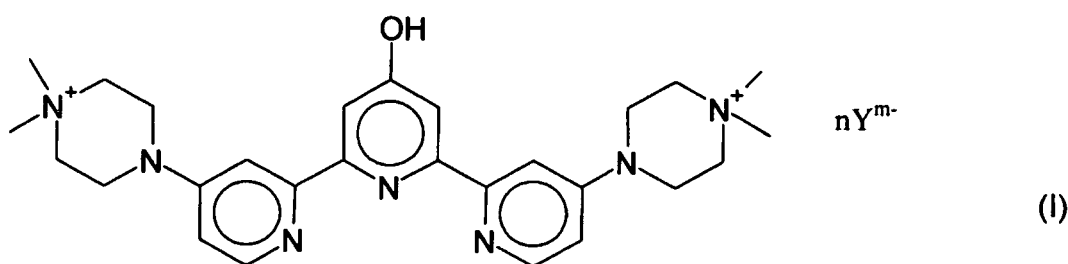
plexe, in denen die genannten Metalle in einer der Oxidationsstufen II, III, IV, V oder VI vorliegen.

**[0054]** Die Terpyridin-Verbindung, welche zur Komplexbildung mit Eisen- und Mangan-Ionen befähigt ist, und der entsprechend vorgebildete Eisen- oder Mangankomplex können in Form von Pulvern oder als Granulate, die auch gegebenenfalls gecoatet und/oder gefärbt sein können und übliche Trägermaterialien und/oder Granulationshilfsmittel enthalten können, vorliegen. Im Fall ihres Einsatzes als Granulate können diese gewünschtenfalls auch den Bleichaktivator vom Amid-Typ, vom Sulfonylphenylester-Typ und/oder vom Typ der mit quaternärem Stickstoff substituierten Acetonitrile enthalten.

**[0055]** Die Herstellung erfindungsgemäßer fester Mittel bietet keine Schwierigkeiten und kann in im Prinzip bekannter Weise, zum Beispiel durch Sprühtrocknen oder Granulation, erfolgen, wobei Persauerstoffverbindung und Bleichaktivatorkombination gegebenenfalls später zugesetzt werden. Zur Herstellung erfindungsgemäßer Mittel mit erhöhtem Schüttgewicht, insbesondere im Bereich von 650 g/l bis 950 g/l, ist ein aus der europäischen Patentschrift EP 486 592 bekanntes, einen Extrusionschritt aufweisendes Verfahren bevorzugt. Erfindungsgemäße Wasch-, Reinigungs- oder Desinfektionsmittel 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 Mischer gegeben werden können, hergestellt. In einer bevorzugten Ausführung von Mitteln für die insbesondere maschinelle Reinigung von Geschirr sind diese tablettenförmig und können in Anlehnung an die in den europäischen Patentschriften EP 0 579 659 und EP 0 591 282 offenbarten Verfahren hergestellt werden.

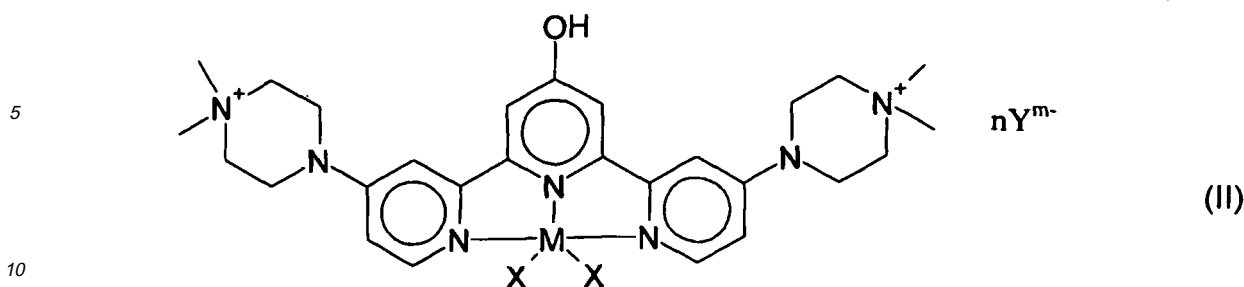
## Patentansprüche

1. Wasch-, Reinigungs- oder Desinfektionsmittel, **dadurch gekennzeichnet, daß** es persauerstoffhaltiges Bleichmittel, Bleichaktivator vom Amid-Typ, vom Sulfonylphenylester-Typ und/oder vom Typ der mit quaternärem Stickstoff substituierten Acetonitrile und eine Verbindung gemäß Formel (I),



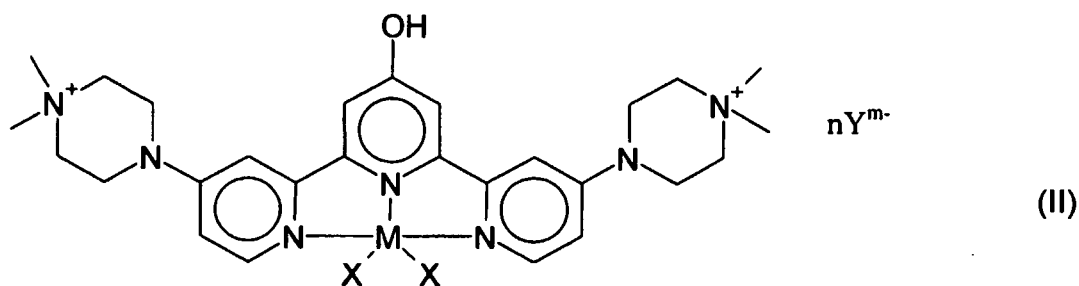
in der  $Y^m$  für ein Anion steht und das Produkt  $(m \cdot n)$  gleich 2 ist, neben üblichen mit dem Bleichmittel, dem Bleichaktivator und dieser Verbindung verträglichen Inhaltsstoffen enthält.

2. Mittel nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet, daß** es 0,01 Gew.-% bis 2 Gew.-%, insbesondere 0,1 Gew.-% bis 1 Gew.-% der Verbindung gemäß Formel (I) enthält.
3. Mittel nach Anspruch 1 oder 2, **dadurch gekennzeichnet, dass** es zusätzlich ein Mangan- und/oder Eisensalz und/oder einen Mangan- und/oder Eisenkomplex ohne einen Liganden, welcher der Verbindung gemäß Formel (I) entspricht, enthält.
4. Mittel nach Anspruch 3, **dadurch gekennzeichnet, dass** das Molverhältnis von Mangan oder Eisen oder der Summe aus Mangan und Eisen zu der Verbindung gemäß Formel (I) im Bereich von 0,001:1 bis 2:1, insbesondere 0,01:1 bis 1:1 liegt.
5. Wasch-, Reinigungs- oder Desinfektionsmittel, **dadurch gekennzeichnet, dass** es persauerstoffhaltiges Bleichmittel, Bleichaktivator vom Amid-Typ, vom Sulfonylphenylester-Typ und/oder vom Typ der mit quaternärem Stickstoff substituierten Acetonitrile und einen Bleichkatalysator gemäß Formel (II),



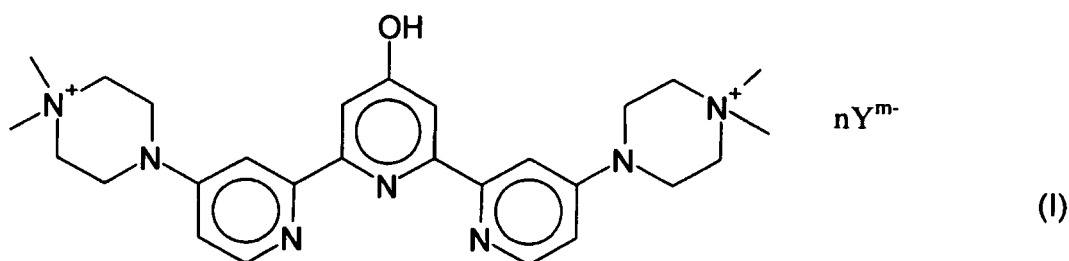
15 in der M für Mangan oder Eisen, X für einen anorganischen Liganden und  $Y^{m-}$  für ein Anion steht und das Produkt ( $m \cdot n$ ) gleich 2 ist, neben üblichen mit dem Bleichaktivator und dem Bleichkatalysator verträglichen Inhaltsstoffen enthält.

- 20
- 25
- 30
- 35
- 40
- 45
- 50
- 55
6. Mittel nach Anspruch 5, **dadurch gekennzeichnet, dass** es 0,01 Gew.-% bis 1,5 Gew.-%, insbesondere 0,05 Gew.-% bis 1 Gew.-% des Bleichkatalysators gemäß Formel (II) enthält.
  7. Mittel nach einem der Ansprüche 1 bis 6, **dadurch gekennzeichnet, dass** in der Verbindung nach Formel (I) und/oder Formel (II) das Anion ( $Y^{m-}$ ) ein organisches Anion und/oder in der Verbindung nach Formel (II) der anorganische Ligand ein Halogenid, Perchlorat, Tetrafluoroborat, Hexafluorophosphat, Nitrat, Hydrogensulfat, Hydroxid oder Hydroperoxid ist.
  8. Mittel nach einem der Ansprüche 1 bis 7, **dadurch gekennzeichnet, dass** es bis zu 50 - Gew.-%, insbesondere von 5 Gew.-% bis 30 Gew.-% Persauerstoffbleichmittel enthält.
  9. Mittel nach einem der Ansprüche 1 bis 8, **dadurch gekennzeichnet, dass** die Persauerstoffverbindung ausgewählt wird aus der Gruppe umfassend Wasserstoffperoxid, Alkaliperborat, welches als Monohydrat oder als Tetrahydrat vorliegen kann, Alkalipercarbonat und deren Mischungen.
  10. Mittel nach einem der Ansprüche 1 bis 9, **dadurch gekennzeichnet, dass** es 0,5 Gew.-% bis 10 Gew.-%, insbesondere 1 Gew.-% bis 8 Gew.-% Bleichaktivator vom Amid-Typ, vom Sulfonylphenylester-Typ und/oder vom Typ der mit quaternärem Stickstoff substituierten Acetonitrile enthält.
  11. Mittel nach einem der Ansprüche 1 bis 10, **dadurch gekennzeichnet, dass** der Bleichaktivator vom Amid-Typ ein Acyldialkylamin, ein Diacylalkylamin und/oder ein Tetraacylalkylendiamin, insbesondere Tetraacetylethylendiamin, ist, dass der Bleichaktivator vom Sulfonylphenylester-Typ Natrium-nonanoyloxybenzolsulfonat, Natrium-isononanoyloxybenzolsulfonat und/oder Natrium-lauroyloxybenzolsulfonat ist, und/oder dass der Bleichaktivator vom Typ der mit quaternärem Stickstoff substituierten Acetonitrile ein Trimethylammoniumacetonitril-Salz ist.
  12. Mittel nach einem der Ansprüche 1 bis 11, **dadurch gekennzeichnet, dass** es einen wasserlöslichen Builderblock aufweist.
  13. Mittel nach einem der Ansprüche 1 bis 12, **dadurch gekennzeichnet, dass** es 5 Gew.-% bis 50 Gew.-%, insbesondere 8 - 30 Gew.-% anionisches und/oder nichtionisches Tensid, bis zu 60 Gew.-%, insbesondere 5 - 40 Gew.-% Buildersubstanz und 0,2 Gew.-% bis 2 Gew.-% Enzym, ausgewählt aus den Proteasen, Lipasen, Cutinasen, Amylasen, Pullulasen, Cellulasen, Oxidasen und Peroxidasen sowie deren Gemischen, enthält.
  14. Verwendung einer Kombination aus persauerstoffhaltigem Bleichmittel, Bleichaktivator vom Amid-Typ, vom Sulfonylphenylester-Typ und/oder vom Typ der mit quaternärem Stickstoff substituierten Acetonitrile und Bleichkatalysator gemäß Formel (II),



15 in der M für Mangan oder Eisen, X für Halogen und  $Y^{m-}$  für ein Anion steht und das Produkt  $(m \cdot n)$  gleich 2 ist, zum Bleichen von Farbanfärbungen und/oder Desinfizieren des Waschgutes beim Waschen von Textilien, insbesondere in wässriger, tensidhaltiger Flotte.

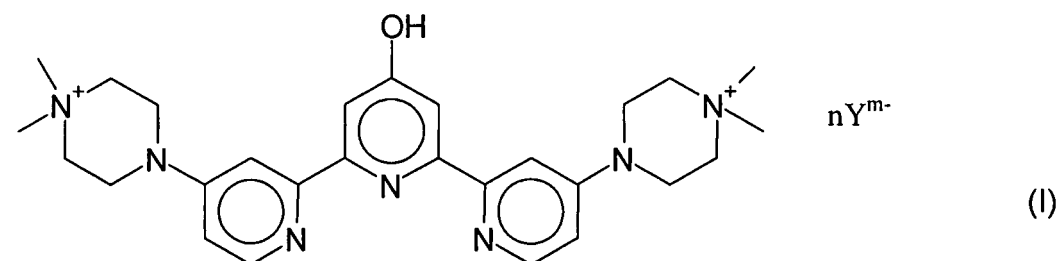
- 20 15. Verwendung einer Kombination aus persauerstoffhaltigem Bleichmittel, Bleichaktivator vom Amid-Typ, vom Sulfonylphenylester-Typ und/oder vom Typ der mit quaternärem Stickstoff substituierten Acetonitrile und Verbindung gemäß Formel (I),



35 in der  $Y^{m-}$  für ein Anion steht und das Produkt  $(m \cdot n)$  gleich 2 ist, zum Bleichen von Farbanfärbungen und/oder Desinfizieren des Waschgutes beim Waschen von Textilien, in wässriger, insbesondere tensidhaltiger Flotte, die Mangan- und/oder Eisen-Ionen enthält.

### 35 Claims

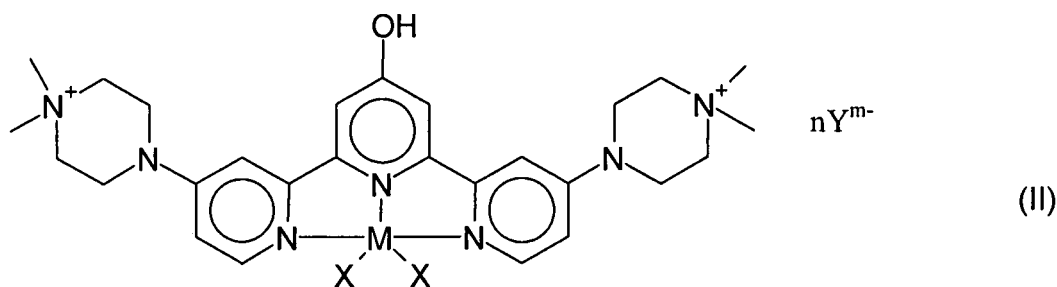
- 40 1. A detergent, cleansing composition or disinfectant composition comprising peroxygen-containing bleaching agent, bleach activator of the amide type, the sulfonyl phenyl ester type and/or of the type with quaternary nitrogen substituted acetonitriles, and a compound according to formula (I),



55 in which  $Y^{m-}$  stands for an anion and the product  $(m \cdot n)$  equals 2, besides conventional, ingredients that are compatible with the bleaching agent, the bleach activator and this compound.

2. The composition according to claim 1, comprising 0.01 wt. % to 2 wt. %, particularly 0.1 wt. % to 1 wt. % of the compound according to formula (I).

3. The composition according to claim 1 or 2, wherein said composition additionally comprises a manganese and/or iron salt and/or a manganese and/or iron complex without a ligand that corresponds to the compound according to formula (I).
4. Composition according to claim 3, wherein the molar ratio of manganese or iron or the sum of manganese and iron to the compound according to formula (I) is in the range from 0.001: 1 to 2:1 particularly 0.01: 1 to 1: 1.
5. A detergent, cleansing composition or disinfectant composition comprising peroxygen-containing bleaching agent, bleach activator of the amide type, the sulfonyl phenyl ester type and/or of the type of quaternary nitrogen substituted acetonitriles, and a bleach catalyst according to formula (II),



- in which M stands for manganese or iron, X for an inorganic ligand and  $Y^{m-}$  for an anion and the product (m.n) equals 2, besides conventional ingredients that are compatible with the bleach activator and the bleach catalyst.
6. Composition according to claim 5, comprising 0.01 wt.% to 1.5 wt.%, particularly 0.05 wt.% to 1 wt.% of the bleach catalyst according to formula (II).
  7. Composition according to one of claims 1 to 6, wherein the anion  $Y^{m-}$  in the compound according to formula (I) and/or formula (II) is an organic anion and/or the inorganic ligand in the compound according to formula (II) is a halide, perchlorate, tetrafluoroborate, hexafluorophosphate, nitrate, hydrogen sulfate, hydroxide or hydroperoxide.
  8. Composition according to one of Claims 1 to 7, comprising up to 50 wt.%, particularly from 5 wt.% to 30 wt.% of a peroxygen bleaching agent.
  9. Composition according to one of claims 1 to 8, wherein the peroxygen compound is selected from the group including hydrogen peroxide, alkali metal perborate that can be present as the monohydrate or the tetrahydrate, alkali metal percarbonate and mixtures thereof.
  10. Composition according to one of Claims 1 to 9, particularly comprising 0.5 wt.% to 10 wt.%, particularly 1 wt.% to 8 wt.% bleach activator of the amide type, the sulfonyl phenyl ester type and/or of the type with quaternary nitrogen substituted acetonitriles.
  11. Composition according to one of claims 1 to 10, wherein the bleach activator of the amide type is an acyldialkylamine, a diacylalkylamine and/or a tetraacylalkylenediamine, particularly tetraacetylenediamine, the bleach activator of the sulfonyl phenyl ester type is sodium nonanoyloxybenzene sulfonate, sodium isononanoyloxybenzene sulfonate and/or sodium lauroyloxybenzene sulfonate, and/or the bleach activator of the type of quaternary nitrogen substituted acetonitriles is a trimethyl ammonium acetonitrile salt.
  12. Composition according to one of claims 1 to 11, wherein said composition possesses a water-soluble builder block.
  13. Composition according to one of claims 1 to 12 comprising 5 wt.% to 50 wt.%, particularly 8 wt.% to 30 wt.% anionic and/or non-ionic surfactant, up to 60 wt.%, particularly 5 wt.% to 40 wt.% builder and 0.2 wt.% to 2 wt.% enzyme, selected from the proteases, lipases, cutinases, amylases, pullulanases, cellulases, oxidases and peroxidases as well as their mixtures.

- 10



20

- 25



35

## 40

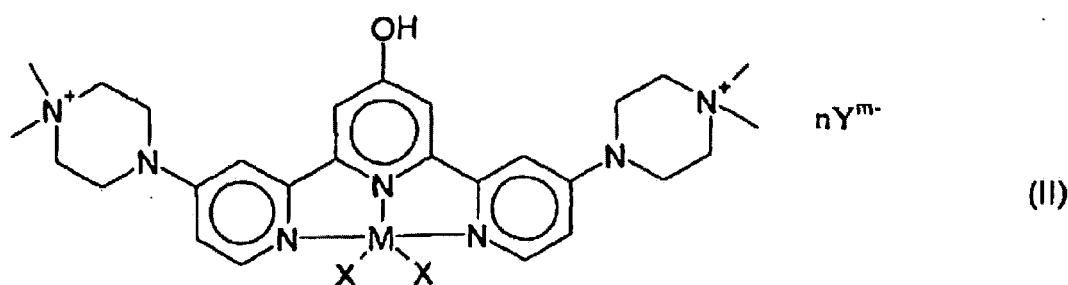
- 45





dans laquelle  $Y^{m-}$  représente un anion et le produit  $(m \cdot n)$  est égal à 2, à côté de constituants habituels compatibles avec l'agent de blanchiment, avec l'activateur du blanchiment et avec ce composé.

2. Agent selon la revendication 1, **caractérisé en ce qu'il** contient le composé répondant à la formule (I) à concurrence de 0,01 % en poids à 2 % en poids, en particulier de 0,1 % en poids à 1 % en poids.
3. Agent selon la revendication 1 ou 2, **caractérisé en ce qu'il** contient en outre un sel de manganèse et/ou un sel de fer et/ou un complexe de manganèse et/ou un complexe de fer en l'absence d'un ligand, qui correspond au composé répondant à la formule (I).
4. Agent selon la revendication 3, **caractérisé en ce que** le rapport molaire du manganèse ou du fer ou bien de la somme du manganèse et du fer au composé répondant à la formule (I) se situe dans la plage de 0,001 : 1 à 2 : 1, en particulier de 0,01 : 1 à 1 : 1.
5. Agent de lavage, de nettoyage ou de désinfection, **caractérisé en ce qu'il** contient des agents de blanchiment contenant des peroxydes, des activateurs du blanchiment du type amide, du type ester sulfonylphénylique et/ou du type acétonitrile substitué avec un atome d'azote quaternaire, et un catalyseur du blanchiment répondant à la formule (II)

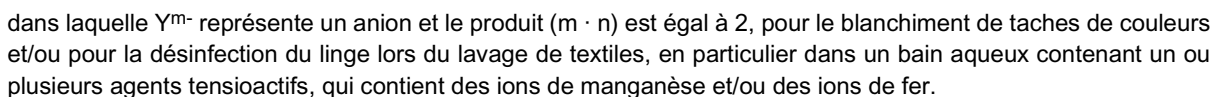


dans laquelle M représente le manganèse ou le fer, X représente un ligand inorganique et  $Y^{m-}$  représente un anion et le produit  $(m \cdot n)$  est égal à 2, à côté de constituants habituels compatibles avec l'activateur du blanchiment et avec le catalyseur du blanchiment.

6. Agent selon la revendication 5, **caractérisé en ce qu'il** contient le catalyseur du blanchiment répondant à la formule (II) à concurrence de 0,01 % en poids à 1,5 % en poids, en particulier de 0,05 % en poids à 1 % en poids.
7. Agent selon l'une quelconque des revendications 1 à 6, **caractérisé en ce que**, dans le composé répondant à la formule (I) et/ou à la formule (II), l'anion ( $Y^{m-}$ ) représente un anion organique et/ou dans le composé répondant à la formule (II), le ligand inorganique représente un halogénure, un perchlorate, un tétrafluoroborate, un hexafluorophosphate, un nitrate, un hydrogénosulfate, un hydroxyde ou un hydroperoxyde.
8. Agent selon l'une quelconque des revendications 1 à 7, **caractérisé en ce qu'il** contient des agents de blanchiment peroxydés jusqu'à concurrence de 50 % en poids, en particulier de 5 % en poids à 30 % en poids.
9. Agent selon l'une quelconque des revendications 1 à 8, **caractérisé en ce que** le composé peroxydé est choisi parmi le groupe comprenant du peroxyde d'hydrogène, un perborate de métal alcalin qui peut être présent sous la forme d'un monohydrate ou sous la forme d'un tétrahydrate, un percarbonate de métal alcalin et leurs mélanges.
10. Agent selon l'une quelconque des revendications 1 à 9, **caractérisé en ce qu'il** contient des activateurs du blanchiment du type amide, du type ester sulfonylphénylique et/ou du type acétonitrile substitué avec un atome d'azote quaternaire, à concurrence de 0,5 % en poids à 10 % en poids, en particulier de 1 % en poids à 8 % en poids.
11. Agent selon l'une quelconque des revendications 1 à 10, **caractérisé en ce que** l'activateur du blanchiment du type amide est une acyldialkylamine, une diacylalkylamine et/ou une tétra-acylalkylène-diamine, en particulier la tétraacétyléthylènediamine, **en ce que** l'activateur du blanchiment du type ester sulfonylphénylique est le nonanoyloxybenzènesulfonate de sodium, l'isononanoyloxybenzènesulfonate de sodium et/ou le lauroyloxybenzènesulfonate de sodium, et/ou **en ce que** l'activateur du blanchiment du type acétonitriles substitué avec un atome d'azote

- dans laquelle M représente le manganèse ou le fer, X représente un atome d'halogène et  $Y^{m-}$  représente un anion et le produit  $(m \cdot n)$  est égal à 2, pour le blanchiment de taches de couleurs et/ou pour la désinfection du linge lors du lavage de textiles, en particulier dans un bain aqueux contenant un ou plusieurs agents tensioactifs.

15. Utilisation d'une combinaison d'un agent de blanchiment contenant des peroxydes, d'un activateur du blanchiment du type amide, du type esters sulfonylephénylique et/ou du type acétonitrile substitué avec un atome d'azote quaternaire, et d'un composé répondant à la formule (I)



## IN DER BESCHREIBUNG AUFGEFÜHRTE DOKUMENTE

*Diese Liste der vom Anmelder aufgeführten Dokumente wurde ausschließlich zur Information des Lesers aufgenommen und ist nicht Bestandteil des europäischen Patentdokumentes. Sie wurde mit größter Sorgfalt zusammengestellt; das EPA übernimmt jedoch keinerlei Haftung für etwaige Fehler oder Auslassungen.*

### In der Beschreibung aufgeführte Patentdokumente

- GB 836988 A [0002]
- WO 9617920 A2 [0003]
- EP 0257700 A2 [0003]
- DE 19529905 [0006]
- DE 19620267 [0006]
- DE 19536082 [0006]
- DE 19605688 [0006]
- DE 19620411 [0006]
- DE 4416438 [0006]
- EP 0272030 A [0006]
- EP 0693550 A [0006]
- EP 0392592 A [0006]
- WO 9623859 A [0006]
- WO 9623860 A [0006]
- WO 9623861 A [0006]
- EP 0443651 A [0006]
- EP 0458397 A [0006]
- EP 0458398 A [0006]
- EP 0549271 A [0006]
- EP 0549272 A [0006]
- EP 0544490 A [0006]
- EP 0544519 A [0006]
- EP 0832969 A [0006]
- WO 9527775 A [0006]
- DE 19613103 [0006]
- WO 2004039934 A [0007]
- WO 2004007657 A [0008]
- WO 9316110 A [0030]
- WO 9218542 A [0030]
- EP 0232202 A [0030]
- DE 4221381 [0030]
- DE 4300772 [0030]
- DE 4303320 [0030]
- DE 4417734 [0030]
- DE 2412837 [0032]
- EP 0425427 A [0033]
- EP 0164514 A [0033]
- WO 9108171 A [0033]
- JP 4238809 A [0033]
- JP 4260610 A [0033]
- EP 0548599 A [0033]
- EP 0502325 A [0033]
- EP 0425428 A [0033]
- EP 0436835 A [0033]
- EP 0164552 A [0033]
- EP 0294753 A [0033]
- WO 9522592 A [0033]
- DE 1107207 [0039]
- EP 0564476 A [0043]
- WO 9423005 A [0043]
- WO 9402597 A [0043]
- WO 9402618 A [0043]
- WO 9418314 A [0043]
- WO 9423053 A [0043]
- WO 9507350 A [0043]
- EP 486592 A [0055]
- EP 0579659 A [0055]
- EP 0591282 A [0055]