



(11) **EP 2 737 042 B2**

(12) **NEUE EUROPÄISCHE PATENTSCHRIFT**
Nach dem Einspruchsverfahren

- (45) Veröffentlichungstag und Bekanntmachung des Hinweises auf die Entscheidung über den Einspruch:
06.04.2022 Patentblatt 2022/14
- (45) Hinweis auf die Patenterteilung:
14.03.2018 Patentblatt 2018/11
- (21) Anmeldenummer: **12740133.9**
- (22) Anmeldetag: **24.07.2012**
- (51) Internationale Patentklassifikation (IPC):
C11D 3/28 ^(2006.01) **C11D 3/30** ^(2006.01)
C11D 3/395 ^(2006.01) **C11D 11/00** ^(2006.01)
- (52) Gemeinsame Patentklassifikation (CPC):
C11D 3/28; C11D 3/30; C11D 3/3955;
C11D 3/3956; C11D 11/007
- (86) Internationale Anmeldenummer:
PCT/EP2012/064491
- (87) Internationale Veröffentlichungsnummer:
WO 2013/017476 (07.02.2013 Gazette 2013/06)

(54) **WASCH- ODER REINIGUNGSVERFAHREN MIT ELEKTROCHEMISCH AKTIVIERBARER MEDIATORVERBINDUNG**

WASHING OR CLEANING METHOD WITH ELECTROCHEMICALLY ACTIVATABLE MEDIATOR COMPOUND

PROCÉDÉ DE LAVAGE OU DE NETTOYAGE AVEC UN COMPOSÉ MÉDIATEUR ACTIVABLE ÉLECTROCHIMIQUEMENT

- (84) Benannte Vertragsstaaten:
AL AT BE BG CH CY CZ DE DK EE ES FI FR GB GR HR HU IE IS IT LI LT LU LV MC MK MT NL NO PL PT RO RS SE SI SK SM TR
- (30) Priorität: **29.07.2011 DE 102011080099**
- (43) Veröffentlichungstag der Anmeldung:
04.06.2014 Patentblatt 2014/23
- (73) Patentinhaber: **Henkel AG & Co. KGaA 40589 Düsseldorf (DE)**
- (72) Erfinder:
- **JOB, Mareile 51375 Leverkusen (DE)**
 - **SCHMIEDEL, Peter 40591 Düsseldorf (DE)**
 - **BRÜCKNER, Erik 40723 Hilden (DE)**
 - **GRUNDMEIER, Guido 97082 Würzburg (DE)**
 - **VOIGT, Markus 33102 Paderborn (DE)**
- (56) Entgegenhaltungen:
EP-A2- 0 146 184 WO-A1-96/05283
- WO-A1-97/48786 WO-A1-2005/116320**
WO-A1-2006/032327 WO-A1-2009/106406
WO-A1-2010/135499 WO-A2-2006/128525
DE-A1- 4 445 088 DE-A1- 19 843 571
US-A- 2 969 329
- **KIM H-C ET AL:** "Electrochemically mediated bleaching of pulp fibers", **ELECTROCHIMICA ACTA, ELSEVIER SCIENCE PUBLISHERS, BARKING, GB, vol. 47, no. 5, 3 December 2001 (2001-12-03), pages 799-805, XP004328058, ISSN: 0013-4686, DOI: 10.1016/S0013-4686(01)00760-5**
 - **BARRECA et al.:** "Catalytic Efficiency of some Mediators in Laccase-Catalysed Alcohol Oxidation", **Biocatalysis and Biotransformation, vol. 22, no. 2, 2004, pages 105-112,**
 - **Anonymous:** "Chemical Book entry: 1-Hydroxybenzotriazole", **Chemicalbook Chemicalbook, 30 July 2020 (2020-07-30), pages 1-4, Retrieved from the Internet: URL:https://www.chemicalbook.com/ChemicalProductProperty_EN_CB2420172.htm [retrieved on 2021-06-02]**
 - **Anonymous:** "Ammonyx LO Product Bulletin", **Stepan Product Bulletin, 1 January 2010 (2010-01-01), pages 1-2,**
 - **PubChem 4-Piperidinol, 1-hydroxy-2,2,6,6-tetramethyl-, 17-04-2021**

EP 2 737 042 B2

Beschreibung

[0001] Die vorliegende Erfindung betrifft ein Wasch- beziehungsweise Reinigungsverfahren unter Einsatz aus bestimmten organischen Mediatorverbindungen erzeugter bleichaktiver Spezies.

[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 reaktive Ester, mehrfach acylierte Alkylendiamine, insbesondere N,N,N',N'-Tetraacetylethyldiamin (TAED), acylierte Glykolurile, insbesondere Tetraacetylglukoluril, N-acylierte Hydantoine, Hydrazide, Triazole, Hydrotriazine, Urazole, Diketopiperazine, Sulfurylamide und Cyanurate, außerdem Carbonsäureanhydride, insbesondere Phthalsäureanhydrid, Carbonsäureester, insbesondere Natrium-nonanoyloxy-benzolsulfonat (NOBS), Natriumisononanoyloxy-benzolsulfonat, O-acylierte Zuckerderivate, wie Pentaacetylglukose, und N-acylierte Lactame, wie N-Benzoylcaprolactam, in der Literatur bekannt geworden sind. Durch Zusatz dieser Substanzen kann die Bleichwirkung wässriger Peroxidflotten so weit gesteigert werden, dass bereits bei 20 Temperaturen um 60 °C im wesentlichen die gleichen Wirkungen wie mit der Peroxidflotte allein bei 95 °C eintreten.

[0003] 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.

[0004] Bei diesen niedrigen Temperaturen läßt die Wirkung der bisher bekannten Aktivatorverbindungen in der Regel 25 erkennbar nach. Es hat deshalb nicht an Bestrebungen gefehlt, für diesen Temperaturbereich wirksamere Aktivatoren zu entwickeln. 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 Mangan-, Eisen-, Cobalt-, Ruthenium- oder Molybdän-Salenkomplexe, Mangan-, Eisen-, 30 Cobalt-, Ruthenium- oder Molybdän-Carbonylkomplexe, Mangan-, Eisen-, Cobalt-, Ruthenium-, Molybdän-, Titan-, Vanadium- und Kupfer-Komplexe mit stickstoffhaltigen Tripod-Liganden, und Mangan-Komplexe mit Polyazacycloalkan-Liganden, wie TACN. Ein Nachteil derartiger Metallkomplexe besteht jedoch darin, dass sie entweder, insbesondere bei niedriger Temperatur, teilweise keine ausreichende Bleichleistung besitzen oder aber bei ausreichender Bleichleistung es zu einer unerwünschten Schädigung der Farben des zu waschenden beziehungsweise zu reinigenden Materials und gegebenenfalls sogar des Materials selbst, zum Beispiel der Textilfasern, kommen kann.

[0005] Aus der internationalen Patentanmeldung WO 2009/106406 A1 ist ein Verfahren zur Entfernung von Flecken von Textilien mit Hilfe von bleichenden Spezies bekannt, die durch Hydrolyse von üblichen Bleichmitteln wie Hypochlorit und H_2O_2 oder durch Elektrolyse reduzierender Zucker entstehen. In *Electrochimica Acta* 47 (2001) 799-805 wird das 40 Violursäure-vermittelte elektrochemische Bleichen von Pulpen für die Textilherstellung untersucht. Aus der Patentanmeldung DE 198 43 571 A1 ist ein Verfahren zum Bleichen von Indigo-gefärbten Jeansstoffen unter Verwendung von elektrochemisch oxidierten organischen Substanzen, darunter Violursäure, bekannt.

[0006] Überraschenderweise wurde nun gefunden, dass aus organischen Mediatorverbindungen mittels Elektrolyse bleichaktive Spezies erzeugt werden können, die eine ausgezeichnete bleichverstärkende Wirkung aufweisen und die 45 Reinigungsleistung von Wasch- und Reinigungsmitteln insbesondere gegenüber bleichbaren Anschmutzungen verstärken.

[0007] Ein Gegenstand der Erfindung ist demgemäß ein Verfahren zum Waschen von Textilien oder zum Reinigen harter Oberflächen, insbesondere zum maschinellen Reinigen von Geschirr, unter Einsatz einer elektrolytisch durch eine Redox-Reaktion aus einer organischen Mediatorverbindung erzeugten bleichaktiven Spezies, dadurch gekennzeichnet, dass die Mediatorverbindung bei der Herstellung der bleichaktiven Spezies ein Elektron abgibt, wobei die 50 organische Mediatorverbindung eine gegebenenfalls Heteroatome enthaltene aliphatische, cycloaliphatische, aromatische oder araliphatische Verbindung ist, die eine Gruppe N-OH, N-OR ein Nitroxylradikal N-O und/oder eine Gruppe N-O⁻ mit einem Gegenkation M⁺ oder $\frac{1}{2}$ M²⁺, wobei R eine Alkylgruppe mit insbesondere 1 bis 4 C-Atomen und M Wasserstoff, ein Alkalimetall oder ein Erdalkalimetall ist, aufweist und insbesondere eine Hydroxamsäure wie N-Hydroxyphthalimid, ein N-Hydroxyheteroaromat wie 1-Hydroxyindol, 1-Hydroxybenzimidazol und 1-Hydroxybenzotriazol, ein Radikal einer sterisch gehinderten N-Hydroxyverbindung wie (2,2,6,6-Tetramethylpiperidin-1-yl)oxyl, und ein Oximido- 55 keton wie Violursäure und N,N'-Dimethylviolursäure ist, und wobei die Mediatorverbindung enthaltene Flotte kontinuierlich oder ein- oder mehrmals für bestimmter Zeiträume, insbesondere 10 Minuten, 20 Minuten, 30 Minuten, 40 Minuten, 50 Minuten oder 60 Minuten, elektrolysiert wird.

[0008] Die Herstellung der bleichaktiven Spezies kann auf einfache Weise dadurch erfolgen, dass man ein wässriges System, welche die Mediatorverbindung enthält, einer zwischen mindestens zwei Elektroden anliegenden elektrischen Potentialdifferenz unterwirft, so dass die Mediatorverbindung ein Elektron abgibt. Ohne an diese Theorie gebunden sein zu wollen ist vorstellbar, dass die so erzeugte radikalische Spezies mit der wässrigen Flotte zum Schmutz gelangt und ein Elektron der Anschmutzung entzieht und dadurch letztendlich aus der Anschmutzung ein weniger gefärbtes und/oder besser wasserlösliches und/oder -dispersierbares Material entsteht. Vorzugsweise beträgt die Potentialdifferenz 0,2 V bis 5 V, insbesondere 1 V bis 3 V. Vorzugsweise bildet sich die Mediatorverbindung aus der bleichaktiven Spezies durch Reaktion mit der Anschmutzung zurück, so dass ein reversibles Redox-System vorliegt. Es ist möglich, die die Mediatorverbindung enthaltene Flotte kontinuierlich oder ein- oder mehrmals für bestimmter Zeiträume, zum Beispiel 10 Minuten, 20 Minuten, 30 Minuten, 40 Minuten, 50 Minuten oder 60 Minuten, zu elektrolysieren. Auch ist die Erzeugung der bleichaktiven Spezies dadurch möglich, dass die Mediatorverbindung, insbesondere bei Verwendung einer üblichen Einspülvorrichtung, vor dem Einlass in die Kammer einer Wasch- oder Geschirrspülmaschine eine Elektrolysevorrichtung passiert, insbesondere in wässriger Lösung oder Aufschlämmung eine Elektrolysezelle durchströmt, die in der Zulaufleitung innerhalb oder außerhalb der Maschine angebracht sein kann. Alternativ ist möglich, zu Beginn des Verfahrens andere Wirkstoffe, zum Beispiel Enzyme, unbeeinflusst ihre Leistung erbringen zu lassen, und erst später durch Einschalten der Elektrolysevorrichtung die bleichende Wirkung zu starten.

[0009] In einer bevorzugten Ausgestaltung der Erfindung wird die Elektrolysevorrichtung innerhalb einer Wasch- oder Geschirrspülmaschine im gefluteten Bereich des Wasch- oder Reinigungsraums, bei einer Trommelwaschmaschine vorzugsweise außerhalb der Waschtrommel, eingebaut. Die Vorrichtung kann ein fest eingebauter Bestandteil der Wasch- oder Geschirrspülmaschine oder ein separates Bauteil sein. Die insbesondere als Elektrolysezelle ausgebildete Elektrolysevorrichtung ist in einer weiteren Ausführungsform der Erfindung als von einer Wasch- oder Geschirrspülmaschine getrennte separate Vorrichtung ausgebildet, die mit einer eigenen Stromquelle, zum Beispiel einer Batterie, betrieben wird (e-bleach-ball). Eine weitere erfindungsgemäße Ausführungsform besteht darin, die Elektrolysevorrichtung in einen zusätzlichen Wasserkreislauf innerhalb der Maschine zu integrieren. Bei allen Ausführungsformen ist wichtig, dass die Elektroden der Elektrolysevorrichtung mit dem Elektrolyten (der Wasch- oder Reinigungsflotte, oder dem zugeführten Brauchwasser), der die organische Mediatorverbindung enthält, in Kontakt treten können, zum Beispiel wenn sich der e-bleach-ball während des Waschvorganges in der Waschtrommel einer Waschmaschine befindet.

[0010] Dabei ist besonders vorteilhaft, dass durch die Regelung der Stromstärke die Aktivität der Bleiche, gewünschtenfalls in Abhängigkeit von Verschmutzungsgrad oder Gewebe, einfach modifiziert werden kann. Bei Textilwaschverfahren kommt es zu keinen Schädigungen des so behandelten Textils, die über das beim Einsatz marktüblicher Mittel auftretende Maß hinausgehen.

[0011] Im Rahmen des erfindungsgemäßen Verfahrens ist bevorzugt, wenn die Konzentration der Mediatorverbindung in der wässrigen Wasch- oder Reinigungsflotte 0,05 mmol/l bis 5 mmol/l, insbesondere 0,1 mmol/l bis 2 mmol/l beträgt. Das erfindungsgemäße Verfahren wird vorzugsweise bei Temperaturen im Bereich von 10 °C bis 95 °C, insbesondere 20 °C bis 40 °C durchgeführt. Das erfindungsgemäße Verfahren wird vorzugsweise bei pH-Werten im Bereich von pH 2 bis pH 12, insbesondere von pH 4 bis pH 11 durchgeführt.

[0012] Das erfindungsgemäße Verfahren kann besonders einfach durch den Einsatz eines Wasch- oder Reinigungsmittels, das die Mediatorverbindung enthält, realisiert werden. Waschmittel zur Reinigung von Textilien und Mittel zur Reinigung harter Oberflächen, insbesondere Geschirrspülmittel und unter diesen vorzugsweise solche für den maschinellen Einsatz, die 0,1 Gew.-% bis 10 Gew.-% einer organischen Mediatorverbindung, die mittels Elektrolyse durch eine Redox-Reaktion in eine bleichaktive Spezies umgewandelt werden kann und bei der Herstellung der bleichaktiven Spezies ein Elektron abgibt, neben üblichen damit verträglichen Inhaltsstoffen, insbesondere einem Tensid, enthalten, sind daher weitere Gegenstände der Erfindung. Obgleich der erfindungsgemäße Erfolg sich bereits durch die elektrolytische Erzeugung der bleichaktiven Spezies einstellt, kann ein erfindungsgemäß eingesetztes Mittel zusätzlich auch insbesondere persauerstoffhaltiges Bleichmittel enthalten. Von besonderem Vorteil ist jedoch, dass sowohl auf Bleichmittel wie auch auf konventionellen Bleichaktivator verzichtet werden kann, so dass im Ergebnis eine geringere Menge an Waschbeziehungsweise Reinigungsmittel pro Waschbeziehungsweise Reinigungsgang eingesetzt werden muss. Ein erfindungsgemäß eingesetztes Mittel ist daher in einer bevorzugten Ausführungsform frei von Bleichmittel und konventionellem Bleichaktivator.

[0013] Vorzugsweise ist in erfindungsgemäß eingesetzten Mitteln 0,5 Gew.-% bis 5 Gew.-% der Mediatorverbindung enthalten. Durch die oben angesprochene Regelung der Bleichaktivität über die Stromstärke kann unter Verwendung des gleichen Mittels eine bleichende wie auch eine bleichfreie Anwendung realisiert werden, wenn man für den letztgenannten Fall die Stromstärke auf 0 herunterregelt. Der Verbraucher benötigt daher zum Waschen von unempfindlichen, in der Regel weißen und von empfindlichen, in der Regel farbigen Textilien nur noch ein einziges Waschmittel.

[0014] Die erfindungsgemäß eingesetzten Mittel, die als insbesondere pulverförmige Feststoffe, in nachverdichteter Teilchenform, als homogene Lösungen oder Suspensionen vorliegen können, können außer der Mediatorverbindung im Prinzip alle bekannten und in derartigen Mitteln üblichen Inhaltsstoffe enthalten. Die erfindungsgemäß eingesetzten Mittel können insbesondere Buildersubstanzen, oberflächenaktive Tenside, wassermischbare organische Lösungsmit-

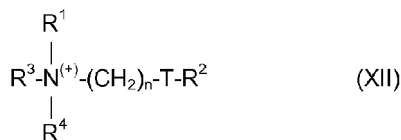
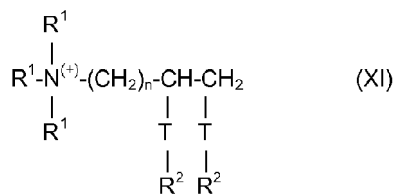
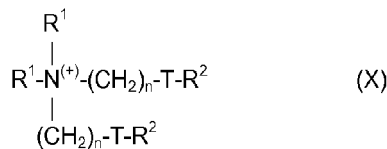
tel, Enzyme, Sequestrierungsmittel, Elektrolyte, pH-Regulatoren, Polymere mit Spezialeffekten, wie soil release-Polymere, Farbübertragungsinhibitoren, Vergrauungsinhibitoren, knitterreduzierende polymere Wirkstoffe und formerhaltende polymere Wirkstoffe, Bleichmittel, Bleichaktivatoren, und weitere Hilfsstoffe, wie optische Aufheller, Schaumregulatoren, Farb- und Duftstoffe enthalten.

5 **[0015]** Die erfindungsgemäß eingesetzten Mittel können ein oder mehrere Tenside enthalten, wobei insbesondere anionische Tenside, nichtionische Tenside und deren Gemische in Frage kommen, aber auch kationische und/oder amphotere Tenside enthalten sein können. Geeignete nichtionische Tenside sind insbesondere Alkylglykoside und Ethoxylierungs- und/oder Propoxylierungsprodukte von Alkylglykosiden oder linearen oder verzweigten Alkoholen mit
10 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-Alkylaminen, 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.

[0016] 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
15 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,
20 die bei der Umsetzung entsprechender Monoolefine mit Schwefeltrioxid entstehen, sowie alpha-Sulfofettsäureester, die bei der Sulfonierung von Fettsäuremethyl- oder -ethylestern entstehen.

[0017] Derartige Tenside sind in den erfindungsgemäß eingesetzten Reinigungs- oder Waschmitteln in Mengenteilen von vorzugsweise 5 Gew.-% bis 50 Gew.-%, insbesondere von 8 Gew.-% bis 30 Gew.-%, enthalten, während die erfindungsgemäß eingesetzten Desinfektionsmittel wie auch erfindungsgemäße eingesetzte Reinigungsmittel vorzugsweise
25 0,1 Gew.-% bis 20 Gew.-%, insbesondere 0,2 Gew.-% bis 5 Gew.-% Tenside, enthalten.

[0018] Die erfindungsgemäß eingesetzten Mittel, insbesondere wenn es sich bei ihnen um solche handelt, die für die Behandlung von Textilien vorgesehen sind, können als kationische Aktivsubstanzen mit textilweichmachender Wirkung insbesondere einen oder mehrere der kationischen, textilweichmachenden Stoffe der allgemeinen Formeln X, XI oder
30 XII enthalten:



35 worin jede Gruppe R¹ unabhängig voneinander ausgewählt ist aus C₁₋₆-Alkyl-, -Alkenyl- oder -Hydroxyalkylgruppen; jede Gruppe R² unabhängig voneinander ausgewählt ist aus C₈₋₂₈-Alkyl- oder -Alkenylgruppen; R³ = R¹ oder (CH₂)_n-T-R²; R⁴ = R¹ oder R² oder (CH₂)_n-T-R²; T = -CH₂-, -O-CO- oder -CO-O- und n eine ganze Zahl von 0 bis 5 ist. Die kationischen Tenside weisen übliche Anionen in zum Ladungsausgleich notwendiger Art und Anzahl auf, wobei diese
40 neben beispielsweise Halogeniden auch aus den anionischen Tensiden ausgewählt werden können. In bevorzugten Ausführungsformen der vorliegenden Erfindung kommen als kationische Tenside Hydroxyalkyltrialkyl-ammoniumverbindungen, insbesondere C₁₂₋₁₈-Alkyl(hydroxyethyl)dimethylammoniumverbindungen, und vorzugsweise deren Halogenide, insbesondere Chloride, zum Einsatz. Ein erfindungsgemäß eingesetztes Mittel enthält vorzugsweise 0,5 Gew.-%
45

% bis 25 Gew.-%, insbesondere 1 Gew.-% bis 15 Gew.-% kationisches Tensid.

[0019] Ein erfindungsgemäß eingesetztes 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, Nitritotriessigsäure und Ethylendiamintetraessigsäure sowie Polyasparaginsäure, Polyphosphonsäuren, insbesondere Aminotris(methylenphosphonsäure), Ethylendiamintetrakis(methylenphosphonsäure) und 1-Hydroxyethan-1,1-diphosphonsäure, polymere Hydroxyverbindungen wie Dextrin sowie polymere (Poly-)carbonsäuren, insbesondere durch Oxidation von Polysacchariden beziehungsweise Dextrinen zugänglichen Polycarboxylate, und/oder 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 Vinylmethylethern, 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 C₃-C₈-Carbonsäure und vorzugsweise von einer C₃-C₄-Monocarbonsäure, insbesondere von (Meth)-acrylsäure ab. 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 1 000 und 200 000 auf. Weitere bevorzugte Copolymere sind solche, die als Monomere 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.

[0020] 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, erfindungsgemäß eingesetzten Mitteln eingesetzt.

[0021] 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.

[0022] 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 erfindungsgemäß eingesetzten Mitteln als Gerüststoffe brauchbaren Alkalisilikate weisen vorzugsweise ein molares Verhältnis von Alkalioxid zu SiO₂ 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 Na₂O:SiO₂ 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 Na₂Si_xO_{2x+1} · y H₂O 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 β- als auch δ-Natriumdisilikate (Na₂Si₂O₅ · y H₂O) bevorzugt. 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, können in erfindungsgemäß eingesetzten Mitteln eingesetzt werden. In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform erfindungsgemäß eingesetzter Mittel wird ein kristallines Natriumschichtsilikat mit einem Modul von 2 bis 3 eingesetzt, wie es n aus Sand und Soda hergestellt werden kann. Kristalline Natriumsilikate mit einem Modul im Bereich von 1,9 bis 3,5 werden in einer weiteren bevorzugten Ausführungsform erfindungsgemäß eingesetzter Mittel eingesetzt.

In einer bevorzugten Ausgestaltung erfindungsgemäß eingesetzter Mittel setzt man ein granulares Compound aus Alkalisilikat und Alkalicarbonat ein, 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.

[0023] Buildersubstanzen sind in den erfindungsgemäß eingesetzten Wasch- oder Reinigungsmitteln vorzugsweise in Mengen bis zu 60 Gew.-%, insbesondere von 5 Gew.-% bis 40 Gew.-%, enthalten.

[0024] In einer bevorzugten Ausgestaltung der Erfindung weist ein erfindungsgemäß eingesetztes 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 erfindungsgemäß eingesetzten 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.

[0025] In einer bevorzugten Ausführungsform erfindungsgemäß eingesetzter Mittel enthält der wasserlösliche Builderblock mindestens 2 der Komponenten b), c), d) und e) in Mengen größer 0 Gew.-%.

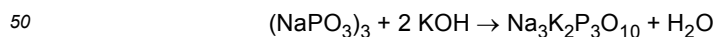
[0026] Hinsichtlich der Komponente a) sind in einer bevorzugten Ausführungsform erfindungsgemäß eingesetzter Mittel 15 Gew.-% bis 25 Gew.-% Alkalicarbonat, welches zumindest anteilig durch Alkalihydrogencarbonat ersetzt sein kann, und bis zu 5 Gew.-%, insbesondere 0,5 Gew.-% bis 2,5 Gew.-% Citronensäure und/oder Alkalicitrat enthalten. In einer alternativen Ausführungsform erfindungsgemäß eingesetzter 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.

[0027] Hinsichtlich der Komponente b) sind in einer bevorzugten Ausführungsform erfindungsgemäß eingesetzter Mittel 1 Gew.-% bis 5 Gew.-% Alkalisilikat mit einem Modul im Bereich von 1,8 bis 2,5 enthalten.

[0028] Hinsichtlich der Komponente c) sind in einer bevorzugten Ausführungsform erfindungsgemäß eingesetzter 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'-Ethyldiamintetrakis(methylenphosphonsäure) und acylierte Derivate der phosphorigen Säure, die auch in beliebigen Mischungen eingesetzt werden können.

[0029] Hinsichtlich der Komponente d) sind in einer bevorzugten Ausführungsform erfindungsgemäß eingesetzter 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 $(\text{HPO}_3)_n$ und Orthophosphorsäure H_3PO_4 neben höhermolekularen Vertretern unterscheiden kann. Die Phosphate vereinen dabei mehrere Vorteile in sich: Sie wirken als Alkaliträger,

verhindern Kalkbeläge auf Maschinenteilen bzw. Kalkkrustationen in Geweben und tragen überdies zur Reinigungsleistung bei. Natriumdihydrogenphosphat, NaH_2PO_4 , existiert als Dihydrat (Dichte $1,91 \text{ gcm}^{-3}$, Schmelzpunkt 60°) und als Monohydrat (Dichte $2,04 \text{ gcm}^{-3}$). 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. NaH_2PO_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), KH_2PO_4 , ist ein weißes Salz der Dichte $2,33 \text{ gcm}^{-3}$, hat einen Schmelzpunkt 253° (Zersetzung unter Bildung von $(\text{KPO}_3)_x$, Kaliumpolyphosphat) und ist leicht löslich in Wasser. Dinatriumhydrogenphosphat (sekundäres Natriumphosphat), Na_2HPO_4 , ist ein farbloses, sehr leicht wasserlösliches kristallines Salz. Es existiert wasserfrei und mit 2 Mol. (Dichte $2,066 \text{ gcm}^{-3}$, Wasserverlust bei 95°), 7 Mol. (Dichte $1,68 \text{ gcm}^{-3}$, Schmelzpunkt 48° unter Verlust von $5 \text{ H}_2\text{O}$) und 12 Mol. Wasser (Dichte $1,52 \text{ gcm}^{-3}$, Schmelzpunkt 35° unter Verlust von $5 \text{ H}_2\text{O}$), wird bei 100° 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), K_2HPO_4 , ist ein amorphes, weißes Salz, das in Wasser leicht löslich ist. Trinatriumphosphat, tertiäres Natriumphosphat, Na_3PO_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 19-20% P_2O_5) einen Schmelzpunkt von 100°C und in wasserfreier Form (entsprechend 39-40% P_2O_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), K_3PO_4 , ist ein weißes, zerfließliches, körniges Pulver der Dichte $2,56 \text{ gcm}^{-3}$, hat einen Schmelzpunkt von 1340° 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° , auch 880° angegeben) und als Decahydrat (Dichte $1,815\text{-}1,836 \text{ gcm}^{-3}$, Schmelzpunkt 94° 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 farbloses, 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° $10,4$ beträgt. Durch Kondensation des NaH_2PO_4 bzw. des KH_2PO_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 g Wasser lösen sich bei Zimmertemperatur etwa 17 g , bei 60° ca. 20 g , bei 100° rund 32 g des kristallwasserfreien Salzes; nach zweistündigem Erhitzen der Lösung auf 100° 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 Lösung durch Versprühen entwässert. Ähnlich wie Grahamsches Salz und Natriumdiphosphat löst Pentanatriumtriphosphat viele unlösliche Metall-Verbindungen (darunter auch Kalkseifen). Pentakaliumtriphosphat, $\text{K}_5\text{P}_3\text{O}_{10}$ (Kaliumtripolyphosphat), kommt beispielsweise in Form einer 50 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:



[0030] Diese sind 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 einsetzbar.

[0031] Hinsichtlich der Komponente e) sind in einer bevorzugten Ausführungsform erfindungsgemäß eingesetzter 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 D bis 15 000 D (PA-Standard) besonders bevorzugt.

[0032] Als in den Mitteln verwendbare Enzyme kommen außer unten genannter Oxidase solche aus der Klasse der Proteasen, Lipasen, Cutinasen, Amylasen, Pullulanasen, 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 an Trägerstoffen adsorbiert und/oder in Hüllsubstanzen eingebettet sein, um sie gegen vorzeitige Inaktivierung zu schützen. Sie sind in den erfindungsgemäß eingesetzten 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 eingesetzt werden.

[0033] 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.

[0034] Als in den Mitteln gegebenenfalls enthaltene Persauerstoffverbindungen, die in für den Einsatz im erfindungsgemäßen Verfahren vorgesehenen Mitteln vorzugsweise aber entfallen können, kommen insbesondere organische Persäuren beziehungsweise persaure Salze organischer Säuren, wie Phthalimidopercapronsäure, Perbenzoesäure oder Salze der Diperdodecandisäure, Wasserstoffperoxid und unter den Waschbedingungen 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. Gewünschtenfalls sind Persauerstoffverbindungen in Mengen von bis zu 50 Gew.-%, insbesondere von 5 Gew.-% bis 30 Gew.-%, in erfindungsgemäß eingesetzten Wasch- oder Reinigungsmitteln vorhanden.

[0035] Zusätzlich können übliche Bleichaktivatoren, die unter Perhydrolysebedingungen Peroxocarbonsäuren oder Peroxoimidsäuren bilden, und/oder übliche die Bleiche aktivierende Übergangsmetallkomplexe eingesetzt werden. Die fakultativ, insbesondere in Mengen von 0,5 Gew.-% bis 6 Gew.-%, vorhandene Komponente der Bleichaktivatoren umfaßt die üblicherweise verwendeten N- oder O-Acylverbindungen, beispielsweise mehrfach acylierte Alkylendiamine, insbesondere Tetraacetylethylendiamin, acylierte Glykolorile, insbesondere Tetraacetylglukosyl, N-acylierte Hydantoin, Hydrazide, Triazole, Urazole, Diketopiperazine, Sulfurylamide und Cyanurate, außerdem Carbonsäureanhydride, insbesondere Phthalsäureanhydrid, Carbonsäureester, insbesondere Natrium-isononanoyl-phenolsulfonat, und acylierte Zuckerderivate, insbesondere Pentaacetylglukose, sowie kationische Nitrilderivate wie Trimethylammoniumacetoni-tril-Salze. Die Bleichaktivatoren können zur Vermeidung der Wechselwirkung mit den Perverbindungen bei der Lagerung in bekannter Weise mit Hüllsubstanzen überzogen beziehungsweise granuliert worden sein, wobei mit Hilfe von Carboxymethylcellulose granuliertes Tetraacetylethylendiamin mit mittleren Korngrößen von 0,01 mm bis 0,8 mm, granuliertes 1,5-Diacetyl-2,4-dioxohexahydro-1,3,5-triazin, und/oder in Teilchenform konfektioniertes Trialkylammoniumacetoni-tril besonders bevorzugt ist. In Wasch- oder Reinigungsmitteln sind derartige Bleichaktivatoren vorzugsweise in Mengen bis zu 8 Gew.-%, insbesondere von 2 Gew.-% bis 6 Gew.-%, jeweils bezogen auf gesamtes Mittel, enthalten.

[0036] Zu den in den erfindungsgemäß eingesetzten 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, Dirole 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 erfindungsgemäß eingesetzten Waschmitteln vorzugsweise nicht über 30 Gew.-%, insbesondere von 6 Gew.-% bis 20 Gew.-%, vorhanden.

[0037] Zur Einstellung eines gewünschten, sich durch die Mischung der übrigen Komponenten nicht von selbst ergebenden pH-Werts können die erfindungsgemäß eingesetzten 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 erfindungsgemäß eingesetzten Mitteln vorzugsweise nicht über 20 Gew.-%, insbesondere von 1,2 Gew.-% bis 17 Gew.-%, enthalten.

[0038] 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 wer-

den, sind beispielsweise nichtionische oder kationische Cellulosederivate. Zu den insbesondere polyesteraktiven schmutzablösevermögenden Polymeren gehören Copolyester aus Dicarbonsäuren, beispielsweise Adipinsäure, Phthalsäure 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 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, 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 $\text{-O-(CHR}^{11}\text{)}_a\text{-}$ als auch Polymerdioleinheiten $\text{-(O-(CHR}^{11}\text{)}_a\text{)}_b\text{-}$ 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 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. 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. Bevorzugt werden Polymere aus Ethylenterephthalat und Polyethylenoxidterephthalat, in denen die Polyethylenglykol-Einheiten Molgewichte von 750 bis 5000 aufweisen und das Molverhältnis von Ethylenterephthalat zu Polyethylenoxidterephthalat 50:50 bis 90:10 beträgt, allein oder in Kombination mit Cellulosederivaten verwendet.

[0039] Zu den für den Einsatz in erfindungsgemäß eingesetzten 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 Monomeren.

[0040] Die erfindungsgemäß eingesetzten Mittel zum Einsatz in der Textilwäsche können Knitterschutzmittel enthalten, da textile Flächegebilde, 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, -alkylolesten, -alkyloamidinen oder Fettalkoholen, die meist mit Ethylenoxid umgesetzt sind, oder Produkte auf der Basis von Lecithin oder modifizierter Phosphorsäureester.

[0041] Vergrauungsinhibitoren haben die Aufgabe, den von der harten Oberfläche und insbesondere von der Textilfaser 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 obengenannten 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 5 Gew.-%, bezogen auf die Mittel, eingesetzt.

[0042] 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-morpholino-1,3,5-triazinyl-6-amino)stilben-2,2'-disulfonsäure oder gleichartig aufgebaute Verbindungen, die anstelle der Morpholino-Gruppe eine Diethanolaminogruppe, eine Methylaminogruppe, 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)-4'-(2-sulfostyryl)-diphenyls. Auch Gemische der vorgenannten optischen Aufheller können verwendet werden.

[0043] Insbesondere beim Einsatz in maschinellen Wasch- beziehungsweise Reinigungsverfahren kann es von Vorteil sein, den Mitteln übliche Schauminhibitoren zuzusetzen. Als Schauminhibitoren eignen sich beispielsweise Seifen natürlicher oder synthetischer Herkunft, die einen hohen Anteil an C₁₈-C₂₄-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 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 granuläre, in Wasser lösliche beziehungsweise dispergierbare Trägersubstanz gebunden. Insbesondere sind dabei Mischungen aus Paraffinen und Bistearylethylendiamid bevorzugt.

[0044] In erfindungsgemäß eingesetzten 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 Triazole wie Benzotriazol sowie Cobalt-, Mangan-, Titan-, Zirkonium-, Hafnium-, Vanadium- oder Cer-salze und/oder -komplexe, in denen die genannten Metalle in einer der Oxidationsstufen II, III, IV, V oder VI vorliegen.

[0045] Die Herstellung erfindungsgemäß eingesetzter fester Mittel bietet keine Schwierigkeiten und kann in im Prinzip bekannter Weise, zum Beispiel durch Sprühtrocknen oder Granulation, erfolgen. Zur Herstellung erfindungsgemäß eingesetzter Mittel mit erhöhtem Schüttgewicht, insbesondere im Bereich von 650 g/l bis 950 g/l, ist ein einen Extrusionsschritt aufweisendes Verfahren bevorzugt. 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.

Beispiel

[0046] Eine 2 millimolare wässrige Lösung von Violursäure, die mit Acetatpuffer auf pH 4,5 eingestellt worden war, wurde bei Raumtemperatur mit einer Potentialdifferenz von 1,35 V (Ag/AgCl) unter Verwendung einer Arbeitselektrode aus Graphit und einer Gegenelektrode aus Edelstahl mit 15 Coulomb aktiviert. Anschließend wurden Baumwollsubstrate, die mit standardisierten Teeansammlungen oder einer standardisierten Blaubeersaftansammlung versehen worden waren, 60 Minuten bei 40 °C in der Lösung behandelt. Es zeigte sich an den Geweben eine deutliche Aufhellung.

Patentansprüche

1. Verfahren zum Waschen von Textilien oder zum Reinigen harter Oberflächen, insbesondere zum maschinellen Reinigen von Geschirr, unter Einsatz einer elektrolytisch durch eine Redox-Reaktion aus einer organischen Mediatorverbindung erzeugten bleichaktiven Spezies, **dadurch gekennzeichnet, dass** die Mediatorverbindung bei der Herstellung der bleichaktiven Spezies ein Elektron abgibt, wobei die organische Mediatorverbindung eine gegebenenfalls Heteroatome enthaltene aliphatische, cycloaliphatische, aromatische oder araliphatische Verbindung ist, die eine Gruppe N-OH, N-OR ein Nitroxylradikal N-O[•] und/oder eine Gruppe N-O[•] mit einem Gegenkation M⁺ oder ½ M²⁺, wobei R eine Alkylgruppe mit insbesondere 1 bis 4 C-Atomen und M Wasserstoff, ein Alkalimetall oder ein Erdalkalimetall ist, aufweist und insbesondere eine Hydroxamsäure wie N-Hydroxyphthalimid, ein N-Hydroxyheteroaromat wie 1-Hydroxyindol, 1-Hydroxybenzimidazol und 1-Hydroxybenzotriazol, ein Radikal einer sterisch gehinderten N-Hydroxyverbindung wie (2,2,6,6-Tetramethylpiperidin-1-yl)oxyl, und ein Oximidoketon wie Violursäure und N,N'-Dimethylviolursäure ist, und wobei die Mediatorverbindung enthaltene Flotte kontinuierlich oder ein- oder mehrmals für bestimmter Zeiträume, insbesondere 10 Minuten, 20 Minuten, 30 Minuten, 40 Minuten, 50 Minuten oder 60 Minuten, elektrolysiert wird.
2. Verfahren zum Waschen von Textilien oder zum Reinigen harter Oberflächen, insbesondere zum maschinellen Reinigen von Geschirr, unter Einsatz einer elektrolytisch durch eine Redox-Reaktion aus einer organischen Mediatorverbindung erzeugten bleichaktiven Spezies, **dadurch gekennzeichnet, dass** die Mediatorverbindung bei der Herstellung der bleichaktiven Spezies ein Elektron abgibt, wobei die organische Mediatorverbindung eine gegebenenfalls Heteroatome enthaltene aliphatische, cycloaliphatische, aromatische oder araliphatische Verbindung ist, die eine Gruppe N-OH, N-OR ein Nitroxylradikal N-O[•] und/oder eine Gruppe N-O[•] mit einem Gegenkation M⁺ oder ½ M²⁺, wobei R eine Alkylgruppe mit insbesondere 1 bis 4 C-Atomen und M Wasserstoff, ein Alkalimetall oder ein Erdalkalimetall ist, aufweist und insbesondere eine Hydroxamsäure wie N-Hydroxyphthalimid, ein N-Hydroxyheteroaromat wie 1-Hydroxyindol, 1-Hydroxybenzimidazol und 1-Hydroxybenzotriazol, ein Radikal einer sterisch gehin-

derden N-Hydroxyverbindung wie (2,2,6,6-Tetramethylpiperidin-1-yl)oxyl, und ein Oximidoketon wie Violursäure und N,N'-Dimethylviolursäure ist, und wobei die Mediatorverbindung, insbesondere bei Verwendung einer üblichen Einspülvorrichtung, vor dem Einlass in die Kammer einer Waschmaschine eine Elektrolysevorrichtung passiert, insbesondere in wässriger Lösung oder Aufschlämmung eine Elektrolysezelle durchströmt.

- 5
3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, **dadurch gekennzeichnet, dass** die insbesondere als Elektrolysezelle ausgebildete Elektrolysevorrichtung als von einer Wasch- oder Geschirrspülmaschine getrennte separate Vorrichtung ausgebildet ist, die mit einer eigenen Stromquelle betrieben wird.
- 10
4. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 3, **dadurch gekennzeichnet, dass** die Konzentration der Mediatorverbindung in der wässrigen Wasch- beziehungsweise Reinigungsflotte 0,05 mmol/l bis 5 mmol/l, insbesondere 0,1 mmol/l bis 2 mmol/l beträgt.
- 15
5. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 4, **dadurch gekennzeichnet, dass** es bei pH-Werten im Bereich von pH 2 bis pH 12, insbesondere von pH 4 bis pH 11 durchgeführt wird.
- 20
6. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 5, **dadurch gekennzeichnet, dass** die organische Mediatorverbindung in wässriger Lösung ein reversibles Redoxsystem bildet.

Claims

- 25
1. Method for washing textiles or for cleaning hard surfaces, in particular for machine cleaning of dishes, using a bleach-active species generated electrolytically by a redox reaction from an organic mediator compound, **characterized in that** the mediator compound emits an electron during the preparation of the active bleach species, the organic mediator compound being an aliphatic, cycloaliphatic, aromatic or araliphatic compound optionally containing heteroatoms, which compound comprises an N-OH, NOR group, a nitroxyl radical N-O·, and/or an N-O⁻ group having a counter cation M⁺ or ½ M²⁺, where R is an alkyl group having in particular 1 to 4 C atoms and M is hydrogen, an alkali metal or an alkaline-earth metal, and in particular a hydroxamic acid such as N-hydroxyphthalimide, an N-hydroxy heteroaromatic such as 1-hydroxyindole, 1-hydroxybenzimidazole and 1-hydroxybenzotriazole, a radical of a sterically hindered N-hydroxy compound such as (2,2,6,6-tetramethylpiperidin-1-yl)oxyl and an oximidoketone such as violuric acid and N,N'-dimethyl violuric acid, and liquor containing the mediator compound being electrolyzed continuously or once or multiple times for specific periods of time, in particular 10 minutes, 20 minutes, 30 minutes, 40 minutes, 50 minutes or 60 minutes.
- 30
- 35
2. Method for washing textiles or for cleaning hard surfaces, in particular for machine cleaning of dishes, using a bleach-active species generated electrolytically by a redox reaction from an organic mediator compound, **characterized in that** the mediator compound emits an electron during the preparation of the active bleach species, the organic mediator compound being an aliphatic, cycloaliphatic, aromatic or araliphatic compound optionally containing heteroatoms, which compound comprises an N-OH, NOR group, a nitroxyl radical N-O·, and/or an N-O⁻ group having a counter cation M⁺ or ½ M²⁺, where R is an alkyl group having in particular 1 to 4 C atoms and M is hydrogen, an alkali metal or an alkaline-earth metal, and in particular a hydroxamic acid such as N-hydroxyphthalimide, an N-hydroxy heteroaromatic such as 1-hydroxyindole, 1-hydroxybenzimidazole and 1-hydroxybenzotriazole, a radical of a sterically hindered N-hydroxy compound such as (2,2,6,6-tetramethylpiperidin-1-yl)oxyl and an oximidoketone such as violuric acid and N,N'-dimethyl violuric acid, the mediator compound, in particular when using a conventional dispensing device, passing through an electrolysis device before entering the chamber of a washing machine, in particular flowing through an electrolysis cell in aqueous solution or suspension.
- 40
- 45
3. Method according to claim 1 or 2, **characterized in that** the electrolysis device, which is designed in particular as an electrolysis cell, is designed as a separate device which is separate from a washing machine or dishwasher and is operated by its own power source.
- 50
4. Method according to one of claims 1 to 3, **characterized in that** the concentration of the mediator compound in the aqueous washing or cleaning liquor is 0.05 mmol/L to 5 mmol/L, in particular 0.1 mmol/L to 2 mmol/L.
- 55
5. Method according to one of claims 1 to 4, **characterized in that** it is carried out at pH values in the range of from pH 2 to pH 12, in particular from pH 4 to pH 11.

6. Method according to one of claims 1 to 5, **characterized in that** the organic mediator compound forms a reversible redox system in aqueous solution.

5 **Revendications**

- 10 1. Procédé de lavage de textiles ou de nettoyage de surfaces dures, en particulier de nettoyage en machine de vaisselle, utilisant une espèce active en blanchiment obtenue électrolytiquement par une réaction d'oxydoréduction à partir d'un composé médiateur organique, **caractérisé en ce que** le composé médiateur libère un électron lors de la production de l'espèce active en blanchiment, le composé médiateur organique étant un composé aliphatique, cycloaliphatique, aromatique ou araliphatique contenant éventuellement des hétéroatomes, lequel composé présente un groupe N-OH, N-OR, un radical nitroxyle NO· et/ou un groupe N-O⁻ comportant un contre-cation M⁺ ou ½ M²⁺, où R représente un groupe alkyle comportant en particulier 1 à 4 atomes de carbone et M représente de l'hydrogène, un métal alcalin ou un métal alcalino-terreux, et est en particulier un acide hydroxamique tel que le N-hydroxyphthalimide, un N-hydroxyhétéroaromatique tel que le 1-hydroxyindole, le 1-hydroxybenzimidazole et le 1-hydroxybenzotriazole, un radical d'un composé N-hydroxy stériquement encombré tel que le (2,2,6,6-tétraméthylpipéridine-1-yl)oxyle, et une oximidocétone telle que l'acide violurique et l'acide N,N'-diméthylviolurique, et le composé médiateur contenu dans le bain est électrolysé en continu ou une ou plusieurs fois pendant des périodes spécifiques, en particulier 10 minutes, 20 minutes, 30 minutes, 40 minutes, 50 minutes ou 60 minutes.
- 20 2. Procédé de lavage de textiles ou de nettoyage de surfaces dures, en particulier de nettoyage en machine de vaisselle, utilisant une espèce active en blanchiment obtenue électrolytiquement par une réaction d'oxydoréduction à partir d'un composé médiateur organique, **caractérisé en ce que** le composé médiateur libère un électron lors de la production de l'espèce active en blanchiment, le composé médiateur organique étant un composé aliphatique, cycloaliphatique, aromatique ou araliphatique contenant éventuellement des hétéroatomes, lequel composé présente un groupe N-OH, N-OR, un radical nitroxyle NO· et/ou un groupe N-O⁻ comportant un contre-cation M⁺ ou ½ M²⁺, où R représente un groupe alkyle comportant en particulier 1 à 4 atomes de carbone et M représente de l'hydrogène, un métal alcalin ou un métal alcalino-terreux, et est en particulier un acide hydroxamique tel que le N-hydroxyphthalimide, un N-hydroxyhétéroaromatique tel que le 1-hydroxyindole, le 1-hydroxybenzimidazole et le 1-hydroxybenzotriazole, un radical d'un composé N-hydroxy stériquement encombré tel que le (2,2,6,6-tétraméthylpipéridine-1-yl)oxyle, et une oximidocétone telle que l'acide violurique et l'acide N,N'-diméthylviolurique, et le composé médiateur, en particulier lors de l'utilisation d'un dispositif de rinçage classique, traverse un dispositif d'électrolyse avant d'entrer dans la chambre d'un lave-linge, en particulier s'écoule dans une cellule d'électrolyse en solution aqueuse ou en bouillie.
- 35 3. Procédé selon la revendication 1 ou 2, **caractérisé en ce que** le dispositif d'électrolyse, conçu en particulier comme cellule d'électrolyse, est conçu comme un dispositif individuel qui est séparé d'un lave-linge ou d'un lave-vaisselle et qui fonctionne avec sa propre source d'énergie.
- 40 4. Procédé selon l'une des revendications 1 à 3, **caractérisé en ce que** la concentration du composé médiateur dans le bain aqueux de lavage ou de nettoyage est de 0,05 mmol/l à 5 mmol/l, en particulier de 0,1 mmol/l à 2 mmol/l.
- 45 5. Procédé selon l'une des revendications 1 à 4, **caractérisé en ce qu'il** est exécuté à des pH compris dans la plage de pH 2 à pH 12, en particulier de pH 4 à pH 11.
- 50 6. Procédé selon l'une des revendications 1 à 5, **caractérisé en ce que** le composé médiateur organique forme un système d'oxydoréduction réversible en solution aqueuse.
- 55

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

- WO 2009106406 A1 [0005]
- DE 19843571 A1 [0005]
- DE 2412837 [0021]

In der Beschreibung aufgeführte Nicht-Patentliteratur

- *Electrochimica Acta*, 2001, vol. 47, 799-805 [0005]