



(11) **EP 3 095 847 A1**

(12) **EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG**

(43) Veröffentlichungstag:
23.11.2016 Patentblatt 2016/47

(51) Int Cl.:
C11D 3/39 (2006.01) C11D 3/48 (2006.01)

(21) Anmeldenummer: **16168842.9**

(22) Anmeldetag: **10.05.2016**

(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**
Benannte Erstreckungsstaaten:
BA ME
Benannte Validierungsstaaten:
MA MD

(30) Priorität: **20.05.2015 DE 102015209188**

(71) Anmelder: **Henkel AG & Co. KGaA
40589 Düsseldorf (DE)**

(72) Erfinder:
• **HÄTZELT, André
40591 Düsseldorf (DE)**
• **WEIDE, Mirko
40223 Düsseldorf (DE)**
• **BASTIGKEIT, Thorsten
42279 Wuppertal (DE)**
• **DREJA, Michael
41469 Neuss (DE)**
• **KASTNER, Christian
40213 Düsseldorf (DE)**

(54) **WASCH- UND REINIGUNGSMITTEL MIT VERBESSERTER HYGIENELEISTUNG**

(57) Die antimikrobielle Wirksamkeit von Wasch- und Reinigungsmitteln gegen gram-negative Bakterien, Pilze und Hefepilze sollte verbessert werden. Dies gelang im Wesentlichen durch die Verwendung einer Kombination aus per-sauerstoffhaltigem Bleichmittel mit einem Acylhydrazon.

EP 3 095 847 A1

Beschreibung

[0001] Die vorliegende Erfindung betrifft die Verbesserung der antimikrobiellen Wirksamkeit von Wasch- und Reinigungsmitteln durch die Kombination von Bleichmitteln mit bestimmten Acylhydrazonen.

[0002] Mikroorganismen, wie Bakterien, Pilze und Viren können sich auf Oberflächen im Haushalt und auf Textilien ansiedeln; Bakterien und Pilze können sich auf solchen Oberflächen auch vermehren. Dies kann Hygienisiken zur Folge haben, aber auch zu unästhetischen mikrobiellen Belägen, sogenannten Biofilmen, sowie zu unangenehmen Gerüchen führen.

[0003] Insbesondere bei niedrigen Temperaturen werden Mikroorganismen im Waschprozess oft in nicht ausreichendem Maße abgetötet oder wenigstens vom Textil entfernt. Dies kann zur Verbreitung von Keimen von einem Textil auf ein anderes während des Waschprozesses, insbesondere wenn bei diesem ein bleichmittelfreies Waschmittel zum Einsatz kommt, führen.

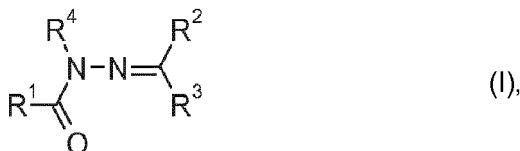
[0004] Wasserstoffperoxid und insbesondere kurzkettige Percarbonsäuren wie Peressigsäure, die unter der perhydrolytischen Wirkung des Wasserstoffperoxids aus Bleichaktivatoren wie TAED freigesetzt werden, sorgen für ein gewisses Maß an Wäschehygiene durch den Waschprozess bei Temperaturen über 40°C. Bei niedrigeren Temperaturen ist ihr desinfizierender Effekt allerdings deutlich eingeschränkt.

[0005] Herkömmliche Bleichkatalysatoren wie zum Beispiel MnTACN zeigen trotz guter Bleichleistungen bei niedrigen Temperaturen keine Verbesserung der Hygieneleistung von Waschmitteln.

[0006] Aus der internationalen Patentanmeldung WO 2009/124855 sind Metallkomplexe mit Acyl-hydrazon-Liganden bekannt, die elektronenziehende Substituenten in der Nähe der Acylgruppe tragen. Die internationale Patentanmeldung WO 2012/080088 offenbart Acylhydrazone mit cyclischen Ammoniumgruppen als Substituenten in der Nähe der Acylgruppe. Aus der internationalen Patentanmeldung WO 2014/063857 A1 ist bekannt, dass derartige Acylhydrazone die Wirksamkeit von bleichmittelhaltigen Waschmitteln gegen das gram-positive Bakterium *Staphylococcus aureus* verbessern.

[0007] Nun wurde gefunden, dass sich bei Einsatz der Kombination persauerstoffhaltiger Bleichmittel mit Acylhydrazonen eine deutliche Verstärkung der antimikrobiellen Wirksamkeit von Wasch- und Reinigungsmitteln gegen gram-negative Bakterien, wie beispielsweise *Pseudomonas aeruginosa*, sowie Pilze und Hefepilze, wie beispielsweise *Candida albicans*, ergibt.

[0008] Gegenstand der Erfindung ist die Verwendung einer Kombination aus persauerstoffhaltigem Bleichmittel mit einem Acylhydrazon der allgemeinen Formel (I),



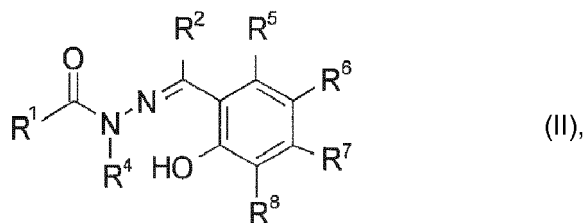
in der R¹ für eine CF₃ oder für eine C₁₋₂₈-Alkyl-, C₂₋₂₈-Alkenyl-, C₂₋₂₂-Alkynyl-, C₃₋₁₂-Cycloalkyl-, C₃₋₁₂-Cycloalkenyl-, Phenyl-, Naphthyl-, C₇₋₉-Aralkyl-, C₃₋₂₀-Heteroalkyl- oder C₃₋₁₂-Cycloheteroalkylgruppe, R² und R³ unabhängig voneinander für Wasserstoff oder eine gegebenenfalls substituierte C₁₋₂₈-Alkyl-, C₂₋₂₈-Alkenyl-, C₂₋₂₂-Alkynyl-, C₃₋₁₂-Cycloalkyl-, C₃₋₁₂-Cycloalkenyl-, C₇₋₉-Aralkyl-, C₃₋₂₈-Heteroalkyl-, C₃₋₁₂-Cycloheteroalkyl-, C₅₋₁₆-Heteroaralkyl-, Phenyl-, Naphthyl- oder Heteroarylgruppe oder R² und R³ zusammen mit dem sie verbindenden Kohlenstoffatom für einen gegebenenfalls substituierten 5-, 6-, 7-, 8- oder 9-gliedrigen Ring, der gegebenenfalls Heteroatome enthalten kann, und

R⁴ für Wasserstoff oder eine C₁₋₂₈-Alkyl-, C₂₋₂₈-Alkenyl-, C₂₋₂₂-Alkynyl-, C₃₋₁₂-Cycloalkyl-, C₃₋₁₂-Cycloalkenyl-, C₇₋₉-Aralkyl-, C₃₋₂₀-Heteroalkyl-, C₃₋₁₂-Cycloheteroalkyl-, C₅₋₁₆-Heteroaralkylgruppe oder eine gegebenenfalls substituierte Phenyl- oder Naphthyl- oder Heteroarylgruppe stehen, zur Verbesserung der antimikrobiellen Wirksamkeit von Wasch- und Reinigungsmitteln gegen gram-negative Bakterien, wie beispielsweise *Pseudomonas aeruginosa*, Pilze und/oder Hefepilze, wie beispielsweise *Candida albicans*.

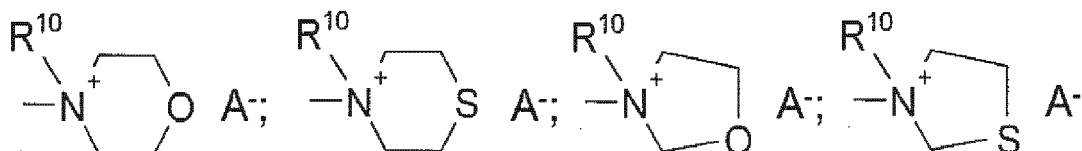
[0009] Die Acylhydrazone können in E- oder Z-Konfiguration vorliegen; wenn R² Wasserstoff ist, kann die Verbindung der allgemeinen Formel (I) in einer ihrer tautomeren Formen oder als Mischung aus diesen vorliegen.

[0010] In den Verbindungen der allgemeinen Formel (I) ist R² vorzugsweise Wasserstoff. R¹ und/oder R³ ist vorzugsweise eine mit einer elektronenziehenden Gruppe substituierte Methyl-, Phenyl- oder Naphthylgruppe. R⁴ ist vorzugsweise Wasserstoff. Als elektronenziehende Gruppe kommt vorzugsweise eine Ammoniumgruppe in Frage, die gegebenenfalls Alkyl- oder Hydroxyalkylgruppen trägt oder unter Einschluss des eine Alkylgruppe tragenden N-Atoms als gegebenenfalls weitere Heteroatome tragende Heterocycloalkylgruppe ausgebildet ist.

[0011] Zu bevorzugten Ausgestaltungen der Verbindungen gemäß allgemeiner Formel (I) gehören solche der allgemeinen Formel (II),



10 in der R¹ für eine C₁₋₄-Alkylgruppe, die einen Substituenten ausgewählt aus

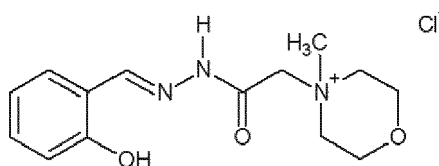


trägt, in dem R¹⁰ für Wasserstoff oder eine C₁₋₂₈-Alkyl-, C₂₋₂₈-Alkenyl-, C₂₋₂₂-Alkinyl-, C₃₋₁₂-Cycloalkyl-, C₃₋₁₂-Cycloalkenyl-, C₇₋₉-Aralkyl-, C₃₋₂₀-Heteroalkyl-, C₃₋₁₂-Cycloheteroalkyl-, C₅₋₁₆-Heteroaralkylgruppe und A⁻ für das Anion einer organischen oder anorganischen Säure steht, R² und R⁴ die für Formel (I) angegebenen Bedeutung haben und R⁵, R⁶, R⁷ und R⁸ unabhängig voneinander für R¹, Wasserstoff, Halogen, eine Hydroxy-, Amino-, eine gegebenenfalls substituierte N-mono- oder di-C₁₋₄-alkyl- oder C₂₋₄-hydroxyalkyl-amino-, N-Phenyl- oder N-Naphthyl-amino-, C₁₋₂₈-Alkyl-, C₁₋₂₈-Alkoxy-, Phenoxy-, C₂₋₂₈-Alkenyl-, C₂₋₂₂-Alkinyl-, C₃₋₁₂-Cycloalkyl-, C₃₋₁₂-Cycloalkenyl-, C₇₋₉-Aralkyl-, C₃₋₂₀-Heteroalkyl-, C₃₋₁₂-Cycloheteroalkyl-, C₅₋₁₆-Heteroaralkyl-, Phenyl- oder Naphthylgruppe stehen, wobei die Substituenten ausgewählt werden aus C₁₋₄-Alkyl-, C₁₋₄-Alkoxy-, Hydroxy-, Sulfo-, Sulfato-, Halogen-, Cyano-, Nitro-, Carboxy-, Phenyl-, Phenoxy-, Naphthoxy-, Amino-, N-mono- oder di-C₁₋₄-alkyl- oder C₂₋₄-hydroxyalkyl-amino-, N-Phenyl- oder N-Naphthylaminogruppen, oder

R⁵ und R⁶ oder R⁶ und R⁷ oder R⁷ und R⁸ unter Ausbildung von 1, 2 oder 3 carbocyclischen oder O-, NR¹⁰- oder S-heterocyclischen, gegebenenfalls aromatischen und/oder gegebenenfalls C₁₋₆-alkylsubstituierten Ringen miteinander verbunden sind.

[0012] Das Anion A⁻ ist vorzugsweise Carboxylat wie Lactat, Citrat, Tartrat oder Succinat, Perchlorat, Tetrafluoroborat, Hexafluorophosphat, Alkylsulfonat, Alkylsulfat, Hydrogensulfat, Sulfat, Dihydrogenphosphat, Hydrogenphosphat, Phosphat, Isocyanat, Rhodanid, Nitrat, Fluorid, Chlorid, Bromid, Hydrogencarbonat oder Carbonat, wobei bei mehrwertigen Anionen der Ladungsausgleich durch die Anwesenheit zusätzlicher Kationen wie Natrium- oder Ammoniumionen erreicht werden kann.

[0013] Besonders bevorzugt ist das Acylhydrazon der Formel



[0014] Die Verbindungen der allgemeinen Formel (I) (oder (II)) verstärken die desinfizierende Wirkung von Persauerstoffverbindungen, ohne das zu reinigende Textil in unannehmbare Weise oxidativ zu schädigen. Durch den Einsatz der erfindungswesentlichen Kombination kommt es zur verbesserten Entfernung der genannten Keime, insbesondere bei niedrigen Waschttemperaturen von unter 60 °C, wie zum Beispiel 30 °C, und schon bei Raumtemperatur.

[0015] Vorzugsweise werden als Persauerstoffverbindungen H₂O₂ oder in Wasser H₂O₂ freisetzende Substanzen eingesetzt, zu denen insbesondere Alkaliperborate, Alkalipercarbonate und Harnstoffperhydrat gehören; möglich ist jedoch auch der Einsatz von Peroxocarbonsäuren wie Diperoxodecandicarbonsäure oder Phthalimidopercaprinsäure, von anderen Peroxo-Säuren oder peroxosäuren Salzen, wie Alkalipersulfaten oder -peroxodisulfaten oder Caroaten, oder von Diacylperoxiden oder Tetraacyldiperoxiden.

[0016] Die Leistung von Verbindungen der allgemeinen Formel (I) oder der allgemeinen Formel (II) kann gegebenenfalls durch die Anwesenheit von Mangan-, Titan-, Cobalt-, Nickel- oder Kupferionen, vorzugsweise Mn(II)-(III)-(IV)-(V), Cu(I)-(II)-(III), Fe(I)-(II)-(III)-(IV), Co(I)-(II)-(III), Ni(I)-(II)-(III), Ti(II)-(III)-(IV) und besonders bevorzugt solchen ausgewählt aus Mn(II)-(III)-(IV)-(V), Cu(I)-(II)-(III), Fe(I)-(II)-(III)-(IV) und Co(I)-(II)-(III), weiter verstärkt werden; gewünschtenfalls kann das Acylhydrazone auch in Form von Komplexverbindungen der genannten Metallzentralatome mit Liganden der

allgemeinen Formel (I) und insbesondere der allgemeinen Formel (II) eingesetzt werden.

[0017] Ein desinfektionsverstärkender Komplex, der einen Liganden mit einem Gerüst gemäß Formel (I) oder Formel (II) aufweist, kann den entsprechenden Liganden einmal oder auch mehrfach, insbesondere zweimal, aufweisen. Er kann ein- oder gegebenenfalls zwei- oder mehrkernig sein. Er kann außerdem weitere Neutral-, Anion- oder Kationliganden, wie beispielsweise H_2O , NH_3 , CH_3OH , Acetylacetone, Terpyridin, organische Anionen, wie beispielsweise Citrat, Oxalat, Tartrat, Formiat, ein C_{2-18} -Carboxylat, ein C_{1-18} -Alkylsulfat, insbesondere Methosulfat, oder ein entsprechendes Alkylsulfonat, anorganische Anionen, wie beispielsweise Halogenid, insbesondere Chlorid, Perchlorat, Tetrafluoroborat, Hexafluorophosphat, Nitrat, Hydrogensulfat, Hydroxid oder Hydroperoxid. Er kann auch verbrückende Liganden, wie beispielsweise Alkylendiamine, aufweisen.

[0018] Ein weiterer Gegenstand der Erfindung ist ein Verfahren zur Entfernung von gram-negativen Bakterien, Pilzen und/oder Hefepilzen von textilen oder harten Oberflächen durch In-Kontakt-Bringen der Oberfläche mit einer wässrigen Zubereitung, die ein genanntes Acylhydrazon und ein persauerstoffhaltiges Bleichmittel aufweist.

[0019] Im Rahmen der erfindungsgemäßen Verwendung und des erfindungsgemäßen Verfahrens ist bevorzugt, wenn die Konzentration der Verbindung gemäß Formel (I) oder Formel (II) in der wässrigen Wasch- oder Reinigungsflotte, wie sie beispielsweise in Waschmaschinen oder Geschirrspülmaschinen zum Einsatz kommt, $0,5 \mu\text{mol/l}$ bis $500 \mu\text{mol/l}$, insbesondere $5 \mu\text{mol/l}$ bis $100 \mu\text{mol/l}$ beträgt. Vorzugsweise liegt die Konzentration an Mangan-, Titan-, Cobalt-, Nickel- und/oder Kupferionen in der wässrigen Flotte im Bereich von $0,05 \mu\text{mol/l}$ bis $500 \mu\text{mol/l}$, insbesondere $1 \mu\text{mol/l}$ bis $100 \mu\text{mol/l}$. Bevorzugte Persauerstoffkonzentrationen (berechnet als H_2O_2) in der wässrigen Flotte liegen im Bereich von $0,001 \text{ g/l}$ bis 10 g/l , insbesondere von $0,1 \text{ g/l}$ bis 1 g/l und besonders bevorzugt von $0,2 \text{ g/l}$ bis $0,5 \text{ g/l}$. Die erfindungsgemäße Verwendung und das erfindungsgemäße Verfahren werden vorzugsweise bei Temperaturen im Bereich von 10°C bis 95°C , insbesondere 20°C bis 40°C und besonders bevorzugt bei Temperaturen unterhalb von 30°C durchgeführt. Die Wasserhärte des zur Zubereitung der wässrigen Flotte zum Einsatz kommenden Wassers liegt vorzugsweise im Bereich von 0°dH bis 27°dH , insbesondere 0°dH bis 21°dH . In der Flotte liegt die Wasserhärte vorzugsweise im Bereich von 0°dH bis 16°dH , insbesondere 0°dH bis 3°dH , was beispielsweise durch den Einsatz üblicher Buildermaterialien oder Wasserenthärter erreicht werden kann. Die erfindungsgemäße Verwendung und das erfindungsgemäße Verfahren werden vorzugsweise bei pH-Werten im Bereich von pH 5 bis pH 12, insbesondere von pH 7 bis pH 11 durchgeführt.

[0020] Die erfindungsgemäße Verwendung erfolgt vorzugsweise derart, dass man ein Wasch- oder Reinigungsmittel, welches eine Persauerstoffverbindung und ein Acylhydrazon der allgemeinen Formel (I) oder der allgemeinen Formel (II) enthält, im Rahmen eines maschinellen oder mit der Hand ausgeführten Wasch- oder Reinigungsvorgangs auf ein verunreinigtes Textil oder eine verunreinigte harte Oberfläche einwirken lässt. Die erfindungsgemäße Verwendung und das erfindungsgemäße Verfahren können besonders einfach durch den Einsatz eines Wasch- oder Reinigungsmittels, das Persauerstoffverbindung und eine Verbindung der Formel (I) oder der Formel (II) oder einen durch Komplexbildung mit einem genannten Übergangsmetallion aus diesen zugänglichen Bleichkatalysator enthält, realisiert werden. Alternativ kann die Persauerstoffverbindung und/oder die Verbindung der Formel (I) oder (II) und/oder ein aus diesen zugänglicher Komplex auch separat zu einer wässrigen Flotte, welche ein Mittel ohne den jeweils genannten Inhaltstoff aufweist, zugesetzt werden.

[0021] Vorzugsweise ist in Wasch- oder Reinigungsmitteln $0,01 \text{ Gew.}\%$ bis $5 \text{ Gew.}\%$, insbesondere $0,05 \text{ Gew.}\%$ bis $0,2 \text{ Gew.}\%$ der Verbindung gemäß Formel (I) oder Formel (II) enthalten. Insbesondere wenn eine Verbindung Formel (I) enthalten ist, ist bevorzugt, dass das Mittel zusätzlich ein Mangan-, Titan-, Cobalt-, Nickel- oder Kupfer-Salz und/oder einen Mangan-, Titan-, Cobalt-, Nickel- oder Kupfer-Komplex ohne einen Liganden, welcher einer Verbindung gemäß Formel (I) entspricht, enthält. Dann liegt das Molverhältnis des genannten Übergangsmetalls oder der Summe der genannten Übergangsmetalle 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 der Mittel sind in diesen $0,05 \text{ Gew.}\%$ bis $1 \text{ Gew.}\%$, insbesondere $0,1 \text{ Gew.}\%$ bis $0,5 \text{ Gew.}\%$ an desinfektionsverstärkendem Komplex, der einen Liganden gemäß Formel (I) aufweist, enthalten. Bevorzugtes Übergangsmetall ist Mn.

[0022] Als in den Mitteln enthaltene Persauerstoffverbindungen 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 $3 \text{ Gew.}\%$ bis $10 \text{ Gew.}\%$ Wasserstoffperoxid enthalten, eingesetzt. Vorzugsweise sind Persauerstoffverbindungen in Mengen von $1 \text{ Gew.}\%$ bis $20 \text{ Gew.}\%$ und besonders bevorzugt von $7 \text{ Gew.}\%$ bis $15 \text{ Gew.}\%$, in Wasch- oder Reinigungsmitteln vorhanden.

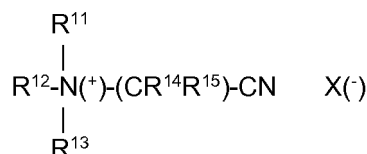
[0023] In einer weiteren bevorzugten Ausgestaltung der Erfindung wird, insbesondere in Gegenwart von H_2O_2 freisetzender Persauerstoffverbindung, ein üblicher Bleichaktivator zusammen mit dem Acylhydrazon der allgemeinen

Formel (I) und insbesondere der allgemeinen Formel (II) eingesetzt. In Wasch- oder Reinigungsmitteln sind Bleichaktivatoren vorzugsweise in Mengen von 0,01 Gew.-% bis 10 Gew.-%, insbesondere von 1 Gew.-% bis 3 Gew.-%, jeweils bezogen auf gesamtes Mittel, enthalten. Vorzugsweise werden unter Perhydrolysebedingungen Peroxocarbonsäure ausbildende Verbindung und Acylhydrazon in Molverhältnissen im Bereich von 4:1 bis 100:1, insbesondere von 25:1 bis 50:1 eingesetzt.

[0024] Als unter Perhydrolysebedingungen Peroxocarbonsäure-liefernde Verbindung können insbesondere Verbindungen, die unter Perhydrolysebedingungen gegebenenfalls substituierte Perbenzoesäure und/oder aliphatische Peroxocarbonsäuren mit 1 bis 12 C-Atomen, insbesondere 2 bis 4 C-Atomen ergeben, allein oder in Mischungen, eingesetzt werden. Geeignet sind Bleichaktivatoren, die O- und/oder N-Acylgruppen insbesondere der genannten C-Atomzahl und/oder gegebenenfalls substituierte Benzoylgruppen tragen. Bevorzugt sind mehrfach acylierte Alkylendiamine, insbesondere Tetraacetylethylendiamin (TAED), acylierte Glykolorile, insbesondere Tetraacetylglykoloril (TAGU), acylierte Triazinderivate, insbesondere 1,5-Diacetyl-2,4-dioxohexahydro-1,3,5-triazin (DADHT), N-Acylimide, insbesondere N-Nonanoylsuccinimid (NOSI), acylierte Phenolsulfonate oder -carboxylate beziehungsweise die Sulfon- oder Carbonsäuren von diesen, insbesondere Nonanoyl- oder Isononanoyl- oder Lauroyloxybenzolsulfonat (NOBS beziehungsweise iso-NOBS beziehungsweise LOBS) oder Decanoyloxybenzoat (DOBA), deren formale Kohlensäureesterderivate wie 4-(2-Decanoyloxyethoxycarbonyloxy)-benzolsulfonat (DECOBS), acylierte mehrwertige Alkohole, insbesondere Triacetin, Ethylenglykoldiacetat und 2,5-Diacetoxy-2,5-dihydrofuran sowie acetyliertes Sorbitol und Mannitol und deren Mischungen (SORMAN), acylierte Zuckerderivate, insbesondere Pentaacetylglukose (PAG), Pentaacetylfructose, Tetraacetylxylose und Octaacetyllactose, acetyliertes, gegebenenfalls N-alkyliertes Glucamin und Gluconolacton, und/oder N-acylierte Lactame, beispielsweise N-Benzoylcaprolactam.

[0025] Die antimikrobielle Wirksamkeit ist besonders ausgeprägt, wenn unter Anwendungsbedingungen des Wasch- oder Reinigungsmittels das Acylhydrazon und organische Persäure gemeinsam vorliegen. In bevorzugten Ausgestaltungen der Erfindung wird daher eine Peroxocarbonsäure oder eine unter Perhydrolysebedingungen eine Peroxocarbonsäure ausbildende Verbindung zusammen mit dem Acylhydrazon der allgemeinen Formel (I) oder (II) eingesetzt, und enthält das Mittel als Persauerstoffverbindung eine Peroxocarbonsäure oder eine Kombination aus Wasserstoffperoxid freisetzender Verbindung mit unter Perhydrolysebedingungen Peroxocarbonsäure bildender Verbindung. Besonders bevorzugt sind in dem Mittel mindestens 1 Gew.-%, insbesondere mindestens 1,5 Gew.-% unter Perhydrolysebedingungen Peroxocarbonsäure bildende Verbindung enthalten.

[0026] Zusätzlich oder alternativ zu den Verbindungen, die unter Perhydrolysebedingungen Peroxocarbonsäuren bilden, können weitere bleichaktivierende Verbindungen, wie beispielsweise Nitrile, aus denen sich unter Perhydrolysebedingungen Perimidsäuren bilden, vorhanden sein. Dazu gehören insbesondere Aminoacetonitrilderivate mit quaternisiertem Stickstoffatom gemäß der Formel



in der R^{11} für -H, - CH_3 , einen C_{2-24} -Alkyl- oder -Alkenylrest, einen substituierten C_{1-24} -Alkyl- oder C_{2-24} -Alkenylrest mit mindestens einem Substituenten aus der Gruppe -Cl, -Br, -OH, - NH_2 , -CN und - $\text{N}^{(+)}\text{-CH}_2\text{-CN}$, einen Alkyl- oder Alkenylarylrest mit einer C_{1-24} -Alkylgruppe, oder für einen substituierten Alkyl- oder Alkenylarylrest mit mindestens einer, vorzugsweise zwei, gegebenenfalls substituierten C_{1-24} -Alkylgruppe(n) und gegebenenfalls weiteren Substituenten am aromatischen Ring steht, R^{12} und R^{13} unabhängig voneinander ausgewählt sind aus - $\text{CH}_2\text{-CN}$, - CH_3 , - $\text{CH}_2\text{-CH}_3$, - $\text{CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_3$, - $\text{CH}(\text{CH}_3)\text{-CH}_3$, - $\text{CH}_2\text{-OH}$, - $\text{CH}_2\text{-CH}_2\text{-OH}$, - $\text{CH}(\text{OH})\text{-CH}_3$, - $\text{CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-OH}$, - $\text{CH}_2\text{-CH}(\text{OH})\text{-CH}_3$, - $\text{CH}(\text{OH})\text{-CH}_2\text{-CH}_3$, - $(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{-O})_n\text{H}$ mit $n = 1, 2, 3, 4, 5$ oder 6, R^{14} und R^{15} unabhängig voneinander eine voranstehend für R^{11} , R^{12} oder R^{13} angegebene Bedeutung haben, wobei mindestens 2 der genannten Reste, insbesondere R^{12} und R^{13} , auch unter Einschluss des Stickstoffatoms und gegebenenfalls weiterer Heteroatome ringschließend miteinander verknüpft sein können und dann vorzugsweise einen Morpholino-Ring ausbilden, und X ein ladungsausgleichendes Anion, vorzugsweise ausgewählt aus Benzolsulfonat, Toluolsulfonat, Cumolsulfonat, den C_{9-15} -Alkylbenzolsulfonaten, den C_{1-20} -Alkylsulfaten, den C_{8-22} -Carbonsäuremethylester-sulfonaten, Sulfat, Hydrogensulfat und deren Gemischen, ist, können eingesetzt werden. Auch sauerstoffübertragende Sulfonimine können eingesetzt werden.

[0027] Die Bleichaktivatoren können zur Vermeidung der Wechselwirkung mit den Persauerstoffverbindungen 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 Trialkylammoni-

umacetonitril besonders bevorzugt ist.

[0028] Zusätzlich zu der erfindungsgemäß zu verwendenden Kombination können auch übliche die Bleiche aktivierende Übergangsmetallkomplexe eingesetzt werden. Diese werden vorzugsweise unter den Cobalt-, Eisen-, Kupfer-, Titan-, Vanadium-, Mangan- und Rutheniumkomplexen ausgewählt. Als Liganden in derartigen Übergangsmetallkomplexen kommen sowohl anorganische als auch organische Verbindungen in Frage, zu denen neben Carboxylaten insbesondere Verbindungen mit primären, sekundären und/oder tertiären Amin- und/oder Alkohol-Funktionen, wie Pyridin, Pyridazin, Pyrimidin, Pyrazin, Imidazol, Pyrazol, Triazol, 2,2'-Bispyridylamin, Tris-(2-pyridylmethyl)amin, 1,4,7-Triazacyclononan und dessen substituierte Derivate wie 1,4,7-Trimethyl-1,4,7-triazacyclononan, 1,5,9-Triazacyclododecan und dessen substituierte Derivate wie 1,5,9-Trimethyl-1,5,9-triazacyclododecan, 1,4,8,11-Tetraazacyclotetradecan und dessen substituierte Derivate wie 5,5,7,12,12,14-Hexamethyl-1,4,8,11-tetraazacyclotetradecan, 1,5,8,12-Tetraaza-bicyclo[6.6.2]hexadecan und dessen substituierte Derivate wie 5,12-Diethyl-1,5,8,12-tetraaza-bicyclo[6.6.2]hexadecan, (Bis-((1-methylimidazol-2-yl)-methyl))-(2-pyridylmethyl)-amin, N,N'-(Bis-(1-methylimidazol-2-yl)-methyl)-ethylendiamin, N-Bis-(2-benzimidazolymethyl)-aminoethanol, 2,6-Bis-(bis-(2-benzimidazolymethyl)aminomethyl)-4-methylphenol, N,N,N',N'-Tetrakis-(2-benzimidazolymethyl)-2-hydroxy-1,3-diaminopropan, 2,6-Bis-(bis-(2-pyridylmethyl)aminomethyl)-4-methylphenol, 1,3-Bis-(bis-(2-benzimidazolymethyl)aminomethyl)-benzol, Sorbitol, Mannitol, Erythritol, Adonitol, Inositol, Lactose, und gegebenenfalls substituierte Salene, Porphine und Porphyrine gehören. Zu den anorganischen Neutralliganden gehören insbesondere Ammoniak und Wasser. Falls nicht sämtliche Koordinationsstellen des Übergangsmetallzentralatoms durch Neutralliganden besetzt sind, enthält der Komplex weitere, vorzugsweise anionische und unter diesen insbesondere ein- oder zweizählige Liganden. Zu diesen gehören insbesondere die Halogenide wie Fluorid, Chlorid, Bromid und Iodid, und die (NO₂)-Gruppe, das heißt ein Nitro-Ligand oder ein Nitrito-Ligand. Die (NO₂)-Gruppe kann an ein Übergangsmetall auch chelatbildend gebunden sein oder sie kann zwei Übergangsmetallatome asymmetrisch oder η^1 -O-verbrücken. Außer den genannten Liganden können die Übergangsmetallkomplexe noch weitere, in der Regel einfacher aufgebaute Liganden, insbesondere ein- oder mehrwertige Anionliganden, tragen. In Frage kommen beispielsweise Nitrat, Acetat, Trifluoracetat, Formiat, Carbonat, Citrat, Oxalat, Perchlorat sowie komplexe Anionen wie Hexafluorophosphat. Die Anionliganden sollen für den Ladungsausgleich zwischen Übergangsmetall-Zentralatom und dem Ligandensystem sorgen. Auch die Anwesenheit von Oxo-Liganden, Peroxo-Liganden und Imino-Liganden ist möglich. Insbesondere derartige Liganden können auch verbrückend wirken, so dass mehrkernige Komplexe entstehen. Im Falle verbrückter, zweikerniger Komplexe müssen nicht beide Metallatome im Komplex gleich sein. Auch der Einsatz zweikerniger Komplexe, in denen die beiden Übergangsmetallzentralatome unterschiedliche Oxidationszahlen aufweisen, ist möglich. Falls Anionliganden fehlen oder die Anwesenheit von Anionliganden nicht zum Ladungsausgleich im Komplex führt, sind in den gemäß der Erfindung zu verwendenden Übergangsmetallkomplex-Verbindungen anionische Gegenionen anwesend, die den kationischen Übergangsmetall-Komplex neutralisieren. Zu diesen anionischen Gegenionen gehören insbesondere Nitrat, Hydroxid, Hexafluorophosphat, Sulfat, Chlorat, Perchlorat, die Halogenide wie Chlorid oder die Anionen von Carbonsäuren wie Formiat, Acetat, Oxalat, Benzoat oder Citrat. Beispiele für einsetzbare Übergangsmetallkomplex-Verbindungen sind Mn(IV)₂(μ -O)₃(1,4,7-trimethyl-1,4,7-triazacyclononan)-di-hexafluorophosphat, [N,N'-Bis[(2-hydroxy-5-vinylphenyl)-methyl]-1,2-diaminocyclohexan]-mangan-(III)-chlorid, [N,N'-Bis[(2-hydroxy-5-nitrophenyl)-methyl]-1,2-diaminocyclohexan]-mangan-(III)-acetat, [N,N'-Bis[(2-hydroxyphenyl)-methyl]-1,2-phenylendiamin]-mangan-(III)-acetat, [N,N'-Bis[(2-hydroxyphenyl)-methyl]-1,2-diaminocyclohexan]-mangan-(III)-chlorid, [N,N'-Bis[(2-hydroxyphenyl)-methyl]-1,2-diaminoethan]-mangan-(III)-chlorid, [N,N'-Bis[(2-hydroxy-5-sulfonatophenyl)-methyl]-1,2-diaminoethan]-mangan-(III)-chlorid, Manganoxalatokomplexe, Nitropentammin-cobalt(III)-chlorid, Nitritopentammin-cobalt(III)-chlorid, Hexammincobalt(III)-chlorid, Chloropentammin-cobalt(III)-chlorid sowie der Peroxo-Komplex [(NH₃)₅Co-O-O-Co(NH₃)₅]Cl₄.

[0029] Wasch- oder Reinigungsmittel, die als insbesondere pulverförmige Feststoffe, in nachverdichteter Teilchenform, als homogene Lösungen oder Suspensionen vorliegen können, können außer der erfindungsgemäß zu verwendenden Kombination aus Persauerstoffverbindung und Verbindung gemäß Formel (I) sowie den genannten Bleichaktivatoren und -katalysatoren im Prinzip alle bekannten und in derartigen Mitteln üblichen Inhaltsstoffe enthalten. Die Mittel können insbesondere Buildersubstanzen, oberflächenaktive Tenside, wassermischbare organische Lösungsmittel, Enzyme, Sequestrierungsmittel, Elektrolyte, pH-Regulatoren, Polymere mit Spezialeffekten, wie soil release-Polymere, Farbübertragungsinhibitoren, Vergrauungsinhibitoren, knitterreduzierende polymere Wirkstoffe und formnerhaltende polymere Wirkstoffe, und weitere Hilfsstoffe, wie optische Aufheller, Schaumregulatoren, Farb- und Duftstoffe, enthalten.

[0030] Ein Mittel kann zur weiteren Verstärkung der Desinfektionswirkung, beispielsweise gegenüber speziellen Keimen, zusätzlich übliche antimikrobielle Wirkstoffe, wie beispielsweise Alkohole, Aldehyde, Säuren, Carbonsäureester, Säureamide, Phenole und Phenolderivate, Diphenyle, Diphenylalkane, Harnstoffderivate, an organische Gerüste gebundene O-Acetate und O-Formale, Benzamidine, Isothiazoline, Phthalimiderivate, Pyridinderivate, Amine, quaternäre Ammoniumverbindungen, Guanidine, amphotere Verbindungen, Chinoline, Benzimidazole, IPBC, Dithiocarbamate, Metalle und Metallverbindungen, wie zum Beispiel Silber und Silbersalze, Halogene, wie zum Beispiel Chlor, Iod und deren Verbindungen, weitere Oxidationsmittel sowie anorganische Stickstoffverbindungen, enthalten. Derartige antimikrobielle Zusatzstoffe sind vorzugsweise in Mengen bis zu 10 Gew.-%, insbesondere von 0,01 Gew.-% bis 5 Gew.-%, jeweils

bezogen auf gesamtes Mittel, enthalten; in bevorzugter Ausgestaltung sind sie jedoch frei von solchen zusätzlichen Desinfektionswirkstoffen.

[0031] Die 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 jeweils 12 bis 18C-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 12C-Atomen im Alkylrest brauchbar.

[0032] Geeignete anionische Tenside sind insbesondere Seifen und solche, die Sulfat- oder Sulfonatgruppen mit bevorzugt Alkaliionen als Kationen enthalten. Verwendbare Seifen sind bevorzugt die Alkalisalze der gesättigten oder ungesättigten Fettsäuren mit 12 bis 18C-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 18C-Atomen und die Sulfatierungsprodukte der genannten nichtionischen Tenside mit niedrigem Ethoxylierungsgrad. Zu den verwendbaren Tensiden vom Sulfonat-Typ gehören lineare Alkylbenzolsulfonate mit 9 bis 14C-Atomen im Alkylteil, Alkylsulfonate mit 12 bis 18C-Atomen, sowie Olefinsulfonate mit 12 bis 18C-Atomen, die bei der Umsetzung entsprechender Monoolefine mit Schwefeltrioxid entstehen, sowie alpha-Sulfofettsäureester, die bei der Sulfonierung von Fettsäuremethyl- oder -ethylestern entstehen.

[0033] Derartige Tenside sind in Waschmitteln in Mengenanteilen von vorzugsweise 5 Gew.-% bis 50 Gew.-%, insbesondere von 8 Gew.-% bis 30 Gew.-%, enthalten,

Ein Waschmittel 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 Glycindiessigsäure, Methylglycindiessigsäure, Nitrilotriessigsäure, Iminodisuccinate wie Ethylendiamin-N,N'-dibernsteinsäure und Hydroxyiminodisuccinate, Ethylendiamintetraessigsäure sowie Polyasparaginsäure, Polyphosphonsäuren, insbesondere Aminotris(methylenphosphonsäure), Ethylendiamintetrakis(methylenphosphonsäure), Lysintetra(methylenphosphonsäure) und 1-Hydroxyethan-1,1-diphosphonsäure, polymere Hydroxyverbindungen wie Dextrin sowie polymere (Poly-)carbonsäuren, insbesondere durch Oxidation von Polysacchariden zugängliche Polycarboxylate, polymere Acrylsäuren, Methacrylsäuren, Maleinsäuren und Mischpolymere aus diesen, die auch geringe Anteile polymerisierbarer Substanzen ohne Carbonsäurefunktionalität einpolymerisiert enthalten können. Die relative mittlere Molekülmasse (hier und im Folgenden: Gewichtsmittel) der Homopolymeren ungesättigter Carbonsäuren liegt im allgemeinen zwischen 5 000 g/mol und 200 000 g/mol, die der Copolymeren zwischen 2 000 g/mol und 200 000 g/mol, vorzugsweise 50 000 g/mol bis 120 000 g/mol, jeweils bezogen auf freie Säure. Ein besonders bevorzugtes Acrylsäure-Maleinsäure-Copolymer weist eine relative mittlere 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 ein Vinylalkohol-Derivat 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 sein, wobei Maleinsäure besonders bevorzugt ist. Die dritte monomere Einheit wird in diesem Fall von Vinylalkohol und/oder vorzugsweise einem veresterten Vinylalkohol gebildet. Insbesondere sind Vinylalkohol-Derivate bevorzugt, welche einen Ester aus kurzkettigen Carbonsäuren, beispielsweise von C₁-C₄-Carbonsäuren, mit Vinylalkohol darstellen. Bevorzugte Polymere enthalten dabei 60 Gew.-% bis 95 Gew.-%, insbesondere 70 Gew.-% bis 90 Gew.-% (Meth)acrylsäure bzw. (Meth)acrylat, besonders bevorzugt Acrylsäure bzw. Acrylat, und Maleinsäure bzw. Maleinat sowie 5 Gew.-% bis 40 Gew.-%, vorzugsweise 10 Gew.-% bis 30 Gew.-% Vinylalkohol und/oder Vinylacetat. Ganz besonders bevorzugt sind dabei Polymere, in denen das Gewichtsverhältnis von (Meth)acrylsäure beziehungsweise (Meth)acrylat zu Maleinsäure beziehungsweise Maleinat zwischen 1:1 und 4:1, vorzugsweise zwischen 2:1 und 3:1 und insbesondere 2:1 und 2,5:1 liegt. Dabei sind sowohl die Mengen als auch die Gewichtsverhältnisse auf die Säuren bezogen. Das zweite saure Monomer beziehungsweise dessen Salz kann auch ein Derivat einer Allylsulfonsäure sein, die in 2-Stellung mit einem Alkylrest, vorzugsweise mit einem C₁-C₄-Alkylrest, oder einem aromatischen Rest, der sich vorzugsweise von Benzol oder Benzol-Derivaten ableitet, substituiert ist. Bevorzugte Terpolymere enthalten dabei 40 Gew.-% bis 60 Gew.-%, insbesondere 45 bis 55 Gew.-% (Meth)acrylsäure beziehungsweise (Meth)acrylat, besonders bevorzugt Acrylsäure beziehungsweise Acrylat, 10 Gew.-% bis 30 Gew.-%, vorzugsweise 15 Gew.-% bis 25 Gew.-% Methallylsulfonsäure bzw. Methallylsulfonat und als drittes Monomer 15 Gew.-% bis 40 Gew.-%, vorzugsweise 20 Gew.-% bis 40 Gew.-% eines Kohlenhydrats. Dieses Kohlenhydrat kann dabei beispielsweise ein Mono-, Di-, Oligo- oder

Polysaccharid sein, wobei Mono-, Di- oder Oligosaccharide bevorzugt sind. Besonders bevorzugt ist Saccharose. Durch den Einsatz des dritten Monomers werden vermutlich Sollbruchstellen in das Polymer eingebaut, die für die gute biologische Abbaubarkeit des Polymers verantwortlich sind. Diese Terpolymere weisen im Allgemeinen eine relative mittlere Molekülmasse zwischen 1 000 g/mol und 200 000 g/mol, vorzugsweise zwischen 200 g/mol und 50 000 g/mol 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 Al-kalisalze, eingesetzt.

[0034] 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, Mitteln eingesetzt.

[0035] Als wasserlösliche anorganische Buildermaterialien kommen insbesondere Polyphosphate, vorzugsweise Natriumtriphosphat, in Betracht. Als wasserunlösliche anorganische Buildermaterialien werden insbesondere kristalline oder amorphe, wasserdispergierbare Alkalialumosilikate, in Mengen nicht über 25 Gew.-%, vorzugsweise von 3 Gew.-% bis 20 Gew.-% und insbesondere in Mengen von 5 Gew.-% bis 15 Gew.-% eingesetzt. Unter diesen sind die kristallinen Natriumalumosilikate in Waschmittelqualität, insbesondere Zeolith A, Zeolith P sowie Zeolith MAP und gegebenenfalls Zeolith 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 liegt in der Regel im Bereich von 100 bis 200 mg CaO pro Gramm.

[0036] Zusätzlich oder alternativ zum genannten wasserunlöslichen Alumosilikat und Alkalicarbonat können weitere wasserlösliche anorganische Buildermaterialien enthalten sein. Zu diesen gehören neben den Polyphosphaten wie Natriumtriphosphat insbesondere die wasserlöslichen kristallinen und/oder amorphen Alkalisilikat-BUILDER. Derartige wasserlösliche anorganische Buildermaterialien sind in den Mitteln vorzugsweise in Mengen von 1 Gew.-% bis 20 Gew.-%, insbesondere von 5 Gew.-% bis 15 Gew.-% enthalten. Die als Buildermaterialien 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 den Mitteln eingesetzt werden. In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform wird ein kristallines Natriumschichtsilikat mit einem Modul von 2 bis 3 eingesetzt, wie es aus Sand und Soda hergestellt werden kann. Natriumsilikate mit einem Modul im Bereich von 1,9 bis 3,5 werden in einer weiteren Ausführungsform eingesetzt. In einer bevorzugten Ausgestaltung solcher Mittel setzt man ein granulares Compound aus Alkalisilikat und Alkalicarbonat ein, wie es zum Beispiel unter dem Namen Nabion® 15 im Handel erhältlich ist.

[0037] Als in den Waschmitteln gegebenenfalls enthaltene Enzyme kommen insbesondere solche aus der Klasse der Proteasen, Lipasen, Cutinasen, Amylasen, Pullulasen, Xylanasen, Hemicellulasen, Cellulasen, Peroxidasen sowie Oxidasen beziehungsweise deren Gemische in Frage, wobei der Einsatz von Protease, Amylase, Lipase und/oder Cellulase besonders bevorzugt ist. Der Anteil beträgt vorzugsweise 0,2 Gew.-% bis 1,5 Gew.-%, insbesondere 0,5 Gew.-% bis 1 Gew.-%. Die Enzyme können in üblicher Weise an Trägerstoffen adsorbiert und/oder in Hüllsubstanzen eingebettet sein oder als konzentrierte, möglichst wasserfreie Flüssigformulierungen eingearbeitet werden.

[0038] Geeignete Vergrauungsinhibitoren beziehungsweise soil-release-Wirkstoffe sind Celluloseether, wie Carboxymethylcellulose, Methylcellulose, Hydroxyalkylcellulosen und Cellulosemischether, wie Methylhydroxyethylcellulose, Methylhydroxypropylcellulose und Methyl-Carboxymethylcellulose. Vorzugsweise werden Natrium-Carboxymethylcellulose und deren Gemische mit Methylcellulose eingesetzt. Zu den üblicherweise eingesetzten Soil-release-Wirkstoffen gehören Copolyester, die Dicarbonsäureeinheiten, Alkylenglykoleinheiten und Polyalkylenglykoleinheiten enthalten. Der Anteil an Vergrauungsinhibitoren und/oder soil-release-Wirkstoffen in den Mitteln liegt im allgemeinen nicht über 2 Gew.-% und beträgt vorzugsweise 0,5 Gew.-% bis 1,5 Gew.-%.

[0039] Als optische Aufheller für insbesondere Textilien aus Cellulosefasern (zum Beispiel Baumwolle) können in Waschmitteln beispielsweise Derivate der Diaminostilbendisulfonsäure beziehungsweise deren Alkalimetallsalze enthalten sein. Geeignet sind zum Beispiel Salze der 4,4'-Bis(2-anilino-4-morpholino-1,3,5-triazin-6-yl-amino)-stilben-2,2'-disulfonsäure oder gleichartig aufgebaute Verbindungen, die anstelle der Morpholinogruppe eine Diethanolaminogruppe, eine Methylaninogruppe oder eine 2-Methoxyethylaminogruppe tragen. Weiterhin können Aufheller vom Typ des sub-

stituierten 4,4'-Distyryl-diphenyl anwesend sein, zum Beispiel 4,4'-Bis-(4-chlor-3-sulfostryl)-diphenyl. Auch Gemische von Aufhellern können verwendet werden. Für Polyamidfasern eignen sich besonders gut Aufheller vom Typ der 1,3-Diaryl-2-pyrazoline, beispielsweise 1-(p-Sulfoamoylphenyl)-3-(p-chlorphenyl)-2-pyrazolin sowie gleichartig aufgebaute Verbindungen. Der Gehalt des Mittels an optischen Aufhellern beziehungsweise Aufhellergemischen liegt im allgemeinen nicht über 1 Gew.-% und vorzugsweise im Bereich von 0,05 Gew.-% bis 0,5 Gew.-%.

[0040] Zu den in Waschmitteln einsetzbaren üblichen Schaumregulatoren gehören beispielsweise Polysiloxan-Kieselsäure-Gemische, wobei die darin enthaltene feinteilige Kieselsäure vorzugsweise silaniert oder anderweitig hydrophobiert ist. Die Polysiloxane können sowohl aus linearen Verbindungen wie auch aus vernetzten Polysiloxan-Harzen sowie aus deren Gemischen bestehen. Weitere Entschäumer sind Paraffinkohlenwasserstoffe, insbesondere Mikroparaffine und Paraffinwachse, deren Schmelzpunkt oberhalb 40 °C liegt, gesättigte Fettsäuren beziehungsweise Seifen mit insbesondere 20 bis 22 C-Atomen, zum Beispiel Natriumbehenat, und Alkalisalze von Phosphorsäuremono- und/oder -dialkylestern, in denen die Alkylketten jeweils 12 bis 22 C-Atome aufweisen. Unter diesen wird bevorzugt Natriummonoalkylphosphat und/oder -dialkylphosphat mit C₁₆- bis C₁₈-Alkylgruppen eingesetzt. Der Anteil der Schaumregulatoren kann vorzugsweise 0,2 Gew.-% bis 2 Gew.-% betragen.

[0041] Die Mittel können Wasser als Lösungsmittel enthalten. Zu den in den 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, Diole 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 Mitteln in Mengen von vorzugsweise nicht über 20 Gew.-%, insbesondere von 1 Gew.-% bis 15 Gew.-%, vorhanden.

[0042] Zur Einstellung eines gewünschten, sich durch die Mischung der übrigen Komponenten nicht von selbst ergebenden pH-Werts können die Mittel system- und umweltverträgliche Säuren, insbesondere Citronensäure, Essigsäure, Weinsäure, Äpfelsäure, Milchsäure, Glykolsäure, Bernsteinsäure, Glutarsäure und/oder Adipinsäure, aber auch Mineralsäuren, insbesondere Schwefelsäure oder Alkalihydrogensulfate, oder Basen, insbesondere Ammonium- oder Alkalihydroxide, enthalten. Derartige pH-Regulatoren sind vorzugsweise nicht über 10 Gew.-%, insbesondere von 0,5 Gew.-% bis 6 Gew.-%, enthalten.

[0043] Die Herstellung fester Mittel bietet keine Schwierigkeiten und kann in im Prinzip bekannter Weise, zum Beispiel durch Sprühtrocknen oder Granulation, erfolgen, wobei thermisch empfindliche Inhaltsstoffe gegebenenfalls später getrennt zugesetzt werden.

[0044] Mittel in Form wässriger oder sonstige übliche Lösungsmittel enthaltender Lösungen werden besonders vorteilhaft durch einfaches Mischen der Inhaltsstoffe, die in Substanz oder als Lösung in einen automatischen Mischer gegeben werden können, hergestellt.

[0045] Die Mittel liegen vorzugsweise als pulverförmige, granulare oder tablettenförmige Präparate vor, die in an sich bekannter Weise, beispielsweise durch Mischen, Granulieren, Walzenkompaktieren und/oder durch Sprühtrocknung der thermisch belastbaren Komponenten und Zumischen der empfindlicheren Komponenten, zu denen insbesondere Enzyme, Bleichmittel und bleichaktivierende Wirkstoffe zu rechnen sind, hergestellt werden können. Zur Herstellung von Mitteln mit erhöhtem Schüttgewicht, insbesondere im Bereich von 650 g/l bis 950 g/l, ist ein Extrusionsschritt aufweisendes Verfahren bevorzugt.

[0046] Zur Herstellung von Mitteln in Tablettenform geht man vorzugsweise derart vor, dass man alle Bestandteile in einem Mischer miteinander vermischt und das Gemisch mittels herkömmlicher Tablettenpressen, beispielsweise Exzenterpressen oder Rundläuferpressen, mit Pressdrücken im Bereich von 200 · 10⁵ Pa bis 1500 · 10⁵ Pa verpresst. Man erhält so problemlos bruchfeste und dennoch unter Anwendungsbedingungen ausreichend schnell lösliche Tabletten mit Biegefestigkeit von normalerweise über 150 N. Vorzugsweise weist eine derart hergestellte Tablette ein Gewicht von 15 g bis 40 g, insbesondere von 20 g bis 30 g auf, bei einem Durchmesser von 35 mm bis 40 mm.

Beispiele

[0047] Die antimikrobielle Wirksamkeit einer 4,33 g/l eines festen, Natriumpercarbonat und TAED aufweisenden Waschmittels enthaltenden Lösung (V1) und von gleich konzentrierten Lösungen ansonsten gleich zusammengesetzter Waschmittel, die zusätzlich 0,09 Gew.-% (E1) oder 1,0 Gew.-% (E2) Morphinium-4-(2-(2-(2-Hydroxyphenylmethyl)-methyl)-hydrazinyl)-2-oxoethyl)-4-methyl-chlorid enthielten, wurden in einem simulierten Waschversuch (Linitest) bei den in den nachfolgenden Tabellen 1 und 2 angegebenen Temperaturen gegenüber den Prüfstämmen *Pseudomonas aeruginosa* (DSM 939) und *Candida albicans* (DSM 1386) getestet.

[0048] In den nachfolgenden Tabellen 1 und 2 ist die Reduktion der Lebendzellzahlen der Prüfstämme angegeben, wobei für den Test in Tabelle 1 die festen Waschmittel in vorgelöster Form zum Einsatz kamen und für den Test in Tabelle 2 die festen Waschmittel ohne vorherigen Lösungsvorgang eingesetzt wurden.

Tabelle 1: Reduktion der Lebendzellzahl

		V1	E1	E2
Pseudomonas aeruginosa	30 °C, 5 Minuten	2,8	4,3	4,5
Pseudomonas aeruginosa	30 °C, 60 Minuten	7,4	7,4	7,4
Pseudomonas aeruginosa	20 °C, 40 Minuten	5,6	7,6	n.b.
Candida albicans	30 °C, 60 Minuten	3,2	3,9	6,5
Candida albicans	30 °C, 60 Minuten	4,3 ^{a)}	5 ^{a)}	6,3 ^{a)}
n.b.: Nicht bestimmt				
a): Konzentration des Mittels 2,33 g/l				

Tabelle 2: Reduktion der Lebendzellzahl

		V1	E1	E2
Pseudomonas aeruginosa	30 °C, 20 Minuten	5,2	7,9	8,3
Candida albicans	30 °C, 20 Minuten	5,3	6,3	6,2

Patentansprüche

1. Verwendung einer Kombination aus persauerstoffhaltigem Bleichmittel mit einem Acylhydrazon der allgemeinen Formel (I),

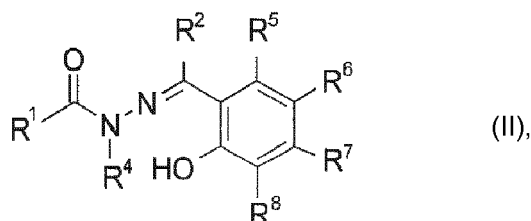


in der R¹ für eine CF₃ oder für eine C₁₋₂₈-Alkyl-, C₂₋₂₈-Alkenyl-, C₂₋₂₂-Alkyl-, C₃₋₁₂-Cycloalkyl-, C₃₋₁₂-Cycloalkenyl-, Phenyl-, Naphthyl-, C₇₋₉-Aralkyl-, C₃₋₂₀-Heteroalkyl- oder C₃₋₁₂-Cycloheteroalkylgruppe, R² und R³ unabhängig voneinander für Wasserstoff oder eine gegebenenfalls substituierte C₁₋₂₈-Alkyl-, C₂₋₂₈-Alkenyl-, C₂₋₂₂-Alkyl-, C₃₋₁₂-Cycloalkyl-, C₃₋₁₂-Cycloalkenyl-, C₇₋₉-Aralkyl-, C₃₋₂₈-Heteroalkyl-, C₃₋₁₂-Cycloheteroalkyl-, C₅₋₁₆-Heteroaralkyl-, Phenyl-, Naphthyl- oder Heteroarylgruppe oder R² und R³ zusammen mit dem sie verbindenden Kohlenstoffatom für einen gegebenenfalls substituierten 5-, 6-, 7-, 8- oder 9-gliedrigen Ring, der gegebenenfalls Heteroatome enthalten kann, und R⁴ für Wasserstoff oder eine C₁₋₂₈-Alkyl-, C₂₋₂₈-Alkenyl-, C₂₋₂₂-Alkyl-, C₃₋₁₂-Cycloalkyl-, C₃₋₁₂-Cycloalkenyl-, C₇₋₉-Aralkyl-, C₃₋₂₀-Heteroalkyl-, C₃₋₁₂-Cycloheteroalkyl-, C₅₋₁₆-Heteroaralkylgruppe oder eine gegebenenfalls substituierte Phenyl- oder Naphthyl- oder Heteroarylgruppe stehen, zur Verbesserung der antimikrobiellen Wirksamkeit von Wasch- und Reinigungsmitteln gegen gram-negative Bakterien, Pilze und/oder Hefepilze.

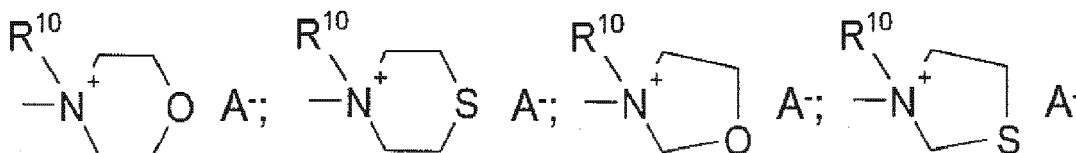
2. Verwendung nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet, dass** man ein Wasch- oder Reinigungsmittel, welches eine Persauerstoffverbindung und ein Acylhydrazon der allgemeinen Formel (I) enthält, im Rahmen eines maschinellen oder mit der Hand ausgeführten Wasch- oder Reinigungsvorgangs auf ein verunreinigtes Textil oder eine verunreinigte harte Oberfläche einwirken lässt.
3. Verfahren zur Entfernung von gram-negativen Bakterien, Pilzen und/oder Hefepilzen von textilen oder harten Oberflächen durch In-Kontakt-Bringen der Oberfläche mit einer wässrigen Zubereitung, die ein Acylhydrazon der allgemeinen Formel (I) und ein persauerstoffhaltiges Bleichmittel aufweist.
4. Verwendung nach Anspruch 1 oder 2 oder Verfahren nach Anspruch 3, **dadurch gekennzeichnet, dass** das Acylhydrazon der allgemeinen Formel (I) in Gegenwart von H₂O₂ oder in Wasser H₂O₂ freisetzenden Substanzen

eingesetzt wird.

5. Verwendung oder Verfahren nach einem der voranstehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet, dass** das Acylhydrazon der allgemeinen Formel (I) in Anwesenheit von Mangan-, Titan-, Cobalt-, Nickel- oder Kupferionen eingesetzt wird.
6. Verwendung oder Verfahren nach einem der voranstehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet, dass** man eine Peroxocarbonsäure oder eine unter Perhydrolysebedingungen eine Peroxocarbonsäure ausbildende Verbindung zusammen mit dem Acylhydrazon der allgemeinen Formel (I) einsetzt.
7. Verwendung oder Verfahren nach einem der voranstehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet, dass** die Konzentration der Verbindung gemäß Formel (I) in der wässrigen Flotte 0,5 $\mu\text{mol/l}$ bis 500 $\mu\text{mol/l}$, insbesondere 5 $\mu\text{mol/l}$ bis 100 $\mu\text{mol/l}$ beträgt.
8. Verwendung oder Verfahren nach einem der voranstehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet, dass** die Persauerstoffkonzentration (berechnet als H_2O_2) in der Flotte im Bereich von 0,001 g/l bis 10 g/l, insbesondere von 0,1 g/l bis 1 g/l und besonders bevorzugt von 0,2 g/l bis 0,5 g/l liegt.
9. Verwendung oder Verfahren nach einem der voranstehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet, dass** das Acylhydrazon der allgemeinen Formel (II) entspricht



in der R^1 für eine C_{1-4} -Alkylgruppe, die einen Substituenten



trägt, in dem R^{10} für Wasserstoff oder eine C_{1-28} -Alkyl-, C_{2-28} -Alkenyl-, C_{2-22} -Alkynyl-, C_{3-12} -Cycloalkyl-, C_{3-12} -Cycloalkenyl-, C_{7-9} -Aralkyl-, C_{3-20} -Heteroalkyl-, C_{3-12} -Cycloheteroalkyl-, C_{5-16} -Heteroaralkylgruppe und A^- für das Anion einer organischen oder anorganischen Säure steht, R^2 und R^4 die für Formel (I) angegebenen Bedeutung haben und

R^5 , R^6 , R^7 und R^8 unabhängig voneinander für R^1 , Wasserstoff, Halogen, eine Hydroxy-, Amino-, eine gegebenenfalls substituierte N-mono- oder di- C_{1-4} -alkyl- oder C_{2-4} -hydroxyalkyl-amino-, N-Phenyl- oder N-Naphthyl-amino-, C_{1-28} -Alkyl-, C_{1-28} -Alkoxy-, Phenoxy-, C_{2-28} -Alkenyl-, C_{2-22} -Alkynyl-, C_{3-12} -Cycloalkyl-, C_{3-12} -Cycloalkenyl-, C_{7-9} -Aralkyl-, C_{3-20} -Heteroalkyl-, C_{3-12} -Cycloheteroalkyl-, C_{5-16} -Heteroaralkyl-, Phenyl- oder Naphthylgruppe stehen, wobei die Substituenten ausgewählt werden aus C_{1-4} -Alkyl-, C_{1-4} -Alkoxy-, Hydroxy-, Sulfo-, Sulfato-, Halogen-, Cyano-, Nitro-, Carboxy-, Phenyl-, Phenoxy-, Naphthoxy-, Amino-, N-mono- oder di- C_{1-4} -alkyl- oder C_{2-4} -hydroxyalkyl-amino-, N-Phenyl- oder N-Naphthyl-aminogruppen, oder R^5 und R^6 oder R^6 und R^7 oder R^7 und R^8 unter Ausbildung von 1, 2 oder 3 carbocyclischen oder O-, NR^{10} - oder S-heterocyclischen, gegebenenfalls aromatischen und/oder gegebenenfalls C_{1-6} -alkylsubstituierten Ringen miteinander verbunden sind.

10. Verwendung oder Verfahren nach einem der voranstehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet, dass** man das Acylhydrazon in Form von Komplexverbindungen von Mangan-, Titan-, Cobalt-, Nickel- oder Kupferzentralatomen mit Liganden der allgemeinen Formel (I), insbesondere der allgemeinen Formel (II), einsetzt.



EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

 Nummer der Anmeldung
EP 16 16 8842

5

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betrifft Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (IPC)
X	US 5 179 127 A (HSU ADAM C [US]) 12. Januar 1993 (1993-01-12) * Spalte 3, Zeile 19 - Zeile 30 * * Spalte 5, Zeile 19 - Zeile 26; Beispiel 2 *	1-3	INV. C11D3/39 C11D3/48
A	DE 10 2012 219359 A1 (HENKEL AG & CO KGAA [DE]) 24. April 2014 (2014-04-24) * Ansprüche; Beispiele *	1-10	
			RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (IPC)
			C11D A01N
Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt			
Recherchenort Den Haag		Abschlußdatum der Recherche 3. Oktober 2016	Prüfer Grittern, Albert
KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTE X : von besonderer Bedeutung allein betrachtet Y : von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer anderen Veröffentlichung derselben Kategorie A : technologischer Hintergrund O : mündliche Offenbarung P : Zwischenliteratur		T : der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze E : älteres Patentdokument, das jedoch erst am oder nach dem Anmeldedatum veröffentlicht worden ist D : in der Anmeldung angeführtes Dokument L : aus anderen Gründen angeführtes Dokument & : Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument	

EPO FORM 1503 03.92 (P04C03)

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

EP 16 16 8842

5 In diesem Anhang sind die Mitglieder der Patentfamilien der im obengenannten europäischen Recherchenbericht angeführten Patentdokumente angegeben.
 Die Angaben über die Familienmitglieder entsprechen dem Stand der Datei des Europäischen Patentamts am
 Diese Angaben dienen nur zur Unterrichtung und erfolgen ohne Gewähr.

03-10-2016

10	Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
	US 5179127 A	12-01-1993	KEINE	
15	DE 102012219359 A1	24-04-2014	DE 102012219359 A1	24-04-2014
			EP 2912156 A1	02-09-2015
			US 2015218494 A1	06-08-2015
			US 2016066575 A1	10-03-2016
			WO 2014063857 A1	01-05-2014
20				
25				
30				
35				
40				
45				
50				
55				

EPO FORM P0461

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

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 2009124855 A [0006]
- WO 2012080088 A [0006]
- WO 2014063857 A1 [0006]