



(11) **EP 3 406 698 A1**

(12) **EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG**

(43) Veröffentlichungstag:
28.11.2018 Patentblatt 2018/48

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

(21) Anmeldenummer: **18171321.5**

(22) Anmeldetag: **08.05.2018**

(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:
KH MA MD TN

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

(72) Erfinder:
• **Bluhm, Nadine**
40233 Düsseldorf (DE)
• **Dreja, Michael**
41469 Neuss (DE)

(30) Priorität: **22.05.2017 DE 102017208585**

(54) **BLEICHENDES WASCH- ODER REINIGUNGSMITTEL MIT OXAZIRIDIN-VORLÄUFER**

(57) Die Oxidations- und Bleichwirkung von Persauerstoffverbindungen bei niedrigen Temperaturen sollte verbessert werden. Dies gelang im Wesentlichen durch den Einsatz einer Kombination aus 0,001 Gew.-% bis unter 0,05 Gew.-%, insbesondere 0,005 Gew.-% bis 0,04

Gew.-% 3-Methyl-benzisothiazol-1,1-dioxid und 0,1 Gew.-% bis 5 Gew.-%, insbesondere 0,4 Gew.-% bis 0,6 Gew.-% unter Perhydrolysebedingungen Peroxocarbon-säure-liefernder Verbindung.

EP 3 406 698 A1

Beschreibung

[0001] Die vorliegende Erfindung betrifft die Verwendung von 3-Methylbenzisothiazol-1,1-dioxid in geringen Mengen zur Aktivierung von Persauerstoffverbindungen in Zusammenhang mit dem Bleichen von Anschmutzungen beim Waschen von Textilien und Reinigen harter Oberflächen, sowie Wasch- und Reinigungsmittel, die geringe Mengen an 3-Methylbenzisothiazol-1,1-dioxid enthalten.

[0002] Anorganische Persauerstoffverbindungen, insbesondere Wasserstoffperoxid und feste Persauerstoffverbindungen, die sich in Wasser unter Freisetzung von Wasserstoffperoxid lösen, wie Natriumperborat und Natriumcarbonat-Perhydrat, werden seit langem als Oxidationsmittel zu Desinfektions- und Bleichzwecken verwendet. Die Oxidationswirkung dieser Substanzen hängt in verdünnten Lösungen stark von der Temperatur ab; so erzielt man beispielsweise mit H_2O_2 oder Alkaliperborat 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 mehrfach acylierte Alkylendiamine, insbesondere Tetraacetylthyldiamin, acylierte Glykolorile, insbesondere Tetraacetylglykoloril, N-acylierte Hydantoine, Hydrazide, Triazole, Hydrotriazine, Urazole, Diketopiperazine, Sulfurylamide und Cyanurate, außerdem Carbonsäureanhydride, insbesondere Phthalsäureanhydrid und Alkylbernsteinsäureanhydride, Carbonsäureester, insbesondere Natrium-nonanoyloxy-benzolsulfonat, Natrium-isononanoyloxy-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 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 Anwendungstemperaturen deutlich unterhalb 60 °C, insbesondere unterhalb 45 °C bis herunter zur Kaltwassertemperatur an Bedeutung.

[0004] Bei niedrigen Temperaturen lässt die Wirkung der bisher bekannten Aktivatorverbindungen in der Regel erkennbar nach.

[0005] Aus der europäischen Patentanmeldung EP 0 453 003 A2 sind Bleichmittel bekannt, die 1 bis 60 Gew.-% Persauerstoffverbindung und 0,05 bis 10 Gew.-% eines Sauerstofftransfer-Wirkstoffs einer allgemeinen Formel $R^1R^2C=NSO_2R^3$ enthalten, die auch N-heterocyc-

loaromatische Sulfonimine wie 3-Methylbenzisothiazol-1,1-dioxid umfasst. Derartige Sulfonimine können durch Sauerstoffaddition an die C=N - Doppelbindung Oxaziridine ausbilden, welche das von einem primären Oxidationsmittel aufgenommene Sauerstoffatom auf Substrate übertragen und somit als sekundäre Oxidationsmittel wirken können. Aus SÖFW-Journal 140 (2014), 48 ist bekannt, dass Oxaziridine in Anwendungskonzentrationen von 0,05 bis 0,25 % in Kombination mit 0,5 bis 2 % TAED die Leistung pulverförmiger Waschmittel signifikant verbessern.

[0006] Überraschenderweise wurde nun gefunden, dass bereits deutliche geringere Mengen an Sulfoniminene geeignet sind, die Bleichwirkung von persauerstoffhaltigen Wasch- und Reinigungsmitteln zu verstärken.

[0007] Gegenstand der Erfindung ist die Verwendung einer Kombination aus 0,001 Gew.-% bis unter 0,05 Gew.-%, insbesondere 0,005 Gew.-% bis 0,04 Gew.-% 3-Methylbenzisothiazol-1,1-dioxid und 0,1 Gew.-% bis 5 Gew.-%, insbesondere 0,4 Gew.-% bis 0,6 Gew.-% unter Perhydrolysebedingungen Peroxocarbonsäure-liefernder Verbindung zur Verstärkung der Reinigungsleistung von persauerstoffhaltigen Wasch- oder Reinigungsmitteln in wässriger, insbesondere tensidhaltiger Flotte. Die Angaben der Gew.-% beziehen sich dabei auf das gesamte Wasch- oder Reinigungsmittel; das gilt auch für alle folgenden Gew.-% - Angaben, wenn nicht ausdrücklich anders angegeben.

[0008] Die erfindungsgemäße Verwendung besteht im Wesentlichen darin, Bedingungen zu schaffen, unter denen die Persauerstoffverbindung und die genannte Kombination miteinander reagieren können, mit dem Ziel, stärker oxidierend wirkende Folgeprodukte zu erhalten. Solche Bedingungen liegen insbesondere dann vor, wenn die Reaktionspartner in einem wässrigen System aufeinandertreffen. Dies kann durch separate Zugabe der Persauerstoffverbindung und der Bestandteile der Kombination zu einer gegebenenfalls wasch- oder reinigungsmittelhaltigen Flotte geschehen. Besonders vorteilhaft wird es jedoch unter Verwendung eines Wasch- oder Reinigungsmittels, welches die genannte Kombination und ein peroxidisches Oxidationsmittel enthält, durchgeführt. Die Persauerstoffverbindung kann auch separat, in Substanz oder als vorzugsweise wässrige Lösung oder Suspension, zum wässrigen System zugegeben werden, wenn ein persauerstoffverbindungs-freies Wasch- oder Reinigungsmittel verwendet wird. Je nach Verwendungszweck können die Bedingungen weit variiert werden. So kommen neben rein wässrigen Lösungen auch Mischungen aus Wasser und geeigneten organischen Lösungsmitteln als Reaktionsmedium in Frage.

[0009] Weitere Gegenstände der Erfindung sind ein Verfahren zum Waschen von Wäsche und ein Verfahren zum Reinigen harter Oberflächen, umfassend die Verfahrensschritte (a) Bereitstellen einer wässrigen Flotte, enthaltend H_2O_2 oder eine in Wasser H_2O_2 liefernde, insbesondere anorganische Persauerstoffverbindung und eine Kombination aus 3-Methylbenzisothiazol-1,1-

dioxid und unter Perhydrolysebedingungen Peroxocarbonsäure-liefernder Verbindung, hergestellt durch Einsatz eines Wasch- oder Reinigungsmittels, das eine Kombination aus 0,001 Gew.-% bis unter 0,05 Gew.-%, insbesondere 0,005 Gew.-% bis 0,04 Gew.-% 3-Methylbenzisothiazol-1,1-dioxid und 0,1 Gew.-% bis 5 Gew.-%, insbesondere 0,4 Gew.-% bis 0,6 Gew.-% unter Perhydrolysebedingungen Peroxocarbonsäure-liefernder Verbindung aufweist, und (b) In-Kontakt-Bringen dieser Flotte mit zu waschenden Textilien oder zu reinigenden harten Oberflächen. Vorzugsweise stellt man den Kontakt zwischen der wässrigen Flotte und dem zu waschenden oder zu reinigenden Gegenstand bei Temperaturen im Bereich von 20 °C bis 40 °C, insbesondere von 20 °C bis 30 °C, her. Vorzugsweise bleibt der zu waschende oder zu reinigende Gegenstand über einen Zeitraum von 20 Minuten bis 120 Minuten, insbesondere von 30 Minuten bis 90 Minuten, mit der wässrigen Flotte in Kontakt. Die erfindungsgemäßen Verfahren können manuell oder mit Hilfe üblicher Vorrichtungen, beispielsweise Waschmaschinen oder Geschirrspülmaschinen, ausgeführt werden. Im Rahmen einer erfindungsgemäßen Verwendung und eines erfindungsgemäßen Verfahrens werden die Einsatzmengen an Persauerstoffverbindungen im allgemeinen so gewählt, dass in der Flotte zwischen 10 ppm und 10 % Aktivsauerstoff, vorzugsweise zwischen 50 ppm und 5000 ppm Aktivsauerstoff vorhanden sind.

[0010] Eine Persauerstoffverbindung gemeinsam mit der genannten Kombination aus 3-Methylbenzisothiazol-1,1-dioxid und unter Perhydrolysebedingungen Peroxocarbonsäure-liefernder Verbindung wird vorzugsweise zum Bleichen von Anschmutzungen, insbesondere von Tee, beim Waschen von Textilien, insbesondere in wässriger, tensidhaltiger Flotte, verwendet. Die Formulierung "Bleichen von Anschmutzungen" ist dabei in ihrer weitesten Bedeutung zu verstehen und umfasst sowohl das Bleichen von sich auf dem Textil befindendem gefärbten Schmutz, das Bleichen von in der Waschflotte befindlichem, vom Textil abgelösten gefärbten Schmutz als auch das oxidative Zerstören von sich in der Waschflotte befindenden Textilfarben, die sich unter den Waschbedingungen von Textilien ablösen, bevor sie auf andersfarbige Textilien aufziehen können.

[0011] Eine weitere bevorzugte Anwendungsform gemäß der Erfindung ist die Verwendung einer Persauerstoffverbindung gemeinsam mit der genannten Kombination aus 3-Methylbenzisothiazol-1,1-dioxid und unter Perhydrolysebedingungen Peroxocarbonsäure-liefernder Verbindung in insbesondere wässrigen, tensidhaltigen Reinigungslösungen für harte Oberflächen, insbesondere für Geschirr, zum Bleichen von gefärbten Anschmutzungen, zum Beispiel Tee. Auch dabei wird unter dem Begriff der Bleiche sowohl das Bleichen von sich auf der harten Oberfläche befindendem Schmutz, insbesondere Tee, als auch das Bleichen von in der Reinigungsflotte, zum Beispiel einer Geschirrspülflotte, befindlichem, von der harten Oberfläche abgelösten Schmutz verstanden.

[0012] Die erfindungsgemäßen Verwendungen zur Verstärkung der Reinigungsleistung von Wasch- und Reinigungsmitteln und zum Bleichen von gefärbten Anschmutzungen können besonders einfach dadurch realisiert werden, dass man die genannte Kombination in eine vorzugsweise tensidhaltige wässrige Flotte einbringt, die auch Persauerstoffverbindung und das zu reinigende Textil oder den zu reinigenden Gegenstand mit harter Oberfläche enthält, wobei die Reihenfolge des Einbringens von erfindungswesentlicher Kombination, Persauerstoffverbindung und Textil oder Gegenstand mit harter Oberfläche beliebig ist, oder eine vorzugsweise tensidhaltige wässrige Flotte, welche die genannte Kombination und Persauerstoffverbindung enthält, auf das zu reinigende Textil oder die zu reinigende harte Oberfläche aufbringt. Vorzugsweise wird die erfindungswesentliche Kombination als Bestandteil eines Wasch- oder Reinigungsmittels eingesetzt, das besonders bevorzugt auch die Persauerstoffverbindung enthält.

[0013] Weitere Gegenstände der Erfindung sind daher Wasch- und Reinigungsmittel, die eine Kombination aus 0,001 Gew.-% bis unter 0,05 Gew.-%, insbesondere 0,005 Gew.-% bis 0,04 Gew.-% 3-Methylbenzisothiazol-1,1-dioxid und 0,1 Gew.-% bis 5 Gew.-%, insbesondere 0,4 Gew.-% bis 0,6 Gew.-% unter Perhydrolysebedingungen Peroxocarbonsäure-liefernder Verbindung enthalten. In wässrigen Wasch- oder Reinigungsflotten werden vorzugsweise Mengen von 1 g/l bis 10 g/l, insbesondere von 2 g/l bis 5 g/l, solcher Mittel eingesetzt.

[0014] Die erfindungsgemäßen Wasch- und Reinigungsmittel, die als insbesondere pulverförmige Feststoffe, in nachverdichteter Teilchenform, als homogene Lösungen oder als Suspensionen beziehungsweise Dispersionen vorliegen können, können außer der erfindungsgemäß verwendeten bleichverstärkenden Verbindung und vorzugsweise Persauerstoffverbindung im Prinzip alle bekannten und in derartigen Mitteln üblichen Inhaltsstoffe enthalten. Die erfindungsgemäßen Wasch- und Reinigungsmittel können insbesondere Buildersubstanzen, oberflächenaktive Tenside, wassermischbare organische Lösungsmittel, Enzyme, Sequestrierungsmittel, Elektrolyte, pH-Regulatoren und weitere Hilfsstoffe, wie optische Aufheller, Vergrauungsinhibitoren, Farbübertragungsinhibitoren, Schaumregulatoren, zusätzliche Persauerstoff-Aktivatoren sowie Farb- und Duftstoffe enthalten.

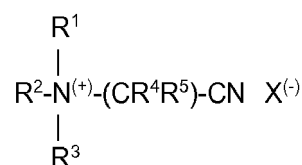
[0015] Als geeignete organische oder anorganische Persauerstoffverbindungen kommen organische Persäuren beziehungsweise persäure Salze organischer Säuren, wie Phthalimidopercaprinsäure, Perbenzoesäure oder Salze der Diperdodecandisäure, insbesondere aber anorganische Persauerstoffverbindungen wie Wasserstoffperoxid und unter den Reinigungsbedingungen Wasserstoffperoxid abgebende anorganische Salze, wie Perborat, Percarbonat und/oder Persilikat, und Wasserstoffperoxid-Einschlussverbindungen, wie H₂O₂-Harnstoffaddukte, 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. Die Persauerstoffverbindungen können als solche oder in Form dieser enthaltender Mittel, die prinzipiell alle üblichen Wasch- oder Reinigungsmittelbestandteile enthalten können, zu der Wasch- beziehungsweise Reinigungslauge zugegeben werden. Besonders bevorzugt wird Alkalipercarbonat, Alkaliperborat-Monohydrat oder Wasserstoffperoxid in Form wässriger Lösungen, die 3 Gew.-% bis 10 Gew.-% Wasserstoffperoxid enthalten, eingesetzt. Hierbei und im Folgenden ist Natrium das bevorzugte Alkalimetall. Falls ein erfindungsgemäßes Wasch- oder Reinigungsmittel Persauerstoffverbindungen, insbesondere Natriumpercarbonat, enthält, sind diese vorzugsweise in Mengen von 1 Gew.-% bis 15 Gew.-%, insbesondere von 4 Gew.-% bis 6 Gew.-% darin vorhanden.

[0016] 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 die eingangs zitierten Bleichaktivatoren, die O- und/oder N-Acylgruppen insbesondere der genannten C-Atomzahl und/oder gegebenenfalls substituierte Benzoylgruppen tragen. Bevorzugt sind mehrfach acylierte Alkyldiamine, insbesondere Tetraacetylenylendiamin (TAED), acylierte Glykolorile, insbesondere Tetraacetylglykoloril (TAGU), acylierte Triazinderivate, insbesondere 1,5-Diacetyl-2,4-dioxo-hexahydro-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), 4-(2-Decanoyloxyethoxycarbonyloxy)-benzolsulfonat (DECOBS) oder Decanoyloxybenzoat (DOBA), 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. Ein erfindungsgemäßes Wasch- oder Reinigungsmittel enthält vorzugsweise TAED.

[0017] Zusätzlich zu den Verbindungen, die unter Perhydrolysebedingungen Peroxocarbonsäuren bilden, oder an deren Stelle können weitere bleichaktivierende Verbindungen, wie beispielsweise Nitrile, aus denen sich Perimidsäuren bilden, vorhanden sein. Dazu gehören insbesondere Aminoacetonitrilderivate mit quaternier-

tem Stickstoffatom gemäß der Formel



in der R^1 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^2 und R^3 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^4 und R^5 unabhängig voneinander eine voranstehend für R^1 , R^2 oder R^3 angegebene Bedeutung haben, wobei mindestens 2 der genannten Reste, insbesondere R^2 und R^3 , 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} -Carbonsäuremethylestersulfonaten, Sulfat, Hydrogensulfat und deren Gemischen, ist, können eingesetzt werden.

[0018] Auch die zusätzliche Anwesenheit von bleichkatalysierenden Übergangsmetallkomplexen ist möglich. Diese werden vorzugsweise unter den Cobalt-, Eisen-, Kupfer-, Titan-, Vanadium-, Mangan- und Rutheniumkomplexen ausgewählt. Als Liganden in den 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, 1,4,7-Trimethyl-1,4,7-triazacyclononan, 1,5,9-Trimethyl-1,5,9-triazacyclododecan, (Bis-((1-methylimidazol-2-yl)-methyl))-(2-pyridylmethyl)-amin, N,N'-(Bis-(1-methylimidazol-2-yl)-methyl)-ethyldiamin, N-Bis-(2-benzimidazolylmethyl)-aminoethanol, 2,6-Bis-(bis-(2-benzimidazolylmethyl)aminomethyl)-4-methylphenol, N,N,N',N'-Tetrakis-(2-benzimidazolylmethyl)-2-hydroxy-1,3-diaminopropan, 2,6-Bis-(bis-(2-pyridylmethyl)aminomethyl)-4-methylphenol, 1,3-Bis-(bis-(2-benzimidazolylmethyl)aminomethyl)-benzol, Sorbitol, Man-

nitrol, 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 $(\text{NO}_2)^-$ -Gruppe, das heißt ein Nitro-Ligand oder ein Nitrito-Ligand. Die $(\text{NO}_2)^-$ -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 im Aktivatorsystem gemäß der Erfindung zu verwendenden 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, 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, sodass 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 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, Benzoat, Citrat oder Oxalat. Beispiele für solche zusätzlichen Übergangsmetallkomplex-Verbindungen sind $\text{Mn(IV)}_2(\mu\text{-O})_3(1,4,7\text{-trimethyl-}1,4,7\text{-triazacyclononan})\text{-di-hexafluorophosphat}$, $[\text{N,N'-Bis}[(2\text{-hydroxy-5-vinylphenyl)-methylen}]\text{-}1,2\text{-diaminocyclohexan}]\text{-mangan-(III)-chlorid}$, $[\text{N,N'-Bis}[(2\text{-hydroxy-5-nitrophenyl)-methylen}]\text{-}1,2\text{-diaminocyclohexan}]\text{-mangan-(III)-acetat}$, $[\text{N,N'-Bis}[(2\text{-hydroxyphenyl)-methylen}]\text{-}1,2\text{-phenylendiamin}]\text{-mangan-(III)-acetat}$, $[\text{N,N'-Bis}[(2\text{-hydroxyphenyl)-methylen}]\text{-}1,2\text{-diaminocyclohexan}]\text{-mangan-(III)-chlorid}$, $[\text{N,N'-Bis}[(2\text{-hydroxyphenyl)-methylen}]\text{-}1,2\text{-diaminoethan}]\text{-mangan-(III)-chlorid}$, $[\text{N,N'-Bis}[(2\text{-hydroxy-5-sulfonato-phenyl)-methylen}]\text{-}1,2\text{-diaminoethan}]\text{-mangan-(III)-chlorid}$, Mangan-Oxalat, Nitropentammin-cobalt(III)-chlorid, Nitritopentammin-cobalt(III)-chlorid, Hexammincobalt(III)-chlorid, Chloropentammin-cobalt(III)-chlorid sowie der Peroxo-

Komplex $[(\text{NH}_3)_5\text{Co-O-O-Co}(\text{NH}_3)_5]\text{Cl}_4$.

[0019] Die erfindungsgemäßen Mittel können ein oder mehrere Tenside enthalten, wobei insbesondere anionische Tenside, nichtionische Tenside und deren Gemische in Frage kommen. Geeignete nichtionische Tenside sind insbesondere Alkylglykoside und Ethoxylierungs- und/oder Propoxylierungsprodukte von Alkylglykosiden oder linearen oder verzweigten Alkoholen mit jeweils 12 bis 18 C-Atomen im Alkylteil und 3 bis 20, vorzugsweise 4 bis 10 Alkylethergruppen. Weiterhin sind entsprechende Ethoxylierungs- und/oder Propoxylierungsprodukte von N-Alkyl-aminen, vicinalen Diolen, Fettsäureestern und Fettsäureamiden, die hinsichtlich des Alkylteils den genannten langkettigen Alkoholderivaten entsprechen, sowie von Alkylphenolen mit 5 bis 12 C-Atomen im Alkylrest brauchbar.

[0020] 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 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 Schwefelsäurehalbesten von Fettalkoholen mit 12 bis 18 C-Atomen und die Sulfatierungsprodukte der genannten nichtionischen Tenside mit niedrigem Ethoxylierungsgrad. Zu den verwendbaren Tensiden vom Sulfonat-Typ gehören lineare Alkylbenzolsulfonate mit 9 bis 14 C-Atomen im Alkylteil, Alkansulfonate mit 12 bis 18 C-Atomen, sowie Olefinsulfonate mit 12 bis 18 C-Atomen, die bei der Umsetzung entsprechender Monoolefine mit Schwefeltrioxid entstehen, sowie alpha-Sulfofettsäureester, die bei der Sulfonierung von Fettsäuremethyl- oder -ethylestern entstehen.

[0021] Derartige Tenside sind in den erfindungsgemäßen Reinigungs- oder Waschmitteln in Mengenanteilen von vorzugsweise 5 Gew.-% bis 50 Gew.-%, insbesondere von 8 Gew.-% bis 30 Gew.-%, enthalten, während die erfindungsgemäßen Mittel zur Reinigung von harten Oberflächen, insbesondere von Geschirr, vorzugsweise 0,1 Gew.-% bis 20 Gew.-%, insbesondere 0,2 Gew.-% bis 5 Gew.-% Tenside, enthalten.

[0022] Ein erfindungsgemäßes Mittel enthält vorzugsweise mindestens einen wasserlöslichen und/oder wasserunlöslichen, organischen und/oder anorganischen Builder. Zu den wasserlöslichen organischen Builder-substanzen gehören Polycarbonsäuren, insbesondere Citronensäure, Zuckersäuren und Carboxymethylinuline, monomere und polymere Aminopolycarbonsäuren, insbesondere Glycindiessigsäure, Methylglycindiessigsäure, Nitrilotriessigsäure, Iminodisuccinate wie Ethylendiamin-N,N'-dibernsteinsäure und Hydroxyiminodisuccinate, Ethylendiamintetraessigsäure sowie Polyasparaginsäure, Polyphosphonsäuren, insbesondere Amino-tris(methylenphosphonsäure), Ethylendiamintetakis(methylenphosphonsäure), Lysintetra(methylenphosphonsäure) und 1-Hydroxyethan-1,1-diphosphon-

säure, polymere Hydroxyverbindungen wie Dextrin sowie polymere (Polycarbonsäuren, 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 g/mol bis 100 000 g/mol auf. Geeignete, wenn auch weniger bevorzugte Verbindungen dieser Klasse sind Copolymere der Acrylsäure oder Methacrylsäure mit Vinylthern, 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)acryl-

säure 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 Alkalisalze, eingesetzt.

[0023] Derartige organische Buildersubstanzen können gewünschtenfalls in Mengen bis zu 40 Gew.-%, insbesondere bis zu 25 Gew.-% und vorzugsweise von 1 Gew.-% bis 8 Gew.-% enthalten sein. Mengen nahe der genannten Obergrenze werden vorzugsweise in pastenförmigen oder flüssigen, insbesondere wasserhaltigen, erfindungsgemäßen Mitteln eingesetzt.

[0024] 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.

[0025] 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 Builder-

materialien sind in erfindungsgemäßen 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 SiO_2 unter 0,95, insbesondere von 1:1,1 bis 1:12 auf und können amorph oder kristallin vorliegen. Bevorzugte Alkalisilikate sind die Natriumsilikate, insbesondere die amorphen Natriumsilikate, mit einem molaren Verhältnis $\text{Na}_2\text{O}:\text{SiO}_2$ von 1:2 bis 1:2,8. Als kristalline Silikate, die allein oder im Gemisch mit amorphen Silikaten vorliegen können, werden vorzugsweise kristalline Schichtsilikate der allgemeinen Formel $\text{Na}_2\text{Si}_x\text{O}_{2x+1} \cdot y \text{H}_2\text{O}$ eingesetzt, in der x, das sogenannte Modul, eine Zahl von 1,9 bis 4 und y eine Zahl von 0 bis 20 ist und bevorzugte Werte für x 2, 3 oder 4 sind. Bevorzugte kristalline Schichtsilikate sind solche, bei denen x in der genannten allgemeinen Formel die Werte 2 oder 3 annimmt. Insbesondere sind sowohl β - als auch δ -Natriumdisilikate ($\text{Na}_2\text{Si}_2\text{O}_5 \cdot y \text{H}_2\text{O}$) 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 erfindungsgemäßen Mitteln eingesetzt werden. In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform erfindungsgemäßer Mittel wird ein kristallines Natriumschichtsilikat mit einem Modul von 2 bis 3 eingesetzt, wie es aus Sand und Soda hergestellt werden kann. Natriumsilikate mit einem Modul im Bereich von 1,9 bis 3,5 werden in einer weiteren Ausführungsform erfindungsgemäßer Mittel eingesetzt. In einer bevorzugten Ausgestaltung erfindungsgemäßer Mittel setzt man ein granulares Compound aus Alkalisilikat und Alkalicarbonat ein, wie es zum Beispiel unter dem Namen Nabion® 15 im Handel erhältlich ist.

[0026] Erfindungsgemäße maschinelle Geschirreinigungsmittel sind vorzugsweise niederalkalisch und enthalten die üblichen Alkaliträger wie zum Beispiel Alkalisilikate, Alkalicarbonat und/oder Alkalihydrogencarbonate. Zu den üblicherweise eingesetzten Alkaliträgern zählen Carbonate, Hydrogencarbonate und Alkalisilikate mit einem Molverhältnis $\text{SiO}_2/\text{M}_2\text{O}$ (M = Alkaliatom) von 1,5 : 1 bis 2,5 : 1. Alkalisilikate können dabei in Mengen von bis zu 30 Gew.-%, bezogen auf das gesamte Mittel, enthalten sein. Auf den Einsatz der hoch alkalischen Metasilikate als Alkaliträger wird vorzugsweise ganz verzichtet. Das in den erfindungsgemäßen Mitteln bevorzugt eingesetzte Alkaliträgersystem ist ein Gemisch aus Carbonat und Hydrogencarbonat, vorzugsweise Natriumcarbonat und -hydrogencarbonat, das in einer Menge von bis zu 60 Gew.-%, vorzugsweise 10 Gew.-% bis 40 Gew.-%, enthalten ist. Je nachdem, welcher pH-Wert letztendlich gewünscht wird, variiert das Verhältnis von eingesetztem Carbonat und eingesetztem Hydrogencarbonat, üblicherweise wird jedoch ein Überschuss an Natriumhydrogencarbonat eingesetzt, sodass das Gewichtsverhältnis zwischen Hydrogencarbonat und Carbonat im allgemeinen 1 : 1 bis 15 : 1 beträgt.

[0027] In einer weiteren Ausführungsform erfindungs-

gemäßer Mittel zur Reinigung von Geschirr sind in diesen 20 Gew.-% bis 40 Gew.-% wasserlöslicher organischer Builder, insbesondere Alkalicitrat, 5 Gew.-% bis 15 Gew.-% Alkalicarbonat und 20 Gew.-% bis 40 Gew.-% Alkalidisilikat enthalten.

[0028] Als in den erfindungsgemäßen Mitteln 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.

[0029] 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 erfindungsgemäßen Mitteln liegt im allgemeinen nicht über 2 Gew.-% und beträgt vorzugsweise 0,5 Gew.-% bis 1,5 Gew.-%.

[0030] Als optische Aufheller für insbesondere Textilien aus Cellulosefasern (zum Beispiel Baumwolle) können 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 Methylaminogruppe oder eine 2-Methoxyethylaminogruppe tragen. Weiterhin können Aufheller vom Typ des substituierten 4,4'-Distyryl-diphenyl anwesend sein, zum Beispiel 4,4'-Bis-(4-chlor-3-sulfo-2-styryl)-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.-%, vorzugsweise 0,05 Gew.-% bis 0,5 Gew.-%. In einer bevorzugten Ausführungsform der Erfindung ist das Mittel frei von derartigen Wirkstoffen.

[0031] Zu den in den erfindungsgemäßen Mitteln einsetzbaren üblichen Schaumregulatoren gehören bei-

spielsweise 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 Paraffinwaxse, 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.

[0032] Zu den in den erfindungsgemäßen Mitteln, insbesondere wenn sie in flüssiger oder pastöser Form vorliegen, verwendbaren organischen Lösungsmitteln gehören Alkohole mit 1 bis 4 C-Atomen, insbesondere Methanol, Ethanol, Isopropanol und tert.-Butanol, 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 erfindungsgemäßen Mitteln in Mengen von vorzugsweise nicht über 20 Gew.-%, insbesondere von 1 Gew.-% bis 15 Gew.-%, vorhanden.

[0033] Zur Einstellung eines gewünschten, sich durch die Mischung der übrigen Komponenten nicht von selbst ergebenden pH-Werts können die erfindungsgemäßen Mittel system- und umweltverträgliche Säuren, insbesondere Citronensäure, Essigsäure, Weinsäure, Äpfelsäure, Milchsäure, Glykolsäure, Bernsteinsäure, Glutarsäure und/oder Adipinsäure, aber auch Mineralsäuren, insbesondere Schwefelsäure oder Alkalihydrogensulfate, oder Basen, insbesondere Ammonium- oder Alkalihydroxide, enthalten. Derartige pH-Regulatoren sind in den erfindungsgemäßen Mitteln vorzugsweise nicht über 10 Gew.-%, insbesondere von 0,5 Gew.-% bis 6 Gew.-%, enthalten.

[0034] Die Herstellung der erfindungsgemäßen festen Mittel bietet keine Schwierigkeiten und kann in im Prinzip bekannter Weise, zum Beispiel durch Sprühtrocknen oder Granulation, erfolgen, wobei Persauerstoffverbindung und Bleichkatalysator gegebenenfalls später getrennt zugesetzt werden.

[0035] Erfindungsgemäße Mittel in Form wässriger oder sonstige übliche Lösungsmittel enthaltender Lösungen werden besonders vorteilhaft durch einfaches Mischen der Inhaltsstoffe, die in Substanz oder als Lösung in einen automatischen Mischer gegeben werden können, hergestellt.

[0036] Die erfindungsgemäßen Mittel liegen vorzugsweise als pulverförmige, granulare oder tablettenförmige Präparate vor, die in an sich bekannter Weise, beispielsweise durch Mischen, Granulieren, Walzenkompaktie-

ren und/oder durch Sprühtrocknung der thermisch belastbaren Komponenten und Zumischen der empfindlicheren Komponenten, zu denen insbesondere Enzyme, Bleichmittel und das bleichaktivierende System zu rechnen sind, hergestellt werden können. Zur Herstellung erfindungsgemäßer Mittel mit erhöhtem Schüttgewicht, insbesondere im Bereich von 650 g/l bis 950 g/l, ist ein Extrusionsschritt aufweisendes Verfahren bevorzugt.

[0037] 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 1 500 · 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.

[0038] Die Herstellung erfindungsgemäßer Mittel in Form von nicht staubenden, lagerstabil rieselfähigen Pulvern und/oder Granulaten mit hohen Schüttdichten im Bereich von 800 g/l bis 1000 g/l kann auch dadurch erfolgen, dass man in einer ersten Verfahrensteilstufe die Builder-Komponenten mit wenigstens einem Anteil flüssiger Mischungskomponenten unter Erhöhung der Schüttdichte dieses Vorgemisches vermischt und nachfolgend - gewünschtenfalls nach einer Zwischentrocknung - die weiteren Bestandteile des Mittels, darunter den leistungsverstärkenden Wirkstoff oder die leistungsverstärkende Wirkstoffkombination, mit dem so gewonnenen Vorgemisch vereint.

Beispiele: Bleichversuche

[0039] Es wurden Waschversuche bei 30 °C mit den in der nachfolgenden Tabelle angegebenen standardisierten Anschmutzungen auf Baumwolle unter Einsatz einer Waschlauge mit 3,8 g/l eines Waschmittels V1, enthaltend 5 Gew.-% Natriumpercarbonat, durchgeführt. Zum Vergleich wurden ansonsten identische Waschlauen angesetzt, die das ansonsten wie V1 zusammengesetzte Waschmittel V2 mit zusätzlich 0,5 Gew.-% TAED oder das ansonsten wie V2 zusammengesetzte Waschmittel M1 mit zusätzlich 0,025 Gew.-% 3-Methylbenzothiazol-1,1-dioxid (Ausgleich jeweils über Verminderung der Füllsalzmenge) enthielt. Die Auswertung erfolgte über Farbabstandsmessung gemäß der L*a*b*-Werte und die daraus berechneten Y-Werte als Maß für die Helligkeit. Die folgende Tabelle zeigt die Y-Werte, die sich nach dem Waschen ergaben.

Anschmutzung / Mittel	V1	V2	M1
Rote Beete	68,5	69,7	72,4

(fortgesetzt)

Anschmutzung / Mittel	V1	V2	M1
Rotwein	64,7	66,5	68,7
Brombeersaft	71,0	n.b.	74,5
Schwarzer Johannisbeersaft	63,8	66,4	70,4
Blaubeersaft	63,6	65,6	68,6
Blut	69,8	n.b.	73,0
Kaffee	67,4	67,7	71,2
Tee	52,4	53,4	55,9
Kakaogetränk	48,1	48,3	51,4
n.b.: nicht bestimmt			

[0040] Die Y-Werte bei Einsatz der erfindungswesentlichen Wirkstoffkombination sind größer als diejenigen, die sich beim Einsatz nur des bleichmittelhaltigen oder des bleichmittel- und bleichaktivatorhaltigen Waschmittels ergeben, was einem höheren Weißgrad und somit einer verbesserten Fleckentfernung entspricht.

Patentansprüche

- Verwendung einer Kombination aus 0,001 Gew.-% bis unter 0,05 Gew.-%, insbesondere 0,005 Gew.-% bis 0,04 Gew.-% 3-Methylbenzothiazol-1,1-dioxid und 0,1 Gew.-% bis 5 Gew.-%, insbesondere 0,4 Gew.-% bis 0,6 Gew.-% unter Perhydrolysebedingungen Peroxocarbonsäure-liefernder Verbindung zur Verstärkung der Reinigungsleistung von persauerstoffhaltigen Wasch- oder Reinigungsmitteln in wässriger, insbesondere tensidhaltiger Flotte.
- Verwendung einer Kombination aus 0,001 Gew.-% bis unter 0,05 Gew.-%, insbesondere 0,005 Gew.-% bis 0,04 Gew.-% 3-Methylbenzothiazol-1,1-dioxid und 0,1 Gew.-% bis 5 Gew.-%, insbesondere 0,4 Gew.-% bis 0,6 Gew.-% unter Perhydrolysebedingungen Peroxocarbonsäure-liefernder Verbindung zum Bleichen von Farbanschmutzungen beim Waschen von Textilien, insbesondere in wässriger, tensidhaltiger Flotte, oder in insbesondere wässrigen, tensidhaltigen Reinigungslösungen für harte Oberflächen, insbesondere für Geschirr, zum Bleichen von gefärbten Anschmutzungen, insbesondere von Tee.
- Wasch- oder Reinigungsmittel, **dadurch gekennzeichnet, dass** es eine Kombination aus 0,001 Gew.-% bis unter 0,05 Gew.-%, insbesondere 0,005 Gew.-% bis 0,04 Gew.-% 3-Methylbenzothiazol-1,1-dioxid und 0,1 Gew.-% bis 5 Gew.-%, insbesondere 0,4 Gew.-% bis 0,6 Gew.-% unter Perhydroly-

sebedingungen Peroxocarbonsäure-liefernder Verbindung enthält.

- Mittel nach Anspruch 3, **dadurch gekennzeichnet, dass** es Persauerstoffverbindung enthält.
- Mittel nach Anspruch 4, **dadurch gekennzeichnet, dass** es 1 Gew.-% bis 15 Gew.-%, insbesondere von 4 Gew.-% bis 6 Gew.-% Persauerstoffverbindung enthält.
- Verwendung nach Anspruch 1 oder 2 oder Mittel nach Anspruch 4 oder 5, **dadurch gekennzeichnet, dass** es sich um eine anorganische Persauerstoffverbindung handelt.
- Verfahren zum Waschen von Wäsche, umfassend die Verfahrensschritte (a) Bereitstellen einer wässrigen Flotte, enthaltend H_2O_2 oder eine in Wasser H_2O_2 liefernde, insbesondere anorganische Persauerstoffverbindung und eine Kombination aus 3-Methylbenzothiazol-1,1-dioxid und unter Perhydrolysebedingungen Peroxocarbonsäure-liefernder Verbindung, hergestellt durch Einsatz eines Wasch- oder Reinigungsmittels, das eine Kombination aus 0,001 Gew.-% bis unter 0,05 Gew.-%, insbesondere 0,005 Gew.-% bis 0,04 Gew.-% 3-Methylbenzothiazol-1,1-dioxid und 0,1 Gew.-% bis 5 Gew.-%, insbesondere 0,4 Gew.-% bis 0,6 Gew.-% unter Perhydrolysebedingungen Peroxocarbonsäure-liefernder Verbindung aufweist, und (b) In-Kontakt-Bringen dieser Flotte mit zu waschenden Textilien.
- Verfahren zum Reinigen harter Oberflächen, umfassend die Verfahrensschritte (a) Bereitstellen einer wässrigen Flotte, enthaltend H_2O_2 oder eine in Wasser H_2O_2 liefernde, insbesondere anorganische Persauerstoffverbindung und eine Kombination aus 3-Methylbenzothiazol-1,1-dioxid und unter Perhydrolysebedingungen Peroxocarbonsäure-liefernder Verbindung, hergestellt durch Einsatz eines Wasch- oder Reinigungsmittels, das eine Kombination aus 0,001 Gew.-% bis unter 0,05 Gew.-%, insbesondere 0,005 Gew.-% bis 0,04 Gew.-% 3-Methylbenzothiazol-1,1-dioxid und 0,1 Gew.-% bis 5 Gew.-%, insbesondere 0,4 Gew.-% bis 0,6 Gew.-% unter Perhydrolysebedingungen Peroxocarbonsäure-liefernder Verbindung aufweist, und (b) In-Kontakt-Bringen dieser Flotte mit zu reinigenden harten Oberflächen.
- Verfahren nach Anspruch 7 oder 8, **dadurch gekennzeichnet, dass** man den Kontakt zwischen der wässrigen Flotte und dem zu waschenden oder zu reinigenden Gegenstand bei Temperaturen im Bereich von 20 °C bis 40 °C, insbesondere von 20 °C bis 30 °C, herstellt, und/oder dass der zu waschende oder zu reinigende Gegenstand über einen Zeitraum von 20 Minuten bis 120 Minuten, insbesondere von

30 Minuten bis 90 Minuten, mit der wässrigen Flotte in Kontakt bleibt.

10. Verwendung, Mittel oder Verfahren nach einem der voranstehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet, dass** die Persauerstoffverbindung Natriumpercarbonat und/oder die unter Perhydrolysebedingungen Peroxocarbonsäure-liefernde Verbindung TAED ist.

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55



EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

 Nummer der Anmeldung
 EP 18 17 1321

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	EP 0 446 982 A2 (UNILEVER NV [NL]; UNILEVER PLC [GB]) 18. September 1991 (1991-09-18) * Seiten 1,5; Ansprüche; Beispiele 12, 16 *	1-10	INV. C11D3/39
X	----- US 5 753 599 A (COOPE JANET LYNN [US] ET AL) 19. Mai 1998 (1998-05-19) * Beispiel 4,; Tabelle 4 *	7,9,10	
A	----- DE 196 33 305 A1 (CLARIANT GMBH [DE]) 26. Februar 1998 (1998-02-26) * Ansprüche; Beispiel 4 *	1-10	
			RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (IPC)
			C11D
Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt			
Recherchenort München		Abschlußdatum der Recherche 6. Juli 2018	Prüfer Pfannenstein, Heide
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 : nichtschriftliche 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 18 17 1321

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.

06-07-2018

	Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung	
10	EP 0446982	A2	18-09-1991	AU 635620 B2	25-03-1993
				BR 9101037 A	05-11-1991
				CA 2038209 A1	17-09-1991
15				DE 69104751 D1	01-12-1994
				DE 69104751 T2	02-03-1995
				EP 0446982 A2	18-09-1991
				ES 2062662 T3	16-12-1994
				JP H08920 B2	10-01-1996
20				JP H0770597 A	14-03-1995
				NO 910996 A	17-09-1991
				US 5047163 A	10-09-1991
				ZA 9101938 B	25-11-1992

25	US 5753599	A	19-05-1998	AU 5482898 A	29-06-1998
				BR 9713839 A	29-02-2000
				CA 2273975 A1	11-06-1998
				EP 0944706 A1	29-09-1999
				US 5753599 A	19-05-1998
				WO 9824870 A1	11-06-1998
30				ZA 9710787 B	01-06-1999
				ZA 9710791 B	01-06-1999

	DE 19633305	A1	26-02-1998	DE 19633305 A1	26-02-1998
				EP 0825251 A2	25-02-1998
35				JP H10130692 A	19-05-1998
				US 5952282 A	14-09-1999

40					
45					
50					
55					

EPO FORM P0461

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

- EP 0453003 A2 [0005]