



(11) **EP 3 409 757 A1**

(12) **EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG**

(43) Veröffentlichungstag:
05.12.2018 Patentblatt 2018/49

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

(21) Anmeldenummer: **18172292.7**

(22) Anmeldetag: **15.05.2018**

(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

(30) Priorität: **01.06.2017 DE 102017209332**

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

(72) Erfinder:
• **Bluhm, Nadine
40233 Düsseldorf (DE)**
• **Haetzelt, Andre
40591 Düsseldorf (DE)**
• **Jung, Sean
40789 Monheim am Rhein (DE)**
• **Dzierbinski, Adam
52070 Aachen (DE)**
• **Hausoul, Peter
6371 GE Landgraaf (NL)**
• **Palkovits, Regina
52074 Aachen (DE)**

(54) **BLEICHENDES WASCH- ODER REINIGUNGSMITTEL**

(57) Die Oxidations- und Bleichwirkung von Persauerstoffverbindungen bei niedrigen Temperaturen sollte verbessert werden. Dies gelang im Wesentlichen durch den Einsatz bestimmter Polyoxometallate.

EP 3 409 757 A1

Beschreibung

[0001] Die vorliegende Erfindung betrifft die Verwendung von bestimmten Polyoxometallaten zur Aktivierung von Persauerstoffverbindungen in Zusammenhang mit dem Bleichen von Verschmutzungen beim Waschen von Textilien, sowie Wasch- und Reinigungsmittel, die derartige Polyoxometallate 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 $80^\circ C$ 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 Tetraacetylenylendiamin, acylierte Glykolorile, insbesondere Tetraacetylglukosuril, N-acylierte Hydantoine, Hydrazide, Triazole, Hydrotriazine, Urazole, Diketopiperazine, Sulfurylamide und Cyanurate, außerdem Carbonsäureanhydride, insbesondere Phthalsäureanhydrid und Alkylbernsteinsäureanhydride, Carbonsäureester, insbesondere Natriumnonanoyloxy-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 $60^\circ C$ im Wesentlichen die gleichen Wirkungen wie mit der Peroxidflotte allein bei $95^\circ C$ eintreten.

[0003] Im Bemühen um energiesparende Wasch- und Bleichverfahren gewinnen in den letzten Jahren Anwendungstemperaturen deutlich unterhalb $60^\circ C$, insbesondere unterhalb $45^\circ C$ 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 0 761 809 A1 sind Bleichmittel bekannt, die Persauerstoffverbindungen und Polyoxometallate als Bleichkatalysatoren enthalten, wobei in den Polyoxometallaten Mo, W, Nn, Ta und/oder V enthalten sein müssen und zusätzlich Übergangsmetalle der 2. und 8. Nebengruppe enthalten sein können. Konkret offenbart sind

(Na/N(CH₃)₄)₈[MnMo₆O₂₄], K₄[MnMo₆O₈(OH)₆], (NH₄)₁₀[Mn₃Sb₂W₁₉O₆₈], Na₁₇[Mn₂Se₆W₂₄O₉₄Cl], Na₂(N(CH₃)₄)₂[Mn₂W₁₂O₄₀(OH)₁₂·12H₂O], (Na/K)₁₀[Mn₃Se₂W₁₈O₆₆], Na₈[MnW₁₂O₄₀(OH)₂·6H₂O], Na₆[MnW₁₂O₄₀(OH)₂·6H₂O], Na₇[MnMo₉O₃₂], und K₇[MnMo₉O₃₂].

[0006] Aus der internationalen Patentanmeldung WO 97/07886 A1 sind peroxidische Verbindungen und/oder Sauerstoff aktivierende Mangankatalysatoren einer allgemeinen Formel (Q)_q (Mn_pA_aX_xY_yM_mO_dZ_z(H₂O)_b) c H₂O bekannt, in der Q für H, Li, K, Na, Rb, Cs, Ca, Mg, Sr, Ba, Al, PR¹R²R³R⁴ und/oder NR¹R²R³R⁴ mit R¹, R², R³ und R⁴ = H oder C₁-C₂₀-Alkyl, C₅-C₈-Cycloalkyl oder Aryl steht; q im Bereich von 1 bis 60 liegt; p im Bereich von 0,1 bis 10 liegt; A für eines oder mehrere Übergangsmetalle der 2. bis 8. Nebengruppe außer Zn steht; X für Ga, B, P, Si, Ge, As, F, Cl, Br und/oder J steht; Y für Sb, S, Se, Te oder Bi steht; y im Bereich von 0,1 bis 10 liegt; M für Mo, W, Nb, Ta und/oder V steht; m im Bereich von 0,5 bis 60 liegt; Z für eines oder mehrere Anionen steht; a, x und z jeweils im Bereich von 0 bis 10 liegen; d für die zum Ladungsausgleich notwendige Anzahl von Sauerstoffatomen steht; und b und c Zahlen im Bereich von 0 bis 50 sind.

[0007] Die internationale Patentanmeldung WO 99/28426 A1 betrifft Zusammensetzungen, die einen Bleichwirkstoff und als Bleichkatalysator ein Polyoxocobaltat mit Keggin-, Dawson- oder Finke-Struktur enthalten.

[0008] Die internationale Patentanmeldung WO 00/39264 A1 betrifft ein Bleichverfahren unter Einsatz einer Bleichzusammensetzung, die ein Polyoxometallat enthält, und Luft als primärer Quelle für Sauerstoffatome. Konkret offenbart sind die Polyoxometallate NaWO₄, H₄SiW₁₂O₄₀, H₃PW₁₂O₄₀, α- und γ-K₈SiW₁₁O₃₉, β-Na₁₀SiW₉O₃₄, α-K₇PW₁₁O₃₉, K₇SiVMnW₁₀O₃₉, K₈[P₂CuW₁₇O₆₂H₂], K₈[P₂CuW₁₇O₆₂H₂], K₁₀[α-2-P₂W₁₇O₆₁], Cs₅NbSiW₁₁O₄₀, K₅(NbO₂)SiW₁₁O₃₉, ((CH₃)₃NH)₄(NbO₂)PW₁₁O₃₉, K₇Mo₂VSiW₉O₄₀, K₇VMnSiW₁₀O₃₉ und K₇VCoSiW₁₀O₃₉.

[0009] 10-Molybdo-2-vanadophosphorsäure und seine Herstellung sind in G.A. Tsigdinos, C-J. Hallada, Inorg. Chem. 7, 1068, 437-441 beschrieben.

[0010] Die vorliegende Erfindung hat die Verbesserung der Oxidations- und Bleichwirkung anorganischer Persauerstoffverbindungen, insbesondere bei niedrigen Temperaturen im Bereich von ca. $10^\circ C$ bis $45^\circ C$, zum Ziel.

[0011] Gegenstand der Erfindung ist die Verwendung von H₅[PMo₁₀V₂O₄₀] und/oder seiner Alkali- oder Ammoniumsalze zur Verstärkung der Reinigungsleistung von persauerstoffhaltigen Wasch- oder Reinigungsmitteln in wässriger, insbesondere tensidhaltige Flotte. Das genannte Polyoxometallat kann wasserfrei oder kristallwasserhaltig vorliegen und entsprechend erfindungsgemäß eingesetzt werden.

[0012] Die erfindungsgemäße Verwendung besteht im wesentlichen darin, Bedingungen zu schaffen, unter de-

nen die Persauerstoffverbindung und das genannte Polyoxometallat 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 des Polyoxometallats zu einer gegebenenfalls wasch- oder reinigungsmittelhaltigen Flotte geschehen. Besonders vorteilhaft wird es jedoch unter Verwendung eines Wasch- oder Reinigungsmittels, welches das Polyoxometallat 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.

[0013] 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 das genannte Polyoxometallat, 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 $20\text{ }^\circ\text{C}$ bis $80\text{ }^\circ\text{C}$, insbesondere von $40\text{ }^\circ\text{C}$ bis $60\text{ }^\circ\text{C}$, 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 und 5000 ppm Aktivsauerstoff vorhanden sind; vorzugsweise beträgt die Konzentration des Polyoxometallats in der Flotte 0,00005 g/l bis 0,5 g/l, insbesondere 0,005 g/l bis 0,05 g/l.

[0014] Eine Kombination aus Persauerstoffverbindung und dem genannten Polyoxometallat 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.

[0015] Eine weitere bevorzugte Anwendungsform gemäß der Erfindung ist die Verwendung einer Kombination aus Persauerstoffverbindung und dem genannten Polyoxometallat 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 Geschirrspülflotte befindlichem, von der harten Oberfläche abgelösten Schmutz verstanden.

[0016] 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 das Polyoxometallat 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 Polyoxometallat, Persauerstoffverbindung und Textil oder Gegenstand mit harter Oberfläche beliebig ist, oder eine vorzugsweise tensidhaltige wäßrige Flotte, welche das Polyoxometallat und Persauerstoffverbindung enthält, auf das zu reinigende Textil oder die zu reinigende harte Oberfläche aufbringt. Vorzugsweise wird das Polyoxometallat als Bestandteil eines Wasch- oder Reinigungsmittels eingesetzt, das besonders bevorzugt auch die Persauerstoffverbindung enthält.

[0017] Weitere Gegenstände der Erfindung sind daher Wasch- und Reinigungsmittel, die das oben genannte Polyoxometallat enthalten. In festen erfindungsgemäßen Mitteln sind vorzugsweise 0,001 Gew.-% bis 45 Gew.-%, insbesondere 0,085 Gew.-% bis 5 Gew.-% an derartigem Polyoxometallat enthalten. Vorzugsweise sind in flüssigen erfindungsgemäßen Mitteln 0,0011 Gew.-% bis 85 Gew.-%, insbesondere 0,11 Gew.-% bis 8,5 Gew.-% an derartigem Polyoxometallat enthalten.

[0018] 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, Far-

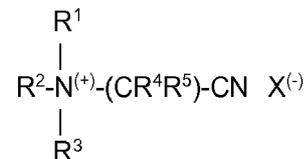
bübertragungsinhibitoren, Schaumregulatoren, zusätzliche Persauerstoff-Aktivatoren sowie Farb- und Duftstoffe enthalten.

[0019] Als geeignete organische oder anorganische Persauerstoffverbindungen kommen organische Persäuren beziehungsweise persaure Salze organischer Säuren, wie Phthalimidopercaprionsäure, 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. Falls ein erfindungsgemäßes Wasch- oder Reinigungsmittel Persauerstoffverbindungen enthält, sind diese vorzugsweise in Mengen von 0,1 Gew.-% bis 50 Gew.-%, insbesondere von 5 Gew.-% bis 20 Gew.-% und besonders bevorzugt von 7 Gew.-% bis 17 Gew.-% und äußerst bevorzugt 8 Gew.-% bis 15 Gew.-% vorhanden.

[0020] Gewünschtenfalls können im Rahmen der Erfindung zusätzlich zu dem Polyoxometallat auch unter Perhydrolysebedingungen Peroxocarbonsäure-liefernde Verbindungen eingesetzt werden, obwohl die bleichverbessernde Wirkung des Polyoxometallats auch in deren Abwesenheit auftritt. 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 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), 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), Pentaacetylfruktose, 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 bis zu 10 Gew.-%, insbesondere 1 Gew.-% bis 8 Gew.-% unter Perhydrolysebedingungen Peroxocarbonsäure-liefernder Verbindung, und ist einer weiteren bevorzugten Ausführungsform frei von solchen Verbindungen.

[0021] 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 quaternisiertem Stickstoffatom gemäß der Formel



in der R¹ für -H, -CH₃, einen C₂₋₂₄-Alkyl- oder -Alkenylrest, einen substituierten C₁₋₂₄-Alkyl- oder C₂₋₂₄-Alkenylrest mit mindestens einem Substituenten aus der Gruppe -Cl, -Br, -OH, -NH₂, -CN und -N⁽⁺⁾-CH₂-CN, einen Alkyl- oder Alkenylrest mit einer C₁₋₂₄-Alkylgruppe, oder für einen substituierten Alkyl- oder Alkenylrest mit mindestens einer, vorzugsweise zwei, gegebenenfalls substituierten C₁₋₂₄-Alkylgruppe(n) und gegebenenfalls weiteren Substituenten am aromatischen Ring steht, R² und R³ unabhängig voneinander ausgewählt sind aus -CH₂-CN, -CH₃, -CH₂-CH₃, -CH₂-CH₂-CH₃, -CH(CH₃)-CH₃, -CH₂-OH, -CH₂-CH₂-OH, -CH(OH)-CH₃, -CH₂-CH₂-CH₂-OH, -CH₂-CH(OH)-CH₃, -CH(OH)-CH₂-CH₃, -(CH₂CH₂-O)_nH mit n = 1, 2, 3, 4, 5 oder 6, R⁴ und R⁵ unabhängig voneinander eine voranstehend für R¹, R² oder R³ angegebene Bedeutung haben, wobei mindestens 2 der genannten Reste, insbesondere R² und R³, 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 C₉₋₁₅-Alkylbenzolsulfonaten, den C₁₋₂₀-Alkylsulfaten, den C₈₋₂₂-Carbonsäure-methylestersulfona-

ten, Sulfat, Hydrogensulfat und deren Gemischen, ist, können eingesetzt werden.

[0022] Auch sauerstoffübertragende Sulfonimine und/oder Acylhydrazone können eingesetzt werden. Auch die Anwesenheit von weiteren 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)-ethylendiamin, 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, 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 η¹-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, Actetat, 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, 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 Anionli-

ganden 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 Mn(IV)₂(μ-O)₃(1,4,7-trimethyl-1,4,7-triazacyclononan)-di-hexafluorophosphat, [N,N'-Bis[(2-hydroxy-5-vinylphenyl)-methylen]-1,2-diaminocyclohexan]-mangan-(III)-chlorid, [N,N'-Bis[(2-hydroxy-5-nitrophenyl)-methylen]-1,2-diaminocyclohexan]-mangan-(III)-acetat, [N,N'-Bis[(2-hydroxyphenyl)-methylen]-1,2-phenylendiamin]-mangan-(III)-acetat, [N,N'-Bis[(2-hydroxyphenyl)-methylen]-1,2-diaminocyclohexan]-mangan-(III)-chlorid, [N,N'-Bis[(2-hydroxyphenyl)-methylen]-1,2-diaminoethan]-mangan-(III)-chlorid, [N,N'-Bis[(2-hydroxy-5-sulfonatophenyl)-methylen]-1,2-diaminoethan]-mangan-(III)-chlorid, Mangan-Oxalat, 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.

[0023] 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.

[0024] 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 Schwefelsäurehalbester von Fettalkoholen mit 12 bis 18 C-Atomen und die Sulfatierungsprodukte der genannten nichtionischen Tenside mit niedrigem Ethoxylierungsgrad. Zu den verwendbaren Tensiden vom Sulfonat-Typ gehören lineare Alkylbenzolsulfonate mit 9 bis 14 C-Atomen im Alkylteil, Alkansulfonate mit 12 bis 18 C-Atomen, sowie Olefinsulfonate mit 12 bis 18 C-Atomen, die bei der Umsetzung entsprechender Monoolefine mit Schwefeltrioxid entstehen, sowie alpha-Sulfofett-

säureester, die bei der Sulfonierung von Fettsäuremethyl- oder -ethylestern entstehen.

[0025] 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.

[0026] Ein erfindungsgemäßes Mittel enthält vorzugsweise mindestens einen wasserlöslichen und/oder wasserunlöslichen, organischen und/oder anorganischen Builder. Zu den wasserlöslichen organischen Buildersubstanzen gehören Polycarbonsäuren, insbesondere Citronensäure, Zuckersäuren und Carboxymethylinuline, monomere und polymere Aminopolycarbonsäuren, insbesondere Glycindiessigsäure, Methylglycindiessigsäure, Nitrilotriessigsäure, Iminodisuccinate wie Ethylendiamin-N,N'-dibornsteinsäure und Hydroxyiminodisuccinate, Ethylendiamintetraessigsäure sowie Polyasparaginsäure, Polyphosphonsäuren, insbesondere Aminotris(methylenphosphonsäure), Ethylendiamintetakis(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 g/mol bis 100 000 g/mol 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 Alkalisalze, eingesetzt.

[0027] 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.

[0028] Als wasserlösliche anorganische Buildermate-

rialien 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.

[0029] 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 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 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 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.

[0030] Erfindungsgemäße maschinelle Geschirreinigungsmittel sind vorzugsweise niederalkalisch und enthalten die üblichen Alkaliträger wie zum Beispiel Alkalisilikate, Alkalicarbonate und/oder Alkalihydrogencarbonate. Zu den üblicherweise eingesetzten Alkaliträgern zählen Carbonate, Hydrogencarbonate und Alkalisilikate mit einem Molverhältnis SiO₂/M₂O (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, so daß das Gewichtsverhältnis zwischen Hydrogencarbonat und Carbonat im allgemeinen 1 : 1 bis 15 : 1 beträgt.

[0031] In einer weiteren Ausführungsform erfindungsgemäßer 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.-% Alkalisilikat enthalten.

[0032] 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.

[0033] 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.-%.

[0034] 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-sulfostryryl)-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.

[0035] Zu den in den erfindungsgemäßen Mitteln 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.

[0036] 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, 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 erfindungsgemäßen Mitteln in Mengen von vorzugsweise nicht über 20 Gew.-%, insbesondere von 1 Gew.-% bis 15 Gew.-%, vorhanden.

[0037] 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, insbeson-

dere 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.

[0038] 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.

[0039] 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.

[0040] Die erfindungsgemäßen Mittel liegen vorzugsweise als pulverförmige, granulare oder tablettenförmige Präparate vor, die in an sich bekannter Weise, beispielsweise durch Mischen, Granulieren, Walzenkompaktieren und/oder durch Sprühtrocknung der thermisch belastbaren Komponenten und Zumischen der empfindlicheren Komponenten, zu denen insbesondere Enzyme, Bleichmittel und 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 Extrusionschritt aufweisendes Verfahren bevorzugt.

[0041] 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 $200 \cdot 10^5$ Pa bis $1500 \cdot 10^5$ Pa verpresst. Man erhält so problemlos bruchfeste und dennoch unter Anwendungsbedingungen ausreichend schnell lösliche Tabletten mit 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.

[0042] 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 leistungs-

verstärkende Wirkstoffkombination, mit dem so gewonnenen Vorgemisch vereinigt.

Beispiele

Beispiel 1: Herstellung von $H_5[PMo_{10}V_2O_{40}] \cdot 32 H_2O$

[0043] Zu einer Lösung von 2,44 g Natriummetavanadat in 10 ml kochendem Wasser wurde eine Lösung von 0,71 g Natriumhydrogenphosphat in 5 ml Wasser zugegeben. Nach dem Abkühlen auf Raumtemperatur wurde die Lösung mit 0,5 ml konzentrierter Schwefelsäure angesäuert und zu der rot gefärbten Lösung eine Lösung von 12,1 g Natriummolybdat-Dihydrat in 20 ml Wasser zugegeben. Unter starkem Rühren wurden 8,5 ml konzentrierter Schwefelsäure langsam zugegeben, wodurch sich der rote Farbton der Lösung etwas aufhellte. Die entstandene Heteropolysäure wurde 4 Mal mit jeweils 10 ml Diethylether extrahiert. Während der Extraktion bildete sich ein Dreiphasensystem aus, in dessen mittlerer Schicht sich das Heteropolyetherat befand. Die mittleren Phasen wurden isoliert und bei 60 °C getrocknet. Das entstandene Produkt wurde aus 5 ml Wasser umkristallisiert und an der Luft getrocknet. Man erhielt 3,5 g $H_5[PMo_{10}V_2O_{40}] \cdot 32 H_2O$.

Beispiel 2: Bleichversuche

[0044] Es wurden Waschversuche bei 60 °C mit den in der nachfolgenden Tabelle angegebenen standardisierten Anschmutzungen auf Baumwolle unter Einsatz einer Waschlauge eines bleichaktivatorfreien und bleichmittelhaltigen Waschmittels V1 (resultierend in einer Konzentration von 0,15 g/l H_2O_2 in der Waschlauge) und 0,005 g/l $H_5[PMo_{10}V_2O_{40}] \cdot 32 H_2O$ durchgeführt. Zum Vergleich wurde eine ansonsten identische Waschlauge angesetzt, die nur das Waschmittel V1 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.

	V1	V1 + $H_5[PMo_{10}V_2O_{40}]$
Blaubeere	83,0	86,0
Mayonnaise/Ruß	34,4	39,2

[0045] Die Y-Werte bei Einsatz des erfindungswesentlichen Wirkstoffs sind größer als diejenigen, die sich beim Einsatz nur des Waschmittels ergeben, was einem höheren Weißgrad und somit einer verbesserten Fleckentfernung entspricht.

Patentansprüche

1. Verwendung von $H_5[PMo_{10}V_2O_{40}]$ und/oder seiner

Alkali- oder Ammoniumsalze zur Verstärkung der Reinigungsleistung von persauerstoffhaltigen Wasch- oder Reinigungsmitteln in wäßriger, insbesondere tensidhaltige Flotte.

2. Verwendung einer Kombination aus Persauerstoffverbindung und $H_5[PMo_{10}V_2O_{40}]$ und/oder seiner Alkali- oder Ammoniumsalze zum Bleichen von Farbschmutzungen 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.
3. Wasch- oder Reinigungsmittel, **dadurch gekennzeichnet, dass** es $H_5[PMo_{10}V_2O_{40}]$ und/oder seine Alkali- oder Ammoniumsalze enthält.
4. Festes Mittel nach Anspruch 3, **dadurch gekennzeichnet, dass** es 0,001 Gew.-% bis 45 Gew.-%, insbesondere 0,085 Gew.-% bis 5 Gew.-% $H_5[PMo_{10}V_2O_{40}]$ und/oder seiner Alkali- oder Ammoniumsalze enthält.
5. Flüssiges Mittel nach Anspruch 3, **dadurch gekennzeichnet, dass** es 0,0011 Gew.-% bis 85 Gew.-%, insbesondere 0,11 Gew.-% bis 8,5 Gew.-% $H_5[PMo_{10}V_2O_{40}]$ und/oder seiner Alkali- oder Ammoniumsalze enthält.
6. Mittel nach Anspruch 3 oder 4, **dadurch gekennzeichnet, dass** es Persauerstoffverbindung enthält, insbesondere in Mengen von 0,1 Gew.-% bis 50 Gew.-%, besonders bevorzugt von 5 Gew.-% bis 20 Gew.-%.
7. Verwendung nach Anspruch 1 oder 2 oder Mittel nach Anspruch 6, **dadurch gekennzeichnet, dass** es sich um eine anorganische Persauerstoffverbindung handelt.
8. 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 $H_5[PMo_{10}V_2O_{40}]$ und/oder seine Alkali- oder Ammoniumsalze, und (b) In-Kontakt-Bringen dieser Flotte mit zu waschenden Textilien.
9. 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 $H_5[PMo_{10}V_2O_{40}]$ und/oder seine Alkali- oder Ammoniumsalze, und (b) In-Kontakt-Bringen dieser Flotte mit zu reinigenden

harten Oberflächen

10. Verfahren nach Anspruch 8 oder 9, **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 80 °C, insbesondere von 40 °C bis 60 °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.

5

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55



EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

Nummer der Anmeldung
EP 18 17 2292

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 2010/035786 A1 (WESTWOOD GLENN L [US]) 11. Februar 2010 (2010-02-11) * Absatz [0026]; Ansprüche *	1,3,5-7,9	INV. C11D3/39
X	US 2016/213003 A1 (ZHU ZUOLIN [CN] ET AL) 28. Juli 2016 (2016-07-28) * Ansprüche; Beispiel 2 *	3,5	
X	US 2003/191040 A1 (ADRIAANSE AREND JAN [NL] ET AL) 9. Oktober 2003 (2003-10-09) * Absätze [0008], [0013], [0191] - [0236]; Ansprüche; Tabelle I *	3,5-7	
X	DATABASE WPI Week 201036 Thomson Scientific, London, GB; AN 2010-G08162 XP002785926, & RO 122 728 B1 (UNIV ARAD AUREL VLAICU) 30. Dezember 2009 (2009-12-30) * Zusammenfassung *	3,5	
			RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (IPC)
			C11D
Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt			
Recherchenort München		Abschlußdatum der Recherche 23. Oktober 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 Patentedokument, das jedoch erst am oder nach dem Anmeldedatum veröffentlicht worden ist D : in der Anmeldung angeführtes Dokument L : aus anderen Gründen angeführtes Dokument & : Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument	

EPO FORM 1503 03.82 (P04C03)

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

EP 18 17 2292

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.

23-10-2018

10	Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
15	US 2010035786 A1	11-02-2010	AT 483012 T	15-10-2010
			BR PI0808074 A2	05-08-2014
			CA 2677964 A1	21-08-2008
			CN 101611130 A	23-12-2009
			DK 2111445 T3	17-01-2011
			EP 2111445 A1	28-10-2009
			ES 2356109 T3	05-04-2011
			IL 199999 A	24-03-2013
20			JP 2010518242 A	27-05-2010
			KR 20090110906 A	23-10-2009
			MY 145938 A	31-05-2012
			PT 2111445 E	29-12-2010
			TW 200907049 A	16-02-2009
25			US 2010035786 A1	11-02-2010
	WO 2008100377 A1	21-08-2008		
	ZA 200905362 B	26-05-2010		
30	US 2016213003 A1	28-07-2016	CN 103503921 A	15-01-2014
			DE 112014003153 T5	31-03-2016
			US 2016213003 A1	28-07-2016
			WO 2015032217 A1	12-03-2015
35	US 2003191040 A1	09-10-2003	AR 039146 A1	09-02-2005
			AU 2003205759 A1	13-10-2003
			BR 0308170 A	04-01-2005
			CA 2476321 A1	09-10-2003
			EP 1487954 A1	22-12-2004
			US 2003191040 A1	09-10-2003
			WO 03083030 A1	09-10-2003
40		ZA 200406582 B	28-06-2006	
45	RO 122728	B1	30-12-2009	KEINE
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

- EP 0761809 A1 [0005]
- WO 9707886 A1 [0006]
- WO 9928426 A1 [0007]
- WO 0039264 A1 [0008]

In der Beschreibung aufgeführte Nicht-Patentliteratur

- **G.A. TSIGDINOS ; C-J. HALLADA.** *Inorg. Chem.*,
vol. 7 (1068), 437-441 [0009]