



(11) **EP 3 409 757 B1**

(12) **EUROPÄISCHE PATENTSCHRIFT**

(45) Veröffentlichungstag und Bekanntmachung des Hinweises auf die Patenterteilung: **19.08.2020 Patentblatt 2020/34** (51) Int Cl.: **C11D 3/39 (2006.01)**

(21) Anmeldenummer: **18172292.7**

(22) Anmeldetag: **15.05.2018**

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

BLEACHING DETERGENT COMPOSITION

COMPOSITION DETERGENTE BLANCHISSANTE

(84) Benannte Vertragsstaaten:  
**AL AT BE BG CH CY CZ DE DK EE ES FI FR GB GR HR HU IE IS IT LI LT LU LV MC MK MT NL NO PL PT RO RS SE SI SK SM TR**

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

(43) Veröffentlichungstag der Anmeldung:  
**05.12.2018 Patentblatt 2018/49**

(73) Patentinhaber: **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)**

(56) Entgegenhaltungen:  
**US-A1- 2003 191 040 US-A1- 2010 035 786**  
**US-A1- 2016 213 003**

- **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)**

**EP 3 409 757 B1**

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

## Beschreibung

**[0001]** Die vorliegende Erfindung betrifft die Verwendung 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 Tetraacetylglukosyluril, 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(CH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>)<sub>8</sub>[MnMo<sub>6</sub>O<sub>24</sub>], K<sub>4</sub>[MnMo<sub>6</sub>O<sub>8</sub>(OH)<sub>6</sub>], (NH<sub>4</sub>)<sub>10</sub>[Mn<sub>3</sub>Sb<sub>2</sub>W<sub>19</sub>O<sub>68</sub>], Na<sub>17</sub>[Mn<sub>2</sub>Se<sub>6</sub>W<sub>24</sub>O<sub>94</sub>Cl], Na<sub>2</sub>(N(CH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>)<sub>2</sub>[Mn<sub>2</sub>W<sub>12</sub>O<sub>40</sub>(OH)<sub>12</sub>]-12H<sub>2</sub>O, (Na/K)<sub>10</sub>[Mn<sub>3</sub>Se<sub>2</sub>W<sub>18</sub>O<sub>66</sub>], Na<sub>8</sub>[MnW<sub>12</sub>O<sub>40</sub>(OH)<sub>2</sub>]-6H<sub>2</sub>O, Na<sub>6</sub>[MnW<sub>12</sub>O<sub>40</sub>(OH)<sub>2</sub>]-6H<sub>2</sub>O, Na<sub>7</sub>[MnMo<sub>9</sub>O<sub>32</sub>], und K<sub>7</sub>[MnMo<sub>9</sub>O<sub>32</sub>].

**[0006]** Aus der internationalen Patentanmeldung WO 97/07886 A1 sind peroxidische Verbindungen und/oder Sauerstoff aktivierende Mangankatalysatoren einer allgemeinen Formel (Q)<sub>q</sub> (Mn<sub>p</sub>A<sub>x</sub>X<sub>y</sub>Y<sub>m</sub>O<sub>d</sub>Z<sub>z</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>b</sub>) c H<sub>2</sub>O bekannt, in der Q für H, Li, K, Na, Rb, Cs, Ca, Mg, Sr, Ba, Al, PR<sup>1</sup>R<sup>2</sup>R<sup>3</sup>R<sup>4</sup> und/oder NR<sup>1</sup>R<sup>2</sup>R<sup>3</sup>R<sup>4</sup> mit R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup>, R<sup>3</sup> und R<sup>4</sup> = H oder C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>-Alkyl, C<sub>5</sub>-C<sub>8</sub>-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 NaWO<sub>4</sub>, H<sub>4</sub>SiW<sub>12</sub>O<sub>40</sub>, H<sub>3</sub>PW<sub>12</sub>O<sub>40</sub>, α- und γ-K<sub>8</sub>SiW<sub>11</sub>O<sub>39</sub>, β-Na<sub>10</sub>SiW<sub>9</sub>O<sub>34</sub>, α-K<sub>7</sub>PW<sub>11</sub>O<sub>39</sub>, K<sub>7</sub>SiVMnW<sub>10</sub>O<sub>39</sub>, K<sub>8</sub>[P<sub>2</sub>CuW<sub>17</sub>O<sub>62</sub>H<sub>2</sub>], K<sub>8</sub>[P<sub>2</sub>CuW<sub>17</sub>O<sub>62</sub>H<sub>2</sub>], K<sub>10</sub>[α-2-P<sub>2</sub>W<sub>17</sub>O<sub>61</sub>], Cs<sub>5</sub>NbSiW<sub>11</sub>O<sub>40</sub>, K<sub>5</sub>(NbO<sub>2</sub>)SiW<sub>11</sub>O<sub>39</sub>, ((CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>NH)<sub>4</sub>(NbO<sub>2</sub>)PW<sub>11</sub>O<sub>39</sub>, K<sub>7</sub>MO<sub>2</sub>VSiW<sub>9</sub>O<sub>40</sub>, K<sub>7</sub>VMnSiW<sub>10</sub>O<sub>39</sub> und K<sub>7</sub>VCoSiW<sub>10</sub>O<sub>39</sub>.

**[0009]** Die Patentanmeldung US 2003/0191040 A1 bezieht sich auf eine flüssige Reinigungszusammensetzung, die ein proteolytisches Enzym und einen primären Stabilisator dafür enthält, wobei die Zusammensetzung außerdem ein Polyoxometallat umfasst. Die flüssige Reinigungszusammensetzung kann ferner ein Bleichmittel oder Bleichsystem enthalten.

**[0010]** Die Patentanmeldung US 2010/0035786 A1 bezieht sich auf eine alkalische, wässrige Formulierung zur Kombination mit Peroxid zur Reinigung eines mikroelektronischen Bauteils, wobei die Formulierung umfasst: (a) Wasser, (b) mindestens eine metallionenfreie Base in ausreichender Menge, um eine Endformulierung mit einem alkalischen pH-Wert herzustellen, (c) 0,01 bis 5 Gew.-% (ausgedrückt als % SiO<sub>2</sub>) mindestens eines wasserlöslichen metallionenfreien Silikat-Korrosionsinhibitors, (d) 0,01 bis 10 Gew.-% mindestens eines Metallchelatlösers und (e) mehr als 0 bis 2,0 Gew.-% min-

destens eines Oxometallats.

**[0011]** 10-Molybdo-2-vanadophosphorsäure und seine Herstellung sind in G.A. Tsigdinos, C.-J. Hallada, Inorg. Chem. 7, 1068, 437-441 beschrieben.

**[0012]** Die vorliegende Erfindung hat die Verbesserung der Oxidations- und Bleichwirkung anorganischer Persauerstoffverbindungen, insbesondere bei niedrigen Temperaturen im Bereich von ca. 10 °C bis 45 °C, zum Ziel.

**[0013]** Gegenstand der Erfindung ist die Verwendung von  $H_5[PMo_{10}V_2O_{40}]$  und/oder seiner Alkali- oder Ammoniumsalze zum Bleichen von Farbanschmutzungen beim Waschen von Textilien, insbesondere in wäßriger, tensidhaltige Flotte. Das genannte Polyoxometallat kann wasserfrei oder kristallwasserhaltig vorliegen und entsprechend erfindungsgemäß eingesetzt werden.

**[0014]** Gegenstand der Erfindung ist auch 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.

**[0015]** Die erfindungsgemäße Verwendung besteht im wesentlichen darin, Bedingungen zu schaffen, unter denen 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 persauerstoffbindungsfreies 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.

**[0016]** Weiterer Gegenstand der Erfindung ist ein 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 das genannte Polyoxometallat, und (b) In-Kontakt-Bringen dieser Flotte mit zu waschenden Textilien. 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 80 °C, insbesondere von 40 °C bis 60 °C, her. Vorzugsweise bleibt der zu waschende 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, 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.

**[0017]** 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.

**[0018]** Die erfindungsgemäße Verwendung zum Bleichen von gefärbten Anschmutzungen kann 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.

**[0019]** Eine weitere bevorzugte Anwendungsform der Verwendung gemäß der Erfindung ist die Einsetzung eines Wasch- oder Reinigungsmittels, das das oben genannte Polyoxometallat enthält. In festen Mitteln sind vorzugsweise 0,001 Gew.-% bis 45 Gew.-%, insbesondere 0,085 Gew.-% bis 5 Gew.-% an derartigem Polyoxometallat enthalten. Vorzugsweise sind in flüssigen Mitteln 0,0011 Gew.-% bis 85 Gew.-%, insbesondere 0,11 Gew.-% bis 8,5 Gew.-% an derartigem Polyoxometallat enthalten.

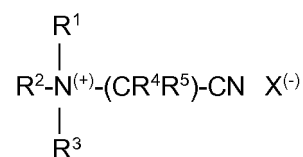
**[0020]** Die Wasch- und Reinigungsmittel, die als insbesondere pulverförmige Feststoffe, in nachverdichteter Teilchenform, als homogene Lösungen oder als Suspensionen beziehungsweise Dispersionen vorliegen können, können außer der erfindungsgemäß verwendeten bleichverstärkenden Verbindung und vorzugsweise 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, Vergraugungsinhibitoren, Farbübertragungsinhibitoren, Schaumregulatoren, zusätzliche Persauerstoff-Aktivatoren sowie Farb- und Duftstoffe enthalten.

**[0021]** 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 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>-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 das 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.

**[0022]** 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 Glykolurile, insbesondere Tetraacetylglykoluril (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. Das 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.

**[0023]** 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 quaterniertem Stickstoffatom gemäß der Formel



in der R<sup>1</sup> für -H, -CH<sub>3</sub>, einen C<sub>2-24</sub>-Alkyl- oder -Alkenylrest, einen substituierten C<sub>1-24</sub>-Alkyl- oder C<sub>2-24</sub>-Alkenylrest mit mindestens einem Substituenten aus der Gruppe -Cl, -Br, -OH, -NH<sub>2</sub>, -CN und -N<sup>(+)</sup>-CH<sub>2</sub>-CN, einen Alkyl- oder Alkenylarylrest mit einer C<sub>1-24</sub>-Alkylgruppe, oder für einen substituierten Alkyl- oder Alkenylarylrest mit mindestens einer, vorzugsweise zwei, gegebenenfalls substituierten C<sub>1-24</sub>-Alkylgruppe(n) und gegebenenfalls weiteren Substituenten am aromatischen Ring steht, R<sup>2</sup> und R<sup>3</sup> unabhängig voneinander ausgewählt sind aus -CH<sub>2</sub>-CN, -CH<sub>3</sub>, -CH<sub>2</sub>-CH<sub>3</sub>, -CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>3</sub>, -CH(CH<sub>3</sub>)-CH<sub>3</sub>, -CH<sub>2</sub>-OH, -CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-OH, -CH(OH)-CH<sub>3</sub>, -CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-OH, -CH<sub>2</sub>-CH(OH)-CH<sub>3</sub>,

-CH(OH)-CH<sub>2</sub>-CH<sub>3</sub>, -(CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>-O)<sub>n</sub>H mit n = 1, 2, 3, 4, 5 oder 6, R<sup>4</sup> und R<sup>5</sup> unabhängig voneinander eine voranstehend für R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup> oder R<sup>3</sup> angegebene Bedeutung haben, wobei mindestens 2 der genannten Reste, insbesondere R<sup>2</sup> und R<sup>3</sup>, 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<sub>9-15</sub>-Alkylbenzolsulfonaten, den C<sub>1-20</sub>-Alkylsulfaten, den C<sub>8-22</sub>-Carbonsäuremethylestersulfonaten, Sulfat, Hydrogensulfat und deren Gemischen, ist, können eingesetzt werden.

**[0024]** 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 (NO<sub>2</sub>)-Gruppe, das heißt ein Nitro-Ligand oder ein Nitrito-Ligand. Die (NO<sub>2</sub>)-Gruppe kann an ein Übergangsmetall auch chelatbildend gebunden sein oder sie kann zwei Übergangsmetallatome asymmetrisch oder η<sup>1</sup>-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, Per-

chlorat sowie komplexe Anionen wie Hexafluorophosphat. Die Anionliganden sollen für den Ladungsausgleich zwischen Übergangsmetall-Zentralatom und dem Ligandensystem sorgen. Auch die Anwesenheit von Oxo-Liganden, Peroxo-Liganden und Imino-Liganden ist möglich. Insbesondere derartige Liganden können auch verbrückend wirken, so daß mehrkernige Komplexe entstehen. Im Falle verbrückter, zweikerniger Komplexe müssen nicht beide Metallatome im Komplex gleich sein. Auch der Einsatz zweikerniger Komplexe, in denen die beiden Übergangsmetallzentralatome unterschiedliche Oxidationszahlen aufweisen, ist möglich. Falls Anionliganden fehlen oder die Anwesenheit von Anionliganden nicht zum Ladungsausgleich im Komplex führt, sind in den 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 Carbon säuren wie Formiat, Acetat, Benzoat, Citrat oder Oxalat. Beispiele für solche zusätzlichen Übergangsmetallkomplex-Verbindungen sind Mn(IV)<sub>2</sub>(μ-O)<sub>3</sub>(1,4,7-trimethyl-1,4,7-triazacyclononan)-di-hexafluorophosphat, [N,N'-Bis[(2-hydroxy-5-vinylphenyl)-methyl]-1,2-diaminocyclohexan]-mangan-(III)-chlorid, [N,N'-Bis[(2-hydroxy-5-nitrophenyl)-methyl]-1,2-diaminocyclohexan]-mangan-(III)-acetat, [N,N'-Bis[(2-hydroxyphenyl)-methyl]-1,2-phenylendiamin]-mangan-(III)-acetat, [N,N'-Bis[(2-hydroxyphenyl)-methyl]-1,2-diaminocyclohexan]-mangan-(III)-chlorid, [N,N'-Bis[(2-hydroxyphenyl)-methyl]-1,2-diaminoethan]-mangan-(III)-chlorid, [N,N'-Bis[(2-hydroxy-5-sulfonatophenyl)-methyl]-1,2-diaminoethan]-mangan-(III)-chlorid, Mangan-Oxalat, Nitropentammin-cobalt(III)-chlorid, Nitritopentammin-cobalt(III)-chlorid, Hexammincobalt(III)-chlorid, Chloropentammin-cobalt(III)-chlorid sowie der Peroxo-Komplex [(NH<sub>3</sub>)<sub>5</sub>Co-O-O-Co(NH<sub>3</sub>)<sub>5</sub>]Cl<sub>4</sub>.

**[0025]** Die Wasch- und Reinigungsmittel 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.

**[0026]** 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.

**[0027]** Derartige Tenside sind in den Reinigungs- oder Waschmitteln in Mengenanteilen von vorzugsweise 5 Gew.-% bis 50 Gew.-%, insbesondere von 8 Gew.-% bis 30 Gew.-%, enthalten, während die Reinigungs- oder Waschmittel zur Reinigung von harten Oberflächen, insbesondere von Geschirr vorzugsweise 0,1 Gew.-% bis 20 Gew.-%, insbesondere 0,2 Gew.-% bis 5 Gew.-% Tenside, enthalten.

**[0028]** Das Reinigungs- oder Waschmittel 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'-dibromsteinsäure und Hydroxyiminodisuccinate, Ethylendiamintetraessigsäure sowie Polyasparaginsäure, Polyphosphonsäuren, insbesondere Aminotris(methylenphosphonsäure), Ethylendiamintetrakis(methylenphosphonsäure), Lysintetra(methylenphosphonsäure) und 1-Hydroxyethan-1,1-diphosphonsäure, polymere Hydroxyverbindungen wie Dextrin sowie polymere (Poly-)carbonsäuren, insbesondere durch Oxidation von Polysacchariden zugängliche Polycarboxylate, polymere Acrylsäuren, Methacrylsäuren, Maleinsäuren und Mischpolymere aus diesen, die auch geringe Anteile polymerisierbarer Substanzen ohne Carbonsäurefunktionalität einpolymerisiert enthalten können. Die relative mittlere Molekülmasse (hier und im Folgenden: Gewichtsmittel) der Homopolymeren ungesättigter Carbonsäuren liegt im allgemeinen zwischen 5000 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 organi-

sche 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 C<sub>3</sub>-C<sub>8</sub>-Carbonsäure und vorzugsweise von einer C<sub>3</sub>-C<sub>4</sub>-Monocarbonsäure, insbesondere von (Meth)acrylsäure ab. Das zweite saure Monomer beziehungsweise dessen Salz kann ein Derivat einer C<sub>4</sub>-C<sub>8</sub>-Dicarbonsäure 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 C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-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 C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-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.

**[0029]** 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, Wasch- und Reinigungsmitteln eingesetzt.

**[0030]** 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 Calciumbindervermögen liegt in der Regel im Bereich von 100 bis 200 mg CaO pro Gramm.

**[0031]** 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 Wasch- und Reinigungsmitteln 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<sub>2</sub> unter 0,95, insbesondere von 1:1,1 bis 1:12 auf und können amorph oder kristallin vorliegen. Bevorzugte Alkalisilikate sind die Natriumsilikate, insbesondere die amorphen Natriumsilikate, mit einem molaren Verhältnis Na<sub>2</sub>O:SiO<sub>2</sub> von 1:2 bis 1:2,8. Als kristalline Silikate, die allein oder im Gemisch mit amorphen Silikaten vorliegen können, werden vorzugsweise kristalline Schichtsilikate der allgemeinen Formel Na<sub>2</sub>Si<sub>x</sub>O<sub>2x+1</sub> · y H<sub>2</sub>O eingesetzt, in der x, das sogenannte Modul, eine Zahl von 1,9 bis 4 und y eine Zahl von 0 bis 20 ist und bevorzugte Werte für x, 2,3 oder 4 sind. Bevorzugte kristalline Schichtsilikate sind solche, bei denen x in der genannten allgemeinen Formel die Werte 2 oder 3 annimmt. Insbesondere sind sowohl β- als auch δ-Natriumdisilikate (Na<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>5</sub> · y H<sub>2</sub>O) bevorzugt. 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 Wasch- und Reinigungsmitteln eingesetzt werden. In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform der Wasch- und Reinigungsmittel 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 der Wasch- und Reinigungsmittel eingesetzt. In einer bevorzugten Ausgestaltung der Wasch- und Reinigungsmittel setzt man ein granulares Compound aus Alkalisilikat und Alkalicarbonat ein, wie es zum Beispiel unter dem Namen Nabion® 15 im Handel erhältlich ist.

**[0032]** 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 SiO<sub>2</sub>/M<sub>2</sub>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 Reinigungsmitteln 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.

**[0033]** In einer weiteren Ausführungsform der 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.

**[0034]** Als in den Wasch- und Reinigungsmitteln 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.

**[0035]** Geeignete Vergrauungsinhibitoren beziehungsweise soil-release-Wirkstoffe sind Celluloseether,

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

**[0036]** 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.

**[0037]** Zu den in den Wasch- und Reinigungsmitteln 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 C<sub>16</sub>- bis C<sub>18</sub>-Alkylgruppen eingesetzt. Der Anteil der Schaumregulatoren kann vorzugsweise 0,2 Gew.-% bis 2 Gew.-% betragen.

**[0038]** Zu den in den Wasch- und Reinigungsmitteln, insbesondere wenn sie in flüssiger oder pastöser Form vorliegen, verwendbaren organischen Lösungsmitteln

gehören Alkohole mit 1 bis 4 C-Atomen, insbesondere Methanol, Ethanol, Isopropanol und tert.-Butanol, Diole mit 2 bis 4 C-Atomen, insbesondere Ethylenglykol und Propylenglykol, sowie deren Gemische und die aus den genannten Verbindungsklassen ableitbaren Ether. Derartige wassermischbare Lösungsmittel sind in den Wasch- und Reinigungsmitteln in Mengen von vorzugsweise nicht über 20 Gew.-%, insbesondere von 1 Gew.-% bis 15 Gew.-%, vorhanden.

**[0039]** 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.

**[0040]** Die Herstellung der festen Wasch- und Reinigungsmittel bietet keine Schwierigkeiten und kann in im Prinzip bekannter Weise, zum Beispiel durch Sprühtrocknen oder Granulation, erfolgen, wobei Peroxyverbindungen und Bleichkatalysator gegebenenfalls später getrennt zugesetzt werden.

**[0041]** Die Wasch- und Reinigungsmittel 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.

**[0042]** Die Wasch- und Reinigungsmittel 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 der Wasch- und Reinigungsmittel mit erhöhtem Schüttgewicht, insbesondere im Bereich von 650 g/l bis 950 g/l, ist ein Extrusionsverfahren bevorzugt.

**[0043]** 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 · 10<sup>5</sup> Pa bis 1 500 · 10<sup>5</sup> 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 15g bis 40

g, insbesondere von 20 g bis 30 g auf, bei einem Durchmesser von 35 mm bis 40 mm.

**[0044]** Die Herstellung der Wasch- und Reinigungsmittel 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 vereinigt.

Beispiele

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

**[0045]** 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

**[0046]** 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

(fortgesetzt)

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

**[0047]** 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

- 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.
- Verwendung nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet, dass** man ein Wasch- oder Reinigungsmittel einsetzt, das  $H_5[PMo_{10}V_2O_{40}]$  und/oder seine Alkali- oder Ammoniumsalze enthält.
- Verwendung nach Anspruch 2, **dadurch gekennzeichnet, dass** das Mittel 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.
- Verwendung nach Anspruch 2, **dadurch gekennzeichnet, dass** das Mittel flüssig ist und 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.
- Verwendung nach einem der Ansprüche 2 oder 3, **dadurch gekennzeichnet, dass** das Mittel Persauerstoffverbindung in Mengen von 0,1 Gew.-% bis 50 Gew.-%, insbesondere von 5 Gew.-% bis 20 Gew.-%, enthält.
- Verwendung nach einem der Ansprüche 1 bis 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  $H_5[PMo_{10}V_2O_{40}]$  und/oder seine Alkali- oder Ammoniumsalze, und (b) In-Kon-

takt-Bringen dieser Flotte mit zu waschenden Textilien.

8. Verfahren nach Anspruch 7, **dadurch gekennzeichnet, dass** man den Kontakt zwischen der wäßrigen Flotte und dem zu waschenden Gegenstand bei Temperaturen im Bereich von 20 °C bis 80 °C, insbesondere von 40 °C bis 60 °C, herstellt.
9. Verfahren nach Anspruch 7 oder 8, **dadurch gekennzeichnet, dass** der zu waschende Gegenstand über einen Zeitraum von 20 Minuten bis 120 Minuten, insbesondere von 30 Minuten bis 90 Minuten, mit der wäßrigen Flotte in Kontakt bleibt.

### Claims

1. The use of a combination of a peroxygen compound and  $H_5[PMo_{10}V_2O_{40}]$  and/or the alkali or ammonium salts thereof for bleaching color stains when washing textiles, in particular in an aqueous, surfactant-containing liquor, or in in particular aqueous, surfactant-containing cleaning solutions for hard surfaces, in particular for dishes, for bleaching colored stains, in particular tea.
2. The use according to claim 1, **characterized in that** a washing or cleaning agent which contains  $H_5[PMo_{10}V_2O_{40}]$  and/or the alkali or ammonium salts thereof is used.
3. The use according to claim 2, **characterized in that** the agent contains from 0.001 wt.% to 45 wt.%, in particular from 0.085 wt.% to 5 wt.%, of  $H_5[PMo_{10}V_2O_{40}]$  and/or the alkali or ammonium salts thereof.
4. The use according to claim 2, **characterized in that** the agent is liquid and contains from 0.0011 wt.% to 85 wt.%, in particular from 0.11 wt.% to 8.5 wt.%, of  $H_5[PMo_{10}V_2O_{40}]$  and/or the alkali or ammonium salts thereof.
5. The use according to one of claims 2 or 3, **characterized in that** the agent contains the peroxygen compound in amounts of from 0.1 wt.% to 50 wt.%, in particular from 5 wt.% to 20 wt.%.
6. The use according to one of claims 1 to 5, **characterized in that** it involves an inorganic peroxygen compound.
7. A method for washing laundry, comprising the method steps of (a) providing an aqueous liquor containing  $H_2O_2$  or an in particular inorganic peroxygen compound which yields  $H_2O_2$  in water, and  $H_5[PMo_{10}V_2O_{40}]$  and/or the alkali or ammonium

salts thereof, and (b) bringing this liquor into contact with textiles to be washed.

8. The method according to claim 7, **characterized in that** the contact between the aqueous liquor and the object to be washed is made at temperatures in the range of from 20 °C to 80 °C, in particular from 40 °C to 60 °C.
9. The method according to claim 7 or 8, **characterized in that** the object to be washed remains in contact with the aqueous liquor over a period of from 20 minutes to 120 minutes, in particular from 30 minutes to 90 minutes.

15

### Revendications

1. Utilisation d'une association d'un composé peroxygéné et de  $H_5[PMo_{10}V_2O_{40}]$  et/ou de ses sels alcalins ou d'ammonium pour blanchir des taches de couleur lors du lavage de textiles, en particulier dans un bain aqueux contenant un tensioactif, ou en particulier dans des solutions nettoyantes aqueuses contenant un tensioactif pour des surfaces dures, en particulier pour de la vaisselle, pour blanchir des taches colorées, en particulier de thé.
2. Utilisation selon la revendication 1, **caractérisée en ce qu'un** agent détergent ou nettoyant est utilisé, lequel contient du  $H_5[PMo_{10}V_2O_{40}]$  et/ou ses sels alcalins ou d'ammonium.
3. Utilisation selon la revendication 2, **caractérisée en ce que** l'agent contient 0,001 % à 45 % en poids, en particulier 0,085 % à 5 % en poids, de  $H_5[PMo_{10}V_2O_{40}]$  et/ou de ses sels alcalins ou d'ammonium.
4. Utilisation selon la revendication 2, **caractérisée en ce que** l'agent est liquide et contient 0,0011 % à 85 % en poids, en particulier 0,11 % à 8,5 % en poids, de  $H_5[PMo_{10}V_2O_{40}]$  et/ou de ses sels alcalins ou d'ammonium.
5. Utilisation selon l'une des revendications 2 ou 3, **caractérisée en ce que** l'agent contient un composé peroxygéné en des quantités de 0,1 % à 50 % en poids, en particulier de 5 % à 20 % en poids.
6. Utilisation selon l'une des revendications 1 à 5, **caractérisée en ce que** le composé peroxygéné est inorganique.
7. Procédé de lavage du linge, comprenant les étapes de procédé de (a) mise à disposition d'un bain aqueux contenant du  $H_2O_2$  ou un composé peroxygéné en particulier inorganique libérant du  $H_2O_2$

dans l'eau et du  $H_5[PMo_{10}V_2O_{40}]$  et/ou ses sels alcalins ou d'ammonium, et de (b) mise en contact de ce bain avec des textiles à laver.

8. Procédé selon la revendication 7, **caractérisé en ce que** le contact entre le bain aqueux et l'article à laver est réalisé à des températures comprises entre 20 °C et 80 °C, en particulier entre 40 °C et 60 °C. 5
9. Procédé selon la revendication 7 ou 8, **caractérisé en ce que** l'article à laver reste en contact avec le bain aqueux pendant une période de 20 à 120 minutes, en particulier de 30 à 90 minutes. 10

15

20

25

30

35

40

45

50

55

**IN DER BESCHREIBUNG AUFGEFÜHRTE DOKUMENTE**

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

**In der Beschreibung aufgeführte Patentdokumente**

- EP 0761809 A1 [0005]
- WO 9707886 A1 [0006]
- WO 9928426 A1 [0007]
- WO 0039264 A1 [0008]
- US 20030191040 A1 [0009]
- US 20100035786 A1 [0010]

**In der Beschreibung aufgeführte Nicht-Patentliteratur**

- **G.A. TSIGDINOS ; C-J. HALLADA.** *Inorg. Chem.*,  
vol. 7 (1068), 437-441 [0011]