



(11) **EP 3 875 567 A1**

(12) **EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG**

(43) Veröffentlichungstag:
08.09.2021 Patentblatt 2021/36

(51) Int Cl.:
C11D 3/28 (2006.01) **C11D 7/32** (2006.01)
C11D 3/39 (2006.01)

(21) Anmeldenummer: **20161455.9**

(22) Anmeldetag: **06.03.2020**

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

(71) Anmelder:
• **Henkel AG & Co. KGaA**
40589 Düsseldorf (DE)
• **BASF SE**
67056 Ludwigshafen am Rhein (DE)

(72) Erfinder:
• **Torun, Boray**
40589 Düsseldorf (DE)
• **Schmiedel, Peter**
40591 Düsseldorf (DE)
• **Rogge, Bent**
40597 Düsseldorf (DE)
• **Ettl, Roland**
67056 Ludwigshafen (DE)
• **Nesvadba, Peter**
67056 Ludwigshafen (DE)

(54) **NITROXIDVERBINDUNGEN IN WASCH- ODER REINIGUNGSMITTELN**

(57) Die Reinigungsleistung von Wasch- und Reinigungsmitteln insbesondere gegenüber bleichbaren Anschmutzungen sollte verstärkt werden, ohne dass es beim Einsatz zu Schädigungen des damit behandelten Textils kommt. Dies gelang im Wesentlichen durch den

Einsatz von 3-Pyrrolin- und Pyrolidin-Nitroxidradikalverbindungen, die gegebenenfalls elektrochemisch aus den entsprechenden N-Oxiden oder Hydroxylaminen in situ hergestellt werden können.

EP 3 875 567 A1

Beschreibung

[0001] Die vorliegende Erfindung betrifft die Verwendung bestimmter Nitroxidverbindungen zur Verstärkung der Reinigungsleistung von Wasch- und Reinigungsmitteln gegenüber Anschmutzungen, Wasch- und Reinigungsverfahren unter Einsatz solcher Verbindungen sowie Wasch- und Reinigungsmittel, welche diese Verbindungen 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 Perborat in alkalischen Bleichflotten erst bei Temperaturen oberhalb von etwa 80°C eine ausreichend schnelle Bleiche verschmutzter Textilien. Bei niedrigeren Temperaturen kann die Oxidationswirkung der anorganischen Persauerstoffverbindungen durch Zusatz sogenannter Bleichaktivatoren verbessert werden, die in der Lage sind, unter den angesprochenen Perhydrolysebedingungen Peroxocarbonsäuren zu liefern und für die zahlreiche Vorschläge, vor allem aus den Stoffklassen der N- oder O-Acylverbindungen, beispielsweise reaktive Ester, mehrfach acylierte Alkylen-diamine, insbesondere N,N,N',N'-Tetraacetylenylendiamin (TAED), acylierte Glykolurile, insbesondere Tetraacetylglykoluril, N-acylierte Hydantoine, Hydrazide, Triazole, Hydrotriazine, Urazole, Diketopiperazine, Sulfurylamide und Cyanurate, außerdem Carbonsäureanhydride, insbesondere Phthalsäureanhydrid, Carbonsäureester, insbesondere Natrium-nonanoyloxy-benzolsulfonat (NOBS), Natrium-isononanoyloxy-benzolsulfonat, O-acylierte Zuckerderivate, wie Pentaacetylglukose, und N-acylierte Lactame, wie N-Benzoylcaprolactam, in der Literatur bekannt geworden sind. Durch Zusatz dieser Substanzen kann die Bleichwirkung wässriger Peroxidflotten so weit gesteigert werden, dass bereits bei Temperaturen um 60°C im Wesentlichen die gleichen Wirkungen wie mit der Peroxidflotte allein bei 95°C eintreten.

[0003] Im Bemühen um energiesparende Wasch- und Bleichverfahren gewinnen in den letzten Jahren zudem Anwendungstemperaturen noch deutlich unterhalb 60°C , insbesondere unterhalb 45°C bis herunter zur Kaltwassertemperatur an Bedeutung.

[0004] Bei diesen niedrigen Temperaturen lässt die Wirkung der bisher bekannten Aktivatorverbindungen in der Regel erkennbar nach. Es hat deshalb nicht an Bestrebungen gefehlt, für diesen Temperaturbereich wirksamere Aktivatoren zu entwickeln. Verschiedentlich ist auch der Einsatz von Übergangsmetallverbindungen, insbesondere Übergangsmetallkomplexen, zur Steigerung der Oxidationskraft von Persauerstoffverbindungen oder auch Luftsauerstoff in Wasch- und Reinigungsmitteln vorgeschlagen worden. Zu den für diesen Zweck vorgeschlagenen Übergangsmetallverbindungen gehören beispielsweise Mangan-, Eisen-, Cobalt-, Ruthenium- oder Molybdän-Salenkomplexe, Mangan-, Eisen-, Cobalt-, Ruthenium- oder Molybdän-Carbonylkomplexe, Mangan-, Eisen-, Cobalt-, Ruthenium-, Molybdän-, Titan-, Vanadium- und Kupfer-Komplexe mit stickstoffhaltigen Tripod-Liganden, und Mangan-Komplexe mit Polyazacycloalkan-Liganden, wie TACN. Ein Nachteil derartiger Metallkomplexe besteht jedoch darin, dass sie entweder, insbesondere bei niedriger Temperatur, teilweise keine ausreichende Bleichleistung besitzen oder aber bei ausreichender Bleichleistung es zu einer unerwünschten Schädigung der Farben des zu waschenden oder zu reinigenden Materials und gegebenenfalls sogar des Materials selbst, zum Beispiel der Textilfasern, kommen kann.

[0005] Aus der internationalen Patentanmeldung WO 2013/017476 A1 ist bekannt, dass aus sterisch gehinderten N-Hydroxyverbindungen wie beispielsweise 1-Hydroxy-2,2,6,6-Tetramethylpiperidin mittels Elektrolyse bleichaktive Spezies erzeugt werden können, die eine bleichverstärkende Wirkung aufweisen. Aus der internationalen Patentanmeldung WO 2015/162008 A1 ist bekannt, dass die Wirkung von 1-Hydroxy-2,2,6,6-Tetramethylpiperidin, 2,2,6,6-Tetramethylpiperidin-N-oxid und (2,2,6,6-Tetramethylpiperidin-1-yl)oxyl noch gesteigert werden kann, wenn ein anionischer Substituent anwesend ist.

[0006] Überraschenderweise wurde gefunden, dass Nitroxide bestimmter 5-gliedriger N-Heterocyklen den bekannten Piperidin-Derivaten überlegen sind.

[0007] Ein Gegenstand der Erfindung ist demgemäß die Verwendung von Verbindungen der allgemeinen Formel I oder II,



in denen X für ONa, NH_2 oder NHR^1 , R für eine C_{2-3} -Alkylengruppe, Y für OH, NR^1R^2 oder $\text{N}^+\text{R}^1\text{R}^2\text{R}^3 \text{Z}^-$, R^1 , R^2 , und R^3 unabhängig voneinander für H oder einen C_{1-2} -Alkylrest und Z^- für ein Anion, insbesondere ein Halogenid wie Chlorid,

Bromid und Iodid, Halogenat wie Chlorat und Iodat, $\frac{1}{2}$ Sulfat und/oder $\frac{1}{2}$ Methylsulfat sowie deren Mischungen steht, zur Verstärkung der Reinigungsleistung von Wasch- und Reinigungsmitteln, insbesondere gegenüber bleichbaren und/oder proteinhaltigen Anschmutzungen, in wässriger, insbesondere tensidhaltiger Flotte.

[0008] Weitere Gegenstände der Erfindung sind ein Verfahren zum Waschen von Textilien und ein Verfahren zum Reinigen harter Oberflächen, insbesondere zum maschinellen Reinigen von Geschirr, unter Einsatz einer Verbindung der allgemeinen Formel I oder II in wässriger, insbesondere tensidhaltiger Flotte.

[0009] Wenn Y in den Verbindungen der allgemeinen Formel I oder II OH ist, ist R vorzugsweise eine 1,2-Ethylengruppe. Wenn Y in den Verbindungen der allgemeinen Formel I oder II NR^1R^2 oder $\text{N}^+\text{R}^1\text{R}^2\text{R}^3 \text{Z}^-$ ist, ist R vorzugsweise eine 1,3-Propylengruppe.

[0010] Die 3-Pyrrolin- und Pyrolidin-Nitroxidradikalverbindungen der allgemeinen Formeln I und II lassen sich elektrochemisch durch anodische Oxidation aus den entsprechenden Hydroxylaminen oder Aminen herstellen. Letztere dienen als Ausgangsmaterialien für die Synthese der Nitroxide durch chemische Oxidation. Die Herstellung der Amine ist allgemein bekannt und im Beispiel 1 der Nitroxide I, II und III beschrieben.

[0011] Anodische Oxidation von sterisch gehinderten Aminen zu Nitroxiden ist ebenfalls bekannt und wurde beschrieben beispielsweise von Kagan, E. Sh.; Zhukova, I. Yu.; Yanilkin, V. V.; Morozov, V. I.; Nastapova, N. V.; Kashparova, V. P.; Kashparov, I. I.: "Mechanism of electrochemical oxidation of spatially hindered amines of 2,2,6,6-tetramethylpiperidine series" Russian Journal of Electrochemistry (2011), 47(11), 1199-1204.

[0012] Die Hydroxylamine können aus den Aminen durch chemische Oxidation hergestellt werden. Uebersicht diverser Methoden für solche Oxidation gibt zum Beispiel Geffken, D.; Koellner, M. A. "Hydroxylamines", Science of Synthesis (2008), 40b, 937-1082.

[0013] Anodische Oxidation von Hydroxylaminen zu Nitroxiden ist beschrieben von Fish, Judith R.; Swarts, Steven G.; Sevilla, Michael D.; Malinski, Tadeusz: "Electrochemistry and spectroelectrochemistry of nitroxyl free radicals", Journal of Physical Chemistry, (1988), 92 (13), 3745-51.

[0014] Aus diesem Grund ist es im Rahmen der vorliegenden Erfindung auch möglich, nicht die Verbindung der allgemeinen Formeln I, II oder III direkt einzusetzen, sondern die entsprechenden Amine oder Hydroxylamine zu verwenden und aus diesen Vorläuferverbindungen die Verbindungen der allgemeinen Formeln I, II oder III elektrochemisch in situ zu erzeugen, wie unten noch näher ausgeführt wird. Die Anwesenheit einer entsprechenden Elektrolysevorrichtung hat im Zusammenhang mit der erfindungsgemäßen Verwendung und dem erfindungsgemäßen Verfahren den Vorteil, dass sich die bei der erfindungsgemäß erwünschten Oxidation des Substrats aus den Nitroxidradikalverbindungen entstehenden Verbindungen elektrochemisch wieder in die Nitroxidradikalverbindungen überführen lassen. So kann die Verbindung der allgemeinen Formel I, oder II oder oder ihre Vorläuferverbindung in unterstöchiometrischer Menge bezogen auf das Substrat eingesetzt werden.

[0015] Die Herstellung der bleichaktiven Verbindung der allgemeinen Formel I, II oder III kann auf einfache Weise dadurch erfolgen, dass man ein wässriges System, welches die Vorläuferverbindung enthält, einer zwischen mindestens zwei Elektroden anliegenden elektrischen Potentialdifferenz, die vorzugsweise 0,2 V bis 5 V, insbesondere 1 V bis 3 V beträgt, unterwirft, so dass die Vorläuferverbindung ein Elektron abgibt und dadurch eine Reaktionssequenz gestartet wird durch welche die Radikalverbindung der allgemeinen Formel I, II oder III entsteht. Ohne an diese Theorie gebunden sein zu wollen ist vorstellbar, dass die so erzeugte radikalische Spezies mit der wässrigen Flotte zum Schmutz gelangt, der Anschmutzung ein Elektron entzieht und dadurch aus der Anschmutzung ein weniger gefärbtes und/oder besser wasserlösliches und/oder-dispergierbares Material entsteht. Die Vorläuferverbindung bildet sich aus der bleichaktiven Spezies durch Reaktion mit der Anschmutzung, ihrem Substrat, zurück, so dass ein reversibles Redox-System vorliegt.

[0016] Die Nitroxide der allgemeinen Formel I, II oder III können aber auch elektrochemisch durch eine Eielektro-nenoxidation in die entsprechenden Oxoammonium Salze oxidiert werden. Diese sind noch stärkere Oxidationsmittel, und können der Anschmutzung ein Elektron noch effizienter abziehen als die Nitroxide selbst. Diese würden sich bei der Reaktion mit der Anschmutzung aus der Oxoammonium Salzen zurückbilden. Somit würde ein zweites Redox-System, bestehend aus Nitroxid-Oxoammonium Salz vorliegen. Die Gesetzmässigkeiten der elektrochemischen Oxidation von Nitroxiden in Oxoammoniumsalzen sind untersucht worden, zum Beispiel von Fish, Judith R.; Swarts, Steven G.; Sevilla, Michael D.; Malinski, Tadeusz: "Electrochemistry and spectroelectrochemistry of nitroxyl free radicals", Journal of Physical Chemistry, (1988), 92 (13), 3745-51.

[0017] Elektronenübertragungsreaktionen von Nitroxiden oder Oxoammonium Salzen sind eingehend untersucht worden, beispielsweise von Zhang, FaLiu, You Cheng: "Electron transfer reactions of piperidine aminoxyl radicals", Chin. Sci. Bull. (2010), 55 (25), 2760-2783.

[0018] Es ist möglich, die die Vorläuferverbindung enthaltene Flotte kontinuierlich oder ein- oder mehrmals für bestimmte Zeiträume, zum Beispiel 10 Minuten, 20 Minuten, 30 Minuten, 40 Minuten, 50 Minuten oder 60 Minuten, zu elektrolysieren, wobei die Elektrolysedauer dem Verschmutzungsgrad der Wäsche angepasst werden kann; dabei ist es unerheblich, ob man anfangs die Vorläuferverbindung selbst eingesetzt hatte oder ob sie sich nach dem ersten Reaktionszyklus aus der anfangs eingesetzten Verbindung der allgemeinen Formel I oder II gebildet hatte. Die Erzeugung der bleichaktiven Verbindung der allgemeinen Formel I oder II ist auch dadurch möglich, dass die Vorläuferverbindung,

insbesondere bei Verwendung einer üblichen Einspülvorrichtung, vor dem Einlass in die Kammer einer Wasch- oder Geschirrspülmaschine eine Elektrolysevorrichtung passiert, insbesondere in wässriger Lösung oder Aufschlämmung eine Elektrolysezelle durchströmt, die in der Zulaufleitung innerhalb oder außerhalb der Maschine angebracht sein kann. Alternativ ist möglich, zu Beginn des Verfahrens andere Wirkstoffe, zum Beispiel Enzyme, unbeeinflusst ihre Leistung

erbringen zu lassen, und erst später durch Einschalten der Elektrolysevorrichtung die bleichende Wirkung der Verbindung der allgemeinen Formel I oder II zu starten.

[0019] In einer bevorzugten Ausgestaltung der Erfindung wird die Elektrolysevorrichtung innerhalb einer Wasch- oder Geschirrspülmaschine im gefluteten Bereich des Wasch- oder Reinigungsraums, bei einer Trommelwaschmaschine vorzugsweise außerhalb der Waschtrommel, eingebaut. Die Vorrichtung kann ein fest eingebauter Bestandteil der Wasch- oder Geschirrspülmaschine oder ein separates Bauteil sein. Die insbesondere als Elektrolysezelle ausgebildete Elektrolysevorrichtung ist in einer weiteren Ausführungsform der Erfindung als von einer Wasch- oder Geschirrspülmaschine getrennte separate Vorrichtung ausgebildet, die mit einer eigenen Stromquelle, zum Beispiel einer Batterie, betrieben wird (e-bleach-ball). Eine weitere erfindungsgemäße Ausführungsform besteht darin, die Elektrolysevorrichtung in einen zusätzlichen Wasserkreislauf innerhalb der Maschine zu integrieren. Bei allen Ausführungsformen ist wichtig, dass die Elektroden der Elektrolysevorrichtung mit dem Elektrolyten (der Wasch- oder Reinigungsflotte, oder dem zugeführten Brauchwasser), der die Vorläuferverbindung enthält, in Kontakt treten können, zum Beispiel wenn sich der e-bleach-ball während des Waschvorganges in der Waschtrommel einer Waschmaschine befindet. Die Elektrolysevorrichtung ist dabei vorteilhafterweise als zwei mittels einer ionendurchlässigen Membran verbundene Halbzellen ausgestaltet, wobei jede Halbzelle mit einer Elektrode ausgestattet ist.

[0020] Dabei ist besonders vorteilhaft, dass durch die Regelung der Stromstärke die Aktivität der Bleiche, gewünschtenfalls in Abhängigkeit von Verschmutzungsgrad oder Gewebe, einfach modifiziert werden kann. Bei Textilwaschverfahren kommt es zu keinen Schädigungen des so behandelten Textils, die über das beim Einsatz marktüblicher Mittel auftretende Maß hinausgehen.

[0021] Im Rahmen der erfindungsgemäßen Verwendung und des erfindungsgemäßen Verfahrens ist bevorzugt, wenn die Konzentration der Verbindung der allgemeinen Formel I oder II einschließlich der elektrochemisch in sie überführbaren Vorläuferverbindungen in der wässrigen Wasch- oder Reinigungsflotte 0,05 mmol/l bis 5 mmol/l, insbesondere 0,1 mmol/l bis 2 mmol/l beträgt. Die erfindungsgemäße Verwendung und das erfindungsgemäße Verfahren werden jeweils vorzugsweise bei Temperaturen im Bereich von 10 °C bis 95 °C, insbesondere 20 °C bis 40 °C durchgeführt. Die erfindungsgemäße Verwendung und das erfindungsgemäße Verfahren werden jeweils vorzugsweise bei pH-Werten im Bereich von pH 2 bis pH 12, insbesondere von pH 4 bis pH 11 durchgeführt.

[0022] Die erfindungsgemäße Verwendung und das erfindungsgemäße Verfahren können besonders einfach durch den Einsatz eines Wasch- oder Reinigungsmittels, das die Verbindung der allgemeinen Formel I oder II oder die Vorläuferverbindung mit Amin- oder Hydroxylamin-Funktion enthält, realisiert werden. Waschmittel zur Reinigung von Textilien und Mittel zur Reinigung harter Oberflächen, insbesondere Geschirrspülmittel und unter diesen vorzugsweise solche für den maschinellen Einsatz, die eine Verbindung der allgemeinen Formel I oder II oder die Vorläuferverbindung neben üblichen damit verträglichen Inhaltsstoffen, insbesondere einem Tensid, enthalten, sind daher weitere Gegenstände der Erfindung. Obgleich der erfindungsgemäße Erfolg sich bereits durch die Anwesenheit der Verbindung der allgemeinen Formel I oder II einstellt, kann ein erfindungsgemäßes Mittel zusätzlich auch insbesondere persauerstoffhaltiges Bleichmittel enthalten. Von besonderem Vorteil ist jedoch, dass sowohl auf Bleichmittel wie auch auf konventionellen Bleichaktivator verzichtet werden kann, so dass im Ergebnis eine geringere Menge an Wasch- oder Reinigungsmittel pro Wasch- oder Reinigungsgang eingesetzt werden muss. Ein erfindungsgemäßes Mittel ist daher in einer bevorzugten Ausführungsform frei von Bleichmittel und konventionellem Bleichaktivator. In einer bevorzugten Ausführungsform ist ein erfindungsgemäßes Mittel wasserhaltig und flüssig.

[0023] Vorzugsweise ist in erfindungsgemäßen Mitteln 0,05 Gew.-% bis 10 Gew.-%, insbesondere 0,1 Gew.-% bis 5 Gew.-% der Verbindung der allgemeinen Formel I oder II oder der Vorläuferverbindung mit N-Oxid- oder Hydroxylamin-Funktion enthalten. Bei Einsatz eines erfindungsgemäßen Mittels kann gewünschtenfalls der reinigungsverstärkende Effekt der aus der Vorläuferverbindung erhaltenen Verbindung der allgemeinen Formel I oder II durch völliges Unterlassen der Elektrolyse ausgeschaltet werden, wenn auf ihn zum Beispiel bei nur leicht verschmutzter Wäsche oder extrem bleichempfindlichen Textilien verzichtet werden soll. Der Verbraucher benötigt daher zum Waschen von unempfindlichen, in der Regel weißen und von empfindlichen, in der Regel farbigen Textilien nur noch ein einziges Waschmittel.

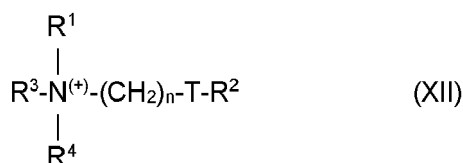
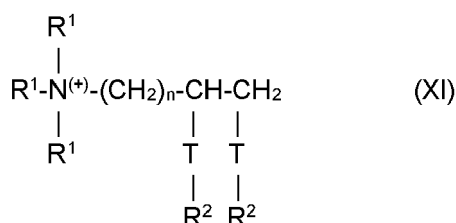
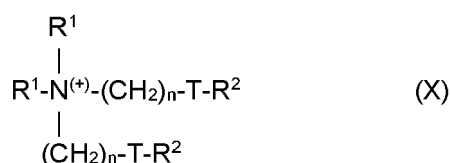
[0024] Die erfindungsgemäßen Mittel, die als insbesondere pulverförmige Feststoffe, in nachverdichteter Teilchenform, als homogene Lösungen oder Suspensionen vorliegen können, können außer der erfindungsgemäß zu verwendenden Verbindung im Prinzip alle bekannten und in derartigen Mitteln üblichen Inhaltsstoffe enthalten. Die erfindungsgemäßen Mittel können insbesondere Buildersubstanzen, oberflächenaktive Tenside, wassermischbare organische Lösungsmittel, Enzyme, Sequestrierungsmittel, Elektrolyte, pH-Regulatoren, Polymere mit Spezialeffekten, wie soil release-Polymere, Farbübertragungsinhibitoren, Vergrauungsinhibitoren, knitterreduzierende polymere Wirkstoffe und formerhaltende polymere Wirkstoffe, Bleichmittel, Bleichaktivatoren, und weitere Hilfsstoffe, wie optische Aufheller, Schaumregulatoren, Farb- und Duftstoffe enthalten.

[0025] Die erfindungsgemäßen Mittel können ein oder mehrere Tenside enthalten, wobei insbesondere anionische Tenside, nichtionische Tenside und deren Gemische in Frage kommen, aber auch kationische und/oder amphotere Tenside enthalten sein können. Geeignete nichtionische Tenside sind insbesondere Alkylglykoside und Ethoxylierungs- und/oder Propoxylierungsprodukte von Alkylglykosiden oder linearen oder verzweigten Alkoholen mit jeweils 12 bis 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 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-Sulfofettsäureester, die bei der Sulfonierung von Fettsäuremethyl- oder -ethylestern entstehen.

[0027] 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 Desinfektionsmittel wie auch erfindungsgemäße Reinigungsmittel vorzugsweise 0,1 Gew.-% bis 20 Gew.-%, insbesondere 0,2 Gew.-% bis 5 Gew.-% Tenside, enthalten.

[0028] Die erfindungsgemäßen Mittel, insbesondere wenn es sich bei ihnen um solche handelt, die für die Behandlung von Textilien vorgesehen sind, können als kationische Aktivsubstanzen mit textilweichmachender Wirkung insbesondere einen oder mehrere der kationischen, textilweichmachenden Stoffe der allgemeinen Formeln X, XI oder XII enthalten:



worin jede Gruppe R^1 unabhängig voneinander ausgewählt ist aus C_{1-6} -Alkyl-, -Alkenyl- oder -Hydroxyalkylgruppen; jede Gruppe R^2 unabhängig voneinander ausgewählt ist aus C_{8-28} -Alkyl- oder -Alkenylgruppen; $\text{R}^3 = \text{R}^1$ oder $(\text{CH}_2)_n\text{-T-R}^2$; $\text{R}^4 = \text{R}^1$ oder R^2 oder $(\text{CH}_2)_n\text{-T-R}^2$; $\text{T} = \text{-CH}_2\text{-}$, -O-CO- oder -CO-O- und n eine ganze Zahl von 0 bis 5 ist. Die kationischen Tenside weisen übliche Anionen in zum Ladungsausgleich notwendiger Art und Anzahl auf, wobei diese neben beispielsweise Halogeniden auch aus den anionischen Tensiden ausgewählt werden können. In bevorzugten Ausführungsformen der vorliegenden Erfindung kommen als kationische Tenside Hydroxyalkyltrialkyl-ammoniumverbindungen, insbesondere C_{12-18} -Alkyl(hydroxyethyl)dimethylammoniumverbindungen, und vorzugsweise deren Halogenide, insbesondere Chloride, zum Einsatz. Ein erfindungsgemäßes Mittel enthält vorzugsweise 0,5 Gew.-% bis 25 Gew.-%, insbesondere 1 Gew.-% bis 15 Gew.-% kationisches Tensid.

[0029] Ein erfindungsgemäßes Mittel enthält vorzugsweise mindestens einen wasserlöslichen und/oder wasserun-

löslichen, organischen und/oder anorganischen Builder. Zu den wasserlöslichen organischen Buildersubstanzen gehören Polycarbonsäuren, insbesondere Citronensäure und Zuckersäuren, monomere und polymere Aminopolycarbonsäuren, insbesondere Methylglycindiessigsäure, Nitrilotriessigsäure und Ethylendiamintetraessigsäure sowie Polyasparaginsäure, Polyphosphonsäuren, insbesondere Aminotris(methylenphosphonsäure), Ethylendiamintetrakis(methylenphosphonsäure) und 1-Hydroxyethan-1,1-diphosphonsäure, polymere Hydroxyverbindungen wie Dextrin sowie polymere (Poly-)carbonsäuren, insbesondere durch Oxidation von Polysacchariden wie Dextrinen zugänglichen Polycarboxylate, und/oder polymere Acrylsäuren, Methacrylsäuren, Maleinsäuren und Mischpolymere aus diesen, die auch geringe Anteile polymerisierbarer Substanzen ohne Carbonsäurefunktionalität einpolymerisiert enthalten können. Die relative Molekülmasse der Homopolymeren ungesättigter Carbonsäuren liegt im allgemeinen zwischen 5 000 und 200 000, die der Copolymeren zwischen 2 000 und 200 000, vorzugsweise 50 000 bis 120 000, jeweils bezogen auf freie Säure. Ein besonders bevorzugtes Acrylsäure-Maleinsäure-Copolymer weist eine relative Molekülmasse von 50 000 bis 100 000 auf. Geeignete, wenn auch weniger bevorzugte Verbindungen dieser Klasse sind Copolymere der Acrylsäure oder Methacrylsäure mit Vinylethern, wie Vinylmethylethern, Vinylester, Ethylen, Propylen und Styrol, in denen der Anteil der Säure mindestens 50 Gew.-% beträgt. Als wasserlösliche organische Buildersubstanzen können auch Terpolymere eingesetzt werden, die als Monomere zwei ungesättigte Säuren und/oder deren Salze sowie als drittes Monomer Vinylalkohol und/oder einem veresterten Vinylalkohol oder ein Kohlenhydrat enthalten. Das erste saure Monomer oder 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 oder dessen Salz kann ein Derivat einer C₄-C₈-Dicarbonsäure, wobei Maleinsäure besonders bevorzugt ist, und/oder ein Derivat einer Allylsulfonsäure, die in 2-Stellung mit einem Alkyl- oder Arylrest substituiert ist, sein. Derartige Polymere weisen im Allgemeinen eine relative Molekülmasse zwischen 1 000 g/mol und 200 000 g/mol auf. Weitere bevorzugte Copolymere sind solche, die als Monomere Acrolein und Acrylsäure/Acrylsäuresalze oder 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.

[0030] 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.

[0031] Als wasserlösliche anorganische Buildermaterialien kommen insbesondere polymere Alkaliphosphate, die in Form ihrer alkalischen neutralen oder sauren Natrium- oder Kaliumsalze vorliegen können, in Betracht. Beispiele hierfür sind Tetranatriumdiphosphat, Dinatriumdihydrogendiphosphat, Pentanatriumtriphosphat, sogenanntes Natriumhexametaphosphat sowie die entsprechenden Kaliumsalze oder Gemische aus Natrium- und Kaliumsalzen. Als wasserunlösliche, wasserdispergierbare anorganische Buildermaterialien werden insbesondere kristalline oder amorphe Alkalialumosilikate, in Mengen von bis zu 50 Gew.-%, vorzugsweise nicht über 40 Gew.-% und in flüssigen Mitteln insbesondere von 1 Gew.-% bis 5 Gew.-%, eingesetzt. Unter diesen sind die kristallinen Natriumalumosilikate in Waschmittelqualität, insbesondere Zeolith A, P und gegebenenfalls X, bevorzugt. Mengen nahe der genannten Obergrenze werden vorzugsweise in festen, teilchenförmigen Mitteln eingesetzt. Geeignete Alumosilikate weisen insbesondere keine Teilchen mit einer Korngröße über 30 µm auf und bestehen vorzugsweise zu wenigstens 80 Gew.-% aus Teilchen mit einer Größe unter 10 µm. Ihr Calciumbindevermögen liegt in der Regel im Bereich von 100 bis 200 mg CaO pro Gramm.

[0032] Geeignete Substitute oder Teils Substitute für das genannte Alumosilikat sind kristalline Alkalisilikate, die allein oder im Gemisch mit amorphen Silikaten vorliegen können. Die in den erfindungsgemäßen Mitteln als Gerüststoffe brauchbaren Alkalisilikate weisen vorzugsweise ein molares Verhältnis von Alkalioxid zu SiO₂ unter 0,95, insbesondere von 1:1,1 bis 1:12 auf und können amorph oder kristallin vorliegen. Bevorzugte Alkalisilikate sind die Natriumsilikate, insbesondere die amorphen Natriumsilikate, mit einem molaren Verhältnis Na₂O:SiO₂ von 1:2 bis 1:2,8. Als kristalline Silikate, die allein oder im Gemisch mit amorphen Silikaten vorliegen können, werden vorzugsweise kristalline Schichtsilikate der allgemeinen Formel Na₂Si_xO_{2x+1} · y H₂O eingesetzt, in der x, das sogenannte Modul, eine Zahl von 1,9 bis 4 und y eine Zahl von 0 bis 20 ist und bevorzugte Werte für x 2, 3 oder 4 sind. Bevorzugte kristalline Schichtsilikate sind solche, bei denen x in der genannten allgemeinen Formel die Werte 2 oder 3 annimmt. Insbesondere sind sowohl β- als auch δ-Natriumdisilikate (Na₂Si₂O₅ · y H₂O) bevorzugt. Auch aus amorphen Alkalisilikaten hergestellte, praktisch wasserfreie kristalline Alkalisilikate der obengenannten allgemeinen Formel, in der x eine Zahl von 1,9 bis 2,1 bedeutet, können in 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 n aus Sand und Soda hergestellt werden kann. Kristalline Natriumsilikate mit einem Modul im Bereich von 1,9 bis 3,5 werden in einer weiteren bevorzugten Ausführungsform 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. Falls als zusätzliche Buildersubstanz auch Alkalialumosilikat, insbesondere Zeolith, vorhanden ist, beträgt das Gewichtsverhältnis Alumosilikat zu Silikat, jeweils bezogen auf was-

serfreie Aktivsubstanzen, vorzugsweise 1:10 bis 10:1. In Mitteln, die sowohl amorphe als auch kristalline Alkalisilikate enthalten, beträgt das Gewichtsverhältnis von amorphem Alkalisilikat zu kristallinem Alkalisilikat vorzugsweise 1:2 bis 2:1 und insbesondere 1:1 bis 2:1.

[0033] Buildersubstanzen sind in den erfindungsgemäßen Wasch- oder Reinigungsmitteln vorzugsweise in Mengen bis zu 60 Gew.-%, insbesondere von 5 Gew.-% bis 40 Gew.-%, enthalten.

[0034] In einer bevorzugten Ausgestaltung der Erfindung weist ein erfindungsgemäßes Mittel einen wasserlöslichen Builderblock auf. Durch die Verwendung des Begriffes "Builderblock" soll hierbei ausgedrückt werden, dass die Mittel keine weiteren Buildersubstanzen enthalten als solche, die wasserlöslich sind, das heißt sämtliche in dem Mittel enthaltenen Buildersubstanzen sind in dem so charakterisierten "Block" zusammengefasst, wobei allenfalls die Mengen an Stoffen ausgenommen sind, die als Verunreinigungen oder stabilisierende Zusätze in geringen Mengen in den übrigen Inhaltsstoffen der Mittel handelsüblicherweise enthalten sein können. Unter dem Begriff "wasserlöslich" soll dabei verstanden werden, dass sich der Builderblock bei der Konzentration, die sich durch die Einsatzmenge des ihn enthaltenden Mittels bei den üblichen Bedingungen ergibt, rückstandsfrei löst. Vorzugsweise sind mindestens 15 Gew.-% und bis zu 55 Gew.-%, insbesondere 25 Gew.-% bis 50 Gew.-% an wasserlöslichem Builderblock in den erfindungsgemäßen Mitteln enthalten. Dieser setzt sich vorzugsweise zusammen aus den Komponenten

- a) 5 Gew.-% bis 35 Gew.-% Citronensäure, Alkalicitrat und/oder Alkalicarbonat, welches auch zumindest anteilig durch Alkalihydrogencarbonat ersetzt sein kann,
- b) bis zu 10 Gew.-% Alkalisilikat mit einem Modul im Bereich von 1,8 bis 2,5,
- c) bis zu 2 Gew.-% Phosphonsäure und/oder Alkaliphosphonat, und
- d) bis zu 10 Gew.-% polymerem Polycarboxylat,

wobei die Mengenangaben sich auf das gesamte Wasch- oder Reinigungsmittel beziehen. Dies gilt auch für alle folgenden Mengenangaben, sofern nicht ausdrücklich anders angegeben.

[0035] In einer bevorzugten Ausführungsform erfindungsgemäßer Mittel enthält der wasserlösliche Builderblock mindestens 2 der Komponenten b), c) und d) in Mengen größer 0 Gew.-%.

[0036] Hinsichtlich der Komponente a) sind in einer bevorzugten Ausführungsform erfindungsgemäßer Mittel 15 Gew.-% bis 25 Gew.-% Alkalicarbonat, welches zumindest anteilig durch Alkalihydrogencarbonat ersetzt sein kann, und bis zu 5 Gew.-%, insbesondere 0,5 Gew.-% bis 2,5 Gew.-% Citronensäure und/oder Alkalicitrat enthalten. In einer alternativen Ausführungsform erfindungsgemäßer Mittel sind als Komponente a) 5 Gew.-% bis 25 Gew.-%, insbesondere 5 Gew.-% bis 15 Gew.-% Citronensäure und/oder Alkalicitrat und bis zu 5 Gew.-%, insbesondere 1 Gew.-% bis 5 Gew.-% Alkalicarbonat, welches zumindest anteilig durch Alkalihydrogencarbonat ersetzt sein kann, enthalten. Falls sowohl Alkalicarbonat wie auch Alkalihydrogencarbonat vorhanden sind, weist die Komponente a) Alkalicarbonat und Alkalihydrogencarbonat vorzugsweise im Gewichtsverhältnis von 10:1 bis 1:1 auf.

[0037] Hinsichtlich der Komponente b) sind in einer bevorzugten Ausführungsform erfindungsgemäßer Mittel 1 Gew.-% bis 5 Gew.-% Alkalisilikat mit einem Modul im Bereich von 1,8 bis 2,5 enthalten.

[0038] Hinsichtlich der Komponente c) sind in einer bevorzugten Ausführungsform erfindungsgemäßer Mittel 0,05 Gew.-% bis 1 Gew.-% Phosphonsäure und/oder Alkaliphosphonat enthalten. Unter Phosphonsäuren werden dabei auch gegebenenfalls substituierte Alkylphosphonsäuren verstanden, die auch mehrere Phosphonsäuregruppierungen aufweisen könne (sogenannte Polyphosphonsäuren). Bevorzugt werden sie ausgewählt aus den Hydroxy- und/oder Aminoalkylphosphonsäuren und/oder deren Alkalisalzen, wie zum Beispiel Dimethylaminomethandiphosphonsäure, 3-Aminopropan-1-hydroxy-1,1-diphosphonsäure, 1-Amino-1-phenyl-methandiphosphonsäure, 1-Hydroxyethan-1,1-diphosphonsäure, Amino-tris(methylenphosphonsäure), N,N,N',N'-Ethyldiamin-tetrakis-(methylenphosphonsäure) und acylierte Derivate der phosphorigen Säure, die auch in beliebigen Mischungen eingesetzt werden können.

[0039] Hinsichtlich der Komponente d) sind in einer bevorzugten Ausführungsform erfindungsgemäßer Mittel 1,5 Gew.-% bis 5 Gew.-% polymeres Polycarboxylat, insbesondere ausgewählt aus den Polymerisations- oder Copolymerisationsprodukten von Acrylsäure, Methacrylsäure und/oder Maleinsäure enthalten. Unter diesen sind die Homopolymere der Acrylsäure und unter diesen wiederum solche mit einer mittleren Molmasse im Bereich von 5 000 D bis 15 000 D (PA-Standard) besonders bevorzugt.

[0040] Als in den Mitteln verwendbare Enzyme kommen solche aus der Klasse der Proteasen, Lipasen, Cutinasen, Amylasen, Pullulasen, Mannanasen, Cellulasen, Hemicellulasen, Xylanasen, Oxidasen und Peroxidasen sowie deren Gemische in Frage, beispielsweise Proteasen wie BLAP®, Optimase®, Opticlean®, Maxacal®, Maxapem®, Alcalase®, Esperase®, Savinase®, Durazym® und/oder Purafect® OxP, Amylasen wie Termamyl®, Amylase-LT®, Maxamyl®, Duramyl® und/oder Purafect® OxAm, Lipasen wie Lipolase®, Lipomax®, Lumafast® und/oder Lipozym®, Cellulasen wie Celluzyme® und/oder Carezyme®. Besonders geeignet sind aus Pilzen oder Bakterien, wie Bacillus subtilis, Bacillus licheniformis, Streptomyces griseus, Humicola lanuginosa, Humicola insolens, Pseudomonas pseudoalcaligenes oder Pseudomonas cepacia gewonnene enzymatische Wirkstoffe. Die gegebenenfalls verwendeten Enzyme können an Trägerstoffen adsorbiert und/oder in Hüllsubstanzen eingebettet sein, um sie gegen vorzeitige Inaktivierung zu schützen.

Sie sind in den erfindungsgemäßen Wasch-, Reinigungs- und Desinfektionsmitteln vorzugsweise in Mengen bis zu 10 Gew.-%, insbesondere von 0,2 Gew.-% bis 2 Gew.-%, enthalten, wobei besonders bevorzugt gegen oxidativen Abbau stabilisierte Enzyme eingesetzt werden.

[0041] In einer bevorzugten Ausführungsform der Erfindung enthält das Mittel 5 Gew.-% bis 50 Gew.-%, insbesondere 8 Gew.-% bis 30 Gew.-% anionisches und/oder nichtionisches Tensid, bis zu 60 Gew.-%, insbesondere 5 Gew.-% bis 40 Gew.-% Buildersubstanz und 0,2 Gew.-% bis 2 Gew.-% Enzym, ausgewählt aus den Proteasen, Lipasen, Cutinasen, Amylasen, Pullulasen, Mannanasen, Cellulasen, Oxidasen und Peroxidasen sowie deren Gemischen.

[0042] Als in den Mitteln gegebenenfalls enthaltene Persauerstoffverbindungen, die in für den Einsatz im erfindungsgemäßen Verfahren vorgesehenen Mitteln vorzugsweise aber entfallen können, kommen insbesondere organische Persäuren oder persaure Salze organischer Säuren, wie Phthalimidopercapronsäure, Perbenzoesäure oder Salze der Diperdodecandisäure, Wasserstoffperoxid und unter den Waschbedingungen Wasserstoffperoxid abgebende anorganische Salze, wie Perborat, Percarbonat und/oder Persilikat, in Betracht. Wasserstoffperoxid kann dabei auch mit Hilfe eines enzymatischen Systems, das heißt einer Oxidase und ihres Substrats, erzeugt werden. Sofern feste Persauerstoffverbindungen eingesetzt werden sollen, können diese in Form von Pulvern oder Granulaten verwendet werden, die auch in im Prinzip bekannter Weise umhüllt sein können. Besonders bevorzugt wird Alkalipercarbonat, Alkaliperborat-Monohydrat, Alkaliperborat-Tetrahydrat oder Wasserstoffperoxid in Form wässriger Lösungen, die 3 Gew.-% bis 10 Gew.-% Wasserstoffperoxid enthalten, eingesetzt. Gewünschtenfalls sind Persauerstoffverbindungen, wenn vorhanden, in Mengen von bis zu 50 Gew.-%, insbesondere von 5 Gew.-% bis 30 Gew.-%, in erfindungsgemäßen Wasch- oder Reinigungsmitteln vorhanden.

[0043] Zusätzlich können übliche Bleichaktivatoren, die unter Perhydrolysebedingungen Peroxocarbonsäuren oder Peroxoimidsäuren bilden, und/oder übliche die Bleiche aktivierende Übergangsmetallkomplexe eingesetzt werden. Die fakultativ, insbesondere in Mengen von 0,5 Gew.-% bis 6 Gew.-%, vorhandene Komponente der Bleichaktivatoren umfasst die üblicherweise verwendeten N- oder O-Acylverbindungen, beispielsweise mehrfach acylierte Alkylendiamine, insbesondere Tetraacetylethylendiamin, acylierte Glykolorile, insbesondere Tetraacetylglukoluril, N-acylierte Hydantoin, Hydrazide, Triazole, Urazole, Diketopiperazine, Sulfurylamide und Cyanurate, außerdem Carbonsäureanhydride, insbesondere Phthalsäureanhydrid, Carbonsäureester, insbesondere Natrium-isononanoyl-phenolsulfonat, und acylierte Zuckerderivate, insbesondere Pentaacetylglukose, sowie kationische Nitrilderivate wie Trimethylammoniumacetonitril-Salze. Die Bleichaktivatoren können zur Vermeidung der Wechselwirkung mit den Perverbindungen bei der Lagerung in bekannter Weise mit Hüllsubstanzen überzogen oder granuliert worden sein, wobei mit Hilfe von Carboxymethylcellulose granuliertes Tetraacetylethylendiamin mit mittleren Korngrößen von 0,01 mm bis 0,8 mm, granuliertes 1,5-Diacetyl-2,4-dioxohexahydro-1,3,5-triazin, und/oder in Teilchenform konfektioniertes Trialkylammoniumacetonitril besonders bevorzugt ist. In Wasch- oder Reinigungsmitteln sind derartige Bleichaktivatoren, wenn vorhanden, vorzugsweise in Mengen bis zu 8 Gew.-%, insbesondere von 2 Gew.-% bis 6 Gew.-%, jeweils bezogen auf gesamtes Mittel, enthalten.

[0044] 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 den erfindungsgemäßen Waschmitteln vorzugsweise nicht über 30 Gew.-%, insbesondere von 6 Gew.-% bis 20 Gew.-%, vorhanden.

[0045] 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 Basen, insbesondere Ammonium- oder Alkalihydroxide, enthalten. Derartige pH-Regulatoren sind in den erfindungsgemäßen Mitteln vorzugsweise nicht über 20 Gew.-%, insbesondere von 1,2 Gew.-% bis 17 Gew.-%, enthalten.

[0046] Schmutzablösevermögende Polymere, die oft als "Soil Release"-Wirkstoffe oder wegen ihres Vermögens, die behandelte Oberfläche, zum Beispiel der Faser, schmutzabstoßend auszurüsten, als "Soil Repellents" bezeichnet werden, sind beispielsweise nichtionische oder kationische Cellulosederivate. Zu den insbesondere polyesteraktiven schmutzablösevermögenden Polymeren gehören Copolyester aus Dicarbonsäuren, beispielsweise Adipinsäure, Phthalsäure oder Terephthalsäure, Diolen, beispielsweise Ethylenglykol oder Propylenglykol, und Polydiolen, beispielsweise Polyethylenglykol oder Polypropylenglykol. Zu den bevorzugt eingesetzten schmutzablösevermögenden Polyestern gehören solche Verbindungen, die formal durch Veresterung zweier Monomerteile zugänglich sind, wobei das erste Monomer eine Dicarbonsäure HOOC-Ph-COOH und das zweite Monomer ein Diol $\text{HO-(CHR}^{11}\text{)}_a\text{OH}$, das auch als polymeres Diol $\text{H-(O-(CHR}^{11}\text{)}_a\text{)}_b\text{OH}$ vorliegen kann, ist. Darin bedeutet Ph einen o-, m- oder p-Phenylrest, der 1 bis 4 Substituenten, ausgewählt aus Alkylresten mit 1 bis 22 C-Atomen, Sulfonsäuregruppen, Carboxylgruppen und deren Mischungen, tragen kann, R^{11} Wasserstoff, einen Alkylrest mit 1 bis 22 C-Atomen und deren Mischungen, a eine Zahl von 2 bis 6 und b eine Zahl von 1 bis 300. Vorzugsweise liegen in den aus diesen erhältlichen Polyestern sowohl Monomerdioleinheiten $\text{-O-(CHR}^{11}\text{)}_a\text{O-}$ als auch Polymerdioleinheiten $\text{-(O-(CHR}^{11}\text{)}_a\text{)}_b\text{O-}$ vor. Das molare Verhältnis

von Monomerdioleinheiten zu Polymerdioleinheiten beträgt vorzugsweise 100:1 bis 1:100, insbesondere 10:1 bis 1:10. In den Polymerdioleinheiten liegt der Polymerisationsgrad b vorzugsweise im Bereich von 4 bis 200, insbesondere von 12 bis 140. Das Molekulargewicht oder das mittlere Molekulargewicht oder das Maximum der Molekulargewichtsverteilung bevorzugter schmutzabblösevermögender Polyester liegt im Bereich von 250 bis 100 000, insbesondere von 500 bis 50 000. Die dem Rest Ph zugrundeliegende Säure wird vorzugsweise aus Terephthalsäure, Isophthalsäure, Phthalsäure, Trimellithsäure, Mellithsäure, den Isomeren der Sulfophthalsäure, Sulfoisophthalsäure und Sulfoterephthalsäure sowie deren Gemischen ausgewählt. Sofern deren Säuregruppen nicht Teil der Esterbindungen im Polymer sind, liegen sie vorzugsweise in Salzform, insbesondere als Alkali- oder Ammoniumsalz vor. Unter diesen sind die Natrium- und Kaliumsalze besonders bevorzugt. Gewünschtenfalls können statt des Monomers HOOC-Ph-COOH geringe Anteile, insbesondere nicht mehr als 10 Mol-% bezogen auf den Anteil an Ph mit der oben gegebenen Bedeutung, anderer Säuren, die mindestens zwei Carboxylgruppen aufweisen, im schmutzabblösevermögenden Polyester enthalten sein. Zu diesen gehören beispielsweise Alkyl- und Alkenylendicarbonsäuren wie Malonsäure, Bernsteinsäure, Fumarsäure, Maleinsäure, Glutarsäure, Adipinsäure, Pimelinsäure, Korksäure, Azelainsäure und Sebacinsäure. Beispiele für Diolkomponenten sind Ethylenglykol, 1,2-Propylenglykol, 1,3-Propylenglykol, 1,4-Butandiol, 1,5-Pentandiol, 1,6-Hexandiol, 1,8-Octandiol, 1,2-Decandiol, 1,2-Dodecandiol und Neopentylglykol. Besonders bevorzugt unter den polymeren Diolen ist Polyethylenglykol mit einer mittleren Molmasse im Bereich von 1000 bis 6000. Gewünschtenfalls können diese Polyester auch endgruppenverschlossen sein, wobei als Endgruppen Alkylgruppen mit 1 bis 22 C-Atomen und Ester von Monocarbonsäuren in Frage kommen. Bevorzugt werden Polymere aus Ethylenterephthalat und Polyethylenoxid-terephthalat, in denen die Polyethylenglykol-Einheiten Molgewichte von 750 bis 5000 aufweisen und das Molverhältnis von Ethylenterephthalat zu Polyethylenoxid-terephthalat 50:50 bis 90:10 beträgt, allein oder in Kombination mit Cellulosederivaten verwendet.

[0047] Zu den für den Einsatz in erfindungsgemäßen Mitteln für die Wäsche von Textilien in Frage kommenden Farbübertragungsinhibitoren gehören insbesondere Polyvinylpyrrolidone, Polyvinylimidazole, polymere N-Oxide wie Poly-(vinylpyridin-N-oxid) und Copolymere von Vinylpyrrolidon mit Vinylimidazol und gegebenenfalls weiteren Monomeren.

[0048] Die erfindungsgemäßen Mittel zum Einsatz in der Textilwäsche können Knitterschutzmittel enthalten, da textile Flächengebilde, insbesondere aus Reyon, Wolle, Baumwolle und deren Mischungen, zum Knittern neigen können, weil die Einzelfasern gegen Durchbiegen, Knicken, Pressen und Quetschen quer zur Faserrichtung empfindlich sind. Hierzu zählen beispielsweise synthetische Produkte auf der Basis von Fettsäuren, Fettsäureestern, Fettsäureamiden, -alkyloletern, -alkylolesteren oder Fettalkoholen, die meist mit Ethylenoxid umgesetzt sind, oder Produkte auf der Basis von Lecithin oder modifizierter Phosphorsäureester.

[0049] Vergrauungsinhibitoren haben die Aufgabe, den von der harten Oberfläche und insbesondere von der Textilfaser abgelösten Schmutz in der Flotte suspendiert zu halten. Hierzu sind wasserlösliche Kolloide meist organischer Natur geeignet, beispielsweise Stärke, Leim, Gelatine, Salze von Ethercarbonsäuren oder Ethersulfonsäuren der Stärke oder der Cellulose oder Salze von sauren Schwefelsäureestern der Cellulose oder der Stärke. Auch wasserlösliche, saure Gruppen enthaltende Polyamide sind für diesen Zweck geeignet. Weiterhin lassen sich andere als die obengenannten Stärkederivate verwenden, zum Beispiel Aldehydstärken. Bevorzugt werden Celluloseether, wie Carboxymethylcellulose (Na-Salz), Methylcellulose, Hydroxyalkylcellulose und Mischether, wie Methylhydroxyethylcellulose, Methylhydroxypropylcellulose, Methylcarboxymethylcellulose und deren Gemische, beispielsweise in Mengen von 0,1 bis 5 Gew.-%, bezogen auf die Mittel, eingesetzt.

[0050] Die Mittel können optische Aufheller, unter diesen insbesondere Derivate der Diaminostilbendisulfonsäure oder deren Alkalimetallsalze, enthalten. Geeignet sind zum Beispiel Salze der 4,4'-Bis(2-anilino-4-morpholino-1,3,5-triazinyl-6-amino)stilben-2,2'-disulfonsäure oder gleichartig aufgebaute Verbindungen, die anstelle der Morpholino-Gruppe eine Diethanolaminogruppe, eine Methylaminogruppe, eine Anilinogruppe oder eine 2-Methoxyethylaminogruppe tragen. Weiterhin können Aufheller vom Typ der substituierten Diphenylstyryle anwesend sein, zum Beispiel die Alkalisalze des 4,4'-Bis(2-sulfostyryl)-diphenyls, 4,4'-Bis(4-chlor-3-sulfostyryl)-diphenyls, oder 4-(4-Chlorstyryl)-4'-(2-sulfostyryl)-diphenyls. Auch Gemische der vorgenannten optischen Aufheller können verwendet werden.

[0051] Insbesondere beim Einsatz in maschinellen Wasch- oder Reinigungsverfahren kann es von Vorteil sein, den Mitteln übliche Schauminhibitoren zuzusetzen. Als Schauminhibitoren eignen sich beispielsweise Seifen natürlicher oder synthetischer Herkunft, die einen hohen Anteil an C_{18} - C_{24} -Fettsäuren aufweisen. Geeignete nichttensidartige Schauminhibitoren sind beispielsweise Organopolysiloxane und deren Gemische mit mikrofeiner, gegebenenfalls silanierter Kieselsäure sowie Paraffine, Wachse, Mikrokristallinwachse und deren Gemische mit silanierter Kieselsäure oder Bisfettsäurealkylendiamiden. Mit Vorteilen werden auch Gemische aus verschiedenen Schauminhibitoren verwendet, zum Beispiel solche aus Silikonen, Paraffinen oder Wachsen. Vorzugsweise sind die Schauminhibitoren, insbesondere Silikon- und/oder Paraffin-haltige Schauminhibitoren, an eine granulare, in Wasser lösliche oder dispergierbare Trägersubstanz gebunden. Insbesondere sind dabei Mischungen aus Paraffinen und Bistearylethylendiamid bevorzugt.

[0052] In erfindungsgemäßen Mitteln können außerdem Wirkstoffe zur Vermeidung des Anlaufens von Gegenständen aus Silber, sogenannte Silberkorrosionsinhibitoren, eingesetzt werden. Bevorzugte Silberkorrosionsschutzmittel sind

organische Disulfide, zweiwertige Phenole, dreiwertige Phenole, gegebenenfalls alkyl- oder aminoalkylsubstituierte Triazole wie Benzotriazol sowie Cobalt-, Mangan-, Titan-, Zirkonium-, Hafnium-, Vanadium- oder Cersalze und/oder -komplexe, in denen die genannten Metalle in einer der Oxidationsstufen II, III, IV, V oder VI vorliegen.

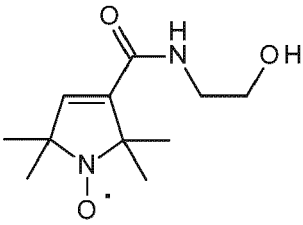
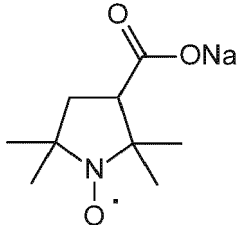
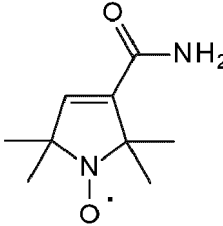
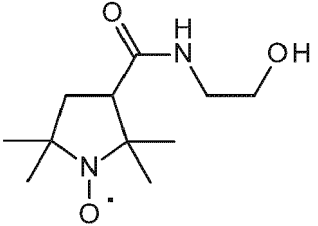
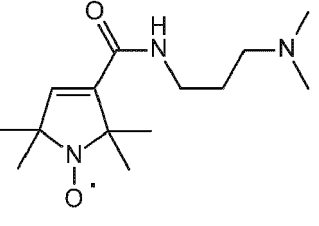
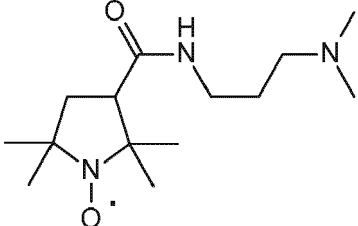
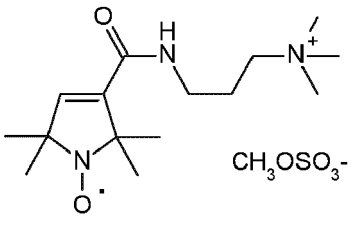
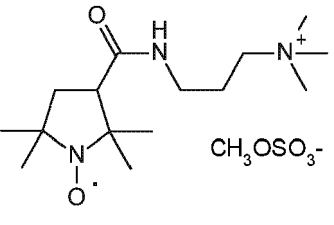
[0053] Die Herstellung erfindungsgemäßer fester Mittel bietet keine Schwierigkeiten und kann in im Prinzip bekannter Weise, zum Beispiel durch Sprühtrocknen oder Granulation, erfolgen. Zur Herstellung erfindungsgemäßer Mittel mit erhöhtem Schüttgewicht, insbesondere im Bereich von 650 g/l bis 950 g/l, ist ein Extrusionsschritt aufweisendes Verfahren bevorzugt. Wasch-, Reinigungs- oder Desinfektionsmittel in Form wässriger oder sonstige übliche Lösungsmittel enthaltender Lösungen werden besonders vorteilhaft durch einfaches Mischen der Inhaltsstoffe, die in Substanz oder als Lösung in einen automatischen Mischer gegeben werden können, hergestellt. In einer bevorzugten Ausführung von Mitteln für die insbesondere maschinelle Reinigung von Geschirr sind diese tablettenförmig.

Beispiele

Beispiel 1: Herstellung erfindungswesentlicher Verbindungen

[0054]

Tabelle 1: Übersicht erfindungswesentlicher Verbindungen

T1		T5	
T2		T6	
T3		T7	
T4		T8	

A: Herstellung von T1

[0055] Das Nitroxid T1 wurde hergestellt nach der Vorschrift von: Krishna, Murali C.; DeGraff, William; Hankovszky, Olga H.; Sar, Cecilia P.; Kalai, Tamas; Jeko, Jozsef; Russo, Angelo; Mitchell, James B.; Hideg, Kalman, Journal of Medicinal Chemistry (1998), 41(18), 3477-3492.

B: Herstellung von T2

[0056] Das Nitroxid T2 wurde hergestellt nach der Vorschrift von: Wright, Karen; Dutot, Laurence; Wakselman, Michel; Mazaleyrat, Jean-Paul; Crisma, Marco; Formaggio, Fernando; Toniolo, Claudio, Tetrahedron (2008), 64(19), 4416-4426.

C: Herstellung von T3

[0057] Das Nitroxid T3 wurde hergestellt nach der Vorschrift von: Krishna, Murali C.; DeGraff, William; Hankovszky, Olga H.; Sar, Cecilia P.; Kalai, Tamas; Jeko, Jozsef; Russo, Angelo; Mitchell, James B.; Hideg, Kalman, Journal of Medicinal Chemistry (1998), 41(18), 3477-3492.

D: Herstellung von T4

[0058] Zu einer Lösung von 5,37 g (0,020 mol) des Nitroxids T3 in 25 ml trockenem Acetonitril wurden 3,03 g (0,024 mol) Dimethylsulfat zugegeben und die Lösung wurde bei Raumtemperatur 22 Stunden stehen gelassen. Das Acetonitril wurde dann bei 50 °C / 20 mbar abdestilliert. Der ölige Rückstand wurde mit 100 ml tert-Butylmethylether 1 Stunde gerührt. Die Etherphase wurde dann abdekantiert und der Rückstand wurde bei 50 °C / 0,5 mbar getrocknet. Es wurden 7,8 g des Nitroxids T4 als rotes Harz erhalten.

E: Herstellung von T5

[0059] In 50 ml Wasser wurden 4,0126 g (21,547 mmol) 3-Carboxy-2,2,5,5-tetramethylpyrrolidin-1-oxyl (gekauft bei ABCR GmbH, Deutschland) und 1,8102g (21,547 mmol) Natriumhydrogencarbonat vorgelegt. Das Gemisch wurde 30 Minuten bei 50 °C gerührt. Die entstandene klare Lösung wurde am Rotationsverdampfer bei 50 °C/ 20 mbar eingedampft. Es wurden 4,46 g des Nitroxids T5 als rotes Pulver erhalten.

F: Herstellung von T6

[0060] Das Nitroxid T6 wurde hergestellt nach der Vorschrift von: Sosnovsky, George; Cai, Zhen-wie, Journal of Organic Chemistry (1995), 60(11), 3414-18.

G: Herstellung von T7

[0061] Unter einer Argonatmosphäre wurden 10,01 g (0,050 mol) 3-Methoxycarbonyl-2,2,5,5-tetramethyl-3-pyrrolidin-1-oxyl (hergestellt nach Hatano, Bunpei et al.: Heterocycles, 81(2), 349-356; 2010), 2,088 g (0,015 mol) 1,5,7-triazabicyclo[4.4.0]dec-5-en und 6,131 g (0,060 mol) 3-Dimethylamino-1-propylamin vorgelegt und 18 Stunden bei 75 °C gerührt. Anschliessende Chromatographie über Kieselgel mit Methanol + 5% Triethylamin und Kristallisation aus Dichlormethan ergab 10,0 g des Nitroxids T7 als orange Kristalle, Schmp. 86.9 - 90.5°C

H: Herstellung von T8

[0062] Das Nitroxid T8 wurde in Analogie zu T4 aus T7 als rotes Pulver hergestellt.

Beispiel 2: Bleichleistung

[0063] Zum Einsatz kam eine Elektrolysevorrichtung aus zwei mittels einer ionendurchlässigen Membran verbundenen Halbzellen. Jede Halbzelle war mit einer Elektrode aus Edelstahl ausgestattet. Die Elektrolysevorrichtung wurde mit jeweils einer 2 millimolaren wässrigen Lösung von in Beispiel 1 hergestelltem T1 oder T2 oder zum Vergleich von 1-Hydroxy-2,2,6,6-Tetramethylpiperidin (V1), die außerdem jeweils 0,1 mol/l Na₂SO₄ enthielten, befüllt. Zur Quantifizierung der Bleichwirkung wurden flächige Baumwolltextilstücke in die Anodenhalbzelle eingebracht, die zuvor mit den in der nachfolgenden Tabelle angegebenen standardisierten Ansammlungen A1 (Babynahrung Karotte/Kartoffel), A2 (Paprika), A3 (Heidelbeersaft) oder A4 (Tee) versehen worden waren. Bei 20 °C und pH 6 wurde mit einer Potentialdifferenz von 2 V über einen Zeitraum von 2 Stunden elektrolysiert, wobei die Konvektion in der Lösung durch Einsatz eines Magnetrührers unterstützt wurde. Anschließend wurden die Baumwolltextilstücke entnommen, mit Wasser ausgespült, unter Lichtausschluss getrocknet und mit einem Farbspektrometer im L-a-b Farbraum vermessen. In der nachfolgenden Tabelle 2 sind die so erhaltenen Werte und die der angesammlten ungewaschenen Textilstücke aufgeführt.



in denen X für ONa, NH₂ oder NHRY, R für eine C₂₋₃-Alkylengruppe, Y für OH, NR¹R² oder N⁺R¹R²R³ Z⁻, R¹, R², und R³ unabhängig voneinander für H oder einen C₁₋₂-Alkylrest und Z⁻ für ein Anion **steht, oder eines** der Formel I oder II entsprechenden Amins oder Hydroxylamins zur Verstärkung der Reinigungsleistung von Wasch- und Reinigungsmitteln in wässriger, insbesondere tensidhaltiger Flotte.

6. Verfahren nach Anspruch 5, **dadurch gekennzeichnet, dass** die die Verbindung enthaltene Flotte mit Hilfe einer Elektrolysevorrichtung kontinuierlich oder ein- oder mehrmals für bestimmter Zeiträume, insbesondere 10 Minuten, 20 Minuten, 30 Minuten, 40 Minuten, 50 Minuten oder 60 Minuten, elektrolysiert wird.
7. Verfahren nach Anspruch 5 oder 6, **dadurch gekennzeichnet, dass** die insbesondere als Elektrolysezelle ausgebildete Elektrolysevorrichtung als von einer Wasch- oder Geschirrspülmaschine getrennte separate Vorrichtung ausgebildet ist, die mit einer eigenen Stromquelle betrieben wird.
8. Verfahren nach Anspruch 5, **dadurch gekennzeichnet, dass** das der Formel I oder II entsprechende Amin oder Hydroxylamin, insbesondere bei Verwendung einer üblichen Einspülvorrichtung, vor dem Einlass in die Kammer einer Waschmaschine eine Elektrolysevorrichtung passiert, insbesondere in wässriger Lösung oder Aufschlämmung eine Elektrolysezelle durchströmt.
9. Verwendung nach Anspruch 4 oder Verfahren nach einem der Ansprüche 5 bis 8, **dadurch gekennzeichnet, dass** die Konzentration der Verbindung in der wässrigen Wasch- oder Reinigungsflotte 0,05 mmol/l bis 5 mmol/l, insbesondere 0,1 mmol/l bis 2 mmol/l beträgt.
10. Verwendung oder Verfahren nach einem der Ansprüche 4 bis 9, **dadurch gekennzeichnet, dass** sie oder es bei pH-Werten im Bereich von pH 2 bis pH 12, insbesondere von pH 4 bis pH 11 durchgeführt wird.



EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

 Nummer der Anmeldung
EP 20 16 1455

5

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55

1

EPO FORM 1503 03.82 (P04C03)

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betrifft Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (IPC)
A,D	WO 2013/017476 A1 (HENKEL AG & CO KGAA [DE]; JOB MAREILE [DE] ET AL.) 7. Februar 2013 (2013-02-07) * Seite 2, letzter Absatz; Ansprüche *	1-10	INV. C11D3/28 C11D7/32 C11D3/39
A,D	WO 2015/162008 A1 (HENKEL AG & CO KGAA [DE]) 29. Oktober 2015 (2015-10-29) * Ansprüche *	1-10	
A	DE 44 45 088 A1 (IBV IND BIOVERFAHREN [DE]) 20. Juni 1996 (1996-06-20) * Ansprüche; Beispiele *	1-10	
A	US 2007/079446 A1 (LUPIA JOSEPH A [CH] ET AL) 12. April 2007 (2007-04-12) * Ansprüche 1-8 *	1-10	
A	US 6 274 186 B1 (MOL MARTINUS NICOLAAS MARIA [NL] ET AL) 14. August 2001 (2001-08-14) * Spalte 2, Zeile 42 - Zeile 53 *	1-10	
			RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (IPC)
			C11D
Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt			
Recherchenort Den Haag		Abschlußdatum der Recherche 25. September 2020	Prüfer Grittern, Albert
KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTE X : von besonderer Bedeutung allein betrachtet Y : von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer anderen Veröffentlichung derselben Kategorie A : technologischer Hintergrund O : mündliche Offenbarung P : Zwischenliteratur		T : der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze E : älteres Patentdokument, das jedoch erst am oder nach dem Anmeldedatum veröffentlicht worden ist D : in der Anmeldung angeführtes Dokument L : aus anderen Gründen angeführtes Dokument & : Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument	

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

EP 20 16 1455

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.

25-09-2020

10

15

20

25

30

35

40

45

50

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument		Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
WO 2013017476	A1	07-02-2013	DE 102011080099 A1	31-01-2013
			EP 2737042 A1	04-06-2014
			ES 2664834 T3	23-04-2018
			KR 20140060506 A	20-05-2014
			PL 2737042 T3	31-08-2018
			US 2014143959 A1	29-05-2014
			WO 2013017476 A1	07-02-2013

WO 2015162008	A1	29-10-2015	DE 102014207673 A1	29-10-2015
			EP 3134500 A1	01-03-2017
			ES 2667208 T3	10-05-2018
			KR 20160148610 A	26-12-2016
			PL 3134500 T3	31-08-2018
			US 2017037342 A1	09-02-2017
			WO 2015162008 A1	29-10-2015

DE 4445088	A1	20-06-1996	KEINE	

US 2007079446	A1	12-04-2007	BR PI0415684 A	19-12-2006
			CN 1902353 A	24-01-2007
			EP 1680541 A2	19-07-2006
			ES 2401436 T3	19-04-2013
			JP 5384791 B2	08-01-2014
			JP 2007515396 A	14-06-2007
			KR 20060095759 A	01-09-2006
			TW 1392785 B	11-04-2013
			US 2007079446 A1	12-04-2007
			WO 2005042828 A2	12-05-2005

US 6274186	B1	14-08-2001	AT 228560 T	15-12-2002
			AT 535598 T	15-12-2011
			AU 717265 B2	23-03-2000
			BG 63977 B1	29-08-2003
			BR 9709282 A	11-01-2000
			CA 2256528 A1	04-12-1997
			CN 1226922 A	25-08-1999
			CY 2354 B1	04-06-2004
			CZ 293661 B6	16-06-2004
			DE 69717451 T2	03-07-2003
			DK 0912701 T3	24-03-2003
			DK 1260576 T3	19-03-2012
			EP 0912701 A1	06-05-1999
			EP 1260576 A2	27-11-2002
			ES 2188942 T3	01-07-2003
			ES 2378419 T3	12-04-2012
			HK 1021200 A1	29-04-2005

EPO FORM P0461

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

55

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

EP 20 16 1455

5

In diesem Anhang sind die Mitglieder der Patentfamilien der im obengenannten europäischen Recherchenbericht angeführten Patendokumente 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.

25-09-2020

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55

Im Recherchenbericht angeführtes Patendokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
		HU 9904021 A2	28-03-2000
		IL 127318 A	20-05-2001
		JP 4163749 B2	08-10-2008
		JP 2000511218 A	29-08-2000
		NL 1003225 C2	03-12-1997
		NO 319758 B1	12-09-2005
		NZ 333071 A	29-07-1999
		PT 912701 E	28-02-2003
		PT 1260576 E	06-03-2012
		RU 2197516 C2	27-01-2003
		SI 0912701 T1	30-06-2003
		SI 1260576 T1	30-04-2012
		SK 165798 A3	13-03-2000
		TR 199802544 T2	22-03-1999
		US 6274186 B1	14-08-2001
		WO 9745523 A1	04-12-1997
		YU 54798 A	21-03-2000

EPO FORM P0461

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

IN DER BESCHREIBUNG AUFGEFÜHRTE DOKUMENTE

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

In der Beschreibung aufgeführte Patentdokumente

- WO 2013017476 A1 [0005]
- WO 2015162008 A1 [0005]

In der Beschreibung aufgeführte Nicht-Patentliteratur

- KAGAN, E. SH. ; ZHUKOVA, I. YU. ; YANILKIN, V. V. ; MOROZOV, V. I. ; NASTAPOVA, N. V. ; KASHPAROVA, V. P. ; KASHPAROV, I. I. Mechanism of electrochemical oxidation of spatially hindered amines of 2,2,6,6-tetramethylpiperidine series. *Russian Journal of Electrochemistry*, 2011, vol. 47 (11), 1199-1204 [0011]
- GEFFKEN, D. ; KOELLNER, M. A. Hydroxylamines. *Science of Synthesis*, 2008, vol. 40b, 937-1082 [0012]
- FISH, JUDITH R. ; SWARTS, STEVEN G. ; SEVILLA, MICHAEL D. ; MALINSKI, TADEUSZ. Electrochemistry and spectroelectrochemistry of nitroxyl free radicals. *Journal of Physical Chemistry*, 1988, vol. 92 (13), 3745-51 [0013] [0016]
- ZHANG, FALIU ; YOU CHENG. Electron transfer reactions of piperidine aminoxyl radicals. *Chin. Sci. Bull.*, 2010, vol. 55 (25), 2760-2783 [0017]
- KRISHNA, MURALI C. ; DEGRAFF, WILLIAM ; HANKOVSKY, OLGA H. ; SAR, CECILIA P. ; KALAI, TAMAS ; JEKO, JOZSEF ; RUSSO, ANGELO ; MITCHELL, JAMES B. ; HIDE, KALMAN. *Journal of Medicinal Chemistry*, 1998, vol. 41 (18), 3477-3492 [0055] [0057]
- WRIGHT, KAREN ; DUTOT, LAURENCE ; WAKSELMAN, MICHEL ; MAZALEYRAT, JEAN-PAUL ; CRISMA, MARCO ; FORMAGGIO, FERNANDO ; TONIOLO, CLAUDIO. *Tetrahedron*, 2008, vol. 64 (19), 4416-4426 [0056]
- SOSNOVSKY, GEORGE ; CAI, ZHEN-WIE. *Journal of Organic Chemistry*, 1995, vol. 60 (11), 3414-18 [0060]
- HATANO, BUNPEI et al. *Heterocycles*, 2010, vol. 81 (2), 349-356 [0061]