



Europäisches Patentamt  
European Patent Office  
Office européen des brevets



(11)

**EP 1 520 910 B1**

(12)

## EUROPÄISCHE PATENTSCHRIFT

(45) Veröffentlichungstag und Bekanntmachung des  
Hinweises auf die Patenterteilung:  
**29.11.2006 Patentblatt 2006/48**

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

(21) Anmeldenummer: **04020725.0**

(22) Anmeldetag: **01.09.2004**

### (54) Verwendung von Übergangsmetallkomplexen mit Lactamliganden als Bleichkatalysatoren

Use of transition metal complexes with lactam ligands as bleach catalysts

Utilisation de complexes de métaux de transition comprenant des ligands lactames comme catalysateurs de blanchiment

(84) Benannte Vertragsstaaten:  
**BE CH DE ES FR GB IT LI**

(30) Priorität: **30.09.2003 DE 10345273**

(43) Veröffentlichungstag der Anmeldung:  
**06.04.2005 Patentblatt 2005/14**

(73) Patentinhaber: **Clariant Produkte (Deutschland)  
GmbH  
65929 Frankfurt am Main (DE)**

(72) Erfinder:

- **Jonas, Ekaterina, Dr.  
65812 Bad Soden (DE)**
- **Reinhardt, Gerd, Dr.  
65779 Kelkheim (DE)**
- **Kewitz, Daniel  
65929 Frankfurt (DE)**
- **Ince, Aylin  
65929 Frankfurt/Main (DE)**

(56) Entgegenhaltungen:

**EP-A- 0 800 852  
US-A- 5 853 428**

**EP-A- 1 225 215**

**EP 1 520 910 B1**

Anmerkung: Innerhalb von neun Monaten nach der Bekanntmachung des Hinweises auf die Erteilung des europäischen Patents kann jedermann beim Europäischen Patentamt gegen das erteilte europäische Patent Einspruch einlegen. Der Einspruch ist schriftlich einzureichen und zu begründen. Er gilt erst als eingelegt, wenn die Einspruchsgebühr entrichtet worden ist. (Art. 99(1) Europäisches Patentübereinkommen).

## Beschreibung

**[0001]** Die vorliegende Erfindung betrifft die Verwendung bestimmter Übergangsmetallkomplexverbindungen zur Verstärkung der Bleichwirkung von Persauerstoffverbindungen beim Bleichen von farbigen Anschmutzungen sowohl an Textilien wie auch an harten Oberflächen, sowie Wasch- und Reinigungsmittel, welche derartige Komplexverbindungen 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  $80^\circ C$  eine ausreichend schnelle Bleiche verschmutzter Textilien.

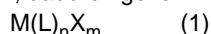
**[0003]** Bei niedrigeren Temperaturen kann die Oxidationswirkung der anorganischen Persauerstoffverbindungen durch Zusatz sogenannter Bleichaktivatoren verbessert werden. Hierfür wurden in der Vergangenheit zahlreiche Vorschläge erarbeitet, vor allem aus den Stoffklassen der N- oder O-Acylverbindungen, beispielsweise mehrfach acylierte Alkyldiamine, insbesondere Tetraacetylglukoluril, N-acylierte Hydantoine, Hydrazide, Triazole, Hydrotriazine, Urazole, Diketopiperazine, Sulfurylamide und Cyanurate, außerdem Carbonsäureanhydride, insbesondere Phthalsäureanhydrid und substituierte Maleinsäureanhydride, Carbonsäureester, insbesondere Natrium-nonanoyloxy-benzolsulfonat (NOBS), Natriumisononanoyloxy-benzolsulfonat (ISONOBS) und acylierte Zuckerderivate, wie Pentaacetylglukose. Durch Zusatz dieser Substanzen kann die Bleichwirkung wässriger Peroxidlösungen so weit gesteigert werden, dass bereits bei Temperaturen um  $60^\circ C$  im wesentlichen die gleichen Wirkungen wie mit der Peroxidlösung allein bei  $95^\circ C$  eintreten. 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. 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, ohne dass bis heute ein überzeugender Erfolg zu verzeichnen gewesen wäre.

**[0004]** Ein Ansatzpunkt dazu ergibt sich durch den Einsatz von Übergangsmetallsalzen und deren Komplexverbindungen, wie sie zum Beispiel in EP 0 392 592, EP 0 443 651, EP 0 458 397, EP 0 544 490 oder EP 0 549 271 beschrieben sind. In EP 0 272 030 werden Cobalt(II)-Komplexe mit Ammoniak-Liganden, die außerdem beliebige weitere ein-, zwei-, drei- und/oder vierzählige Liganden aufweisen können, als Aktivatoren für  $H_2O_2$  zum Einsatz in Textilwasch- oder -bleichmitteln beschrieben. WO 96/23859, WO 96/23860 und WO 96/23861 beschreiben den Einsatz entsprechender Co(III)-Komplexe in Mitteln zum automatischen Reinigen von Geschirr. Aus EP 0 630 964 sind bestimmte Mangankomplexe bekannt, welche zwar keinen ausgeprägten Effekt hinsichtlich einer Bleichverstärkung von Persauerstoffverbindungen haben und gefärbte Textilfasern nicht entfärben, dafür aber die Bleiche von in Waschlaugen befindlichem, von der Faser abgelöstem Schmutz oder Farbstoff bewirken können. Aus DE 44 16 438 sind Mangan-, Kupfer- und Kobalt-Komplexe bekannt, welche Liganden aus einer Vielzahl von Stoffgruppen tragen können und als Bleich- und Oxidationskatalysatoren verwendet werden sollen. In WO 97/07191 werden Komplexe des Mangans, Eisens, Kobalts, Rutheniums und des Molybdäns mit Liganden vom Salen-Typ als Aktivatoren für Persauerstoffverbindungen in Reinigungslösungen für harte Oberflächen vorgeschlagen.

**[0005]** Die vorliegende Erfindung hat die Verbesserung der Oxidations- und Bleichwirkung von Persauerstoffverbindungen, insbesondere von anorganischen Persauerstoffverbindungen, bei niedrigen Temperaturen unterhalb von  $80^\circ C$ , insbesondere im Temperaturbereich von ca.  $10^\circ C$  bis  $45^\circ C$ , zum Ziel. Die dazu benötigten Metallkomplexe sollten leicht zugänglich und einfach herzustellen sein.

**[0006]** Überraschenderweise wurde nun gefunden, dass bestimmte einfach aufgebaute Übergangsmetallkomplexe mit stickstoffhaltigen Liganden deutlich zur Reinigungsleistung gegenüber gefärbten Anschmutzungen beitragen, die sich an Textilien oder auf harten Oberflächen befinden.

**[0007]** Gegenstand der Erfindung ist die Verwendung von Übergangsmetallkomplexen mit stickstoffhaltigen Liganden als Bleichkatalysatoren, dadurch gekennzeichnet, dass die Übergangsmetallkomplexe die Formel (1)



haben, wobei

M ein Metallatom aus der Gruppe Mn, Fe, Co, Ni, Mo, W,

L ein Ligand aus der Gruppe der cyclischen Carbonsäureamide (Lactame)

X Chlorid, Bromid, Nitrat, Perchlorat, Citrat, Hexafluorophosphat oder Anionen organischer Säuren mit  $C_1$ - $C_{22}$  Kohlenstoffatomen

n eine Zahl von 2 bis 4 und m eine Zahl von 0 bis 4 bedeuten.

**[0008]** Diese Übergangsmetallkomplexe werden in Wasch- und Reinigungsmitteln, insbesondere in der Textilwäsche

und in Reinigungsmitteln für harte Oberflächen, insbesondere für Geschirr, und in Lösungen zum Bleichen von farbigen Ansammlungen eingesetzt.

**[0009]** Bevorzugt werden Komplexe mit Übergangsmetallzentralatomen in den Oxidationsstufen +2, +3 oder +4 verwendet sowie Komplexe mit Mangan oder Eisen als Zentralatomen.

**[0010]** Beispiele für L sind aliphatische Lactame wie gegebenenfalls substituierte Azetidinone, Butyrolactame (2-Pyrrolidinon), gamma- und delta-Valerolactame, epsilon-Caprolactam, Dodecanlactame, Pyrrolone, 3-Morpholone. Eine weitere wichtige Gruppe von Lactamen sind aromatische Lactame. Beispiele hierfür sind Hydrocarbostyryl, Isohydrocarbostyryl, Benzopiperidon, Naphthostyryl, Phenanthridon. Synthese und Eigenschaften der Lactame sind u.a. beschrieben in "Methoden zur Herstellung und Umwandlung von Lactamen" in Houben-Weyl, Methoden der organischen Chemie, 4. Auflage, E. Müller (Ed.), Georg Thieme Verlag Stuttgart 1958, S. 511-585.

**[0011]** Für den Liganden X kommen die Halogenide Chlorid, Bromid und Iodid zum Einsatz, daneben aber auch Nitrat, Citrat, Perchlorat sowie die komplexen Anionen Tetrafluorborat und Hexafluorophosphat oder Anionen organischer C<sub>1</sub>-C<sub>22</sub>-Carbonsäuren wie Acetate, Propionate, Butyrate, Hexanoate, Octanoate, Nonanoate und Laurate. Die Anion-liganden sorgen für den Ladungsausgleich zwischen Übergangsmetall-Zentralatom und dem Ligandensystem.

**[0012]** Als Persauerstoffverbindung kommen in erster Linie Alkaliperborat-mono beziehungsweise -tetrahydrat und/oder Alkalipercarbonate, wobei Natrium das bevorzugte Alkalimetall ist, in Betracht. Daneben können aber auch Alkalimetall- oder Ammoniumperoxosulfate, wie z.B. Kaliumperoxomonosulfat (technisch: Caroat<sup>®</sup> oder Oxone<sup>®</sup>) verwendet werden. Die Konzentration der anorganischen Oxidationsmittel an der Gesamtformulierung der Wasch- und Reinigungsmittel beträgt 5 - 90 %, vorzugsweise 10 - 70 %.

Die Einsatzmengen an Persauerstoffverbindungen werden im allgemeinen so gewählt, dass in den Lösungen der Wasch- und Reinigungsmittel zwischen 10 ppm und 10 % Aktivsauerstoff, vorzugsweise zwischen 50 ppm und 5000 ppm Aktivsauerstoff vorhanden sind. Auch die verwendete Menge an bleichverstärkender Komplexverbindung hängt vom Anwendungszweck ab. Je nach gewünschtem Aktivierungsgrad wird sie in solchen Mengen eingesetzt, dass 0,01 mmol bis 25 mmol, vorzugsweise 0,1 mmol bis 2 mmol Komplex pro Mol Persauerstoffverbindung verwendet werden, doch können in besonderen Fällen diese Grenzen auch über- oder unterschritten werden. In Wasch- und Reinigungsmitteln sind vorzugsweise 0,0025 bis 1 Gew.-%, insbesondere 0,01 bis 0,5 Gew.-% an der oben definierten bleichverstärkenden Komplexverbindung enthalten.

**[0013]** Zusätzlich oder alternativ können die Wasch- und Reinigungsmittel Oxidationsmittel auf organischer Basis im Konzentrationsbereich von 1 - 20 % enthalten. Hierzu zählen alle bekannte Peroxycarbonsäuren, z.B. Monoperoxyphthalaldehydsäure, Dodecandiperoxyssäure, Phthalimidoperoxy-carbonsäuren wie PAP und verwandte Systeme oder die in EP-A 170 386 genannten Amidopersäuren.

**[0014]** Der Begriff der Bleiche umfasst hier sowohl das Bleichen von auf der Textiloberfläche befindlichem Schmutz als auch das Bleichen von in der Waschlösung befindlichem, von der textilen Oberfläche abgelöstem Schmutz. Für das Bleichen von Ansammlungen auf harten Oberflächen gilt sinngemäß das gleiche. Weitere potentielle Anwendungen finden sich im Personal Care Bereich z.B. bei der Bleiche von Haaren und zur Verbesserung der Wirksamkeit von Gebissreinigern. Des Weiteren finden die beschriebenen Metallkomplexe Verwendung in gewerblichen Wäschereien, bei der Holz- und Papierbleiche, der Bleiche von Baumwolle und in Desinfektionsmitteln.

**[0015]** Weiterhin betrifft die Erfindung ein Verfahren zur Reinigung von Textilien wie auch von harten Oberflächen, insbesondere von Geschirr, unter Einsatz der genannten Komplexverbindungen zusammen mit Persauerstoffverbindungen in wässriger, gegebenenfalls weitere Wasch- beziehungsweise Reinigungsmittelbestandteile enthaltender Lösung, sowie Wasch- und Reinigungsmittel für harte Oberflächen, insbesondere Reinigungsmittel für Geschirr, wobei solche für den Einsatz in maschinellen Verfahren bevorzugt sind, die derartige Komplexverbindungen enthalten.

**[0016]** Die erfindungsgemäße Verwendung besteht im wesentlichen darin, bei mit farbigen Ansammlungen verunreinigten harten Oberflächen beziehungsweise bei verschmutzten Textilien Bedingungen zu schaffen, unter denen ein peroxidisches Oxidationsmittel und die Komplexverbindung miteinander reagieren können, mit dem Ziel, stärker oxidierend wirkende Folgeprodukte zu erhalten. Solche Bedingungen liegen insbesondere dann vor, wenn die Reaktionspartner in wässriger Lösung aufeinander treffen. Dies kann durch separate Zugabe der Persauerstoffverbindung und des Komplexes zu der wässrigen Lösung des Wasch- und Reinigungsmittels geschehen. Besonders vorteilhaft wird das erfindungsgemäße Verfahren jedoch unter Verwendung eines Waschmittels beziehungsweise Reinigungsmittels für harte Oberflächen, das die Komplexverbindung und gegebenenfalls ein persauerstoffhaltiges Oxidationsmittel enthält, durchgeführt. Die Persauerstoffverbindung kann auch separat in Substanz oder als vorzugsweise wässrige Lösung oder Suspension zur Lösung zugegeben werden, wenn ein persauerstofffreies Wasch- oder Reinigungsmittel verwendet wird.

**[0017]** Die Wasch- und Reinigungsmittel, die als Granulate, pulver- oder tablettenförmige Feststoffe, als sonstige Formkörper, homogene Lösungen oder Suspensionen vorliegen können, können außerdem genannten bleichverstärkenden Metallkomplex im Prinzip alle bekannten und in derartigen Mitteln üblichen Inhaltsstoffe enthalten. Die Mittel können insbesondere Buildersubstanzen, oberflächenaktive Tenside, Persauerstoffverbindungen, zusätzliche Persauerstoff-Aktivatoren oder organische Persäuren, wassermischbare organische Lösungsmittel, Sequestrierungsmittel, Enzyme, sowie spezielle Additive mit farb- oder faserschonender Wirkung enthalten. Weitere Hilfsstoffe wie Elektrolyte,

pH-Regulatoren, Silberkorrosionsinhibitoren, Schaumregulatoren sowie Farb- und Duftstoffe sind möglich.

**[0018]** Ein erfindungsgemäßes Reinigungsmittel für harte Oberflächen kann darüber hinaus abrasiv wirkende Bestandteile, insbesondere Quarzmehle; Holzmehle, Kunststoffmehle, Kreiden und Mikroglaskugeln sowie deren Gemische enthalten. Abrasivstoffe sind in den Reinigungsmitteln vorzugsweise nicht über 20 Gew.-%, insbesondere von 5

5 bis 15 Gew.-%, enthalten.  
**[0019]** Die Wasch- und Reinigungsmittel können ein oder mehrere Tenside enthalten, wobei insbesondere anionische Tenside, nichtionische Tenside und deren Gemische, aber auch kationische, zwitterionische und amphotere Tenside in Frage kommen. Derartige Tenside sind in erfindungsgemäßen Waschmitteln in Mengenanteilen von vorzugsweise 1 bis 50 Gew.-%, insbesondere von 3 bis 30 Gew.-%, enthalten, wohingegen in Reinigungsmitteln für harte Oberflächen normalerweise geringere Anteile, das heißt Mengen bis zu 20 Gew.-%, insbesondere bis zu 10 Gew.-% und vorzugsweise im Bereich von 0,5 bis 5 Gew.-% enthalten sind. In Reinigungsmitteln für den Einsatz in maschinellen Geschirrspülverfahren werden normalerweise schaumarme Verbindungen eingesetzt.

**[0020]** Geeignete anionische Tenside sind insbesondere Seifen und solche, die Sulfat- oder Sulfonatgruppen enthalten. Als Tenside vom Sulfonat-Typ kommen vorzugsweise  $C_9$ - $C_{13}$ -Alkylbenzolsulfonate, Olefinsulfonate, das heißt Gemische aus Alken- und Hydroxyalkansulfonaten sowie Disulfonaten, wie man sie beispielsweise aus Monoolefinen mit end- oder innenständiger Doppelbindung durch Sulfonieren mit gasförmigem Schwefeltrioxid und anschließende alkalische oder saure Hydrolyse der Sulfonierungsprodukte erhält, in Betracht. Geeignet sind auch Alkansulfonate, die aus  $C_{12}$ - $C_{18}$ -Alkanen beispielsweise durch Sulfochlorierung oder Sulfoxidation mit anschließender Hydrolyse beziehungsweise Neutralisation gewonnen werden. Geeignet sind auch die Ester von alpha-Sulfofettsäuren (Estersulfonate), zum Beispiel die alpha-sulfonierten Methyl ester der hydrierten Kokos-, Palmkern- oder Talgfettsäuren, die durch Sulfonierung der Methyl ester von Fettsäuren pflanzlichen und/oder tierischen Ursprungs mit 8 bis 20 C-Atomen im Fettsäuremolekül und nachfolgende Neutralisation zu wasserlöslichen Mono-Salzen hergestellt werden.

**[0021]** Weitere geeignete Anionentenside sind sulfierte Fettsäureglycerinester, welche Mono-, Di- und Triester sowie deren Gemische darstellen. Als Alk(en)ylsulfate werden die Alkali- und insbesondere die Natriumsalze der Schwefelsäurehalbester der  $C_{12}$ - $C_{18}$ -Fettalkohole beispielsweise aus Kokosfettalkohol, Talgfettalkohol, Lauryl-, Myristyl-, Cetyl- oder Stearylalkohol oder der  $C_8$ - $C_{20}$ -Oxoalkohole und diejenigen Halbester sekundärer Alkohole dieser Kettenlänge bevorzugt. Weiterhin bevorzugt sind Alk(en)ylsulfate der genannten Kettenlänge, welche einen synthetischen, auf petrochemischer Basis hergestellten geradkettigen Alkylrest enthalten. Auch 2,3-Alkylsulfate, welche beispielsweise gemäß den US-amerikanischen Patentschriften US 3 234 158 und US 5 075 041 hergestellt werden, sind geeignete Anionentenside. Geeignet sind auch die Schwefelsäuremonoester der mit 1 bis 6 Mol Ethylenoxid ethoxylierten geradkettigen oder verzweigten Alkohole, wie 2-Methylverzweigte  $C_9$ - $C_{11}$ -Alkohole mit im Durchschnitt 3,5 Mol Ethylenoxid (EO) oder  $C_{12}$ - $C_{18}$ -Fettalkohole mit 1 bis 4 EO.

**[0022]** Zu den bevorzugten Anionentensiden gehören auch die Salze der Alkylsulfobernsteinsäure, die auch als Sulfo succinate oder als Sulfobernsteinsäureester bezeichnet werden, und die Monoester und/oder Diester der Sulfobernsteinsäure mit Alkoholen, vorzugsweise Fettalkoholen und insbesondere ethoxylierten Fettalkoholen darstellen. Bevorzugte Sulfo succinate enthalten  $C_8$ - $C_{18}$ -Fettalkoholreste oder Mischungen aus diesen. Als weitere anionische Tenside kommen Fettsäurederivate von Aminosäuren, beispielsweise von N-Methyltaurin (Tauride) und/oder von N-Methylglycin (Sarkosinate) in Betracht. Als weitere anionische Tenside kommen insbesondere Seifen, beispielsweise in Mengen von 0,2 bis 5 Gew.-%, in Betracht. Geeignet sind insbesondere gesättigte Fettsäureseifen, wie die Salze der Laurinsäure, Myristinsäure, Palmitinsäure, Stearinsäure, hydrierten Erucasäure und Behensäure sowie insbesondere aus natürlichen Fettsäuren, zum Beispiel Kokos-, Palmkern- oder Talgfettsäuren, abgeleitete Seifengemische.

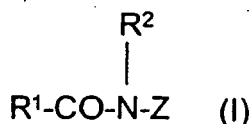
**[0023]** Die anionischen Tenside, einschließlich der Seifen, können in Form ihrer Natrium-, Kalium- oder Ammoniumsalze sowie als lösliche Salze organischer Basen, wie Mono-, Di- oder Triethanolamin, vorliegen. Vorzugsweise liegen die anionischen Tenside in Form ihrer Natrium- oder Kaliumsalze, insbesondere in Form der Natriumsalze vor. Anionische Tenside sind in erfindungsgemäßen Waschmitteln vorzugsweise in Mengen von 0,5 bis 10 Gew.-% und insbesondere in Mengen von 5 bis 25 Gew.-% enthalten.

**[0024]** Als nichtionische Tenside werden vorzugsweise alkoxylierte, vorteilhafterweise ethoxylierte, insbesondere primäre Alkohole mit vorzugsweise 8 bis 18 C-Atomen und durchschnittlich 1 bis 12 Mol Ethylenoxid (EO) pro Mol Alkohol eingesetzt, in denen der Alkoholrest linear oder bevorzugt in 2-Stellung methylverzweigt sein kann, beziehungsweise lineare und methylverzweigte Reste im Gemisch enthalten kann, so wie sie üblicherweise in Oxoalkoholresten vorliegen. Insbesondere sind jedoch Alkoholethoxylate mit linearen Resten aus Alkoholen nativen Ursprungs mit 12 bis 18 C-Atomen, z. B. aus Kokos-, Palm-, Talgfett- oder Oleylalkohol, und durchschnittlich 2 bis 8 EO pro Mol Alkohol bevorzugt. Zu den bevorzugten ethoxylierten Alkoholen gehören beispielsweise  $C_{12}$ - $C_{14}$ -Alkohole mit 3 EO oder 4 EO,  $C_9$ - $C_{11}$ -Alkohole mit 7 EO,  $C_{13}$ - $C_{15}$ -Alkohole mit 3 EO, 5 EO, 7 EO oder 8 EO,  $C_{12}$ - $C_{18}$ -Alkohole mit 3 EO, 5 EO oder 7 EO und Mischungen aus diesen, wie Mischungen aus  $C_{12}$ - $C_{14}$ -Alkohol mit 3 EO und  $C_{12}$ - $C_{18}$ -Alkohol mit 7 EO. Die angegebenen Ethoxylierungsgrade stellen statistische Mittelwerte dar, die für ein spezielles Produkt eine ganze oder eine gebrochene Zahl sein können. Bevorzugte Alkoholethoxylate weisen eine eingeeengte Homologenverteilung auf (narrow range ethoxylates, NRE). Zusätzlich zu diesen nichtionischen Tensiden können auch Fettalkohole mit mehr als 12 EO eingesetzt

## EP 1 520 910 B1

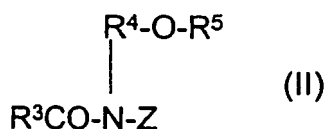
werden. Beispiele hierfür sind (Talg-) Fettalkohole mit 14 EO, 16 EO, 20 EO, 25 EO, 30 EO oder 40 EO.

**[0025]** Zu den nichtionischen Tensiden zählen auch Alkylglykoside der allgemeinen Formel  $RO(G)_x$  eingesetzt werden, in der R einen primären geradkettigen oder methylverzweigten, insbesondere in 2-Stellung methylverzweigten aliphatischen Rest mit 8 bis 22, vorzugsweise 12 bis 18 C-Atomen bedeutet und G für eine Glykoseeinheit mit 5 oder 6 C-Atomen, vorzugsweise für Glucose, steht. Der Oligomerisierungsgrad x, der die Verteilung von Monoglykosiden und Oligoglykosiden angibt, ist eine beliebige Zahl - die als analytisch zu bestimmende Größe auch gebrochene Werte annehmen kann - zwischen 1 und 10; vorzugsweise liegt x bei 1,2 bis 1,4. Ebenfalls geeignet sind Polyhydroxyfettsäureamide der Formel (I),



in der Rest  $R^1\text{-CO}$  für einen aliphatischen Acylrest mit 6 bis 22 Kohlenstoffatomen,  $R^2$  für Wasserstoff, einen Alkyl- oder Hydroxyalkylrest mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen und [Z] für einen linearen oder verzweigten Polyhydroxyalkylrest mit 3 bis 10 Kohlenstoffatomen und 3 bis 10 Hydroxylgruppen steht. Vorzugsweise leiten sich die Polyhydroxyfettsäureamide von reduzierenden Zuckern mit 5 oder 6 Kohlenstoffatomen, insbesondere von der Glucose ab.

Zur Gruppe der Polyhydroxyfettsäureamide gehören auch Verbindungen der Formel (II)

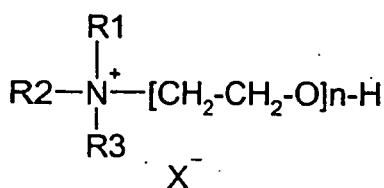


in der  $R^3$  einen linearen oder verzweigten Alkyl- oder Alkenylrest mit 7 bis 21 Kohlenstoffatomen,  $R^4$  einen linearen, verzweigten oder cyclischen Alkylrest oder einen Arylenrest mit 6 bis 8 Kohlenstoffatomen und  $R^5$  einen linearen, verzweigten oder cyclischen Alkylrest oder einen Arylrest oder einen Oxy-Alkylrest mit 1 bis 8 Kohlenstoffatomen bedeutet, wobei  $C_1\text{-C}_4\text{-Alkyl-}$  oder Phenylreste bevorzugt sind, und [Z] für einen linearen Polyhydroxyalkylrest, dessen Alkylkette mit mindestens zwei Hydroxylgruppen substituiert ist, oder alkoxylierte, vorzugsweise ethoxylierte oder propoxylierte Derivate dieses Restes steht. [Z] wird auch hier vorzugsweise durch reduktive Aminierung eines Zuckers wie Glucose, Fructose, Maltose, Lactose, Galactose, Mannose oder Xylose erhalten. Die N-Alkoxy- oder N-Aryloxysubstituierten Verbindungen können dann beispielsweise gemäß WO 95/07331 durch Umsetzung mit Fettsäuremethylestern in Gegenwart eines Alkoxids als Katalysator in die gewünschten Polyhydroxyfettsäureamide überführt werden.

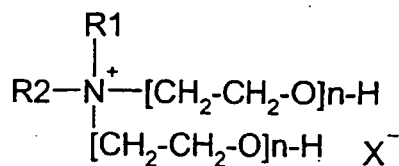
**[0026]** Eine weitere Klasse bevorzugt eingesetzter nichtionischer Tenside, die entweder als alleiniges nichtionisches Tensid oder in Kombination mit anderen nichtionischen Tensiden, insbesondere zusammen mit alkoxylierten Fettalkoholen und/oder Alkylglykosiden, eingesetzt werden, sind alkoxylierte, vorzugsweise ethoxylierte oder propoxylierte Fettsäurealkylester, vorzugsweise mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen in der Alkylkette, insbesondere Fettsäuremethylester.

**[0027]** Auch nichtionische Tenside vom Typ der Aminoxide, beispielsweise N-Kokosalkyl-N,N-dimethylaminoxid und N-Talgalkyl-N,N-dihydroxyethylaminoxid und der Fettsäurealkanolamide können geeignet sein.

**[0028]** Aus der großen Gruppe der kationischen Tenside sind insbesondere Hydroxyalkylquats der allgemeinen Strukturen (III) und (IV) bevorzugt.



(III)



(IV)

mit den Resten R1, R2, R3 = C<sub>1</sub>-C<sub>22</sub> Alkyl, und n = 1-5.

**[0029]** Als weitere Tenside kommen sogenannte Gemini-Tenside in Betracht. Hierunter werden im allgemeinen solche Verbindungen verstanden, die zwei hydrophile Gruppen pro Molekül besitzen. Diese Gruppen sind in der Regel durch einen sogenannten "Spacer" voneinander getrennt. Dieser Spacer ist in der Regel eine Kohlenstoffkette, die lang genug sein sollte, dass die hydrophilen Gruppen einen ausreichenden Abstand haben, damit sie unabhängig voneinander agieren können. Derartige Tenside zeichnen sich allgemeinen durch eine ungewöhnlich geringe kritische Micellkonzentration und die Fähigkeit, die Oberflächenspannung des Wassers stark zu reduzieren, aus. Eingesetzt werden können aber auch Gemini-Polyhydroxyfettsäureamide oder Poly-Polyhydroxyfettsäureamide, wie sie in WO 95/19953, WO 95/19954 und WO 95/19955 beschrieben werden. Weitere Tensidtypen können dendrimere Strukturen aufweisen.

**[0030]** Ein erfindungsgemäßes Waschmittel enthält vorzugsweise mindestens einen wasserlöslichen und/oder wasserunlöslichen, organischen und/oder anorganischen Builder.

**[0031]** Als wasserlösliche anorganische Buildermaterialien kommen insbesondere Alkalisilikate und polymere Alkaliphosphate, die in Form ihrer alkalischen, neutralen oder sauren Natrium- oder Kaliumsalze vorliegen können, in Betracht. Beispiele hierfür sind Trinatriumphosphat, Tetranatriumdiphosphat, Dinatriumdihydrogendiphosphat, Pentanatriumtriphosphat, sogenanntes Natriumhexametaphosphat sowie die entsprechenden Kaliumsalze beziehungsweise Gemische aus Natrium- und Kaliumsalzen. Als wasserunlösliche, wasserdispergierbare anorganische Buildermaterialien werden insbesondere kristalline oder amorphe Alkalialumosilikate, in Mengen von bis zu 50 Gew.-% verwendet. Unter diesen sind die kristallinen Natriumalumosilikate in Waschmittelqualität, insbesondere Zeolith A, P und gegebenenfalls X, allein oder in Mischungen, beispielsweise in Form eines Co-Kristallisats aus den Zeolithen A und X bevorzugt. Ihr Calciumbindevermögen, das nach den Angaben der deutschen Patentschrift DE 24 12 837 bestimmt werden kann, liegt in der Regel im Bereich von 100 bis 200 mg CaO pro Gramm. Geeignete Buildersubstanzen sind weiterhin kristalline Alkalisilikate, die allein oder im Gemisch mit amorphen Silikaten vorliegen können. Die als Gerüststoffe 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. Solche mit einem molaren Verhältnis Na<sub>2</sub>O : SiO<sub>2</sub> von 1 : 1,9 bis 1 : 2,8 können nach dem Verfahren der europäischen Patentanmeldung EP 0 425 427 hergestellt werden. 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. Kristalline Schichtsilikate, die unter diese allgemeine Formel fallen, werden beispielsweise in der europäischen Patentanmeldung EP 0 164 514 beschrieben. Bevorzugte kristalline Schichtsilikate sind solche, bei denen x in der genannten allgemeinen Formel die Werte 2 oder 3 annimmt. Insbesondere sind sowohl α- als auch β-Natriumdisilikate (Na<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>5</sub> · y H<sub>2</sub>O) bevorzugt, wobei β-Natriumdisilikat beispielsweise nach dem Verfahren erhalten werden kann, das in der internationalen Patentanmeldung WO 91/08171 beschrieben ist. β-Natriumsilikate mit einem Modul zwischen 1,9 und 3,2 können gemäß den japanischen Patentanmeldungen JP 04/238 809 oder JP 04/260 6 10 hergestellt werden. Auch aus amorphen Silikaten hergestellte, praktisch wasserfreie kristalline Alkalisilikate der obengenannten allgemeinen Formel, in der x eine Zahl von 1,9 bis 2,1 bedeutet, herstellbar wie in den europäischen Patentanmeldungen EP 0 548 599, EP 0 502 325 und EP 0 425 428 beschrieben, können eingesetzt werden. In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform derartiger Mittel wird ein kristallines Natriumschichtsilikat mit einem Modul von 2 bis 3 eingesetzt, wie es nach dem Verfahren der europäischen Patentanmeldung EP 0 436 835 aus Sand und Soda hergestellt werden kann. Kristalline Natriumsilikate mit einem Modul im Bereich von 1,9 bis 3,5, wie sie nach den Verfahren der europäischen Patentschriften EP 0 164 552 und/oder EP 0 294 753 erhältlich sind, 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 in der internationalen Patentanmeldung WO 95/22592 beschrieben ist oder wie es beispielsweise unter dem Namen Nabion® im Handel erhältlich ist. Falls als zusätzliche Buildersubstanz auch Alkalialumosilikat, insbesondere Zeolith, vorhanden ist, beträgt das Gewichtsverhältnis

## EP 1 520 910 B1

Alumosilikat zu Silikat, jeweils bezogen auf wasserfreie 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.

Derartige Buildersubstanzen sind in erfindungsgemäßen Mitteln vorzugsweise in Mengen bis zu 60 Gew.-%, insbesondere von 5 bis 40 Gew.-%, enthalten.

**[0032]** Zu den wasserlöslichen organischen Buildersubstanzen gehören Polycarbonsäuren, insbesondere Zitronensäure und Zuckersäuren, Aminopolycarbonsäuren, insbesondere Methylglycindiessigsäure, Nitrilotriessigsäure und Ethylendiamintetraessigsäure sowie Polyasparaginsäure.

**[0033]** Polyphosphonsäuren, insbesondere Aminotris(methylenphosphonsäure), Ethylendiamintetrakis(methylenphosphonsäure) und 1-Hydroxyethan-1,1-diphosphonsäure können ebenfalls eingesetzt werden. Bevorzugt sind auch polymere (Poly-)carbonsäuren, insbesondere die durch Oxidation von Polysacchariden beziehungsweise Dextrinen zugänglichen Polycarboxylate der internationalen Patentanmeldung WO 93/161 10 beziehungsweise der internationalen Patentanmeldung WO 92/18542 oder der europäischen Patentschrift EP 0 232 202, 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 5000 und 200 000, die der Copolymeren zwischen 2000 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. Handelsübliche Produkte sind zum Beispiel Sokalan® CP 5, CP 10 und PA 30 der Firma BASF. Geeignet sind weiterhin 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 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, 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 lassen sich insbesondere nach Verfahren herstellen, die in den deutschen Patentschriften DE 42 21 381 und DE 43 00 772 beschrieben sind, und weisen im allgemeinen eine relative Molekülmasse zwischen 1000 und 200 000 auf. Weitere bevorzugte Copolymere sind solche, die in den deutschen Patentanmeldungen DE 43 03 320 und DE 44 17 734 beschrieben werden und als Monomere vorzugsweise Acrolein und Acrylsäure/Acrylsäuresalze beziehungsweise Vinylacetat aufweisen.

**[0034]** Die organischen Buildersubstanzen können, insbesondere zur Herstellung flüssiger Mittel, in Form wässriger Lösungen, vorzugsweise in Form 30 bis 50 gew.-%iger wässriger Lösungen eingesetzt werden. Alle genannten Säuren werden in der Regel in Form ihrer wasserlöslichen Salze, insbesondere ihre Alkalisalze, eingesetzt.

**[0035]** Derartige organische Buildersubstanzen können gewünschtenfalls in Mengen bis zu 40 Gew.-%, insbesondere bis zu 25 Gew.-% und vorzugsweise von 1 bis 8 Gew.-% enthalten sein. Mengen nahe der genannten Obergrenze werden vorzugsweise in pastenförmigen oder flüssigen, insbesondere wasserhaltigen Mitteln eingesetzt.

**[0036]** Als wasserlösliche Builderkomponenten in erfindungsgemäßen Reinigungsmitteln für harte Oberflächen kommen prinzipiell alle in Mitteln für die maschinelle Reinigung von Geschirr üblicherweise eingesetzten Builder in Frage, zum Beispiel die obengenannten Alkaliphosphate. Ihre Mengen können im Bereich von bis zu etwa 60 Gew.-%, insbesondere 5 bis 20 Gew.-%, bezogen auf das gesamte Mittel liegen. Weitere mögliche wasserlösliche Builder-Komponenten sind neben Polyphosphonaten und Phosphonatalkylcarboxylaten zum Beispiel organische Polymere nativen oder synthetischen Ursprungs vom oben aufgeführten Typ der Polycarboxylate, die insbesondere in Hartwasserregionen als Co-Builder wirken, und natürlich vorkommende Hydroxycarbonsäuren wie zum Beispiel Mono-, Dihydroxybernsteinsäure, alpha-Hydroxypropionsäure und Gluconsäure. Zu den bevorzugten organischen Builder-Komponenten gehören die Salze der Zitronensäure, insbesondere Natriumcitrat. Als Natriumcitrat kommen wasserfreies Triatriumcitrat und vorzugsweise Trinatriumcitratdihydrat in Betracht. Trinatriumcitratdihydrat kann als fein- oder grobkristallines Pulver eingesetzt werden. In Abhängigkeit vom letztlich in den erfindungsgemäßen Reinigungsmitteln eingestellten pH-Wert können auch die zu den genannten Co-Builder-Salzen korrespondierenden Säuren vorliegen.

**[0037]** Zusätzlich zu der erfindungsgemäß eingesetzten Komplexverbindungen können konventionelle Bleichaktivatoren, das heißt Verbindungen, die unter Perhydrolysebedingungen Peroxocarbonsäuren freisetzen eingesetzt werden. Geeignet sind die üblichen Bleichaktivatoren, die O- und/oder N-Acylgruppen aufweisen. Bevorzugt sind mehrfach acylierte Alkylendiamine, insbesondere Tetraacetylethylendiamin (TAED), acylierte Glykolurile, insbesondere Tetraacetylglykoluril (TAGU), acylierte Triazinderivate- insbesondere 1,5-Diacetyl-2,4-dioxohexahydro-1,3,5-triazin (DADHT), acylierte Phenylsulfonate, insbesondere Nonanoyl- oder Isononanoyloxybenzolsulfonat (NOBS bzw. ISONOBS) oder deren Amidoderivate wie z.B. in EP 170 386 beschrieben, acylierte mehrwertige Alkohole, insbesondere Triacetin, Ethylenglykoldiacetat und

2,5-Diacetoxy-2,5-dihydrofuran sowie acetyliertes Sorbit und Mannit, und acylierte Zuckerderivate, insbesondere Pentaacetylglukose (PAG), Pentaacetylfructose, Tetraacetylxylose und Octaacetylactose sowie acetyliertes, gegebenenfalls N-alkyliertes Glucamin und Gluconolacton. Weiterhin sind offenkettige oder cyclische Nitrilquats, wie aus EP-A 303 520 und WO 98/23602 bekannt, für diesen Einsatzzweck geeignet. Auch die aus der deutschen Patentanmeldung DE 44 43 177 bekannten Kombinationen konventioneller Bleichaktivatoren können eingesetzt werden.

**[0038]** Zu den in erfindungsgemäßen Mitteln gegebenenfalls enthaltenen Enzymen gehören Proteasen, Amylasen, Pullulanasen, Cellulasen, Cutinasen und/oder Lipasen, beispielsweise Proteasen wie BLAP®, Optimase®, Opticlean®, Maxacal®, Maxapem®, Durazym®, Purafect® OxP, Esperase® und/oder Savinase®, Amylasen wie Termamy®, Amylase-LT, Maxamyl®, Duramyl®, Purafectel OxAm, Cellulasen wie Celluzyme®, Carezyme®, K-AC® und/oder die aus den internationalen Patentanmeldungen WO 96/34108 und WO 96/34092 bekannten Cellulasen und/oder Lipasen wie Lipolase®, Lipomax®, Lumafast® und/oder Lipozym®. Die verwendeten Enzyme können, wie zum Beispiel in den internationalen Patentanmeldungen WO 92111347 oder WO 94/23005 beschrieben, an Trägerstoffen adsorbiert und/oder in Hüllsubstanzen eingebettet sein, um sie gegen vorzeitige Inaktivierung zu schützen. Sie sind in erfindungsgemäßen Wasch- und Reinigungsmitteln vorzugsweise in Mengen bis zu 10 Gew.-%, insbesondere von 0,05 bis 5 Gew.-%, enthalten, wobei besonders bevorzugt gegen oxidativen Abbau stabilisierte Enzyme, wie sie zum Beispiel aus den internationalen Patentanmeldungen WO 94/02597, WO 94/02618, WO 94/18314, WO 94/23053 oder WO 95/07350 bekannt sind, eingesetzt werden.

**[0039]** Vorzugsweise enthalten erfindungsgemäße maschinelle Geschirreinigungsmitel die üblichen Alkaliträger wie zum Beispiel Alkalisilikate, Alkalicarbonate und/oder Alkalihydrogencarbonate. Zu den üblicherweise eingesetzten Alkaliträgern zählen Carbonate, Hydrogencarbonate und Alkalisilikate mit einem Molverhältnis  $\text{SiO}_2/\text{M}_2\text{O}$  (M = Alkaliatom) von 1 : 1 bis 2,5 : 1. Alkalisilikate können dabei in Mengen von bis zu 40 Gew.-%, insbesondere 3 bis 30 Gew.-%, bezogen auf das gesamte Mittel, enthalten sein. Das in erfindungsgemäßen Reinigungsmitteln bevorzugt eingesetzte Alkaliträgersystem ist ein Gemisch aus Carbonat und Hydrogencarbonat, vorzugsweise Natriumcarbonat und -hydrogencarbonat, das in einer Menge von bis zu 50 Gew.-%, vorzugsweise 5 bis 40 Gew.-%, enthalten sein kann.

**[0040]** Ein weiterer Erfindungsgegenstand ist ein Mittel zum maschinellen Reinigen von Geschirr, enthaltend 15 bis 65 Gew.-%, insbesondere 20 bis 60 Gew.-% wasserlösliche Builderkomponente, 5 bis 25 Gew.-%, insbesondere 8 bis 17 Gew.-%. Bleichmittel auf Sauerstoffbasis, jeweils; bezogen auf das gesamte Mittel, und 0,1 bis 1 Gew.-% einer oder mehrerer der oben definierten Metallkomplexe. Ein derartiges Mittel ist vorzugsweise niederalkalisch, das heißt seine Gewichtsprozentige Lösung weist einen pH-Wert von 8 bis 11,5, insbesondere 9 bis 11 auf.

**[0041]** In einer weiteren Ausführungsform erfindungsgemäßer Mittel zur automatischen Reinigung von Geschirr sind 20 bis 60 Gew.-% wasserlöslicher organischer Builder, insbesondere Alkalicitrat, 3 bis 20 Gew.-% Alkalicarbonat und 3 bis 40 Gew.-% Alkalidisilikat enthalten.

**[0042]** Um einen Silberkorrosionsschutz zu bewirken, können in erfindungsgemäßen Reinigungsmitteln für Geschirr Silberkorrosionsinhibitoren eingesetzt werden. Bevorzugte Silberkorrosionsschutzmittel sind organische Sulfide wie Cystin und Cystein, zwei- oder dreiwertige Phenole, gegebenenfalls alkyl- oder arylsubstituierte Triazole wie Benzotriazol, Isocyanursäure, Titan-, Zirkonium-, Hafnium-, Molybdän-, Vanadium- oder Cersalze und/oder -komplexe, sowie Salze und/oder Komplexe der in den erfindungsgemäß geeigneten Komplexen enthaltenen Metalle mit anderen als in Formel (I) vorgegebenen Liganden.

**[0043]** Sofern die Mittel bei der Anwendung zu stark schäumen, können ihnen noch bis zu 6 Gew.-%, vorzugsweise etwa 0,5 bis 4 Gew.-% einer schaumregulierenden Verbindung, vorzugsweise aus der Gruppe umfassend Silikone, Paraffine, Paraffin-Alkohol-Kombinationen, hydrophobierte Kieselsäuren, Bisfettsäureamide sowie deren Gemische und sonstige weitere bekannte im Handel erhältliche Schauminhibitoren zugesetzt werden. Vorzugsweise sind die Schauminhibitoren, insbesondere Silikon- und/oder paraffinhaltige Schauminhibitoren, an eine granulare, in Wasser lösliche beziehungsweise dispergierbare Trägersubstanz gebunden. Insbesondere sind dabei Mischungen aus Paraffinen und Bistearylethylendiamid bevorzugt. Weitere fakultative Inhaltsstoffe in den erfindungsgemäßen Mitteln sind zum Beispiel Parfümöle.

**[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, Diöle 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 Reinigungsmitteln vorzugsweise nicht über 20 Gew.-%, insbesondere von 1 bis 15 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 Zitronensäure, 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 bis 6 Gew.-%, enthalten.

## EP 1 520 910 B1

**[0046]** Die erfindungsgemäßen Mittel liegen vorzugsweise als pulverförmige, granulare oder tablettenförmige Präparate vor, die in an sich bekannter Weise, beispielsweise durch Mischen, Granulieren, Walzenkompaktieren und/oder durch Sprühtrocknung der thermisch belastbaren Komponenten und Zumischen der empfindlicheren Komponenten, zu denen insbesondere Enzyme, Bleichmittel und der Bleichkatalysator zu rechnen sind, hergestellt werden können. Erfindungsgemäße Mittel in Form wässriger oder sonstige übliche Lösungsmittel enthaltender Lösungen werden besonders vorteilhaft durch einfaches Mischen der Inhaltsstoffe, die in Substanz oder als Lösung in einen automatischen Mischer gegeben werden können, hergestellt.

**[0047]** Zur Herstellung von teilchenförmigen Mitteln mit erhöhtem Schüttgewicht, insbesondere im Bereich von 650 g/l bis 950 g/l, ist ein aus der europäischen Patentschrift EP 0 486 592 bekanntes, einen Extrusionsschritt aufweisendes Verfahren bevorzugt. Eine weitere bevorzugte Herstellung mit Hilfe eines Granulationsverfahrens ist in der europäischen Patentschrift EP 0 642 576 beschrieben. Die Herstellung erfindungsgemäßer Mittel in Form von nicht staubenden, lagerstabilen rieselfähigen Pulvern und/oder Granulaten mit hohen Schüttdichten im Bereich von 800 bis 1000 g/l kann auch dadurch erfolgen, dass man in einer ersten Verfahrensstufe 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 Bleichkatalysator, mit dem so gewonnenen Vorgemisch vereinigt.

**[0048]** Zur Herstellung von erfindungsgemäßen 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 Pressdrucken im Bereich von  $200 \cdot 10^5$  Pa bis  $1500 \cdot 10^5$  Pa verpresst. Man erhält so problemlos bruchfeste und dennoch unter Anwendungsbedingungen ausreichend schnell lösliche Tabletten mit Biegefestigkeiten von normalerweise über 150 N. Vorzugsweise weist eine derart hergestellte Tablette ein Gewicht von 1-5 g bis 40 g, insbesondere von 20 g bis 30 g auf, bei einem Durchmesser von 3-5 mm bis 40 mm.

### Beispiele

#### Beispiel 1

#### Synthese von Bis(butyrolactam)dichloro-mangan(II) $\text{Mn}(\text{butyrolact})_2\text{Cl}_2$ (Cat1)

**[0049]** 300 ml Methanol wurden mit 45,9 g (0,54 mol) 2-Pyrrolidon (Butyrolactam) versetzt, anschließend wurden zu dieser Lösung bei 25°C 33,0 g (0,26 mol) Mangan(II)chlorid gegeben. Die Reaktion wurde über Nacht bei 25°C gerührt, danach wurde die rote Lösung im Vakuum bis zur Trockene eingeeengt. Der isolierte Feststoff wurde nacheinander mit 50 ml Petrolether (30-60°C) und 50 ml Isopropanol gewaschen. Nach Trocknen im Vakuum wurden 79,4 g des hellbraunen Komplexes erhalten, was einer vollständigen Umsetzung entspricht.

Analytische Daten:

#### **[0050]**

		Elementaranalyse für $\text{C}_8\text{H}_{12}\text{N}_2\text{O}_2\text{Cl}_2\text{Mn}$ (294,0 g/mol):								
berechnet:	C	32,7 %;	H	4,1 %;	N	9,5 %;	Cl	24,1 %;	Mn	18,7 %
gefunden:	C	33,2 %;	H	5,2 %;	N	9,3 %;	Cl	23,4 %;	Mn	18,0 %

#### Beispiel 2

#### Synthese von Bis( $\epsilon$ -caprolactam)dichloro-mangan(II) $\text{Mn}(\text{caprolact})_2\text{Cl}_2$ (Cat2)

**[0051]** 400 ml Ethanol wurden mit 61,1 g (0,54 mol)  $\epsilon$ -Caprolactam versetzt, anschließend wurden zu dieser Lösung bei 25°C 33,0 g (0,26 mol) Mangan(II)chlorid gegeben. Die Reaktion wurde über Nacht bei 25°C gerührt, danach wurde die hellbraune Lösung im Vakuum bis zur Trockene eingeeengt. Der isolierte hellbraune Feststoff wurde mit 50 ml Petrolether (30-60°C) gewaschen. Nach Trocknen im Vakuum werden 94,1 g des hellbraun gefärbten Komplexes erhalten, was einer vollständigen Umsetzung entspricht.

Analytische Daten:

#### **[0052]**

## EP 1 520 910 B1

Elementaranalyse für  $C_{12}H_{20}N_2O_2Cl_2Mn$  (350,2g/mol):

berechnet:	C	41,2 %;	H	5,8 %;	N	8,0 %;	Cl	20,2 %;	Mn	15,7 %
gefunden:	C	41,6 %;	H	6,6 %;	N	8,0 %;	Cl	19,3 %;	Mn	14,9 %

5

### Beispiel 3

#### Bleichleistung

10

**[0053]** Die Bleichleistung der erfindungsgemäßen Verbindungen Cat 1 und Cat 2 wurde im Vergleich zum Bleichaktivator TAED ausgeprüft. Hierzu wurden 10 mg/l des Katalysators in einer Waschlauge, hergestellt durch Auflösen von 2 g/l eines bleichmittelfreien Grundwaschmittels (WMP, WFK, Krefeld), gelöst. Nach Zugabe von 1 g/l Natriumpercarbonat (Fa. Degussa) wurden die Waschversuche in einem Linitest-Gerät (Fa. Heräus) bei 20 bzw. 40°C durchgeführt. Die

15

Waschzeit betrug 30 min, Wasserhärte 18°dH. Als Bleichtestgewebe diente Tee auf Baumwolle (BC-1) und Curry auf Baumwolle (BC-4, beide WFK, Krefeld). Als Bleichergebnis wurde die Remissionsdifferenz, gemessen mit einem Elrepho-Gerät, nach der Wäsche im Vergleich zum ungewaschenen Gewebe gewertet. Als Vergleichsversuch (V1) wurden statt der erfindungsgemäßen 10 mg/l Katalysator jeweils 250 mg/l TAED eingesetzt.

20

Verbindung	Remissionsdifferenz (ddR%)			
	20°C		40°C	
	BC-1	BC-4	BC-1	BC-4
Cat 1	4,6	1,5	8,8	3,5
Cat 2	3,4	1,2	7,6	3,3
TAED (V1)	2,5	1,1	4,0	2,4

25

**[0054]** Man erkennt, dass durch die erfindungsgemäßen Verbindungen (Cat 1 und Cat 2) signifikant bessere Bleichwirkung erreicht werden kann als durch den konventionellen Bleichaktivator TAED, der in wesentlich höherer Konzentration verwendet wurde (V1). Im wesentlichen gleiche Ergebnisse wurden erhalten, wenn man das Natriumpercarbonat durch Natriumperborat ersetzte.

30

#### Patentansprüche

35

1. Verwendung von Übergangsmetallkomplexen mit Lactamliganden als Bleichkatalysatoren, **dadurch gekennzeichnet, dass** die Übergangsmetallkomplexe die Formel (1)



40

haben, wobei

M ein Metallatom aus der Gruppe Mn, Fe, Co, Ni, Mo, W,

L ein Ligand aus der Gruppe der cyclischer Carbonsäureamide (Lactame)

45

X Chlorid, Bromid, Iodid, Nitrat, Perchlorat, Citrat, Tetrafluorborat, Hexafluorophosphat oder Anionen organischer Säuren mit  $C_1$ - $C_{22}$  Kohlenstoffatomen

n eine Zahl von 2 bis 4 und m eine Zahl von 0 bis 4 bedeuten.

50

2. Verwendung nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet, dass** als Persauerstoffverbindung organische Persäuren, Wasserstoffperoxid, Perborat und Percarbonat sowie deren Gemische genommen werden.

3. Verwendung nach Anspruch 1 in wässrigen Lösungen zur Textilwäsche, in wässrigen Reinigungslösungen für harte Oberflächen und zum Bleichen von farbigen Anschmutzungen.

55

4. Verwendung nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet, dass** man gleichzeitig mit der Komplexverbindung der Formel 1 eine unter Perhydrolysebedingungen Peroxocarbonsäure abspaltende Verbindung einsetzt.

5. Wasch-, Bleich- und Reinigungsmittel enthaltend einen Übergangsmetallkomplex gemäß Anspruch 1.

6. Mittel nach Anspruch 5, **dadurch gekennzeichnet, dass** es 0,0025 Gew.-% bis 1 Gew.-%, insbesondere 0,01 Gew.-% bis 0,1 Gew.-% der Komplexverbindung enthält.
7. Mittel nach Anspruch 5, **dadurch gekennzeichnet, dass** es zusätzlich zu der Komplexverbindung 1 Gew.-% bis 10 Gew.-% insbesondere 2 Gew.-% bis 6 Gew.-% unter Perhydrolysebedingungen Peroxycarbonsäure abspaltende Verbindung enthält.

### Claims

1. The use of transition metal complexes having lactam ligands as bleaching catalysts, wherein the transition metal complexes have the formula (1)



in which

M is a metal atom from the group consisting of Mn, Fe, Co, Ni, Mo and W,

L is a ligand from the group consisting of the cyclic carboxamides (lactams),

X is chloride, bromide, iodide, nitrate, perchlorate, citrate, tetrafluoroborate, hexafluorophosphate or anions of organic acids having C<sub>1</sub>-C<sub>22</sub> carbon atoms and

n is a number from 2 to 4 and m is a number from 0 to 4.

2. The use as claimed in claim 1, wherein organic peracids, hydrogen peroxide, perborate and percarbonate and mixtures thereof are taken as the peroxygen compound.
3. The use as claimed in claim 1 in aqueous solutions for the washing of textiles, in aqueous cleaning solutions for hard surfaces and for bleaching stains.
4. The use as claimed in claim 1, wherein a compound eliminating peroxocarboxylic acid under perhydrolysis conditions is used simultaneously with the complex compound of the formula 1.
5. A detergent, bleach or cleaning agent comprising a transition metal complex as claimed in claim 1.
6. A composition as claimed in claim 5, which contains from 0.0025% by weight to 1% by weight, in particular from 0.01% by weight to 0.1 % by weight, of the complex compound.
7. A composition as claimed in claim 5, which, in addition to the complex compound, contains from 1% by weight to 10% by weight, in particular from 2% by weight to 6% by weight, of a compound eliminating peroxocarboxylic acid under perhydrolysis conditions.

### Revendications

1. Utilisation de complexes d'un métal de transition avec des ligands de type lactame en tant que catalyseurs de blanchiment, **caractérisée en ce que** les complexes d'un métal de transition ont la formule (1)



dans laquelle

M est un atome d'un métal du groupe Mn, Fe, Co, Ni, Mo, W,

L est un ligand du groupe des carboxamides cycliques (lactames),

X est un chlorure, bromure, iodure, nitrate, perchlorate, citrate, tétrafluoroborate, hexafluorophosphate, ou représente des anions d'acides organiques ayant 1 à 22 atomes de carbone,

n est un nombre de 2 à 4, et m est un nombre de 0 à 4.

2. Utilisation selon la revendication 1, **caractérisée en ce qu'**on prend en tant que composé peroxygéné des peracides organiques, du peroxyde d'hydrogène, un perborate et un percarbonate, ainsi que leurs mélanges.

## EP 1 520 910 B1

3. Utilisation selon la revendication 1 dans des solutions aqueuses pour le lavage des textiles, dans des solutions aqueuses de nettoyage destinées à des surfaces dures, et pour le blanchiment de salissures colorées.
- 5 4. Utilisation selon la revendication 1, **caractérisée en ce qu'on** utilise en même temps que le composé complexe de formule 1 un composé qui dans les conditions d'une perhydrolyse va céder un acide peroxocarboxylique.
5. Produit de lavage, de blanchiment et de nettoyage, contenant un complexe d'un métal de transition selon la revendication 1.
- 10 6. Produit selon la revendication 5, **caractérisé en ce qu'il** contient de 0,0025 à 1 % en poids, en particulier de 0,01 à 0,1 % en poids du composé complexe.
- 15 7. Produit selon la revendication 5, **caractérisé en ce qu'il** contient en plus du composé complexe 1 à 10 % en poids, en particulier 2 à 6 % en poids d'un composé qui, dans les conditions d'une perhydrolyse, va céder un acide peroxycarboxylique.

20

25

30

35

40

45

50

55