



(11)

**EP 2 714 877 B1**

(12)

## EUROPÄISCHE PATENTSCHRIFT

(45) Veröffentlichungstag und Bekanntmachung des  
Hinweises auf die Patenterteilung:  
**05.07.2017 Patentblatt 2017/27**

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

(21) Anmeldenummer: **12722337.8**

(86) Internationale Anmeldenummer:  
**PCT/EP2012/059085**

(22) Anmeldetag: **16.05.2012**

(87) Internationale Veröffentlichungsnummer:  
**WO 2012/159944 (29.11.2012 Gazette 2012/48)**

### (54) **AKTIVATORSYSTEME FÜR PERSAUERSTOFFVERBINDUNGEN**

ACTIVATOR SYSTEMS FOR PEROXYGEN COMPOUNDS

SYSTÈMES ACTIVATEURS POUR COMPOSÉS PEROXYGÉNÉS

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

(30) Priorität: **24.05.2011 DE 102011076417**

(43) Veröffentlichungstag der Anmeldung:  
**09.04.2014 Patentblatt 2014/15**

(73) Patentinhaber: **Henkel AG & Co. KGaA  
40589 Düsseldorf (DE)**

(72) Erfinder: **HÄTZELT, André  
40591 Düsseldorf (DE)**

(56) Entgegenhaltungen:  
**WO-A1-96/22348 DE-A1-102009 017 724  
GB-A- 2 402 132 US-B1- 6 416 687  
US-B1- 6 660 289**

**EP 2 714 877 B1**

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

## Beschreibung

**[0001]** Die vorliegende Erfindung betrifft die Verwendung von Systemen aus Lewis-Säure und unter Perhydrolysebedingungen peroxocarbonsäureliefernder Substanz zur Aktivierung von Persauerstoffverbindungen, insbesondere zum Bleichen von Farbanschmutzungen beim Waschen von Textilien, sowie Wasch-, Reinigungs- und Desinfektionsmittel, die derartige Systeme enthalten.

**[0002]** Anorganische Persauerstoffverbindungen, insbesondere Wasserstoffperoxid und feste Persauerstoffverbindungen, die sich in Wasser unter Freisetzung von Wasserstoffperoxid lösen, wie Natriumperborat und Natriumcarbonat-Perhydrat, werden seit langem als Oxidationsmittel zu Desinfektions- und Bleichzwecken verwendet. Die Oxidationswirkung dieser Substanzen hängt in verdünnten Lösungen stark von der Temperatur ab; so erzielt man beispielsweise mit  $H_2O_2$  oder Alkaliperborat in alkalischen Bleichflotten erst bei Temperaturen oberhalb von etwa 80 °C eine ausreichend schnelle Bleiche verschmutzter Textilien. Bei niedrigeren Temperaturen kann die Oxidationswirkung der anorganischen Persauerstoffverbindungen durch Zusatz sogenannter Bleichaktivatoren verbessert werden, die in der Lage sind, unter den angesprochenen Perhydrolysebedingungen Peroxocarbonsäuren zu liefern und für die zahlreiche Vorschläge, vor allem aus den Stoffklassen der N- oder O-Acylverbindungen, beispielsweise mehrfach acylierte Alkylendiamine, insbesondere Tetraacetylethylendiamin, acylierte Glykolorile, insbesondere Tetraacetylglukoluril, N-acylierte Hydantoine, Hydrazide, Triazole, Hydrotriazine, Urazole, Diketopiperazine, Sulfurylamide und Cyanurate, außerdem Carbonsäureanhydride, insbesondere Phthalsäureanhydrid und Alkylbernsteinsäureanhydride, Carbonsäureester, insbesondere Natriumnonanoyloxy-benzolsulfonat, Natrium-isononanoyloxy-benzolsulfonat, O-acylierte Zuckerderivate, wie Pentaacetylglukose, und N-acylierte Lactame, wie N-Benzoylcaprolactam, in der Literatur bekannt geworden sind. Durch Zusatz dieser Substanzen kann die Bleichwirkung wässriger Peroxidflotten so weit gesteigert werden, daß bereits bei Temperaturen um 60 °C im Wesentlichen die gleichen Wirkungen wie mit der Peroxidflotte allein bei 95 °C eintreten.

**[0003]** Im Bemühen um energiesparende Wasch- und Bleichverfahren gewinnen in den letzten Jahren Anwendungstemperaturen deutlich unterhalb 60 °C, insbesondere unterhalb 45 °C bis herunter zur Kaltwassertemperatur an Bedeutung; bei niedrigen Temperaturen läßt die Wirkung der bisher bekannten Aktivatorverbindungen in der Regel erkennbar nach. Außerdem ist der Waschmittelanwender bestrebt, den Waschvorgang möglichst kurz zu gestalten, so dass für die Bildung der Peroxocarbonsäure nur wenig Zeit zur Verfügung steht. Die gleiche Schwierigkeit des nur kurz zur Verfügung stehens der Peroxocarbonsäure als eigentliche bleichwirksame Komponente tritt auf, wenn der Hersteller des Wasch-

mittels das Bleichsystem aus Bleichmittel und Aktivator so konfektioniert, dass zumindest eine der Komponenten erst geraume Zeit nach Beginn des Waschvorgangs zur Verfügung steht, zum Beispiel durch geeignete Umhüllungsmaßnahmen.

**[0004]** Die vorliegende Erfindung hat die Verbesserung der Oxidations- und Bleichwirkung anorganischer Persauerstoffverbindungen durch die Beschleunigung der Bildung von Peroxocarbonsäure aus Peroxocarbonsäure-lieferndem Bleichaktivator und persauerstoffhaltigem Bleichmittel, insbesondere bei niedrigen Temperaturen im Bereich von ca. 15 °C bis 45 °C, zum Ziel.

**[0005]** Gegenstand der Erfindung ist die Verwendung eines Systems aus Lewis-Säure und unter Perhydrolysebedingungen peroxocarbonsäureliefernder Substanz als Aktivator für insbesondere anorganische Persauerstoffverbindungen in Oxidations-, Wasch-, Reinigungs- oder Desinfektionslösungen, wobei die Lewis-Säure unter den Bismuth(III)-Salzen, den Indium(III)-Salzen und den Samarium(III)-Salzen und deren Mischungen ausgewählt wird.

**[0006]** Ein weiterer Gegenstand der Erfindung ist die Verwendung von Lewis-Säure zur Beschleunigung der Peroxocarbonsäurebildung aus insbesondere anorganischer Persauerstoffverbindung und unter Perhydrolysebedingungen peroxocarbonsäureliefernder Substanz, insbesondere beim Waschen von Textilien oder beim Reinigen harter Oberflächen, und dabei insbesondere in wässrigen Systemen, wobei die Lewis-Säure unter den Bismuth(III)-Salzen, den Indium(III)-Salzen und den Samarium(III)-Salzen und deren Mischungen ausgewählt wird.

**[0007]** Ein weiterer Gegenstand ist ein Verfahren zur Herstellung von Peroxocarbonsäure, insbesondere in wässriger Lösung, aus insbesondere anorganischer Persauerstoffverbindung und unter Perhydrolysebedingungen peroxocarbonsäureliefernder Substanz, welches dadurch gekennzeichnet ist, dass man Lewis-Säure einsetzt, wobei die Lewis-Säure unter den Bismuth(III)-Salzen, den Indium(III)-Salzen und den Samarium(III)-Salzen und deren Mischungen ausgewählt wird.

**[0008]** In allen Aspekten der vorliegenden Erfindung beträgt das Molverhältnis von Peroxocarbonsäureliefernder Verbindung zu Lewis-Säure vorzugsweise 100:1 bis 1:50, insbesondere 10:1 bis 1:5 und besonders bevorzugt 2:1 bis 1:4.

**[0009]** Das System aus Lewis-Säure und unter Perhydrolysebedingungen Peroxocarbonsäure-liefernder Verbindung wird vorzugsweise zum Bleichen von Farbanschmutzungen beim Waschen von Textilien, insbesondere in wässriger, tensidhaltiger Flotte, verwendet. Die Formulierung "Bleichen von Farbanschmutzungen" ist dabei in ihrer weitesten Bedeutung zu verstehen und umfaßt sowohl das Bleichen von sich auf dem Textil befindendem Schmutz, das Bleichen von in der Waschflotte befindlichem, vom Textil abgelösten Schmutz als auch das oxidative Zerstören von sich in der Waschflotte befindenden Textilfarben, die sich unter den Waschbedin-

gungen von Textilien ablösen, bevor sie auf andersfarbige Textilien aufziehen können.

**[0010]** Eine weitere bevorzugte Anwendungsform gemäß der Erfindung ist die Verwendung des Systems aus Lewis-Säure und unter Perhydrolysebedingungen Peroxocarbonsäure-liefernder Verbindung in Reinigungslösungen für harte Oberflächen, insbesondere für Geschirr, zum Bleichen von gefärbten Ansammlungen, zum Beispiel Tee. Auch dabei wird unter dem Begriff der Bleiche sowohl das Bleichen von sich auf der harten Oberfläche befindendem Schmutz, insbesondere Tee, als auch das Bleichen von in der Geschirrspülflotte befindlichem, von der harten Oberfläche abgelösten Schmutz verstanden, und wird die Lewis-Säure unter den Bismuth(III)-Salzen, den Indium(III)-Salzen und den Samarium(III)-Salzen und deren Mischungen ausgewählt.

**[0011]** Weitere Gegenstände der Erfindung sind Wasch-, Reinigungs- und Desinfektionsmittel, die das obengenannte System aus Lewis-Säure und unter Perhydrolysebedingungen Peroxocarbonsäure-liefernder Verbindung enthalten.

**[0012]** Bei dem erfindungsgemäßen Verfahren und im Rahmen einer erfindungsgemäßen Verwendung kann das System aus Lewis-Säure und unter Perhydrolysebedingungen Peroxocarbonsäureliefernder Verbindung im Sinne eines Aktivators überall dort eingesetzt werden, wo es auf eine besondere Steigerung der Oxidationswirkung der Persauerstoffverbindungen bei niedrigen Temperaturen ankommt, beispielsweise bei der Bleiche von Textilien oder Haaren, bei der Oxidation organischer oder anorganischer Zwischenprodukte und bei der Desinfektion.

**[0013]** Lewis-Säuren sind elektrophile Elektronenpaarakzeptoren, können also Elektronenpaare anlagern. Sie haben mindestens ein unbesetztes Orbital in ihrer Valenzelektronenschale. Im Rahmen der Erfindung werden Lewis-Säuren unter den Bismuth(III)-Salzen, den Indium(III)-Salzen und den Samarium(III)-Salzen und deren Mischungen ausgewählt, worunter Bismuth(III)oxinitrat, Indium(III)sulfat und Samarium(III)nitrat sowie Mischungen aus diesen besonders bevorzugt sind.

**[0014]** Als unter Perhydrolysebedingungen Peroxocarbonsäure-liefernde Verbindung können insbesondere Verbindungen, die unter Perhydrolysebedingungen gegebenenfalls substituierte Perbenzoesäure und/oder aliphatische Peroxocarbonsäuren mit 1 bis 12C-Atomen, insbesondere 2 bis 4 C-Atomen ergeben, allein oder in Mischungen, eingesetzt werden. Geeignet sind die eingangs zitierten Bleichaktivatoren, die O- und/oder N-Acylgruppen insbesondere der genannten C-Atomzahl und/oder gegebenenfalls substituierte Benzylgruppen tragen. Bevorzugt sind mehrfach acylierte Alkylendiamine, insbesondere Tetraacetylthyldiamin (TAED), acylierte Glykolorile, insbesondere Tetraacetylglukoluril (TAGU), acylierte Triazinderivate, insbesondere 1,5-Diacetyl-2,4-dioxohexahydro-1,3,5-triazin (DADHT), N-Acylimide, insbesondere N-Nonanoylsuccinimid (NOSI), acylierte Phenolsulfonate oder -carboxylate beziehungs-

weise die Sulfon- oder Carbonsäuren von diesen, insbesondere Nonanoyl- oder Isononanoyl- oder Lauroxybenzolsulfonat (NOBS beziehungsweise iso-NOBS beziehungsweise LOBS) oder Decanoyloxybenzoat

**[0015]** (DOBA), acylierte mehrwertige Alkohole, insbesondere Triacetin, Ethylenglykoldiacetat und 2,5-Diacetoxy-2,5-dihydrofuran sowie acetyliertes Sorbitol und Mannitol beziehungsweise deren Mischungen (SORMAN), acylierte Zuckerderivate, insbesondere Pentaacetylglukose (PAG), Pentaacetylfructose, Tetraacetylxylose und Octaacetylactose, acetyliertes, gegebenenfalls N-alkyliertes Glucamin und Gluconolacton, und/oder N-acylierte Lactame, beispielsweise N-Benzoylcaprolactam.

**[0016]** Die erfindungsgemäße Verwendung besteht im wesentlichen darin, Bedingungen zu schaffen, unter denen die Persauerstoffverbindung und das bleichverstärkende System aus Lewis-Säure und unter Perhydrolysebedingungen Peroxocarbonsäure-liefernder Verbindung miteinander reagieren können, mit dem Ziel, stärker oxidierend wirkende Folgeprodukte zu erhalten. Solche Bedingungen liegen insbesondere dann vor, wenn die Reaktionspartner in wäßriger Lösung aufeinandertreffen. Dies kann durch separate Zugabe der Persauerstoffverbindung und des bleichverstärkenden Systems zu einer gegebenenfalls wasch- oder reinigungsmittelhaltigen Lösung geschehen. Besonders vorteilhaft wird das erfindungsgemäße Verfahren jedoch unter Verwendung eines Wasch-, Reinigungs- oder Desinfektionsmittels, welches das genannte bleichverstärkende System und gegebenenfalls ein peroxidisches Oxidationsmittel enthält, durchgeführt. Die Persauerstoffverbindung kann auch separat, in Substanz oder als vorzugsweise wäßrige Lösung oder Suspension, zur Lösung zugegeben werden, wenn ein persauerstoffverbindungsfreies Mittel verwendet wird.

**[0017]** Je nach Verwendungszweck können die Bedingungen weit variiert werden. So kommen neben rein wäßrigen Lösungen auch Mischungen aus Wasser und geeigneten organischen Lösungsmitteln als Reaktionsmedium in Frage. Die Einsatzmengen an Persauerstoffverbindungen werden im allgemeinen so gewählt, daß in den Lösungen zwischen 10 ppm und 10 % Aktivsauerstoff, vorzugsweise zwischen 50 und 5000 ppm Aktivsauerstoff vorhanden sind.

**[0018]** Ein erfindungsgemäßes Wasch-, Reinigungs- oder Desinfektionsmittel enthält vorzugsweise 0,01 Gew.-% bis 10 Gew.-%, insbesondere 1 Gew.-% bis 3 Gew.-% unter Perhydrolysebedingungen Peroxocarbonsäure-liefernder Verbindung neben üblichen, mit der Persauerstoffverbindung und dem erfindungsgemäß verwendeten System verträglichen Inhaltsstoffen. Das erfindungsgemäß verwendete System oder dessen Einzelkomponenten kann beziehungsweise können, ebenso wie gewünschtenfalls die Persauerstoffverbindung, in im Prinzip bekannter Weise an Trägerstoffen adsorbiert und/oder in Hüllsubstanzen eingebettet sein. Insbesondere durch Umhüllen kann man neben einer in der Regel

verbesserten Lagerstabilität erreichen, dass die Peroxocarbonsäurebildung zwar erfindungsgemäß beschleunigt stattfindet, aber die Bildung oder die Beschleunigung erst nach Freisetzen aus dem Umhüllungsmaterial einsetzt, so dass andere Wasch- oder Reinigungsmittel-inhaltsstoffe, wie beispielsweise Enzyme, ihre Wirkung entfalten können, ohne durch die Peroxocarbonsäurebildung beeinträchtigt werden zu können.

**[0019]** Die erfindungsgemäßen Wasch-, Reinigungs- und Desinfektionsmittel, die als insbesondere pulverförmige Feststoffe, in nachverdichteter Teilchenform, als homogene Lösungen oder als Suspensionen beziehungsweise Dispersionen vorliegen können, können außer dem erfindungsgemäß verwendeten bleichverstärkenden System im Prinzip alle bekannten und in derartigen Mitteln üblichen Inhaltsstoffe enthalten. Die erfindungsgemäßen Wasch- und Reinigungsmittel können insbesondere Buildersubstanzen, oberflächenaktive Tenside, organische und/oder anorganische Persauerstoffverbindungen, wassermischbare organische Lösungsmittel, Enzyme, Sequestrierungsmittel, Elektrolyte, pH-Regulatoren und weitere Hilfsstoffe, wie optische Aufheller, Vergrauungsinhibitoren, Farbübertragungsinhibitoren, Schaumregulatoren, zusätzliche Persauerstoff-Aktivatoren sowie Farb- und Duftstoffe enthalten.

**[0020]** Ein erfindungsgemäßes Desinfektionsmittel kann zur Verstärkung der Desinfektionswirkung gegenüber speziellen Keimen zusätzlich zu den bisher genannten Inhaltsstoffen übliche antimikrobielle Wirkstoffe enthalten. Derartige antimikrobielle Zusatzstoffe sind in den erfindungsgemäßen Desinfektionsmitteln vorzugsweise nicht über 10 Gew.-%, besonders bevorzugt von 0,1 Gew.-% bis 5 Gew.-%, enthalten.

**[0021]** Als geeignete Persauerstoffverbindungen kommen insbesondere organische Persäuren beziehungsweise persäure Salze organischer Säuren, wie Phthalimidopercapronsäure, Perbenzoesäure oder Salze der Diperdodecandisäure, Wasserstoffperoxid und unter den Reinigungsbedingungen Wasserstoffperoxid abgebende anorganische Salze, wie Perborat, Percarbonat und/oder Persilikat, und Wasserstoffperoxid-Einschlußverbindungen, wie  $H_2O_2$ -Harnstoffaddukte, in Betracht. Wasserstoffperoxid kann dabei auch mit Hilfe eines enzymatischen Systems, das heißt einer Oxidase und ihres Substrats, erzeugt werden. Sofern feste Persauerstoffverbindungen eingesetzt werden sollen, können diese in Form von Pulvern oder Granulaten verwendet werden, die auch in im Prinzip bekannter Weise umhüllt sein können. Die Persauerstoffverbindungen können als solche oder in Form dieser enthaltenden Mittel, die prinzipiell alle üblichen Wasch-, Reinigungs- oder Desinfektionsmittelbestandteile enthalten können, zu der Wasch- beziehungsweise Reinigungslauge zugegeben werden. Besonders bevorzugt wird Alkalipercarbonat, Alkaliperborat-Monohydrat oder Wasserstoffperoxid in Form wäßriger Lösungen, die 3 Gew.-% bis 10 Gew.-% Wasserstoffperoxid enthalten, eingesetzt. Falls ein erfindungsgemäßes Wasch- oder Reinigungsmittel Per-

sauerstoffverbindungen enthält, sind diese in Mengen von vorzugsweise bis zu 25 Gew.-%, insbesondere von 1 Gew.-% bis 20 Gew.-% und besonders bevorzugt von 7 Gew.-% bis 15 Gew.-% vorhanden, während in erfindungsgemäßen Desinfektionsmitteln vorzugsweise von 0,5 Gew.-% bis 40 Gew.-%, insbesondere von 5 Gew.-% bis 20 Gew.-%, an Persauerstoffverbindungen enthalten sind.

**[0022]** Die erfindungsgemäßen Mittel können ein oder mehrere Tenside enthalten, wobei insbesondere anionische Tenside, nichtionische Tenside und deren Gemische in Frage kommen. Geeignete nichtionische Tenside sind insbesondere Alkylglykoside und Ethoxylierungs- und/oder Propoxylierungsprodukte von Alkylglykosiden oder linearen oder verzweigten Alkoholen mit jeweils 12 bis 18 C-Atomen im Alkylteil und 3 bis 20, vorzugsweise 4 bis 10 Alkylethergruppen. Weiterhin sind entsprechende Ethoxylierungs- und/oder Propoxylierungsprodukte von N-Alkyl-aminen, vicinalen Diolen, Fettsäureestern und Fettsäureamiden, die hinsichtlich des Alkylteils den genannten langkettigen Alkoholderivaten entsprechen, sowie von Alkylphenolen mit 5 bis 12 C-Atomen im Alkylrest brauchbar.

**[0023]** 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.

**[0024]** 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 Mittel zur Reinigung von Geschirr vorzugsweise 0,1 Gew.-% bis 20 Gew.-%, insbesondere 0,2 Gew.-% bis 5 Gew.-% Tenside, enthalten.

**[0025]** Ein erfindungsgemäßes Mittel enthält vorzugsweise mindestens einen wasserlöslichen und/oder wasserunlöslichen, organischen und/oder anorganischen Builder. Zu den wasserlöslichen organischen Buildersubstanzen gehören Polycarbonsäuren, insbesondere Citronensäure und Zuckersäuren, monomere und polymere Aminopolycarbonsäuren, insbesondere Methylglycindiessigsäure, Nitrilotriessigsäure und Ethylendiamin-

tetraessigsäure 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 zugängliche Polycarboxylate, polymere Acrylsäuren, Methacrylsäuren, Maleinsäuren und Mischpolymere aus diesen, die auch geringe Anteile polymerisierbarer Substanzen ohne Carbonsäurefunktionalität einpolymerisiert enthalten können. Die relative mittlere Molekülmasse (hier und im Folgenden: Gewichtsmittel) der Homopolymeren ungesättigter Carbonsäuren liegt im allgemeinen zwischen 5 000 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 mittlere 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 ein Vinylalkohol-Derivat oder ein Kohlenhydrat enthalten. Das erste saure Monomer beziehungsweise dessen Salz leitet sich von einer monoethylenisch ungesättigten C<sub>3</sub>-C<sub>8</sub>-Carbonsäure und vorzugsweise von einer C<sub>3</sub>-C<sub>4</sub>-Monocarbonsäure, insbesondere von (Meth)-acrylsäure ab. Das zweite saure Monomer beziehungsweise dessen Salz kann ein Derivat einer C<sub>4</sub>-C<sub>8</sub>-Dicarbonsäure sein, wobei Maleinsäure besonders bevorzugt ist. Die dritte monomere Einheit wird in diesem Fall von Vinylalkohol und/oder vorzugsweise einem veresterten Vinylalkohol gebildet. Insbesondere sind Vinylalkohol-Derivate bevorzugt, welche einen Ester aus kurzkettigen Carbonsäuren, beispielsweise von C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Carbonsäuren, mit Vinylalkohol darstellen. Bevorzugte Polymere enthalten dabei 60 Gew.-% bis 95 Gew.-%, insbesondere 70 Gew.-% bis 90 Gew.-% (Meth)acrylsäure bzw. (Meth)acrylat, besonders bevorzugt Acrylsäure bzw. Acrylat, und Maleinsäure bzw. Maleinat sowie 5 Gew.-% bis 40 Gew.-%, vorzugsweise 10 Gew.-% bis 30 Gew.-% Vinylalkohol und/oder Vinylacetat. Ganz besonders bevorzugt sind dabei Polymere, in denen das Gewichtsverhältnis von (Meth)acrylsäure beziehungsweise (Meth)acrylat zu Maleinsäure beziehungsweise Maleinat zwischen 1:1 und 4:1, vorzugsweise zwischen 2:1 und 3:1 und insbesondere 2:1 und 2,5:1 liegt. Dabei sind sowohl die Mengen als auch die Gewichtsverhältnisse auf die Säuren bezogen. Das zweite saure Monomer beziehungsweise dessen Salz kann auch ein Derivat einer Allylsulfonsäure sein, die in 2-Stellung mit einem Alkylrest, vorzugsweise mit einem C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkylrest, oder einem aromatischen Rest, der sich vorzugsweise von

Benzol oder Benzol-Derivaten ableitet, substituiert ist. Bevorzugte Terpolymere enthalten dabei 40 Gew.-% bis 60 Gew.-%, insbesondere 45 bis 55 Gew.-% (Meth)acrylsäure beziehungsweise (Meth)acrylat, besonders bevorzugt Acrylsäure beziehungsweise Acrylat, 10 Gew.-% bis 30 Gew.-%, vorzugsweise 15 Gew.-% bis 25 Gew.-% Methallylsulfonsäure bzw. Methallylsulfonat und als drittes Monomer 15 Gew.-% bis 40 Gew.-%, vorzugsweise 20 Gew.-% bis 40 Gew.-% eines Kohlenhydrats. Dieses Kohlenhydrat kann dabei beispielsweise ein Mono-, Di-, Oligo- oder Polysaccharid sein, wobei Mono-, Di- oder Oligosaccharide bevorzugt sind. Besonders bevorzugt ist Saccharose. Durch den Einsatz des dritten Monomers werden vermutlich Sollbruchstellen in das Polymer eingebaut, die für die gute biologische Abbaubarkeit des Polymers verantwortlich sind. Diese Terpolymere weisen im Allgemeinen eine relative mittlere Molekülmasse zwischen 1 000 und 200 000, vorzugsweise zwischen 200 und 50 000 und insbesondere zwischen 3 000 und 10 000 auf. Weitere bevorzugte Copolymere sind solche, die als Monomere Acrolein und Acrylsäure/Acrylsäuresalze beziehungsweise Vinylacetat aufweisen. Die organischen Buildersubstanzen können, insbesondere zur Herstellung flüssiger Mittel, in Form wäßriger Lösungen, vorzugsweise in Form 30- bis 50-gewichtsprozentiger wäßriger Lösungen eingesetzt werden. Alle genannten Säuren werden in der Regel in Form ihrer wasserlöslichen Salze, insbesondere ihre Alkalisalze, eingesetzt.

**[0026]** 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.

**[0027]** Als wasserlösliche anorganische Buildermaterialien kommen insbesondere Polyphosphate, vorzugsweise Natriumtriphosphat, in Betracht. Als wasserunlösliche anorganische Buildermaterialien werden insbesondere kristalline oder amorphe, wasserdispergierbare Alkalialumosilikate, in Mengen nicht über 25 Gew.-%, vorzugsweise von 3 Gew.-% bis 20 Gew.-% und insbesondere in Mengen von 5 Gew.-% bis 15 Gew.-% eingesetzt. Unter diesen sind die kristallinen Natriumalumosilikate in Waschmittelqualität, insbesondere Zeolith A, Zeolith P sowie Zeolith MAP und gegebenenfalls Zeolith X, bevorzugt. Mengen nahe der genannten Obergrenze werden vorzugsweise in festen, teilchenförmigen Mitteln eingesetzt. Geeignete Alumosilikate weisen insbesondere keine Teilchen mit einer Korngröße über 30 µm auf und bestehen vorzugsweise zu wenigstens 80 Gew.-% aus Teilchen mit einer Größe unter 10 µm. Ihr Calciumbindungsvermögen liegt in der Regel im Bereich von 100 bis 200 mg CaO pro Gramm.

**[0028]** Zusätzlich oder alternativ zum genannten wasserunlöslichen Alumosilikat und Alkalicarbonat können weitere wasserlösliche anorganische Buildermaterialien enthalten sein. Zu diesen gehören neben den Polyphos-

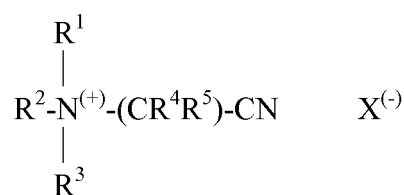
phaten wie Natriumtriphosphat insbesondere die wasserlöslichen kristallinen und/oder amorphen Alkalisilikat-BUILDER. Derartige wasserlösliche anorganische Buildermaterialien sind in erfindungsgemäßen Mitteln vorzugsweise in Mengen von 1 Gew.-% bis 20 Gew.-%, insbesondere von 5 Gew.-% bis 15 Gew.-% enthalten. Die als Buildermaterialien brauchbaren Alkalisilikate weisen vorzugsweise ein molares Verhältnis von Alkalioxid zu  $\text{SiO}_2$  unter 0,95, insbesondere von 1:1,1 bis 1:12 auf und können amorph oder kristallin vorliegen. Bevorzugte Alkalisilikate sind die Natriumsilikate, insbesondere die amorphen Natriumsilikate, mit einem molaren Verhältnis  $\text{Na}_2\text{O}:\text{SiO}_2$  von 1:2 bis 1:2,8. Als kristalline Silikate, die allein oder im Gemisch mit amorphen Silikaten vorliegen können, werden vorzugsweise kristalline Schichtsilikate der allgemeinen Formel  $\text{Na}_2\text{Si}_x\text{O}_{2x+1} \cdot y \text{H}_2\text{O}$  eingesetzt, in der x, das sogenannte Modul, eine Zahl von 1,9 bis 4 und y eine Zahl von 0 bis 20 ist und bevorzugte Werte für x 2, 3 oder 4 sind. Bevorzugte kristalline Schichtsilikate sind solche, bei denen x in der genannten allgemeinen Formel die Werte 2 oder 3 annimmt. Insbesondere sind sowohl  $\beta$ - als auch  $\delta$ -Natriumdisilikate ( $\text{Na}_2\text{Si}_2\text{O}_5 \cdot y \text{H}_2\text{O}$ ) bevorzugt. Auch aus amorphen Alkalisilikaten hergestellte, praktisch wasserfreie kristalline Alkalisilikate der obengenannten allgemeinen Formel, in der x eine Zahl von 1,9 bis 2,1 bedeutet, können in erfindungsgemäßen Mitteln eingesetzt werden. In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform erfindungsgemäßer Mittel wird ein kristallines Natriumschichtsilikat mit einem Modul von 2 bis 3 eingesetzt, wie es aus Sand und Soda hergestellt werden kann. Natriumsilikate mit einem Modul im Bereich von 1,9 bis 3,5 werden in einer weiteren Ausführungsform erfindungsgemäßer Mittel eingesetzt. In einer bevorzugten Ausgestaltung erfindungsgemäßer Mittel setzt man ein granulares Compound aus Alkalisilikat und Alkalicarbonat ein, wie es zum Beispiel unter dem Namen Nabion® 15 im Handel erhältlich ist.

**[0029]** Erfindungsgemäße maschinelle Geschirreinigungsmittel sind vorzugsweise niederalkalisch und enthalten die üblichen Alkaliträger wie zum Beispiel Alkalisilikate, Alkalicarbonat und/oder Alkalihydrogencarbonate. Zu den üblicherweise eingesetzten Alkaliträgern zählen Carbonate, Hydrogencarbonate und Alkalisilikate mit einem Molverhältnis  $\text{SiO}_2/\text{M}_2\text{O}$  ( $\text{M}$  = Alkaliatom) von 1,5 : 1 bis 2,5 : 1. Alkalisilikate können dabei in Mengen von bis zu 30 Gew.-%, bezogen auf das gesamte Mittel, enthalten sein. Auf den Einsatz der hoch alkalischen Metasilikate als Alkaliträger wird vorzugsweise ganz verzichtet. Das in den erfindungsgemäßen Mitteln bevorzugt eingesetzte Alkaliträgersystem ist ein Gemisch aus Carbonat und Hydrogencarbonat, vorzugsweise Natriumcarbonat und -hydrogencarbonat, das in einer Menge von bis zu 60 Gew.-%, vorzugsweise 10 Gew.-% bis 40 Gew.-%, enthalten ist. Je nachdem, welcher pH-Wert letztendlich gewünscht wird, variiert das Verhältnis von eingesetztem Carbonat und eingesetztem Hydrogencarbonat, üblicherweise wird jedoch ein Überschuß an Natriumhydrogencarbonat eingesetzt, so daß das Ge-

wichtsverhältnis zwischen Hydrogencarbonat und Carbonat im allgemeinen 1 : 1 bis 15 : 1 beträgt.

**[0030]** In einer weiteren Ausführungsform erfindungsgemäßer Mittel zur Reinigung von Geschirr sind in diesen 20 Gew.-% bis 40 Gew.-% wasserlöslicher organischer Builder, insbesondere Alkalicitrat, 5 Gew.-% bis 15 Gew.-% Alkalicarbonat und 20 Gew.-% bis 40 Gew.-% Alkalidisilikat enthalten.

**[0031]** Zusätzlich zu den Verbindungen, die unter Perhydrolysebedingungen Peroxocarbonsäuren bilden, können weitere bleichaktivierende Verbindungen, wie beispielsweise Nitrile, aus denen sich Perimidsäuren bilden, vorhanden sein. Dazu gehören insbesondere Ammonoacetonitril-derivate mit quaterniertem Stickstoffatom gemäß der Formel



in der  $\text{R}^1$  für -H, - $\text{CH}_3$ , einen  $\text{C}_{2-24}$ -Alkyl- oder -Alkenylrest, einen substituierten  $\text{C}_{1-24}$ -Alkyl- oder  $\text{C}_{2-24}$ -Alkenylrest mit mindestens einem Substituenten aus der Gruppe -Cl, -Br, -OH, - $\text{NH}_2$ , -CN und - $\text{N}^{(+)}\text{-CH}_2\text{-CN}$ , einen Alkyl- oder Alkenylarylrest mit einer  $\text{C}_{1-24}$ -Alkylgruppe, oder für einen substituierten Alkyl- oder Alkenylarylrest mit mindestens einer, vorzugsweise zwei, gegebenenfalls substituierten  $\text{C}_{1-24}$ -Alkylgruppe(n) und gegebenenfalls weiteren Substituenten am aromatischen Ring steht,  $\text{R}^2$  und  $\text{R}^3$  unabhängig voneinander ausgewählt sind aus - $\text{CH}_2\text{-CN}$ , - $\text{CH}_3$ , - $\text{CH}_2\text{-CH}_3$ , - $\text{CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_3$ , - $\text{CH}(\text{CH}_3)\text{-CH}_3$ , - $\text{CH}_2\text{-OH}$ , - $\text{CH}_2\text{-CH}_2\text{-OH}$ , - $\text{CH}(\text{OH})\text{-CH}_3$ , - $\text{CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-OH}$ , - $\text{CH}_2\text{-CH}(\text{OH})\text{-CH}_3$ , - $\text{CH}(\text{OH})\text{-CH}_2\text{-CH}_3$ , - $(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{-O})_n\text{H}$  mit  $n = 1, 2, 3, 4, 5$  oder 6,  $\text{R}^4$  und  $\text{R}^5$  unabhängig voneinander eine voranstehend für  $\text{R}^1$ ,  $\text{R}^2$  oder  $\text{R}^3$  angegebene Bedeutung haben, wobei mindestens 2 der genannten Reste, insbesondere  $\text{R}^2$  und  $\text{R}^3$ , auch unter Einschluß des Stickstoffatoms und gegebenenfalls weiterer Heteroatome ringschließend miteinander verknüpft sein können und dann vorzugsweise einen Morpholino-Ring ausbilden, und X ein ladungsausgleichendes Anion, vorzugsweise ausgewählt aus Benzolsulfonat, Toluolsulfonat, Cumolsulfonat, den  $\text{C}_{9-15}$ -Alkylbenzolsulfonaten, den  $\text{C}_{1-20}$ -Alkylsulfaten, den  $\text{C}_{8-22}$ -Carbonsäuremethylestersulfonaten, Sulfat, Hydrogensulfat und deren Gemischen, ist, können eingesetzt werden.

**[0032]** Auch sauerstoffübertragende Sulfonimine und/oder Acylhydrazone können eingesetzt werden. Auch die Anwesenheit von bleichkatalysierenden Übergangsmetallkomplexen ist möglich. Diese werden vorzugsweise unter den Cobalt-, Eisen-, Kupfer-, Titan-, Vanadium-, Mangan- und Rutheniumkomplexen ausgewählt. Als Liganden in den Übergangsmetallkomplexen

kommen sowohl anorganische als auch organische Verbindungen in Frage, zu denen neben Carboxylaten insbesondere Verbindungen mit primären, sekundären und/oder tertiären Amin- und/oder Alkohol-Funktionen, wie Pyridin, Pyridazin, Pyrimidin, Pyrazin, Imidazol, Pyrazol, Triazol, 2,2'-Bispyridylamin, Tris-(2-pyridylmethyl)amin, 1,4,7-Triazacyclononan, 1,4,7-Trimethyl-1,4,7-triazacyclononan, 1,5,9-Trimethyl-1,5,9-triazacyclododecan, (Bis-((1-methylimidazol-2-yl)-methyl))-(2-pyridylmethyl)-amin, N,N'-(Bis-(1-methylimidazol-2-yl)-methyl)-ethylendiamin, N-Bis-(2-benzimidazolylmethyl)-aminoethanol, 2,6-Bis-(bis-(2-benzimidazolylmethyl)aminomethyl)-4-methylphenol, N,N,N',N'-Tetrakis-(2-benzimidazolylmethyl)-2-hydroxy-1,3-diaminopropan, 2,6-Bis-(bis-(2-pyridylmethyl)aminomethyl)-4-methylphenol, 1,3-Bis-(bis-(2-benzimidazolylmethyl)aminomethyl)-benzol, Sorbitol, Mannitol, Erythritol, Adonitol, Inositol, Lactose, und gegebenenfalls substituierte Salene, Porphine und Porphyrine gehören. Zu den anorganischen Neutralliganden gehören insbesondere Ammoniak und Wasser. Falls nicht sämtliche Koordinationsstellen des Übergangsmetallzentralatoms durch Neutralliganden besetzt sind, enthält der Komplex weitere, vorzugsweise anionische und unter diesen insbesondere ein- oder zweizählige Liganden. Zu diesen gehören insbesondere die Halogenide wie Fluorid, Chlorid, Bromid und Iodid, und die (NO<sub>2</sub>)-Gruppe, das heißt ein Nitro-Ligand oder ein Nitrito-Ligand. Die (NO<sub>2</sub>)-Gruppe kann an ein Übergangsmetall auch chelatbildend gebunden sein oder sie kann zwei Übergangsmetallatome asymmetrisch oder  $\eta^1$ -O-verbrücken. Außer den genannten Liganden können die im Aktivatorsystem gemäß der Erfindung zu verwendenden Übergangsmetallkomplexe noch weitere, in der Regel einfacher aufgebaute Liganden, insbesondere ein- oder mehrwertige Anionliganden, tragen. In Frage kommen beispielsweise Nitrat, Actetat, Trifluoracetat, Formiat, Carbonat, Citrat, Perchlorat sowie komplexe Anionen wie Hexafluorophosphat. Die Anionliganden sollen für den Ladungsausgleich zwischen Übergangsmetall-Zentralatom und dem Ligandensystem sorgen. Auch die Anwesenheit von Oxo-Liganden, Peroxo-Liganden und Imino-Liganden ist möglich. Insbesondere derartige Liganden können auch verbrückend wirken, so daß mehrkernige Komplexe entstehen. Im Falle verbrückter, zweikerniger Komplexe müssen nicht beide Metallatome im Komplex gleich sein. Auch der Einsatz zweikerniger Komplexe, in denen die beiden Übergangsmetallzentralatome unterschiedliche Oxidationszahlen aufweisen, ist möglich. Falls Anionliganden fehlen oder die Anwesenheit von Anionliganden nicht zum Ladungsausgleich im Komplex führt, sind in den gemäß der Erfindung zu verwendenden Übergangsmetallkomplex-Verbindungen anionische Gegenionen anwesend, die den kationischen Übergangsmetall-Komplex neutralisieren. Zu diesen anionischen Gegenionen gehören insbesondere Nitrat, Hydroxid, Hexafluorophosphat, Sulfat, Chlorat, Perchlorat, die Halogenide wie Chlorid oder die Anionen von Carbonsäuren wie Formiat,

Acetat, Benzoat oder Citrat.

**[0033]** Beispiele für Übergangsmetallkomplex-Verbindungen sind Mn(IV)<sub>2</sub>(μ-O)<sub>3</sub>(1,4,7-trimethyl-1,4,7-triazacyclononan)-di-hexafluorophosphat, [N,N'-Bis[(2-hydroxy-5-vinylphenyl)-methylen]-1,2-diaminocyclohexan]-mangan-(III)-chlorid, [N,N'-Bis[(2-hydroxy-5-nitrophenyl)-methylen]-1,2-diaminocyclohexan]-mangan-(III)-acetat, [N,N'-Bis[(2-hydroxyphenyl)-methylen]-1,2-phenylendiamin]-mangan-(III)-acetat, [N,N'-Bis[(2-hydroxyphenyl)-methylen]-1,2-diaminocyclohexan]-mangan-(III)-chlorid, [N,N'-Bis[(2-hydroxyphenyl)-methylen]-1,2-diaminoethan]-mangan-(III)-chlorid, [N,N'-Bis[(2-hydroxy-5-sulfonatophenyl)-methylen]-1,2-diaminoethan]-mangan-(III)-chlorid, Nitro-pentammincobalt(III)-chlorid, Nitritopentammin-cobalt(III)-chlorid, Hexammincobalt(III)-chlorid, Chloropentammin-cobalt(III)-chlorid sowie der Peroxo-Komplex [(NH<sub>3</sub>)<sub>5</sub>Co-O-O-Co(NH<sub>3</sub>)<sub>5</sub>]Cl<sub>4</sub>.

**[0034]** Als in den erfindungsgemäßen Mitteln gegebenenfalls enthaltene Enzyme kommen insbesondere solche aus der Klasse der Proteasen, Lipasen, Cutinasen, Amylasen, Pullulasen, Xylanasen, Hemicellulasen, Cellulasen, Peroxidasen sowie Oxidasen beziehungsweise deren Gemische in Frage, wobei der Einsatz von Protease, Amylase, Lipase und/oder Cellulase besonders bevorzugt ist. Der Anteil beträgt vorzugsweise 0,2 Gew.-% bis 1,5 Gew.-%, insbesondere 0,5 Gew.-% bis 1 Gew.-%. Die Enzyme können in üblicher Weise an Trägerstoffen adsorbiert und/oder in Hüllsubstanzen eingebettet sein oder als konzentrierte, möglichst wasserfreie Flüssigformulierungen eingearbeitet werden.

**[0035]** Geeignete Vergrauungsinhibitoren beziehungsweise soil-release-Wirkstoffe sind Celluloseether, wie Carboxymethylcellulose, Methylcellulose, Hydroxyalkylcellulosen und Cellulosemischether, wie Methylhydroxyethylcellulose, Methylhydroxypropylcellulose und Methyl-Carboxymethylcellulose. Vorzugsweise werden Natrium-Carboxymethylcellulose und deren Gemische mit Methylcellulose eingesetzt. Zu den üblicherweise eingesetzten Soil-release-Wirkstoffen gehören Copolyester, die Dicarbonsäureeinheiten, Alkylenglykoleinheiten und Polyalkylenglykoleinheiten enthalten. Der Anteil an Vergrauungsinhibitoren und/oder soil-release-Wirkstoffen in erfindungsgemäßen Mitteln liegt im allgemeinen nicht über 2 Gew.-% und beträgt vorzugsweise 0,5 Gew.-% bis 1,5 Gew.-%.

**[0036]** Als optische Aufheller für insbesondere Textilien aus Cellulosefasern (zum Beispiel Baumwolle) können beispielsweise Derivate der Diaminostilbendisulfonsäure beziehungsweise deren Alkalimetallsalze enthalten sein. Geeignet sind zum Beispiel Salze der 4,4'-Bis(2-anilino-4-morpholino-1,3,5-triazin-6-yl-amino)-stilben-2,2'-disulfonsäure oder gleichartig aufgebaute Verbindungen, die anstelle der Morpholinogruppe eine Diethanolaminogruppe, eine Methylaminogruppe oder eine 2-Methoxyethylaminogruppe tragen. Weiterhin können Aufheller vom Typ des substituierten 4,4'-Distyryl-diphenyl anwesend sein, zum Beispiel 4,4'-Bis-(4-chlor-3-sul-

fostyryl)-diphenyl. Auch Gemische von Aufhellern können verwendet werden. Für Polyamidfasern eignen sich besonders gut Aufheller vom Typ der 1,3-Diaryl-2-pyrazoline, beispielsweise 1-(p-Sulfoamoylphenyl)-3-(p-chlorphenyl)-2-pyrazolin sowie gleichartig aufgebaute Verbindungen. Der Gehalt des Mittels an optischen Aufhellern beziehungsweise Aufhellergemischen liegt im allgemeinen nicht über 1 Gew.-%, vorzugsweise 0,05 Gew.-% bis 0,5 Gew.-%. In einer bevorzugten Ausführungsform der Erfindung ist das Mittel frei von derartigen Wirkstoffen.

**[0037]** Zu den in den erfindungsgemäßen Mitteln einsetzbaren üblichen Schaumregulatoren gehören beispielsweise Polysiloxan-Kieselsäure-Gemische, wobei die darin enthaltene feinteilige Kieselsäure vorzugsweise silaniert oder anderweitig hydrophobiert ist. Die Polysiloxane können sowohl aus linearen Verbindungen wie auch aus vernetzten Polysiloxan-Harzen sowie aus deren Gemischen bestehen. Weitere Entschäumer sind Paraffinkohlenwasserstoffe, insbesondere Mikroparaffine und Paraffinwachse, deren Schmelzpunkt oberhalb 40 °C liegt, gesättigte Fettsäuren beziehungsweise Seifen mit insbesondere 20 bis 22 C-Atomen, zum Beispiel Natriumbehenat, und Alkalisalze von Phosphorsäuremono- und/oder -dialkylestern, in denen die Alkylketten jeweils 12 bis 22 C-Atome aufweisen. Unter diesen wird bevorzugt Natriummonoalkylphosphat und/oder -dialkylphosphat mit C<sub>16</sub>- bis C<sub>18</sub>-Alkylgruppen eingesetzt. Der Anteil der Schaumregulatoren kann vorzugsweise 0,2 Gew.-% bis 2 Gew.-% betragen.

**[0038]** Zu den in den erfindungsgemäßen Mitteln, insbesondere wenn sie in flüssiger oder pastöser Form vorliegen, verwendbaren organischen Lösungsmitteln gehören Alkohole mit 1 bis 4 C-Atomen, insbesondere Methanol, Ethanol, Isopropanol und tert.-Butanol, Diole mit 2 bis 4 C-Atomen, insbesondere Ethylenglykol und Propylenglykol, sowie deren Gemische und die aus den genannten Verbindungsklassen ableitbaren Ether. Derartige wassermischbare Lösungsmittel sind in erfindungsgemäßen Mitteln in Mengen von vorzugsweise nicht über 20 Gew.-%, insbesondere von 1 Gew.-% bis 15 Gew.-%, vorhanden.

**[0039]** Zur Einstellung eines gewünschten, sich durch die Mischung der übrigen Komponenten nicht von selbst ergebenden pH-Werts können die erfindungsgemäßen Mittel system- und umweltverträgliche Säuren, insbesondere Citronensäure, Essigsäure, Weinsäure, Äpfelsäure, Milchsäure, Glykolsäure, Bernsteinsäure, Glutarsäure und/oder Adipinsäure, aber auch Mineralsäuren, insbesondere Schwefelsäure oder Alkalihydrogensulfate, oder Basen, insbesondere Ammonium- oder Alkalihydroxide, enthalten. Derartige pH-Regulatoren sind in den erfindungsgemäßen Mitteln vorzugsweise nicht über 10 Gew.-%, insbesondere von 0,5 Gew.-% bis 6 Gew.-%, enthalten.

**[0040]** Die Herstellung der erfindungsgemäßen festen Mittel bietet keine Schwierigkeiten und kann in im Prinzip bekannter Weise, zum Beispiel durch Sprühtrocknen

oder Granulation, erfolgen, wobei Persauerstoffverbindung und Bleichkatalysator gegebenenfalls später getrennt zugesetzt werden.

**[0041]** 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.

**[0042]** Die erfindungsgemäßen Mittel liegen vorzugsweise als pulverförmige, granulare oder tablettenförmige Präparate vor, die in an sich bekannter Weise, beispielsweise durch Mischen, Granulieren, Walzenkompaktieren und/oder durch Sprühtrocknung der thermisch belastbaren Komponenten und Zumischen der empfindlicheren Komponenten, zu denen insbesondere Enzyme, Bleichmittel und das bleichaktivierende System zu rechnen sind, hergestellt werden können. Zur Herstellung erfindungsgemäßer Mittel mit erhöhtem Schüttgewicht, insbesondere im Bereich von 650 g/l bis 950 g/l, ist ein Extrusionschritt aufweisendes Verfahren bevorzugt.

**[0043]** Zur Herstellung von erfindungsgemäßen Reinigungsmitteln in Tablettenform geht man vorzugsweise derart vor, daß man alle Bestandteile in einem Mischer miteinander vermischt und das Gemisch mittels herkömmlicher Tablettenpressen, beispielsweise Exzenterpressen oder Rundläuferpressen, mit Preßdrücken im Bereich von  $200 \cdot 10^5$  Pa bis  $1\,500 \cdot 10^5$  Pa verpresst. Man erhält so problemlos bruchfeste und dennoch unter Anwendungsbedingungen ausreichend schnell lösliche Tabletten mit Biegefestigkeit von normalerweise über 150 N. Vorzugsweise weist eine derart hergestellte Tablette ein Gewicht von 15 g bis 40 g, insbesondere von 20 g bis 30 g auf, bei einem Durchmesser von 35 mm bis 40 mm.

**[0044]** Die Herstellung erfindungsgemäßer Mittel in Form von nicht staubenden, lagerstabil 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 Verfahrensteilstufe die Builder-Komponenten mit wenigstens einem Anteil flüssiger Mischungskomponenten unter Erhöhung der Schüttdichte dieses Vorgemisches vermischt und nachfolgend - gewünschtenfalls nach einer Zwischentrocknung - die weiteren Bestandteile des Mittels, darunter das bleichaktivierende System, mit dem so gewonnenen Vorgemisch vereinigt.

Beispiele

Beispiel 1

**[0045]** 0,5 g (2 mmol) TAED wurden in 50 ml H<sub>2</sub>O suspendiert und innerhalb von 90 Minuten unter Rühren bei 60 °C fast vollständig gelöst. 500 µL 35%iger H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>-Lösung (4 mmol) wurde hinzu gegeben und die Bildung von Peressigsäure mit Hilfe von handelsüblichen Peressig-

säure-Teststäbchen, deren Genauigkeit zuvor durch Vermessung von Peressigsäurelösungen bekannter Konzentration (100 mg/l, 150 mg/l, 200 mg/l, 250 mg/l, 300 mg/l, 400 mg/l, 500 mg/l, 1000 mg/l, 1500 mg/l, 2000 mg/l) überprüft worden war, verfolgt. Es ergaben sich die in der nachfolgenden Tabelle angegebenen Peressigsäurekonzentrationen nach den jeweils angegebenen Zeiten:

| Zeit [min] | Peressigsäure [mg/l] |
|------------|----------------------|
| 0          | 0                    |
| 0,5        | <100                 |
| 10         | 300                  |
| 30         | 300-400              |
| 50         | 400-500              |
| 70         | 500-1000             |
| 120        | 1000-1500            |
| 150        | 1500-2000            |
| 300        | ≥ 2000               |

#### Beispiel 2

**[0046]** 0,25 g TAED (1 mmol) und 1,8 g (4 mmol) Samarium(III)nitrat-hexahydrat (A) oder 2,1 g (4 mmol) Indium(III)sulfat (B) wurden in 50 ml H<sub>2</sub>O suspendiert und 30 Minuten bei 35 °C bis 40 °C gerührt. Außerdem wurde eine Vergleichslösung C angesetzt, die nur 0,25 g TAED in 50 ml H<sub>2</sub>O enthielt. Nach 0,5 h wurden jeweils 250 µL 35%iger H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>-Lösung (2 mmol) hinzu gegeben und die Bildung von Peressigsäure mit Hilfe der Peressigsäure-Teststäbchen verfolgt. Es ergaben sich die in der nachfolgenden Tabelle angegebenen Peressigsäurekonzentrationen nach den jeweils angegebenen Zeiten:

| Zeit [min] | Peressigsäure [mg/l] in |         |   |
|------------|-------------------------|---------|---|
|            | A                       | B       | C |
| 0          | 0                       | 0       | 0 |
| 3          | 200-250                 | 150-200 | 0 |
| 5          | 250-300                 | 200-250 | 0 |
| 10         | 250-300                 | 250-300 | 0 |
| 15         | 250-300                 | 250-300 | 0 |
| 20         | 250-300                 | 250-300 | 0 |
| 30         | 250-300                 | 250-300 | 0 |
| 65         | 250-300                 | 250-300 | 0 |

#### Beispiel 3

**[0047]** 0,5 g (2 mmol) TAED und 1,8 g (4 mmol) Samarium(III)nitrat-hexahydrat (A) oder 2,1 g (4 mmol) Indium(III)sulfat (B) wurden in 50 ml H<sub>2</sub>O suspendiert und 30 min bei 20 °C bis 25 °C gerührt. Außerdem wurde eine reine TAED-Vergleichslösung (C) angesetzt. Es wurde jeweils 500 µL 35%iger H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>-Lösung (4 mmol) hinzu gegeben und die Bildung von Peressigsäure mit Hilfe der Peressigsäure-Teststäbchen verfolgt. Es ergaben sich die in der nachfolgenden Tabelle angegebenen Peressigsäurekonzentrationen nach den jeweils angegebenen Zeiten:

| Zeit [min] | Peressigsäure [mg/l] in |         |         |
|------------|-------------------------|---------|---------|
|            | A                       | B       | C       |
| 0          | 0                       | 0       | 0       |
| 1          | 200-250                 | 250-300 | 0       |
| 3          | 200-250                 | 250-300 | 0       |
| 5          | 250-300                 | 250-300 | 0       |
| ...        | 250-300                 | 250-300 | 0       |
| 65         | 250-300                 | 250-300 | 100-150 |
| 120        | 250-300                 | 250-300 | 100-150 |
| 150        | 250-300                 | 250-300 | 200-250 |

#### Patentansprüche

- Verwendung eines Systems aus Lewis-Säure und unter Perhydrolysebedingungen peroxocarbonsäureliefernder Substanz als Aktivator für Persauerstoffverbindungen in Oxidations-, Wasch-, Reinigungs- oder Desinfektionslösungen, wobei die Lewis-Säure unter den Bismuth(III)-Salzen, den Indium(III)-Salzen und den Samarium(III)-Salzen und deren Mischungen ausgewählt wird.
- Verwendung von Lewis-Säure zur Beschleunigung der Peroxocarbonsäurebildung aus Persauerstoffverbindung und unter Perhydrolysebedingungen peroxocarbonsäureliefernder Substanz, wobei die Lewis-Säure unter den Bismuth(III)-Salzen, den Indium(III)-Salzen und den Samarium(III)-Salzen und deren Mischungen ausgewählt wird.
- Verwendung eines Systems aus Lewis-Säure und unter Perhydrolysebedingungen Peroxocarbonsäureliefernder Verbindung zum Bleichen von Farban-schmutzungen beim Waschen von Textilien, insbesondere in wässriger, tensidhaltiger Flotte, oder in Reinigungslösungen für harte Oberflächen, insbesondere für Geschirr, zum Bleichen von gefärbten Anschmutzungen, insbesondere von Tee, wobei die

Lewis-Säure unter den Bismuth(III)-Salzen, den Indium(III)-Salzen und den Samarium(III)-Salzen und deren Mischungen ausgewählt wird.

4. Verfahren zur Herstellung von Peroxocarbonsäure aus Persauerstoffverbindung und unter Perhydrolysebedingungen peroxocarbonsäureliefernder Substanz, **dadurch gekennzeichnet, dass** man Lewis-Säure, ausgewählt unter den Bismuth(III)-Salzen, den Indium(III)-Salzen und den Samarium(III)-Salzen und deren Mischungen, einsetzt. 5
5. Verwendung nach einem der Ansprüche 1 bis 3 oder Verfahren nach Anspruch 4, **dadurch gekennzeichnet, dass** es sich um eine anorganische Persauerstoffverbindung handelt. 10
6. Verwendung oder Verfahren nach einem der voranstehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet, dass** das Molverhältnis von Peroxocarbonsäureliefernder Verbindung zu Lewis-Säure 100:1 bis 1:50, insbesondere 10:1 bis 1:5 beträgt. 15
7. Verwendung oder Verfahren nach einem der voranstehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet, dass** die Lewis-Säure aus Bismuth(III)oxinitrat, Indium(III)sulfat und Samarium(III)nitrat sowie Mischungen aus diesen ausgewählt wird. 20
8. Verwendung oder Verfahren nach einem der voranstehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet, dass** man die unter Perhydrolysebedingungen Peroxocarbonsäure-liefernde Verbindung aus den Verbindungen, die unter Perhydrolysebedingungen gegebenenfalls substituierte Perbenzoesäure und/oder aliphatische Peroxocarbonsäuren mit 1 bis 12 C-Atomen, insbesondere 2 bis 4 C-Atomen ergeben, allein oder in Mischungen, auswählt. 25

## Claims

1. The use of a system consisting of Lewis acid and a substance that provides peroxycarboxylic acid under perhydrolysis conditions as an activator for peroxy compounds in oxidation, washing, cleaning or disinfecting solutions, wherein the Lewis acid is selected from bismuth(III) salts, indium(III) salts and samarium(III) salts and mixtures thereof. 30
2. The use of Lewis acid for accelerating peroxycarboxylic acid formation from the peroxygen compound and the substance that provides peroxycarboxylic acid under perhydrolysis conditions, wherein the Lewis acid is selected from bismuth(III) salts, indium(III) salts and samarium(III) salts and mixtures thereof. 35

3. The use of a system consisting of Lewis acid and a compound that provides peroxycarboxylic acid under perhydrolysis conditions for bleaching colored stains when washing textiles, in particular in an aqueous, surfactant-containing liquor, or in cleaning solutions for hard surfaces, in particular for crockery, for bleaching colored stains, in particular tea, wherein the Lewis acid is selected from bismuth(III) salts, indium(III) salts and samarium(III) salts and mixtures thereof. 40
4. A method for producing peroxycarboxylic acid from a peroxygen compound and a substance that provides peroxycarboxylic acid under perhydrolysis conditions, **characterized in that** Lewis acid, selected from bismuth(III) salts, indium(III) salts and samarium(III) salts and mixtures thereof, is used. 45
5. The use according to one of claims 1 to 3 or the method according to claim 4, **characterized in that** it relates to an inorganic peroxygen compound. 50
6. The use or the method according to one of the preceding claims, **characterized in that** the molar ratio of peroxycarboxylic-acid-providing compound to Lewis acid is 100:1 to 1:50, in particular 10:1 to 1:5. 55
7. The use or the method according to one of the preceding claims, **characterized in that** the Lewis acid is selected from bismuth(III) oxynitrate, indium(III) sulfate and samarium(III) nitrate, and mixtures thereof. 60
8. The use or the method according to one of the preceding claims, **characterized in that** the compound that provides peroxycarboxylic acid under perhydrolysis conditions is selected from the compounds that, under perhydrolysis conditions, result in optionally substituted perbenzoic acid and/or aliphatic peroxycarboxylic acids having 1 to 12 C atoms, in particular 2 to 4 C atoms, either in isolation or in mixtures. 65

## Revendications

1. Utilisation d'un système d'acide de Lewis et d'une substance précurseur de peracide dans des conditions de perhydrolyse comme activateur de composés peroxydes dans des solutions d'oxydation, de lavage, de nettoyage ou de désinfection, l'acide de Lewis étant choisi parmi les sels de bismuth (III), les sels d'indium (III), les sels de samarium (III) et leurs mélanges. 70
2. Utilisation d'acide de Lewis pour accélérer la formation d'acide peroxocarboxylique à partir d'un composé peroxyde et d'une substance précurseur de peracide dans des conditions de perhydrolyse, où l'aci-

de de Lewis est choisi parmi les sels de bismuth (III), les sels d'indium (III), les sels de samarium (III) et leurs mélanges.

3. Utilisation d'un système d'acide de Lewis et d'une substance produit un peracide dans des conditions de perhydrolyse pour blanchir des encrassements colorés au cours du lavage de textiles, en particulier dans un bain aqueux contenant des tensioactifs ou dans des solutions de nettoyage pour surfaces dures, en particulier pour la vaisselle, pour le blanchiment de taches colorées, en particulier de thé, l'acide de Lewis étant choisi parmi les sels de bismuth (III), les sels d'indium (III), les sels de samarium (III) et leurs mélanges. 5  
10  
15
4. Procédé de fabrication de peracide à partir de peroxyde et d'une substance produisant un peracide dans des conditions de perhydrolyse, **caractérisé en ce qu'on utilise un acide de Lewis choisi parmi les sels de bismuth (III), les sels d'indium (III), les sels de samarium (III) et leurs mélanges.** 20
5. Utilisation selon une des revendications 1 à 3 ou procédé selon la revendication 4, **caractérisée en ce qu'il s'agit d'un peroxyde minéral.** 25
6. Utilisation ou procédé selon une des revendications précédentes, **caractérisé en ce que** le rapport molaire du composé libérant un peracide à l'acide de Lewis se situe entre 100:1 et 1:50, en particulier entre 10:1 et 1:5. 30
7. Utilisation ou procédé selon une des revendications précédentes, **caractérisé en ce que** l'acide de Lewis est choisi parmi l'oxynitrate de bismuth (III), le sulfate d'indium (III) et le nitrate de samarium (III), ainsi que leurs mélanges. 35
8. Utilisation ou procédé selon une des revendications précédentes, **caractérisé en ce qu'on choisit le composé précurseur de peracide en conditions de perhydrolyse parmi les composés qui donnent, dans des conditions de perhydrolyse, de l'acide perbenzoïque éventuellement substitué et/ou des peracides aliphatiques avec 1 à 12 atomes de carbone, en particulier de 2 à 4 atomes de carbone, seuls ou en mélange.** 40  
45

50

55