



(19)  
Bundesrepublik Deutschland  
Deutsches Patent- und Markenamt

(10) **DE 10 2007 008 655 A1** 2008.08.21

(12)

## Offenlegungsschrift

(21) Aktenzeichen: **10 2007 008 655.7**

(22) Anmeldetag: **20.02.2007**

(43) Offenlegungstag: **21.08.2008**

(51) Int Cl.<sup>8</sup>: **C07F 15/00** (2006.01)

*C07F 15/06* (2006.01)

*C07F 13/00* (2006.01)

*C07C 259/06* (2006.01)

*C11D 3/20* (2006.01)

*C07G 17/00* (2006.01)

(71) Anmelder:

**Henkel AG & Co. KGaA, 40589 Düsseldorf, DE**

(72) Erfinder:

**Weber, Thomas, Dr., 40589 Düsseldorf, DE;  
Weidenhaupt, Ralf, 41812 Erkelenz, DE; Maurer,  
Karl-Heinz, Dr., 40699 Erkrath, DE**

(56) Für die Beurteilung der Patentfähigkeit in Betracht  
gezogene Druckschriften:

**DE10 2004 034691 A1**

**DE 198 07 475 A1**

**DE 101 63 331 A1**

**US 53 71 234 A**

**EP 08 64 641 A1**

**EP 02 84 645 A2**

**EP 03 25 559 B1**

**WO 93/03 045 A1**

**D.W. Choi et al.: Journal of Inorganic Biochemis-  
try 2006, 100(12), 2150-2161, Chemical Abstract  
Acc. No. 2006:1243165;**

**R.J. Abergel et al.: Abstracts of Papers, 232nd**

**ACS National Meeting, San Francisco, CA, United  
States, Sept. 10-14, 2006 (2006), INOR-629**

**Publisher: American Chemical Society,  
Washington,**

**D.C., Chemical Abstract, Acc. No. 2006:861018;**

**O.W. Duckworth et al.: Abstracts of Papers, 232nd  
ACS National Meeting, San Francisco, CA, United  
States, Sept. 10-14, 2006 (2006), GEOC-059**

**Publisher: American Chemical Society,  
Washington,**

**D.C., Chemical Abstract, Acc. No. 2006:860014;**

**M. Yoder, W. Kisaalita: Journal of Environmental  
Science and Health, Part A: Toxic/Hazardous  
Substances & Environmental Engineering 2006,  
41(3), 369-380, Chemical Abstract, Acc. No. 2006:  
140680;**

**R.R. Joshi, K.N. Ganesh: Proceedings-Indian  
Academy of Sciences, Chemical Sciences 1994,  
106(5), 1089-108, Chemical Abstract Acc. No.**

**1995:385686;**

**Römp-Online, www.roempp.com, "Siderophore";**

**Die folgenden Angaben sind den vom Anmelder eingereichten Unterlagen entnommen**

Prüfungsantrag gemäß § 44 PatG ist gestellt.

(54) Bezeichnung: **Siderophor-Metall-Komplexe als Bleichkatalysatoren**

(57) Zusammenfassung: Die vorliegende Erfindung betrifft  
Siderophor-Metall-Komplexe sowie deren Verwendung als  
Bleichkatalysatoren, insbesondere in Wasch- und Reini-  
gungsmitteln.

**Beschreibung**

**[0001]** Die vorliegende Erfindung betrifft Siderophor-Metall-Komplexe sowie deren Verwendung als Bleichkatalysatoren, insbesondere in Wasch- und Reinigungsmitteln.

**[0002]** Zur effektiven Bleiche mit Wasserstoffperoxid muss dieses in eine bleichaktivere Spezies umgewandelt werden. Eine Möglichkeit zur Erzeugung aktivierter Peroxy-Verbindungen besteht in der Verwendung von Persäurevorläufern, sogenannter Bleichaktivatoren wie z. B. TAED, die durch Perhydrolyse in die aktive Spezies umgewandelt werden.

**[0003]** Eine weitere Möglichkeit zur Erzeugung aktivierter Spezies besteht in der enzymatisch katalysierten Perhydrolyse von Carbonsäureestern oder Nitrilverbindungen unter Verwendung von Perhydrolasen.

**[0004]** Schließlich ist es auch bekannt Bleichkatalysatoren zur Erzeugung aktivierter Spezies zu verwenden, wobei unter einem Bleichkatalysator ein Stoff zu verstehen ist, der die Bleichleistung von Wasserstoffperoxid an einem bleichbaren Stoff verbessern kann, ohne selbst stöchiometrisch an der Reaktion beteiligt zu sein.

**[0005]** Die Verwendung von Bleichkatalysatoren hat gegenüber den anderen Verfahren der Bleichaktivierung den Vorteil, dass substöchiometrische Mengen der Verbindung ausreichen, wodurch in der Formulierung des bleichehaltigen Produkts eine Raum- und Gewichtseinsparnis erreicht werden kann. Weiterhin ist mit der Reduzierung des Gewichts, insbesondere bei Wasch- und Reinigungsanwendungen, auch der Vorteil verknüpft, dass es zu einer geringeren Stoffeintragung in die Umwelt kommt, was aus ökologischen Gründen besonders vorteilhaft ist. Daneben können hierdurch auch Transport- und Verpackungskosten eingespart werden.

**[0006]** Weiterhin ist zu berücksichtigen, dass es bei Verwendung von Bleichaktivatoren wie Nitrilen oder TAED in Gegenwart von Wasser zu einer vorzeitigen Hydrolyse kommen kann, während dieses Problem bei Verwendung von Bleichkatalysatoren weitestgehend vermieden werden kann. Darüber hinaus verursacht die bei der nichtkatalytischen Bleichaktivierung ausgehend von den Persäuren erfolgende Entstehung von Säuren eine Verschiebung des pH-Wertes, die sich ungünstig auf die Bleichleistung auswirken kann. Des Weiteren ist die Bleichleistung der meisten Bleichaktivatoren bei niedrigen Temperaturen oft unzureichend.

**[0007]** Aus den oben genannten Gründen ist die Verwendung von Bleichkatalysatoren von besonderem Interesse gegenüber den anderen Techniken der Bleichaktivierung, so dass grundsätzlich Bedarf an neuen Bleichkatalysatoren besteht.

**[0008]** Als Bleichkatalysatoren sind insbesondere Metall-Komplexe von organischen Liganden wie Salenen, Saldimininen, Tris[salicylidenaminoethyl]aminen, monocyclischen Polyazaalkanen, querverbrückten polycyclischen Polyazaalkanen, Terpyridinen und Tetraamido-Liganden beschrieben. Ein Nachteil der beschriebenen Metallkomplexe besteht jedoch darin, dass sie entweder, insbesondere bei niedriger Temperatur, keine ausreichende Bleichleistung besitzen oder es aber bei ausreichender Bleichleistung zu einer unerwünschten Schädigung von Farben und gegebenenfalls auch der Textilfasern kommt.

**[0009]** Die Herstellung von Komplexliganden organischer Natur erfolgt darüber hinaus konventionellerweise auf Basis nicht nachwachsender Rohstoffe wie Erdöl und Kohle. Diese Produktionsverfahren sind mit dem Nachteil behaftet, unwiederbringliche Ressourcen zu verringern, so dass sie für nachfolgende Generationen nicht mehr zur Verfügung stehen. Es besteht also generell Bedarf, Komplexliganden überwiegend oder bevorzugt komplett aus nachwachsenden Rohstoffen zu erzeugen. Dies wird z. B. in großem Maßstab für Zitronensäure durchgeführt, welche biotechnisch mit Hilfe von Pilzkulturen hergestellt wird. Zitronensäure kann Metallionen als Chelator komplexieren, jedoch sind solche Zitronensäure-Komplexe für die Bleichkatalyse, insbes. für Wasch- und Reinigungsanwendungen, nicht von besonders großer Bedeutung.

**[0010]** Der vorliegenden Erfindung lag somit die Aufgabe zugrunde, neue Bleichkatalysatoren bereitzustellen, vorzugsweise solche, die aus nachwachsenden Rohstoffen hergestellt werden können. Idealerweise handelt es sich bei den Liganden um Naturprodukte oder um auf einfache Weise aus diesen herstellbare Derivate. Des Weiteren sollten die neuen Bleichkatalysatoren eine wirksame Reinigung harter Oberflächen sowie textiler Flächegebilde ermöglichen, vorzugsweise ohne letztere übermäßig zu schädigen. Des Weiteren sollten die neuen Bleichkatalysatoren nach Möglichkeit ausreichende Lagerstabilität besitzen, um in Wasch- und Reinigungsmitteln eingesetzt werden zu können.

**[0011]** Gelöst wird diese Aufgabe durch die Verwendung von Siderophor-Metall-Komplexen als Bleichkataly-

satoren.

**[0012]** Siderophore sind Komplexligenanden, die von Organismen (v. a. Mikroben) ausgeschleust werden, um Eisen(III)-Ionen fest zu binden und den beladenen Komplex sodann in die Zelle zu schleusen, mit dem Ziel, an das wichtige Eisen zu gelangen. Der Komplexierung des Eisens dienen hierbei unterschiedliche funktionelle Gruppen wie etwa Catecholat-Gruppen, Hydroxamat-Gruppen, Oxazol-Ringe, Citrathydroxamat-Gruppen, alpha-Keto-Carboxylat-Gruppen, alpha-Hydroxy-Carboxylat-Gruppen oder Carbonsäureamid-Gruppen, von denen in der Regel mindestens zwei, zumeist mindestens drei im Molekül vorhanden sind.

**[0013]** Weil Siderophore Naturprodukte sind, können sie leicht und kostengünstig aus nachwachsenden Rohstoffen erzeugt werden, z. B., indem geeignete Mikroorganismen in entsprechenden Medien kultiviert werden und die von ihnen ausgeschleusten Siderophore abgetrennt werden. Die Tatsache, daß Siderophore von unzähligen Mikroorganismen begierig importiert und verwertet werden können, belegt, dass sie eine gute biologische Abbaubarkeit aufweisen, was ein besonderer Vorteil für entsprechende Bleichkatalysatoren ist, insbesondere für Wasch- und Reinigungsmittel, die ja letztendlich in die Umwelt gelangen.

**[0014]** Aufgrund ihrer Fähigkeit Eisenionen zu komplexieren besitzen Siderophore auch antibakterielle Eigenschaften, so dass entsprechend in der Literatur vor allem Einsatzmöglichkeiten von Siderophoren als Konservierungs- und Desinfektionsmittel für unterschiedliche Anwendungszwecke beschrieben sind (s. z. B. DE19642127, DE4433376, EP641275 und EP682091). Darüberhinaus findet das Desferrioxamin B aufgrund seiner Fähigkeit Eisenionen zu komplexieren auch Anwendung im medizinischen Bereich.

**[0015]** Des Weiteren ist bekannt, dass Siderophore zum Bleichen von Pulpe bei der Papierherstellung eingesetzt werden können bzw. am natürlichen Bleichprozess von Pulpe beteiligt sind. In diesem Zusammenhang werden insbesondere die Hydroxamat-Siderophore Desferrioxamin B, Desferritriacetylfulsigen und Nocardamin genannt. Es wird hierbei in erster Linie eine Mediator-Funktion in Bezug auf den Abbau von Lignin durch Laccasen diskutiert (Niku-Paavola et al. (2003) American Chemical Society Symp Ser 855, 176-190; Milagres et al. (2002) Enzyme and Microbial Technology 30, 562-565). Hierbei wird generell auch ausgeführt, dass die Eisen-Siderophore Redoxreaktionen katalysieren und Sauerstoff aktivieren konnten. Die Verwendung von Siderophoren in Wasch- und Reinigungsmitteln wird hier jedoch nicht beschrieben.

**[0016]** In älteren Veröffentlichungen wurde auch bereits die Herstellung eines Mn-Siderophor-Komplexes beschrieben. So beschreiben Beyer et al. (1989, Archives of Biochemistry and Biophysics 271, 149-156) die Herstellung von Mangan-Komplexen des Desferrioxamin B. Sie weisen nach, dass dieser Komplexe Superoxid-Dismutase-Aktivität besitzen, d. h. die Umwandlung von  $O_2^-$  in  $H_2O_2$  und  $O_2$  katalysieren. Als Einsatzmöglichkeiten dieser Komplexe werden allerdings nur die Verwendung als Antioxidantien und pharmazeutische Agentien genannt, der Einsatz von Siderophoren in Wasch- und Reinigungsmitteln wird nicht in Betracht gezogen.

**[0017]** Faulkner et al. (1994, Archives of Biochemistry and Biophysics 310, 341-346) beschreiben die Herstellung der Mn(III)-Komplexe von Desferrioxamin B und E. Auch hier werden nur die Einsatzmöglichkeit als Antioxidans und insbesondere im medizinischen Bereich diskutiert.

**[0018]** Die Verwendung von Siderophor-Metall-Komplexen als Bleichmittel in Wasch- und Reinigungsmitteln und/oder ihre Verwendung zur Reinigung von Textilien oder Geschirr ist somit neu. Des Weiteren war es überraschend, dass Siderophor-Metall-Komplexe eine wirksame Reinigung von textilen Flächegebilden ermöglichen, ohne die textilen Flächegebilde übermäßig zu schädigen.

**[0019]** Ein erster Gegenstand der vorliegenden Erfindung sind daher Wasch- und Reinigungsmittel, die Siderophor-Metall-Komplexe und vorzugsweise Tenside enthalten.

**[0020]** Ein weiterer Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist daher auch die Verwendung von Siderophor-Metall-Komplexen in Wasch- und Reinigungsmitteln, insbesondere in Wasch- und Reinigungsmitteln zur Reinigung harter Oberflächen und textiler Flächegebilde.

**[0021]** Ein weiterer Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist daher ebenso die Verwendung von Siderophor-Metall-Komplexen als Hilfsmittel zur Reinigung harter Oberflächen und als Hilfsmittel zur Reinigung textiler Flächegebilde.

**[0022]** Möglich ist des Weiteren, auch andere Redoxreaktionen als nur Bleichreaktionen mit derartigen neuen

Katalysatoren zu katalysieren. Weiterer Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist hierbei insbesondere die Verwendung erfindungsgemäßer Siderophor-Metall-Komplexe zum Bleichen von Zellstoff und/oder Roh-Baumwolle.

**[0023]** Bei Siderophoren handelt es sich eigentlich definitionsgemäß um Verbindungen, die nur unter Eisenmangelbedingungen von einem Organismus produziert werden. Diese Einschränkung gilt jedoch nicht für die vorliegende Erfindung, da auch Komplexliganden, die bei genügend Eisengegenwart produziert werden, den Zweck der vorliegenden Erfindung erfüllen können. Deshalb ist im Rahmen der vorliegenden Erfindung unter der Bezeichnung „natürlicherweise vorkommendes Siderophor“ jeder natürlicherweise vorkommende Komplexligand, der ähnliche Komplexbildungseigenschaften sowie eine ähnliche Struktur und Funktion wie ein Siderophor aufweist, zu verstehen. So sind unter dem Begriff „Siderophor“ erfindungsgemäß etwa auch sogenannte Chalkophore zu verstehen, die ähnlich aufgebaut sind wie Siderophore und ebenfalls Metallionen für Bakterien verfügbar machen. In einer bevorzugten Ausführungsform handelt es sich jedoch bei dem natürlicherweise vorkommenden Siderophor um ein Siderophor im engeren Sinne gemäß oben genannter Definition.

**[0024]** Unter einem Siderophor ist erfindungsgemäß im weiteren Sinne darüber hinaus generell jede Verbindung zu verstehen, die mindestens zwei, vorzugsweise mindestens drei, besonders bevorzugt zwei oder drei, vor allem drei, Reste ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Hydroxamat, Catecholat, alpha-Hydroxy-Carboxylat, alpha-Keto-Carboxylat, Carbonsäureamid, Citrathydroxamat sowie, gegebenenfalls teilweise oder vollständig hydrogeniertem, Oxazol oder Thiazol enthalten, wobei solche Verbindungen bevorzugt sind, die mindestens drei, besonders bevorzugt genau drei, Reste ausgewählt aus Catecholat, Hydroxamat sowie, gegebenenfalls teilweise oder vollständig hydrogeniertem, Oxazol oder Thiazol enthalten.

**[0025]** In einer besonders bevorzugten Ausführungsform handelt es sich bei dem Siderophor um eine Verbindung, die mindestens zwei, vorzugsweise genau zwei, Hydroxamat-Gruppen und mindestens eine weitere, vorzugsweise genau eine weitere, komplexierende Gruppe, insbesondere ausgewählt aus Catecholat, Carboxylat, alpha-Hydroxy-Carboxylat, alpha-Keto-Carboxylat, Carbonsäureamid sowie, gegebenenfalls teilweise oder vollständig hydrogeniertem, Imidazol, Oxazol oder Thiazol, enthält, wobei die weitere komplexierende Gruppe vorzugsweise ausgewählt ist aus Catecholat sowie, gegebenenfalls teilweise oder vollständig hydrogeniertem, Oxazol oder Thiazol.

**[0026]** In einer erfindungsgemäß ganz besonders bevorzugten Ausführungsform handelt es sich bei dem Siderophor hierbei um eine Verbindung, die mindestens drei, vorzugsweise genau drei, Hydroxamat-Gruppen enthält.

**[0027]** In einer weiteren besonders bevorzugten Ausführungsform handelt es sich bei dem Siderophor um eine Verbindung, die mindestens zwei, vorzugsweise genau zwei, Catecholat-Gruppen und mindestens eine weitere, vorzugsweise genau eine weitere, komplexierende Gruppe, insbesondere ausgewählt aus Hydroxamat, Carboxylat, alpha-Hydroxy-Carboxylat, alpha-Keto-Carboxylat, Carbonsäureamid sowie, gegebenenfalls teilweise oder vollständig hydrogeniertem, Imidazol, Oxazol oder Thiazol, enthält, wobei die weitere komplexierende Gruppe vorzugsweise ausgewählt ist aus Hydroxamat sowie, gegebenenfalls teilweise oder vollständig hydrogeniertem, Oxazol oder Thiazol.

**[0028]** In einer weiteren besonders bevorzugten Ausführungsform handelt es sich bei dem Siderophor um eine Verbindung, die mindestens drei, vorzugsweise genau drei, Catecholat-Gruppen enthält.

**[0029]** In einer weiteren besonders bevorzugten Ausführungsform handelt es sich bei dem Siderophor um eine Verbindung, die mindestens zwei, vorzugsweise genau zwei, gegebenenfalls teilweise oder vollständig hydrogenierte, Oxazol-Gruppen und mindestens eine weitere, vorzugsweise genau eine weitere, komplexierende Gruppe, insbesondere ausgewählt aus Hydroxamat, Catecholat, Carboxylat, alpha-Hydroxy-Carboxylat, alpha-Keto-Carboxylat, Carbonsäureamid sowie, gegebenenfalls teilweise oder vollständig hydrogeniertem, Imidazol oder Thiazol, enthält, wobei die weitere komplexierende Gruppe vorzugsweise ausgewählt ist aus Hydroxamat, Catecholat sowie, gegebenenfalls teilweise oder vollständig hydrogeniertem, Thiazol.

**[0030]** In einer weiteren besonders bevorzugten Ausführungsform handelt es sich bei dem Siderophor um eine Verbindung, die mindestens drei, vorzugsweise genau drei, gegebenenfalls teilweise oder vollständig hydrogenierte, Oxazol-Gruppen enthält.

**[0031]** In einer weiteren besonders bevorzugten Ausführungsform handelt es sich bei dem Siderophor um eine Verbindung, die mindestens zwei, vorzugsweise genau zwei, gegebenenfalls teilweise oder vollständig

hydrogenierte, Thiazol-Gruppen und mindestens eine weitere, vorzugsweise genau eine weitere, komplexierende Gruppe, insbesondere ausgewählt aus Hydroxamat, Catechol, Carboxylat, alpha-Hydroxy-Carboxylat, alpha-Keto-Carboxylat, Carbonsäureamid sowie, gegebenenfalls teilweise oder vollständig hydrogeniertem, Imidazol oder Oxazol, enthält, wobei die weitere komplexierende Gruppe vorzugsweise ausgewählt ist aus Hydroxamat, Catechol sowie, gegebenenfalls teilweise oder vollständig hydrogeniertem, Oxazol.

**[0032]** In einer weiteren besonders bevorzugten Ausführungsform handelt es sich bei dem Siderophor um eine Verbindung, die mindestens drei, vorzugsweise genau drei, gegebenenfalls teilweise oder vollständig hydrogenierte, Thiazol-Gruppen enthält.

**[0033]** In einer weiteren besonders bevorzugten Ausführungsform handelt es sich hierbei bei dem Siderophor um eine Verbindung, die mindestens zwei, vorzugsweise genau zwei, alpha-Hydroxy-Carboxylat-Gruppen und mindestens eine weitere, vorzugsweise genau eine weitere, komplexierende Gruppe, insbesondere ausgewählt aus Hydroxamat, Catechol, Carboxylat, alpha-Keto-Carboxylat, Carbonsäureamid sowie, gegebenenfalls teilweise oder vollständig hydrogeniertem, Imidazol, Oxazol oder Thiazol, enthält, wobei die weitere komplexierende Gruppe vorzugsweise ausgewählt ist aus Hydroxamat, Catechol sowie, gegebenenfalls teilweise oder vollständig hydrogeniertem, Oxazol oder Thiazol.

**[0034]** In einer weiteren besonders bevorzugten Ausführungsform handelt es sich bei dem Siderophor hierbei um eine Verbindung, die mindestens drei, vorzugsweise genau drei, alpha-Hydroxy-Carboxylat-Gruppen enthält.

**[0035]** Unter einem „Siderophor“ ist im Rahmen der vorliegenden Erfindung somit jede natürlicherweise vorkommende oder natürlicherweise nicht vorkommende Verbindung zu verstehen, die die oben genannte Kombination an funktionellen Gruppen aufweist, unabhängig davon, auf welche Weise sie erhalten wurde.

**[0036]** In einer bevorzugten Ausführungsform handelt es sich bei dem Siderophor jedoch um einen natürlicherweise vorkommenden Siderophor oder um ein Derivat davon, wobei unter einem Derivat eines natürlicherweise vorkommenden Siderophors insbesondere eine Verbindung zu verstehen ist, die ausgehend von einem natürlicherweise vorkommenden Siderophor beispielsweise durch Halogenierung, Alkylierung, Sulfonierung, Nitrierung, Hydroxylierung, Decarboxylierung oder ähnliche modifizierende Reaktionen erhältlich ist, vorzugsweise ohne das Grundgerüst des natürlicherweise vorkommenden Siderophors zu zerstören. Die Modifizierung kann hierbei beispielsweise biotechnisch, d. h. während der Produktion in einem Mikroorganismus, oder aber chemisch in vitro durchgeführt werden. Die Modifizierung kann insbesondere dazu dienen, um die Eigenschaften des Siderophors für den Einsatz als Bleichkatalysatorliganden weiter zu verbessern, z. B. hinsichtlich der Oxidationsstabilität, Löslichkeit oder Farbe.

**[0037]** In einer besonders bevorzugten Ausführungsform handelt es sich bei dem Siderophor um einen natürlicherweise vorkommenden Siderophor.

**[0038]** Bei den natürlicherweise vorkommenden Siderophoren kann es sich erfindungsgemäß insbesondere um Sideromycine, Siderochrome oder Sideramine handeln. Jedoch sind aufgrund ihres strukturellen Aufbaus, wie oben ausgeführt, im weiteren Sinne insbesondere auch Chalkophore wie etwa das Methanobactin, die eigentlich nicht als Siderophore bezeichnet werden, erfindungsgemäß den Siderophoren zuzurechnen.

**[0039]** Bei den natürlicherweise nicht vorkommenden Siderophoren handelt es sich in einer bevorzugten Ausführungsform um die zuvor genannten Derivate natürlicherweise vorkommender Siderophore. Darüber hinaus kann es sich jedoch um jede beliebige andere Verbindung handeln, vorausgesetzt, dass die oben genannte Kombination an funktionellen Gruppen anzutreffen ist. Es kann sich hierbei, wie auch bei vielen natürlicherweise vorkommenden Siderophoren, insbesondere auch um ein Oligopeptid, insbesondere um ein cyclisches Oligopeptid wie etwa ein cyclisches Hexapeptid, handeln.

**[0040]** Als natürlicherweise vorkommende Siderophore mit drei Hydroxamat-Gruppen können erfindungsgemäß insbesondere eingesetzt werden Desferrichrome, insbesondere Desferrichrom, Desferrichrom A oder Desferrichrom C, Tetraglycyldesferrichrome, Desferricrocin, Desferrichrysin, Desferrirhodin, Hexahydrodesferrirhodin, Desferrirubin, Desferricoprogen, Desferrineocoprogen I, Desferrineocoprogen II, Exochelin MS, Fusigen (Fusarinin C), Nocardamin, Desferrisalmycin, Desferrialbomycine, insbesondere Desferrialbomycin  $\delta_1$ ,  $\delta_2$  oder  $\epsilon$ , Desferrioxamine, insbesondere Desferrioxamin A, A1, A2, B, C, D1, D2, E, Et1, Et2, Et3, Fm, G, H, I, X1, X2, X3, X4, Te1, Te2 oder Te3, sowie Desferrimycine, insbesondere Desferrimycin A<sub>1</sub>. Bevorzugt handelt es sich bei dem Siderophor mit drei Hydroxamat-Gruppen um Desferrioxamin E.

**[0041]** Als natürlicherweise vorkommende Siderophore mit zwei Hydroxamat-Gruppen und einer Catecholat-Gruppe können erfindungsgemäß insbesondere Pyoverdine, vor allem die Pyoverdine C, D oder E eingesetzt werden.

**[0042]** Als natürlicherweise vorkommende Siderophore mit zwei Hydroxamat-Gruppen und einem Dihydro-Oxazol-Ring können erfindungsgemäß insbesondere Mycobactine eingesetzt werden, insbesondere Mycobactin J, P, S oder T.

**[0043]** Als natürlicherweise vorkommender Siderophor mit zwei Hydroxamat-Gruppen und einer alpha-Hydroxy-Carboxylat-Gruppe kann erfindungsgemäß insbesondere Aerobactin, Arthrobactin, Acinetoferrin, ein Aquachelin, insbesondere Aquachelin A, B, C oder D, ein Ornibactin, insbesondere Ornibactin C4, C6 oder C8, ein Nannochelin, insbesondere Nannochelin B oder C, oder Schizokinen eingesetzt werden.

**[0044]** Als natürlicherweise vorkommender Siderophor mit zwei Hydroxamat-Gruppen und einer Imidazol-Gruppe kann erfindungsgemäß insbesondere Exochelin MN eingesetzt werden.

**[0045]** Als natürlicherweise vorkommender Siderophor mit zwei Hydroxamat-Gruppen und mehreren Carbonsäureamid-Gruppen kann erfindungsgemäß insbesondere die Rhodotorulsäure oder ein Marinobactin, insbesondere Marinobactin A, B, C, D1, D2 oder E, eingesetzt werden.

**[0046]** Als natürlicherweise vorkommender Siderophor mit einer Hydroxamat-Gruppe, einer Catecholat-Gruppe und einer alpha-Keto-Carboxylat-Gruppe kann erfindungsgemäß insbesondere Azotobactin D eingesetzt werden.

**[0047]** Als natürlicherweise vorkommender Siderophor mit einer Hydroxamat-Gruppe, einer Catecholat-Gruppe und einer alpha-Hydroxy-Carboxylat-Gruppe kann erfindungsgemäß insbesondere ein Pseudobactin eingesetzt werden, insbesondere Pseudobactin, Pseudobactin 7NSK2, 7SR1, A, A214, M114 oder St3.

**[0048]** Als natürlicherweise vorkommender Siderophor mit einer Hydroxamat-Gruppe, einer Catecholat-Gruppe und einem teilweise hydrogenierten Oxazol-Ring kann erfindungsgemäß insbesondere Acinetobactin eingesetzt werden.

**[0049]** Als natürlicherweise vorkommender Siderophor mit einer Hydroxamat-Gruppe, einer alpha-Hydroxy-Carboxylat-Gruppe und mehreren Carbonsäureamid-Gruppen kann erfindungsgemäß insbesondere Pseudobactin eingesetzt werden.

**[0050]** Als natürlicherweise vorkommender Siderophor mit einer Hydroxamat-Gruppe und mehreren Carbonsäureamid-Gruppen kann erfindungsgemäß insbesondere Putrebactin eingesetzt werden.

**[0051]** Als natürlicherweise vorkommender Siderophor mit drei alpha-Hydroxy-Carboxylat-Gruppen kann erfindungsgemäß insbesondere Achromobactin eingesetzt werden.

**[0052]** Als natürlicherweise vorkommender Siderophor mit zwei alpha-Hydroxy-Carboxylat-Gruppen, zwei Carbonsäureamid-Gruppen und zwei weiteren Carboxylat-Gruppen kann erfindungsgemäß insbesondere Rhizoferrin eingesetzt werden.

**[0053]** Als natürlicherweise vorkommender Siderophor mit zwei alpha-Hydroxy-Carboxylat-Gruppen und einer Catecholat-Gruppe können erfindungsgemäß insbesondere Alterobactine, insbesondere Alterobactin A oder B, eingesetzt werden.

**[0054]** Als natürlicherweise vorkommender Siderophor mit drei Catecholat-Gruppen kann erfindungsgemäß insbesondere Agrobactin, Enterobactin (Enterochelin), Fluvibactin, Homofluvibactin oder Bacillibactin (Corynebactin) eingesetzt werden.

**[0055]** Als natürlicherweise vorkommender Siderophor mit zwei Catecholat-Gruppen und einer alpha-Hydroxy-Carboxylat-Gruppe kann erfindungsgemäß insbesondere Petrobactin eingesetzt werden.

**[0056]** Als natürlicherweise vorkommender Siderophor mit zwei Catecholat-Gruppen und mehreren Carbonsäureamid-Gruppen kann erfindungsgemäß insbesondere Salmochelin, Azotochelin oder ein Myxochelin, insbesondere Myxochelin A oder B, eingesetzt werden.

- [0057]** Als natürlicherweise vorkommender Siderophor mit einer Catecholat-Gruppe und zwei Carbonsäureamid-Gruppen kann erfindungsgemäß insbesondere Chrysobactin eingesetzt werden.
- [0058]** Als natürlicherweise vorkommender Siderophor mit drei teilweise hydrogenierten Thiazol-Ringen kann erfindungsgemäß insbesondere Yersiniabactin eingesetzt werden.
- [0059]** Als natürlicherweise vorkommender Siderophor mit zwei teilweise hydrogenierten Thiazol-Ringen kann erfindungsgemäß insbesondere Ferrithiocin oder Pyochelin A eingesetzt werden.
- [0060]** Als natürlicherweise vorkommender Siderophor mit zwei teilweise hydrogenierten Oxazol-Gruppen und einer Catecholat-Gruppe kann erfindungsgemäß insbesondere das Vulnibactin eingesetzt werden.
- [0061]** Als weitere natürlicherweise vorkommende, erfindungsgemäß einsetzbare Siderophore seien Daunorubicin, Succinimycin, Rifamycin, Trenacam, Pseudomonin, Corrugatin, Gallichrom, Fusigen, ein Desferristaphyloferrin, insbesondere Desferristaphyloferrin A oder B, Desferrivibrioferin, Desferrimaduraferin, ein Fusarin, insbesondere Fusarin C, PM, X oder Z oder Triacetylfusarinin C, Dimerumsäure, Mugineinsäure, Coelicelin, WCS, Methanobactin, Gonobactin, Amonabactin, insbesondere Amonabactin P oder T, ein Amphibactin, insbesondere Amphibactin G, ein Rhizobactin, insbesondere Rhizobactin 1021 oder DM4, Ruckerbactin, Anguibactin, Brucebactin, Carboxymycobactin, Erythrobactin, Cepabactin, Meningobactin, Chrysobactin, Quinolobactin, Thioquinolobactin, Vibriobactin, Vanchrobactin, Parabactin und Ballibactin genannt.
- [0062]** Der erfindungsgemäß einsetzbare Siderophor besitzt erfindungsgemäß vorzugsweise eine Komplexbildungskonstante in Bezug auf Eisen(III) von weniger als  $10^{-3} \text{ M}^{-1}$ , besonders bevorzugt von weniger als  $10^{-7}$ , vor allem von weniger als  $10^{-20} \text{ M}^{-1}$ .
- [0063]** Natürlicherweise vorkommende Siderophore werden vor allem von Mikroorganismen, insbesondere von Bakterien, hergestellt. Daneben werden Siderophore aber auch von anderen Organismen produziert, insbesondere von bestimmten Pflanzen, die mit Wurzelsymbionten eine Lebensgemeinschaft ausbilden. Erfindungsgemäß sind alle natürlicherweise vorkommende Siderophore zur Ausbildung erfindungsgemäßer Siderophor-Metall-Komplexe geeignet.
- [0064]** Bevorzugt stammen die erfindungsgemäß einzusetzenden natürlicherweise vorkommenden Siderophore aus Mikroorganismen, besonders bevorzugt aus Bakterien, vor allem aus Acinetobacter, Actinomyces, Alcaligenes, Bordetella, Alteromonas, Agrobacterium, Aeromonas, Arthrobacter, Azotobacter, Bacillus, Corynebacterium, Brucella, Burkholderia, Erwinia, Penicillium, Aspergillus, Neurospora, Ustilago, Escherichia, Klebsiella, Aerobacter, Saccharopolyspora, Mycobacterium, Penicillium, Fusarium, Neisseria, Pseudomonas, Shewanella, Shigella, Rhizobium, Rhodotorula, Ralstonia, Salmonella, Staphylococcus, Streptomyces, Vibrio oder Yersinia.
- [0065]** Die natürlicherweise vorkommenden Siderophore können zum einen aus ihren natürlichen Produzenten gewonnen werden, können jedoch alternativ auch in einem anderen Organismus heterolog produziert werden, indem diese Organismen durch den Einbau der für ein oder mehrere an der Siderophor-Synthese beteiligten Enzyme kodierenden DNA gentechnisch verändert werden. Des Weiteren kommt auch die chemische Synthese von Siderophoren als weitere Alternative in Betracht.
- [0066]** Als Produktionsorganismen für die heterologe Produktion kommen vorzugsweise ebenfalls Mikroorganismen in Frage, bevorzugt Pilze, Hefen und Bakterien, insbesondere der Gattungen Aspergillus, Bacillus, Brevicillium, Actinomyces, Escherichia, Streptomyces, Corynebacterium, Pseudomonas, Saccharomyces, Hansenula, Pichia und Lactobacillus.
- [0067]** Die genetische Veränderung der produzierenden Organismen ist relativ einfach, wobei vielfältige gentechnische Änderungen möglich sind, um ein Siderophor in angepaßter Struktur, Reinheit, Ausbeute oder Prozeßdauer herzustellen. Dadurch kann ein Siderophor-basierter Katalysator gegenüber einem nicht biotechnisch hergestellten in besonders vielfältiger Weise an die Anforderungen angepaßt werden. Ferner ist es möglich, durch entsprechend angelegte Produktionsorganismen weitere Biomoleküle herzustellen, die für die Verwendung oder Aufreinigung des Produkts von Vorteil sind, so z. B. die Koexpression eines Wasserstoffperoxid erzeugenden Enzyms wie etwa einer Oxidase oder von Katalase, Superoxid-Dismutase und anderen Enzymen, die oxidativen Stress reduzieren. Dies ist nur mit biotechnischen Verfahren möglich.
- [0068]** Hinsichtlich natürlicherweise vorkommenden Siderophoren ist vorteilhaft herauszustellen, dass die bi-

otechnische Erzeugbarkeit der Komplexliganden aus nachwachsenden Rohstoffen besonders nachhaltig ist und besonders kostengünstige Prozesswege ermöglicht, die mit herkömmlicher chemischer Synthese nicht zugänglich sind.

**[0069]** Ein weiterer Vorteil von natürlicherweise vorkommenden Siderophoren ist, dass sie biologisch gut abbaubar sind, da sie von zahlreichen Mikroorganismen aufgenommen werden und es sich eben um Naturstoffe handelt. Das ist von besonderem Vorteil, wenn die Komplexe bestimmungsgemäß oder durch ungewollte Vorgänge in die Umwelt gelangen. Auch Derivate natürlicherweise vorkommender Siderophore sollten entsprechend gut abbaubar sein.

**[0070]** Als Zentralatom für den Metall-Siderophor-Komplex kommt grundsätzlich jedes beliebige Metallatom in jeder beliebigen Oxidationsstufe in Frage. Vorzugsweise handelt es sich bei dem Zentralatom des Metall-Siderophor-Komplexes um ein Element, das ausgewählt ist aus Ag, Al, Au, B, Co, Cu, Fe, Ga, Hg, Mo, Mn, Ni, Pb, Pt, Ru, Ti, U, V und Zn in beliebigen Oxidationsstufen, insbesondere um Ag(I), Al(III), Au(III), B(III), Co(II), Co(III), Cu(I), Cu(II), Fe(II), Fe(III), Ga(III), Hg(II), Mn(II), Mn(III), Ni(II), Pb(II), Pt(II), U(IV) oder Zn(II). Besonders bevorzugt handelt es sich bei dem Zentralatom des Metall-Siderophor-Komplexes um ein Übergangsmetallatom, das vorzugsweise ausgewählt ist aus der Gruppe bestehend aus Mn, Fe, Co, Ru, Mo, Ti, V und Cu, vor allem aus der Gruppe Co, Mn oder Fe, in beliebigen Oxidationsstufen. In einer besonders bevorzugten Ausführungsform ist das Zentralatom ausgewählt aus Fe(III), Co(II), Co(III), Mn(II) und Mn(III).

**[0071]** Die Herstellung des Metall-Siderophor-Komplexes kann in der Regel auf einfache Weise dadurch erfolgen, dass ein Metallsalz des entsprechenden Metalls mit dem entsprechenden Siderophor in wässriger Umgebung vermischt wird. Durch Einstellen eines geeigneten Redoxpotentials kann die Entstehung einer gewünschten Oxidationsstufe begünstigt werden.

**[0072]** Ein weiterer Gegenstand der vorliegenden Erfindung sind daher Siderophor-Metall-Komplexe, dadurch gekennzeichnet, dass das Zentralatom ausgewählt ist aus Ag, Al, Au, B, Co, Cu, Ga, Hg, Mo, Mn, Ni, Pb, Pt, Ru, Ti, U, V und Zn in beliebigen Oxidationsstufen, insbesondere aus Ag(I), Al(III), Au(III), B(III), Co(II), Co(III), Cu(I), Cu(II), Ga(III), Hg(II), Mn(II), Mn(III), Ni(II), Pb(II), Pt(II), U(IV) oder Zn(II), mit Ausnahme der Mn-Komplexe der Desferrioxamine B und E, vorzugsweise mit Ausnahme der Mn-Komplexe aller Desferrioxamine. Bei dem Siderophor kann es sich ansonsten um jeden beliebigen der oben angegebenen Siderophore handeln.

**[0073]** Besonders bevorzugt handelt es sich bei dem Zentralatom des Metall-Siderophor-Komplexes um ein Übergangsmetallatom, das vorzugsweise ausgewählt ist aus der Gruppe bestehend aus Mn, Co, Ru, Mo, Ti, V und Cu, vor allem aus Co und Mn, in beliebigen Oxidationsstufen. In einer besonders bevorzugten Ausführungsform ist das Zentralatom ausgewählt aus Co(II), Co(III), Mn(II) und Mn(III).

**[0074]** Ein besonderer Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist die Verwendung insbesondere der zuvor genannten Siderophor-Metall-Komplexen mit den angegebenen Zentralatomen in Wasch- oder Reinigungsmitteln, insbesondere zur Reinigung textiler Flächengebilde oder zur Reinigung harter Oberflächen.

**[0075]** Ein weiterer besonderer Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist auch die Verwendung insbesondere der zuvor genannten Siderophor-Metall-Komplexe mit den angegebenen Zentralatomen als Hilfsmittel zur Reinigung textiler Flächengebilde sowie als Hilfsmittel zur Reinigung harter Oberflächen.

**[0076]** Ein weiterer besonderer Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist ebenso die Verwendung insbesondere der zuvor genannten Siderophor-Metall-Komplexe mit den angegebenen Zentralatomen zum Bleichen von Zellstoff und/oder Roh-Baumwolle.

**[0077]** Ein weiterer Gegenstand der vorliegenden Erfindung sind Wasch- und Reinigungsmittel, insbesondere Tensid-haltige, die einen erfindungsgemäßen Siderophor-Metall-Komplex enthalten.

**[0078]** Bei den erfindungsgemäßen Wasch- und Reinigungsmitteln kann es sich um alle denkbaren Reinigungsmittelarten handeln, sowohl um Konzentrate als auch um unverdünnt anzuwendende Mittel, zum Einsatz im kommerziellen Maßstab, in der Waschmaschine oder bei der Hand-Wäsche, beziehungsweise-Reinigung. Dazu gehören beispielsweise Waschmittel für Textilien, Teppiche, oder Naturfasern, für die nach der vorliegenden Erfindung die Bezeichnung Waschmittel verwendet wird. Dazu gehören beispielsweise auch Geschirrspülmittel für Geschirrspülmaschinen oder manuelle Geschirrspülmittel oder Reiniger für harte Oberflächen wie Metall, Glas, Porzellan, Keramik, Kacheln, Stein, lackierte Oberflächen, Kunststoffe, Holz oder Leder; für sol-

che wird nach der vorliegenden Erfindung die Bezeichnung Reinigungsmittel verwendet. Im weiteren Sinne sind auch Sterilisations- und Desinfektionsmittel als Wasch- und Reinigungsmittel im erfindungsgemäßen Sinne anzusehen.

**[0079]** Ausführungsformen der vorliegenden Erfindung umfassen alle nach dem Stand der Technik etablierten und/oder alle zweckmäßigen Darreichungsformen der erfindungsgemäßen Wasch- oder Reinigungsmittel. Dazu zählen beispielsweise feste, pulverförmige, flüssige, gelförmige oder pastöse Mittel, gegebenenfalls auch aus mehreren Phasen, komprimiert oder nicht komprimiert; ferner gehören beispielsweise dazu: Extrudate, Granulate, Tabletten oder Pouches, sowohl in Großbinden als auch portionsweise abgepackt.

**[0080]** In einer bevorzugten Ausführungsform enthalten die erfindungsgemäßen Wasch- oder Reinigungsmittel die oben beschriebenen erfindungsgemäßen Siderophor-Metall-Komplexe in einer Menge von bis zu 5 Gew.-%, insbesondere von 0,001 Gew.-% bis 1 Gew.-% und besonders bevorzugt von 0,01 Gew.-% bis 0,5 Gew.-%, vor allem von 0,01 bis 0,25 Gew.-%, jeweils bezogen auf das Gesamtgewicht des Wasch- oder Reinigungsmittels.

**[0081]** Neben den erfindungsgemäßen Siderophor-Metall-Komplexen können gegebenenfalls zusätzlich auch andere Bleichkatalysatoren in den erfindungsgemäßen Mitteln enthalten sein. Bei diesen Stoffen kann es sich generell um jedes beliebige bleichverstärkende Übergangsmetallsalz beziehungsweise jeden beliebigen Übergangsmetallkomplex handeln. Als Übergangsmetalle kommen hierbei insbesondere Mn, Fe, Co, Ru, Mo, Ti, V oder Cu in unterschiedlichen Oxidationsstufen in Betracht. Als mögliche komplexierende Liganden kommen insbesondere, wie in der Literatur beschrieben, Guanidine, Aminophenole, Aminoxide, Salene, Saldimine, Lactame, monocyclische sowie querverbrückte polycyclische Polyazaalkane, Terpyridine, Dendrimere, Tetraamido-Liganden, Bis- und Tetrakis(pyridylmethyl)alkylamine, sekundäre Amine und Polyoxometallate in Betracht.

**[0082]** In einer bevorzugten Ausführungsform wird als zusätzlicher Bleichkatalysator ein Komplex des Mangans in der Oxidationsstufe II, III, IV oder V eingesetzt, der vorzugsweise einen oder mehrere makrocyclische Liganden mit den Donorfunktionen N, NR, PR, O und/oder S enthält. Vorzugsweise werden hierbei Liganden eingesetzt, die Stickstoff-Donorfunktionen aufweisen. Dabei ist es besonders bevorzugt, zusätzlich einen Bleichkatalysator in den erfindungsgemäßen Mitteln einzusetzen, der als makromolekulare Liganden 1,4,7-Trimethyl-1,4,7-triazacyclononan (Me-TACN), 1,4,7-Triazacyclononan (TACN), 1,5,9-Trimethyl-1,5,9-triazacyclododecan (Me-TACD), 2-Methyl-1,4,7-trimethyl-1,4,7-triazacyclononan (Me/Me-TACN) und/oder 2-Methyl-1,4,7-triazacyclononan (Me/TACN) enthält. Geeignete Mangankomplexe sind beispielsweise  $[\text{Mn}^{\text{III}}_2(\mu\text{-O})_1(\mu\text{-OAc})_2(\text{TACN})_2](\text{ClO}_4)_2$ ,  $[\text{Mn}^{\text{III}}\text{Mn}^{\text{IV}}(\mu\text{-O})_2(\mu\text{-OAc})_1(\text{TACN})_2](\text{BPh}_4)_2$ ,  $[\text{Mn}^{\text{IV}}_4(\mu\text{-O})_6(\text{TACN})_4](\text{ClO}_4)_4$ ,  $[\text{Mn}^{\text{III}}_2(\mu\text{-O})_1(\mu\text{-OAc})_2(\text{Me-TACN})_2](\text{ClO}_4)_2$ ,  $[\text{Mn}^{\text{III}}\text{Mn}^{\text{IV}}(\mu\text{-O})_1(\mu\text{-OAc})_2(\text{Me-TACN})_2](\text{ClO}_4)_3$ ,  $[\text{Mn}^{\text{IV}}_2(\mu\text{-O})_3(\text{Me-TACN})_2](\text{PF}_6)_2$  und  $[\text{Mn}^{\text{IV}}_2(\mu\text{-O})_3(\text{Me/Me-TACN})_2](\text{PF}_6)_2(\text{OAc} = \text{OC}(\text{O})\text{CH}_3)$ .

**[0083]** Auch der zusätzliche Bleichkatalysator ist, soweit eingesetzt, in den erfindungsgemäßen Mitteln vorzugsweise in einer Menge von bis zu 5 Gew.-%, insbesondere von 0,0025 Gew.-% bis 1 Gew.-% und besonders bevorzugt von 0,01 Gew.-% bis 0,25 Gew.-%, jeweils bezogen auf das Gesamtgewicht des Wasch- oder Reinigungsmittels, enthalten.

**[0084]** Des Weiteren sind in den erfindungsgemäßen Wasch- und Reinigungsmitteln vorzugsweise Bleichmittel enthalten, die vorzugsweise das Substrat für die erfindungsgemäßen Bleichkatalysatoren darstellen und/oder liefern. Unter einem Bleichmittel ist in diesem Sinne zum einen Wasserstoffperoxid selbst und zum anderen jede Verbindung, die in wässrigem Medium Wasserstoffperoxid liefert, zu verstehen. Unter den als Bleichmittel dienenden, in Wasser  $\text{H}_2\text{O}_2$  liefernden Verbindungen haben das Natriumpercarbonat, das Natriumperborattetrahydrat und das Natriumperboratmonohydrat besondere Bedeutung. Weitere brauchbare Bleichmittel sind beispielsweise Peroxopyrophosphate, Citratperhydrate sowie  $\text{H}_2\text{O}_2$  liefernde persaurer Salze oder Persäuren, wie Persulfate beziehungsweise Perschwefelsäure. Brauchbar ist auch das Harnstoffperoxyhydrat Percarbamid, das durch die Formel  $\text{H}_2\text{N-CO-NH}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}_2$  beschrieben werden kann. Insbesondere beim Einsatz der Mittel für das Reinigen harter Oberflächen, zum Beispiel beim maschinellen Geschirrspülen, können sie gewünschtenfalls auch Bleichmittel aus der Gruppe der organischen Bleichmittel enthalten, obwohl deren Einsatz prinzipiell auch bei Mitteln für die Textilwäsche möglich ist. Typische organische Bleichmittel sind die Diacylperoxide, wie zum Beispiel Dibenzoylperoxid. Weitere typische organische Bleichmittel sind die Peroxysäuren, wobei als Beispiele besonders die Alkylperoxysäuren und die Arylperoxysäuren genannt werden. Bevorzugte Vertreter sind (a) die Peroxybenzoesäure und ihre ringsubstituierten Derivate, wie Alkylperoxybenzoesäuren, aber auch Peroxy- $\alpha$ -Naphthoesäure und Magnesium-monoperphthalat, (b) die aliphatischen oder substituiert aliphatischen Peroxysäuren, wie Peroxylaurinsäure, Peroxystearinsäure,  $\epsilon$ -Phthalimidoperoxyacp-

ronsäure (Phthalimidoperoxyhexansäure, PAP), o-Carboxybenzamidoperoxyacpronsäure, N-Nonenylamido-peradipinsäure und N-Nonenylamidopersuccinate, und (c) aliphatische und araliphatische Peroxydicarbonsäuren, wie 1,12-Diperoxy-carbonsäure, 1,9-Diperoxyazelaensäure, Diperoxysebacinsäure, Diperoxybrassylsäure, die Diperoxyphthalsäuren, 2-Decyldiperoxybutan-1,4-disäure, N,N-Terephthaloyl-di(6-aminopercapronsäure).

**[0085]** Als Bleichmittel können auch Chlor oder Brom freisetzende Substanzen eingesetzt werden. Unter den geeigneten Chlor oder Brom freisetzenden Materialien kommen beispielsweise heterozyklische N-Brom- und N-Chloramide, beispielsweise Trichlorisocyanursäure, Tribromisocyanursäure, Dibromisocyanursäure und/oder Dichlorisocyanursäure (DICA) und/oder deren Salze mit Kationen wie Kalium und Natrium in Betracht. Hydantoinverbindungen, wie 1,3-Dichlor-5,5-dimethylhydanthoin sind ebenfalls geeignet.

**[0086]** Erfindungsgemäß werden Wasch- oder Reinigungsmittel, insbesondere maschinelle Geschirrspülmittel, bevorzugt, die bis zu 45 Gew.-%, insbesondere 1 bis 35 Gew.-%, vorzugsweise 2,5 bis 30 Gew.-%, besonders bevorzugt 3,5 bis 20 Gew.-% und insbesondere 5 bis 15 Gew.-% Bleichmittel, vorzugsweise Natriumpercarbonat, enthalten.

**[0087]** Der Aktivsauerstoffgehalt der Wasch- oder Reinigungsmittel, insbesondere der maschinellen Geschirrspülmittel, beträgt, jeweils bezogen auf das Gesamtgewicht des Mittels, vorzugsweise zwischen 0,4 und 10 Gew.-%, besonders bevorzugt zwischen 0,5 und 8 Gew.-% und insbesondere zwischen 0,6 und 5 Gew.-%. Besonders bevorzugte Mittel weisen einen Aktivsauerstoffgehalt oberhalb 0,3 Gew.-%, bevorzugt oberhalb 0,7 Gew.-%, besonders bevorzugt oberhalb 0,8 Gew.-% und insbesondere oberhalb 1,0 Gew.-% auf.

**[0088]** Alternativ zu als auch gleichzeitig mit den Bleichmitteln können zum Bereitstellen des Wasserstoffperoxids auch Enzyme eingesetzt werden, die ausgehend von anderen Substraten dazu in der Lage sind, Wasserstoffperoxid in situ zu erzeugen. Es handelt sich hierbei um Oxidoreduktasen, die Elektronen von – in der Regel – einem organischen Substrat, etwa der Glucose, auf Sauerstoff als Elektronenakzeptor transferieren können und so die Ausbildung des gewünschten Wasserstoffperoxids in situ ermöglichen. Die Oxidoreduktase kann hierbei zusammen mit dem entsprechenden organischen Substrat eingesetzt werden. Da die zu behandelnden Anschmutzungen jedoch bereits das erforderliche Substrat enthalten können, kann der Einsatz der Oxidoreduktasen gegebenenfalls auch ohne Zusatz des entsprechenden Substrats erfolgen.

**[0089]** Bei der Wasserstoffperoxid erzeugenden Oxidoreduktase handelt es sich vorzugsweise um eine Oxidoreduktase, die Wasserstoffperoxid produziert, indem sie Sauerstoff als Elektronenakzeptor verwendet. Hierbei kommen insbesondere Oxidoreduktasen der EC-Klassen E.C. 1.1.3 (CH-OH als Elektronendonator), E.C. 1.2.3 (Aldehyd oder Oxo-Gruppe als Elektronendonator), E.C. 1.4.3 (CH-NH<sub>2</sub> als Donor, E.C. 1.7.3 (N-haltige Gruppe als Donor) und E.C. 1.8.3 (S-haltige Gruppe als Donor) in Betracht, wobei Enzyme der EC-Klasse E.C. 1.1.3 bevorzugt sind.

**[0090]** Bevorzugte Enzyme sind insbesondere ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Malat-Oxidase (EC 1.1.3.3), Glucose-Oxidase (EC 1.1.3.4), Hexose-Oxidase (EC 1.1.3.5), Cholesterin-Oxidase (EC 1.1.3.6), Galactose-Oxidase (EC 1.1.3.9), Pyranose-Oxidase (EC 1.1.3.10), Alkohol-Oxidase (EC 1.1.3.13), Cholin-Oxidase (EC 1.1.3.17, siehe insbesondere WO 04/58955), Oxidasen für langkettige Alkohole (EC 1.1.3.20), Glycerin-3-phosphat-Oxidase (EC 1.1.3.21), Cellobiose-Oxidase (EC 1.1.3.25), Nucleosid-Oxidase (EC 1.1.3.39), D-Mannitol-Oxidase (EC 1.1.3.40), Xylitol-Oxidase (EC 1.1.3.41), Aldehyd-Oxidase (EC 1.2.3.1), Pyruvat-Oxidase (EC 1.2.3.3), Oxalat-Oxidase (EC 1.2.3.4), Glyoxylat-Oxidase (EC 1.2.3.5), Indol-3-acetaldehyd-Oxidase (EC 1.2.3.7), Pyridoxal-Oxidase (EC 1.2.3.8), Arylaldehyd-Oxidase (EC 1.2.3.9), Retinal-Oxidase (EC 1.2.3.11), L-Aminosäure-Oxidase (EC 1.4.3.2), Amin-Oxidase (EC 1.4.3.4, EC 1.4.3.6), L-Glutamat-Oxidase (EC 1.4.3.11), L-Lysin-Oxidase (EC 1.4.3.14), L-Aspartat-Oxidase (EC 1.4.3.16), Tryptophan-alpha,beta-Oxidase (EC 1.4.3.17), Glycin-Oxidase EC 1.4.3.19), Harnstoff-Oxidase (EC 1.7.3.3), Thiol-Oxidase (EC 1.8.3.2), Glutathion-Oxidase (EC 1.8.3.3), Sorbitol-Oxidase sowie aus Enzymen wie etwa in DE 10 2005 053 529 beschrieben.

**[0091]** Bei der Wasserstoffperoxid produzierenden Oxidoreduktase handelt es sich in einer bevorzugten Ausführungsform um eine, die einen Zucker als Elektronendonator verwendet. Die Wasserstoffperoxid produzierende und Zucker oxidierende Oxidoreduktase ist erfindungsgemäß vorzugsweise ausgewählt aus Glucose-Oxidase (EC 1.1.3.4), Hexose-Oxidase (EC 1.1.3.5), Galactose-Oxidase (EC 1.1.3.9) und Pyranose-Oxidase (EC 1.1.3.10). Besonders bevorzugt ist erfindungsgemäß die Glucose-Oxidase (EC 1.1.3.4).

**[0092]** Vorteilhafterweise werden bei Verwendung einer Wasserstoffperoxid erzeugenden Oxidoreduktase zusätzlich vorzugsweise organische, besonders bevorzugt aromatische, mit den Enzymen wechselwirkende

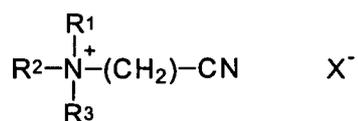
Verbindungen zugegeben, um die Aktivität der betreffenden Oxidoreduktasen zu verstärken (Enhancer) oder um bei stark unterschiedlichen Redoxpotentialen zwischen den oxidierenden Enzymen und den Anschmutzungen den Elektronenfluß zu gewährleisten (Mediatoren).

**[0093]** Die Wasserstoffperoxid produzierende Oxidoreduktase wird in den erfindungsgemäßen Wasch- und Reinigungsmitteln, falls sie verwendet wird, vorzugsweise in einer solchen Menge eingesetzt, dass das gesamte Mittel eine auf die Oxidoreduktase bezogene Enzym-Aktivität von 30 U/g bis 20.000 U/g, insbesondere von 60 U/g bis 15.000 U/g aufweist. Die Einheit 1 U (Unit) entspricht hierbei der Aktivität derjenigen Enzymmenge, die 1 µmol ihres Substrats bei pH 7 und 25°C in einer Minute umsetzt.

**[0094]** Das gegebenenfalls bei Verwendung einer solchen Wasserstoffperoxid produzierenden Oxidoreduktase einzusetzende Substrat ergibt sich in der Regel unmittelbar aus der Bezeichnung der jeweiligen Oxidoreduktase.

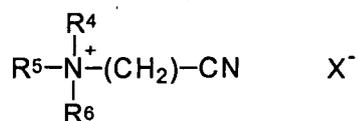
**[0095]** Um beim Waschen bei Temperaturen von 60°C und darunter, und insbesondere bei der Wäschevorbehandlung eine verbesserte Bleichwirkung zu erreichen, können die Mittel neben den erfindungsgemäßen Siderophor-Metall-Komplexen und den gegebenenfalls enthaltenen weiteren Bleichkatalysatoren gegebenenfalls auch Bleichaktivatoren als zusätzlichen Bleichhilfsstoff enthalten. Als Bleichaktivatoren können Verbindungen, die unter Perhydrolysebedingungen aliphatische Peroxocarbonsäuren mit vorzugsweise 1 bis 10 C-Atomen, insbesondere 2 bis 4 C-Atomen, und/oder gegebenenfalls substituierte Perbenzoesäure ergeben, eingesetzt werden. Geeignet sind Substanzen, die O- und/oder N-Acylgruppen der genannten C-Atomzahl und/oder gegebenenfalls substituierte Benzoylgruppen tragen. Bevorzugt sind mehrfach acylierte Alkylendiamine, insbesondere Tetraacetylenylendiamin (TAED), acylierte Triazinderivate, insbesondere 1,5-Diacetyl-2,4-dioxohexahydro-1,3,5-triazin (DADHT), acylierte Glykolorile, insbesondere Tetraacetylglykoloril (TAGU), N-Acylimide, insbesondere N-Nonanoylsuccinimid (NOSI), acylierte Phenolsulfonate, insbesondere n-Nonanoyl- oder Isononanoyloxybenzolsulfonat (n- bzw. iso-NOBS), Carbonsäureanhydride, insbesondere Phthalsäureanhydrid, acylierte mehrwertige Alkohole, insbesondere Triacetin, Ethylenglykoldiacetat und 2,5-Diacetoxy-2,5-dihydrofuran, n-Methyl-Morpholinium-Acetonitril-Methylsulfat (MMA) sowie acetyliertes Sorbitol und Mannitol beziehungsweise deren Mischungen (SORMAN), acylierte Zuckerderivate, insbesondere Pentaacetylglukose (PAG), Pentaacetylfruktose, Tetraacetylxylose und Octaacetyllactose sowie acetyliertes, gegebenenfalls N-alkyliertes Glucamin und Gluconolacton, und/oder N-acylierte Lactame, beispielsweise N-Benzoylcaprolactam. Hydrophil substituierte Acylacetale und Acyllactame werden ebenfalls bevorzugt eingesetzt. Auch Kombinationen konventioneller Bleichaktivatoren können eingesetzt werden.

**[0096]** Weitere im Rahmen der vorliegenden Anmeldung bevorzugt eingesetzte Bleichaktivatoren sind Verbindungen aus der Gruppe der kationischen Nitrile, insbesondere kationische Nitrile der Formel



in der R<sup>1</sup> für -H, -CH<sub>3</sub>, einen C<sub>2-24</sub>-Alkyl- oder -Alkenylrest, einen substituierten C<sub>2-24</sub>-Alkyl- oder -Alkenylrest mit mindestens einem Substituenten aus der Gruppe -Cl, -Br, -OH, -NH<sub>2</sub>, -CN, einen Alkyl- oder Alkenylarylrest mit einer C<sub>1-24</sub>-Alkylgruppe, oder für einen substituierten Alkyl- oder Alkenylarylrest mit einer C<sub>1-24</sub>-Alkylgruppe und mindestens einem weiteren Substituenten am aromatischen Ring steht, R<sup>2</sup> und R<sup>3</sup> unabhängig voneinander ausgewählt sind aus -CH<sub>2</sub>-CN, -CH<sub>3</sub>, -CH<sub>2</sub>-CH<sub>3</sub>, -CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>3</sub>, -CH(OH<sub>3</sub>)-OH<sub>3</sub>, -CH<sub>2</sub>-OH, -CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-OH, -CH(OH)-CH<sub>3</sub>, -CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-OH, -CH<sub>2</sub>-CH(OH)-CH<sub>3</sub>, -CH(OH)-CH<sub>2</sub>-CH<sub>3</sub>, -(CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>-O)<sub>n</sub>H mit n = 1, 2, 3, 4, 5 oder 6 und X ein Anion ist.

**[0097]** Besonders bevorzugt ist ein kationisches Nitril der Formel



in der R<sup>4</sup>, R<sup>5</sup> und R<sup>6</sup> unabhängig voneinander ausgewählt sind aus -CH<sub>3</sub>, -CH<sub>2</sub>-CH<sub>3</sub>, -CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>3</sub>, -CH(CH<sub>3</sub>)-CH<sub>3</sub>, wobei R<sup>4</sup> zusätzlich auch -H sein kann und X ein Anion ist, wobei vorzugsweise R<sup>5</sup> = R<sup>6</sup> = -CH<sub>3</sub> und insbesondere R<sup>4</sup> = R<sup>5</sup> = R<sup>6</sup> = -CH<sub>3</sub> gilt und Verbindungen der Formeln (CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>N<sup>(+)</sup>CH<sub>2</sub>-CN X<sup>-</sup>,

$(\text{CH}_3\text{CH}_2)_3\text{N}^{(+)}\text{CH}_2\text{-CN X}^-$ ,  $(\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2)_3\text{N}^{(+)}\text{CH}_2\text{-CN X}^-$ ,  $(\text{CH}_3\text{CH}(\text{CH}_3))_3\text{N}^{(+)}\text{CH}_2\text{-CN X}^-$ , oder  $(\text{HO-CH}_2\text{-CH}_2)_3\text{N}^{(+)}\text{CH}_2\text{-CN X}^-$  besonders bevorzugt sind, wobei aus der Gruppe dieser Substanzen wiederum das kationische Nitril der Formel  $(\text{CH}_3)_3\text{N}^{(+)}\text{CH}_2\text{-CN X}^-$ , in welcher  $\text{X}^-$  für ein Anion steht, das aus der Gruppe Chlorid, Bromid, Iodid, Hydrogensulfat, Methosulfat, p-Toluolsulfonat (Tosylat) oder Xylolsulfonat ausgewählt ist, besonders bevorzugt wird.

**[0098]** Bleichaktivatoren werden erfindungsgemäß vorzugsweise in Mengen bis 15 Gew.-%, vorzugsweise bis 10 Gew.-%, insbesondere 0,1 Gew.-% bis 8 Gew.-%, besonders 2 bis 8 Gew.-% und besonders bevorzugt 2 bis 6 Gew.-%, jeweils bezogen auf das Gesamtgewicht der bleichaktivatorhaltigen Mittel, eingesetzt.

**[0099]** Neben einem erfindungsgemäßen Siderophor-Metall-Komplex und den zuvor genannten Bleichmitteln und optional enthaltenen weiteren Bleichhilfsstoffen enthält ein erfindungsgemäßes Wasch- oder Reinigungsmittel gegebenenfalls weitere Inhaltsstoffe wie weitere Enzyme, Enzymstabilisatoren, Tenside und/oder Builder, sowie gegebenenfalls weitere übliche Inhaltsstoffe, die im folgenden ausgeführt werden.

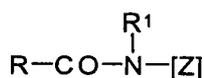
**[0100]** Die erfindungsgemäßen Mittel enthalten vorzugsweise Tenside, insbesondere ausgewählt aus nichtionischen, anionischen, kationischen und amphoteren Tensiden Als Tenside werden erfindungsgemäß vorzugsweise nichtionische, anionische und/oder amphotere Tenside eingesetzt.

**[0101]** Als nichtionische Tenside können alle dem Fachmann bekannten nichtionischen Tenside eingesetzt werden. Als nichtionische Tenside eignen sich beispielsweise Alkylglykoside der allgemeinen Formel  $\text{RO}(\text{G})_x$ , in der R einem primären geradkettigen oder methylverzweigten, insbesondere in 2-Stellung methylverzweigten aliphatischen Rest mit 8 bis 22, vorzugsweise 12 bis 18 C-Atomen entspricht und G das Symbol ist, das 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 zwischen 1 und 10; vorzugsweise liegt x bei 1,2 bis 1,4.

**[0102]** Eine weitere Klasse bevorzugt eingesetzter nichtionischer Tenside, die – entweder als alleiniges nichtionisches Tensid oder in Kombination mit anderen nichtionischen Tensiden eingesetzt werden, sind alkoxylierte, vorzugsweise ethoxylierte oder ethoxylierte und propoxylierte Fettsäurealkylester, vorzugsweise mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen in der Alkylkette.

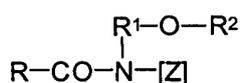
**[0103]** Auch nichtionische Tenside vom Typ der Aminoxide, beispielsweise N-Kokosalkyl-N,N-dimethylaminoxid und N-Talgalkyl-N,N-dihydroxyethylaminoxid, und der Fettsäurealkanolamide können geeignet sein. Die Menge dieser nichtionischen Tenside beträgt vorzugsweise nicht mehr als die der ethoxylierten Fettalkohole, insbesondere nicht mehr als die Hälfte davon.

**[0104]** Weitere geeignete Tenside sind Polyhydroxyfettsäureamide der Formel



in der R für einen aliphatischen Acylrest mit 6 bis 22 Kohlenstoffatomen,  $\text{R}^1$  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. Bei den Polyhydroxyfettsäureamiden handelt es sich um bekannte Stoffe, die üblicherweise durch reduktive Aminierung eines reduzierenden Zuckers mit Ammoniak, einem Alkylamin oder einem Alkanolamin und nachfolgender Acylierung mit einer Fettsäure, einem Fettsäurealkylester oder einem Fettsäurechlorid erhalten werden können.

**[0105]** Zur Gruppe der Polyhydroxyfettsäureamide gehören auch Verbindungen der Formel



in der R für einen linearen oder verzweigten Alkyl- oder Alkenylrest mit 7 bis 12 Kohlenstoffatomen,  $\text{R}^1$  für einen linearen, verzweigten oder zyklischen Alkylrest oder einen Arylrest mit 2 bis 8 Kohlenstoffatomen und  $\text{R}^2$  für einen linearen, verzweigten oder zyklischen Alkylrest oder einen Arylrest oder einen Oxy-Alkylrest mit 1 bis 8 Kohlenstoffatomen steht, wobei  $\text{C}_{1-4}$ -Alkyl- oder Phenylreste bevorzugt sind und [Z] für einen linearen Polyhydroxyalkylrest steht, dessen Alkylkette mit mindestens zwei Hydroxylgruppen substituiert ist, oder alkoxylierte, vorzugsweise ethoxylierte oder propoxylierte Derivate dieses Restes.

**[0106]** [Z] wird vorzugsweise durch reduktive Aminierung eines reduzierten Zuckers erhalten, beispielsweise Glucose, Fructose, Maltose, Lactose, Galactose, Mannose oder Xylose. Die N-Alkoxy- oder N-Aryloxy-substituierten Verbindungen können durch Umsetzung mit Fettsäuremethylestern in Gegenwart eines Alkoxids als Katalysator in die gewünschten Polyhydroxyfettsäureamide überführt werden.

**[0107]** Als bevorzugte Tenside werden schwachschäumende nichtionische Tenside eingesetzt. Mit besonderem Vorzug enthalten Wasch- oder Reinigungsmittel, insbesondere Reinigungsmittel für das maschinelle Geschirrspülen, nichtionische Tenside aus der Gruppe der alkoxylierten Alkohole. 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 bzw. 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 Mol EO pro Mol Alkohol bevorzugt. Zu den bevorzugten ethoxylierten Alkoholen gehören beispielsweise C<sub>12-14</sub>-Alkohole mit 3 EO oder 4 EO, C<sub>9-11</sub>-Alkohol mit 7 EO, C<sub>13-15</sub>-Alkohole mit 3 EO, 5 EO, 7 EO oder 8 EO, C<sub>12-18</sub>-Alkohole mit 3 EO, 5 EO oder 7 EO und Mischungen aus diesen, wie Mischungen aus C<sub>12-14</sub>-Alkohol mit 3 EO und C<sub>12-18</sub>-Alkohol mit 5 EO. Die angegebenen Ethoxylierungsgrade stellen statistische Mittelwerte dar, die für ein spezielles Produkt einer ganzen oder einer gebrochenen Zahl entsprechen 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 werden. Beispiele hierfür sind Talgfettalkohol mit 14 EO, 25 EO, 30 EO oder 40 EO.

**[0108]** Mit besonderem Vorzug werden daher ethoxylierte Niotenside, die aus C<sub>6-20</sub>-Monohydroxyalkanolen oder C<sub>6-20</sub>-Alkylphenolen oder C<sub>16-20</sub>-Fettalkoholen und mehr als 12 Mol, vorzugsweise mehr als 15 Mol und insbesondere mehr als 20 Mol Ethylenoxid pro Mol Alkohol gewonnen wurden, eingesetzt. Ein besonders bevorzugtes Niotensid wird aus einem geradkettigen Fettalkohol mit 16 bis 20 Kohlenstoffatomen (C<sub>16-20</sub>-Alkohol), vorzugsweise einem C<sub>18</sub>-Alkohol und mindestens 12 Mol, vorzugsweise mindestens 15 Mol und insbesondere mindestens 20 Mol Ethylenoxid gewonnen. Hierunter sind die sogenannten „narrow range ethoxylates“ besonders bevorzugt.

**[0109]** Mit besonderem Vorzug werden weiterhin Kombinationen aus einem oder mehreren Talgfettalkoholen mit 20 bis 30 EO und Silikonentschäumern eingesetzt.

**[0110]** Besonders bevorzugt wird insbesondere der Zusatz von ethoxylierten und propoxylierten Alkoholen als nichtionischen Tensiden. Maschinelles Geschirrspülmittel, dadurch gekennzeichnet, dass es nichtionische(s) Tensid(e) der allgemeinen Formel R<sup>1</sup>O[CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>O]<sub>x</sub>[CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>O]<sub>y</sub>H enthält, in der R<sup>1</sup> für lineare oder verzweigte, gesättigte oder ungesättigte, aliphatische Kohlenwasserstoffreste mit 6 bis 30 Kohlenstoffatomen steht, x für Werte zwischen 15 und 120, vorzugsweise für Werte zwischen 40 und 120, besonders bevorzugt für Werte zwischen 45 und 120 steht und y für Werte zwischen 2 und 80 steht, werden mit besonderem Vorzug eingesetzt, da durch den Zusatz dieser Tenside zu den erfindungsgemäßen Mitteln eine weitere unerwartete Steigerung der Reinigungs- und Klarspüleleistung erzielt werden konnte.

**[0111]** Insbesondere bevorzugt sind nichtionische Tenside, die einen Schmelzpunkt oberhalb Raumtemperatur aufweisen. Nichtionische(s) Tensid(e) mit einem Schmelzpunkt oberhalb von 20°C, vorzugsweise oberhalb von 25°C, besonders bevorzugt zwischen 25 und 60°C und insbesondere zwischen 26,6 und 43,3°C, ist/sind besonders bevorzugt.

**[0112]** Geeignete nichtionische Tenside, die Schmelz- bzw. Erweichungspunkte im genannten Temperaturbereich aufweisen, sind beispielsweise schwachschäumende nichtionische Tenside, die bei Raumtemperatur fest oder hochviskos sein können. Werden Niotenside eingesetzt, die bei Raumtemperatur hochviskos sind, so ist bevorzugt, dass diese eine Viskosität oberhalb von 20 Pa·s, vorzugsweise oberhalb von 35 Pa·s und insbesondere oberhalb 40 Pa·s aufweisen. Auch Niotenside, die bei Raumtemperatur wachsartige Konsistenz besitzen, sind je nach ihrem Anwendungszweck bevorzugt.

**[0113]** Niotenside aus der Gruppe der alkoxylierten Alkohole, besonders bevorzugt aus der Gruppe der gemischt alkoxylierten Alkohole und insbesondere aus der Gruppe der EO-AO-EO-Niotenside, werden ebenfalls mit besonderem Vorzug eingesetzt.

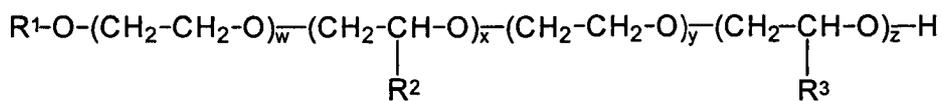
**[0114]** Das bei Raumtemperatur feste Niotensid besitzt vorzugsweise Propylenoxideinheiten im Molekül. Vor-

zugsweise machen solche PO-Einheiten bis zu 25 Gew.-%, besonders bevorzugt bis zu 20 Gew.-% und insbesondere bis zu 15 Gew.-% der gesamten Molmasse des nichtionischen Tensids aus. Besonders bevorzugte nichtionische Tenside sind ethoxylierte Monohydroxyalkanole oder Alkylphenole, die zusätzlich Polyoxyethylen-Polyoxypropylen Blockcopolymerseinheiten aufweisen. Der Alkohol- bzw. Alkylphenolanteil solcher Niotensidmoleküle macht dabei vorzugsweise mehr als 30 Gew.-%, besonders bevorzugt mehr als 50 Gew.-% und insbesondere mehr als 70 Gew.-% der gesamten Molmasse solcher Niotenside aus. Bevorzugte Mittel sind dadurch gekennzeichnet, dass sie ethoxylierte und propoxylierte Niotenside enthalten, bei denen die Propylenoxideinheiten im Molekül bis zu 25 Gew.-%, bevorzugt bis zu 20 Gew.-% und insbesondere bis zu 15 Gew.-% der gesamten Molmasse des nichtionischen Tensids ausmachen.

**[0115]** Bevorzugt einzusetzende Tenside stammen aus den Gruppen der alkoxylierten Niotenside, insbesondere der ethoxylierten primären Alkohole und Mischungen dieser Tenside mit strukturell komplizierter aufgebauten Tensiden wie Polyoxypropylen/Polyoxyethylen/Polyoxypropylen ((PO/EO/PO)-Tenside). Solche (PO/EO/PO)-Niotenside zeichnen sich darüber hinaus durch gute Schaumkontrolle aus.

**[0116]** Weitere besonders bevorzugt einzusetzende Niotenside mit Schmelzpunkten oberhalb Raumtemperatur enthalten 40 bis 70% eines Polyoxypropylen/Polyoxyethylen/Polyoxypropylen-Blockpolymerblends, der 75 Gew.-% eines umgekehrten Block-Copolymers von Polyoxyethylen und Polyoxypropylen mit 17 Mol Ethylenoxid und 44 Mol Propylenoxid und 25 Gew.-% eines Block-Copolymers von Polyoxyethylen und Polyoxypropylen, initiiert mit Trimethylolpropan und enthaltend 24 Mol Ethylenoxid und 99 Mol Propylenoxid pro Mol Trimethylolpropan, enthält.

**[0117]** Als besonders bevorzugte Niotenside haben sich im Rahmen der vorliegenden Erfindung schwachschäumende Niotenside erwiesen, welche alternierende Ethylenoxid- und Alkylenoxideinheiten aufweisen. Unter diesen sind wiederum Tenside mit EO-AO-EO-AO-Blöcken bevorzugt, wobei jeweils eine bis zehn EO- bzw. AO-Gruppen aneinander gebunden sind, bevor ein Block aus den jeweils anderen Gruppen folgt. Hier sind nichtionische Tenside der allgemeinen Formel



bevorzugt, in der  $R^1$  für einen geradkettigen oder verzweigten, gesättigten oder ein- bzw. mehrfach ungesättigten  $C_{6-24}$ -Alkyl- oder -Alkenylrest steht; jede Gruppe  $R^2$  bzw.  $R^3$  unabhängig voneinander ausgewählt ist aus  $-CH_3$ ,  $-CH_2CH_3$ ,  $-CH_2CH_2-CH_3$ ,  $CH(CH_3)_2$  und die Indizes  $w$ ,  $x$ ,  $y$ ,  $z$  unabhängig voneinander für ganze Zahlen von 1 bis 6 stehen.

**[0118]** Die bevorzugten Niotenside der vorstehenden Formel lassen sich durch bekannte Methoden aus den entsprechenden Alkoholen  $R^1-OH$  und Ethylen- bzw. Alkylenoxid herstellen. Der Rest  $R^1$  in der vorstehenden Formel kann je nach Herkunft des Alkohols variieren. Werden native Quellen genutzt, weist der Rest  $R^1$  eine gerade Anzahl von Kohlenstoffatomen auf und ist in der Regel unverzweigt, wobei die linearen Reste aus Alkoholen nativen Ursprungs mit 12 bis 18 C-Atomen, z. B. aus Kokos-, Palm-, Talgfett- oder Oleylalkohol, bevorzugt sind. Aus synthetischen Quellen zugängliche Alkohole sind beispielsweise die Guerbetalkohole oder in 2-Stellung methylverzweigte bzw. lineare und methylverzweigte Reste im Gemisch, so wie sie üblicherweise in Oxoalkoholresten vorliegen. Unabhängig von der Art des zur Herstellung der in den Mitteln enthaltenen Niotenside eingesetzten Alkohols sind Niotenside bevorzugt, bei denen  $R^1$  in der vorstehenden Formel für einen Alkylrest mit 6 bis 24, vorzugsweise 8 bis 20, besonders bevorzugt 9 bis 15 und insbesondere 9 bis 11 Kohlenstoffatomen steht.

**[0119]** Als Alkylenoxideinheit, die alternierend zur Ethylenoxideinheit in den bevorzugten Niotensiden enthalten ist, kommt neben Propylenoxid insbesondere Butylenoxid in Betracht. Aber auch weitere Alkylenoxide, bei denen  $R^2$  bzw.  $R^3$  unabhängig voneinander ausgewählt sind aus  $-CH_2CH_2-CH_3$  bzw.  $-CH(CH_3)_2$  sind geeignet. Bevorzugt werden Niotenside der vorstehenden Formel eingesetzt, bei denen  $R^2$  bzw.  $R^3$  für einen Rest  $-CH_3$ ,  $w$  und  $x$  unabhängig voneinander für Werte von 3 oder 4 und  $y$  und  $z$  unabhängig voneinander für Werte von 1 oder 2 stehen.

**[0120]** Zusammenfassend sind insbesondere nichtionische Tenside bevorzugt, die einen  $C_{9-15}$ -Alkylrest mit 1 bis 4 Ethylenoxideinheiten, gefolgt von 1 bis 4 Propylenoxideinheiten, gefolgt von 1 bis 4 Ethylenoxideinheiten, gefolgt von 1 bis 4 Propylenoxideinheiten aufweisen. Diese Tenside weisen in wässriger Lösung die erforderliche niedrige Viskosität auf und sind erfindungsgemäß mit besonderem Vorzug einsetzbar.

**[0121]** Tenside der allgemeinen Formel  $R^1\text{-CH(OH)CH}_2\text{O-(AO)}_w\text{-(A'O)}_x\text{-(A''O)}_y\text{-(A'''O)}_z\text{-R}^2$ , in der  $R^1$  und  $R^2$  unabhängig voneinander für einen geradkettigen oder verzweigten, gesättigten oder ein- bzw. mehrfach ungesättigten  $C_{2-40}$ -Alkyl- oder -Alkenylrest steht; A, A', A'' und A''' unabhängig voneinander für einen Rest aus der Gruppe  $-\text{CH}_2\text{CH}_2$ ,  $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{-CH}_2$ ,  $-\text{CH}_2\text{-CH(CH}_3\text{)}$ ,  $-\text{CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2$ ,  $-\text{CH}_2\text{-CH(CH}_3\text{)-CH}_2$ ,  $-\text{CH}_2\text{-OH(CH}_2\text{-CH}_3\text{)}$  steht; und w, x, y und z für Werte zwischen 0,5 und 90 stehen, wobei x, y und/oder z auch 0 sein können sind erfindungsgemäß bevorzugt.

**[0122]** Bevorzugt werden insbesondere solche endgruppenverschlossene poly(oxyalkylierten) Niotenside, die, gemäß der Formel  $R^1\text{O[CH}_2\text{CH}_2\text{O]}_x\text{CH}_2\text{CH(OH)R}^2$ , neben einem Rest  $R^1$ , welcher für lineare oder verzweigte, gesättigte oder ungesättigte, aliphatische oder aromatische Kohlenwasserstoffreste mit 2 bis 30 Kohlenstoffatomen, vorzugsweise mit 4 bis 22 Kohlenstoffatomen steht, weiterhin einen linearen oder verzweigten, gesättigten oder ungesättigten, aliphatischen oder aromatischen Kohlenwasserstoffrest  $R^2$  mit 1 bis 30 Kohlenstoffatomen aufweisen, wobei x für Werte zwischen 1 und 90, vorzugsweise für Werte zwischen 30 und 80 und insbesondere für Werte zwischen 30 und 60 steht.

**[0123]** Besonders bevorzugt sind Tenside der Formel  $R^1\text{O[CH}_2\text{CH(CH}_3\text{)O]}_x\text{[CH}_2\text{CH}_2\text{O]}_y\text{CH}_2\text{CH(OH)R}^2$ , in der  $R^1$  für einen linearen oder verzweigten aliphatischen Kohlenwasserstoffrest mit 4 bis 18 Kohlenstoffatomen oder Mischungen hieraus steht,  $R^2$  einen linearen oder verzweigten Kohlenwasserstoffrest mit 2 bis 26 Kohlenstoffatomen oder Mischungen hieraus bezeichnet und x für Werte zwischen 0,5 und 1,5 sowie y für einen Wert von mindestens 15 steht.

**[0124]** Besonders bevorzugt werden weiterhin solche endgruppenverschlossene poly(oxyalkylierten) Niotenside der Formel  $R^1\text{O[CH}_2\text{CH}_2\text{O]}_x\text{[CH}_2\text{CH(R}^3\text{)O]}_y\text{CH}_2\text{CH(OH)R}^2$ , in der  $R^1$  und  $R^2$  unabhängig voneinander für einen linearen oder verzweigten, gesättigten oder ein- bzw. mehrfach ungesättigten Kohlenwasserstoffrest mit 2 bis 26 Kohlenstoffatomen steht,  $R^3$  unabhängig voneinander ausgewählt ist aus  $-\text{CH}_3$ ,  $-\text{CH}_2\text{CH}_3$ ,  $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{-CH}_3$ ,  $-\text{CH(CH}_3\text{)}_2$ , vorzugsweise jedoch für  $-\text{CH}_3$  steht, und x und y unabhängig voneinander für Werte zwischen 1 und 32 stehen, wobei Niotenside mit  $R^3 = -\text{CH}_3$  und Werten für x von 15 bis 32 und y von 0,5 und 1,5 ganz besonders bevorzugt sind.

**[0125]** Weitere bevorzugt einsetzbare Niotenside sind die endgruppenverschlossenen poly(oxyalkylierten) Niotenside der Formel  $R^1\text{O(CH}_2\text{CH(R}^3\text{)O)}_x\text{[CH}_2\text{]}_k\text{CH(OH)[CH}_2\text{]}_j\text{OR}^2$ , in der  $R^1$  und  $R^2$  für lineare oder verzweigte, gesättigte oder ungesättigte, aliphatische oder aromatische Kohlenwasserstoffreste mit 1 bis 30 Kohlenstoffatomen stehen,  $R^3$  für H oder einen Methyl-, Ethyl-, n-Propyl-, iso-Propyl-, n-Butyl-, 2-Butyl- oder 2-Methyl-2-Butylrest steht, x für Werte zwischen 1 und 30, k und j für Werte zwischen 1 und 12, vorzugsweise zwischen 1 und 5 stehen. Wenn der Wert  $x \geq 2$  ist, kann jedes  $R^3$  in der obenstehenden Formel  $R^1\text{O[CH}_2\text{CH(R}^3\text{)O]}_x\text{[CH}_2\text{]}_k\text{CH(OH)[CH}_2\text{]}_j\text{OR}^2$  unterschiedlich sein.  $R^1$  und  $R^2$  sind vorzugsweise lineare oder verzweigte, gesättigte oder ungesättigte, aliphatische oder aromatische Kohlenwasserstoffreste mit 6 bis 22 Kohlenstoffatomen, wobei Reste mit 8 bis 18 C-Atomen besonders bevorzugt sind. Für den Rest  $R^3$  sind H,  $-\text{CH}_3$  oder  $-\text{CH}_2\text{CH}_3$  besonders bevorzugt. Besonders bevorzugte Werte für x liegen im Bereich von 1 bis 20, insbesondere von 6 bis 15.

**[0126]** Wie vorstehend beschrieben, kann jedes  $R^3$  in der oben stehenden Formel unterschiedlich sein, falls  $x \geq 2$  ist. Hierdurch kann die Alkylenoxideinheit in der eckigen Klammer variiert werden. Steht x beispielsweise für 3, kann der Rest  $R^3$  ausgewählt werden, um Ethylenoxid- ( $R^3 = \text{H}$ ) oder Propylenoxid- ( $R^3 = \text{CH}_3$ ) Einheiten zu bilden, die in jedweder Reihenfolge aneinandergesetzt sein können, beispielsweise (EO)(PO)(EO), (EO)(EO)(PO), (EO)(EO)(EO), (PO)(EO)(PO), (PO)(PO)(EO) und (PO)(PO)(PO). Der Wert 3 für x ist hierbei beispielhaft gewählt worden und kann durchaus größer sein, wobei die Variationsbreite mit steigenden x-Werten zunimmt und beispielsweise eine große Anzahl (EO)-Gruppen, kombiniert mit einer geringen Anzahl (PO)-Gruppen einschließt, oder umgekehrt.

**[0127]** Besonders bevorzugte endgruppenverschlossene poly(oxyalkylierte) Alkohole der oben stehenden Formel weisen Werte von  $k = 1$  und  $j = 1$  auf, so dass sich die vorstehende Formel zu  $R^1\text{O[CH}_2\text{CH(R}^3\text{)O]}_x\text{CH}_2\text{CH(OH)CH}_2\text{OR}^2$  vereinfacht. In der letztgenannten Formel sind  $R^1$ ,  $R^2$  und  $R^3$  wie oben definiert und x steht für Zahlen von 1 bis 30, vorzugsweise von 1 bis 20 und insbesondere von 6 bis 18. Besonders bevorzugt sind Tenside, bei denen die Reste  $R^1$  und  $R^2$  9 bis 14 C-Atome aufweisen,  $R^3$  für H steht und x Werte von 6 bis 15 annimmt.

**[0128]** Die angegebenen C-Kettenlängen sowie Ethoxylierungsgrade bzw. Alkoxylierungsgrade der vorgenannten Niotenside stellen statistische Mittelwerte dar, die für ein spezielles Produkt eine ganze oder eine gebrochene Zahl sein können. Aufgrund der Herstellverfahren bestehen Handelsprodukte der genannten For-

meln zumeist nicht aus einem individuellen Vertreter, sondern aus Gemischen, wodurch sich sowohl für die C-Kettenlängen als auch für die Ethoxylierungsgrade bzw. Alkoxylierungsgrade Mittelwerte und daraus folgend gebrochene Zahlen ergeben können.

**[0129]** Selbstverständlich können die vorgenannten nichtionischen Tenside nicht nur als Einzelsubstanzen, sondern auch als Tensidgemische aus zwei, drei, vier oder mehr Tensiden eingesetzt werden. Als Tensidgemische werden dabei nicht Mischungen nichtionischer Tenside bezeichnet, die in ihrer Gesamtheit unter eine der oben genannten allgemeinen Formeln fallen, sondern vielmehr solche Mischungen, die zwei, drei, vier oder mehr nichtionische Tenside enthalten, die durch unterschiedliche der vorgenannten allgemeinen Formeln beschrieben werden können.

**[0130]** Als anionische Tenside können beispielsweise solche vom Typ der Sulfonate und Sulfate eingesetzt werden. Als Tenside vom Sulfonat-Typ kommen dabei vorzugsweise  $C_{9-13}$ -Alkylbenzolsulfonate, Olefinsulfonate, das heißt Gemische aus Alken- und Hydroxyalkansulfonaten sowie Disulfonaten, wie man sie beispielsweise aus  $C_{12-18}$ -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  $C_{12-18}$ -Alkanen beispielsweise durch Sulfochlorierung oder Sulfoxidation mit anschließender Hydrolyse beziehungsweise Neutralisation gewonnen werden. Ebenso sind auch die Ester von  $\alpha$ -Sulfofettsäuren (Estersulfonate), zum Beispiel die  $\alpha$ -sulfonierten Methylester der hydrierten Kokos-, Palmkern- oder Talgfettsäuren geeignet.

**[0131]** Weitere geeignete Aniontenside sind sulfurierte Fettsäureglycerinester. Unter Fettsäureglycerinestern sind die Mono-, Di- und Triester sowie deren Gemische zu verstehen, wie sie bei der Herstellung durch Veresterung von einem Monoglycerin mit 1 bis 3 Mol Fettsäure oder bei der Umesterung von Triglyceriden mit 0,3 bis 2 Mol Glycerin erhalten werden. Bevorzugte sulfurierte Fettsäureglycerinester sind dabei die Sulfierprodukte von gesättigten Fettsäuren mit 6 bis 22 Kohlenstoffatomen, beispielsweise der Capronsäure, Caprylsäure, Caprinsäure, Myristinsäure, Laurinsäure, Palmitinsäure, Stearinsäure oder Behensäure.

**[0132]** 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  $C_{10}$ - $C_{20}$ -Oxoalkohole und diejenigen Halbester sekundärer Alkohole dieser Kettenlängen bevorzugt. Weiterhin bevorzugt sind Alk(en)ylsulfate der genannten Kettenlänge, welche einen synthetischen, auf petrochemischer Basis hergestellten geradkettigen Alkylrest enthalten, die ein analoges Abbauverhalten besitzen wie die adäquaten Verbindungen auf der Basis von fettchemischen Rohstoffen. Aus waschtechnischem Interesse sind die  $C_{12}$ - $C_{16}$ -Alkylsulfate und  $C_{12}$ - $C_{15}$ -Alkylsulfate sowie  $C_{14}$ - $C_{15}$ -Alkylsulfate bevorzugt. Auch 2,3-Alkylsulfate sind geeignete Aniontenside.

**[0133]** Auch die Schwefelsäuremonoester der mit 1 bis 6 Mol Ethylenoxid ethoxylierten geradkettigen oder verzweigten  $C_{7-21}$ -Alkohole, wie 2-Methyl-verzweigte  $C_{9-11}$ -Alkohole mit im Durchschnitt 3,5 Mol Ethylenoxid (EO) oder  $C_{12-18}$ -Fettalkohole mit 1 bis 4 EO, sind geeignet. Sie werden in Reinigungsmitteln aufgrund ihres hohen Schaumverhaltens nur in relativ geringen Mengen, beispielsweise in Mengen bis 5 Gew.-%, üblicherweise von 1 bis 5 Gew.-%, eingesetzt.

**[0134]** Weitere geeignete Aniontenside sind auch die Salze der Alkylsulfobornsteinsäure, die auch als Sulfo-succinate oder als Sulfobernsteinsäureester bezeichnet werden und die Monoester und/oder Diester der Sulfobornsteinsäure mit Alkoholen, vorzugsweise Fettalkoholen und insbesondere ethoxylierten Fettalkoholen darstellen. Bevorzugte Sulfosuccinate enthalten  $C_{8-18}$ -Fettalkoholreste oder Mischungen aus diesen. Insbesondere bevorzugte Sulfosuccinate enthalten einen Fettalkoholrest, der sich von ethoxylierten Fettalkoholen ableitet, die für sich betrachtet nichtionische Tenside darstellen (Beschreibung siehe oben). Dabei sind wiederum Sulfosuccinate, deren Fettalkohol-Reste sich von ethoxylierten Fettalkoholen mit eingengter Homologenverteilung ableiten, besonders bevorzugt. Ebenso ist es auch möglich, Alk(en)ylbornsteinsäure mit vorzugsweise 8 bis 18 Kohlenstoffatomen in der Alk(en)ylkette oder deren Salze einzusetzen.

**[0135]** Als weitere anionische Tenside kommen insbesondere Seifen in Betracht. Geeignet sind gesättigte Fettsäureseifen, wie die Salze der Laurinsäure, Myristinsäure, Palmitinsäure, Stearinsäure, hydrierte Eruca-säure und Behensäure sowie insbesondere aus natürlichen Fettsäuren, zum Beispiel Kokos-, Palmkern- oder Talgfettsäuren, abgeleitete Seifengemische.

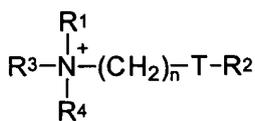
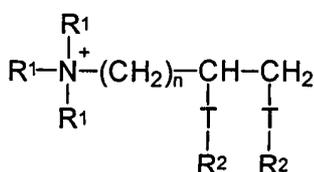
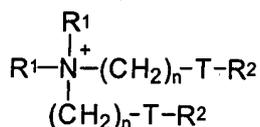
**[0136]** Die anionischen Tenside einschließlich der Seifen können in Form ihrer Natrium-, Kalium- oder Ammoniumsalze sowie als lösliche Salze organischer Basen, wie Mono-, Di- oder Triethanolamin, vorliegen. Vor-

zugsweise liegen die anionischen Tenside in Form ihrer Natrium- oder Kaliumsalze, insbesondere in Form der Natriumsalze vor.

**[0137]** Werden Aniontenside als Bestandteil maschineller Geschirrspülmittel eingesetzt, so beträgt ihr Gehalt, bezogen auf das Gesamtgewicht der Mittel vorzugsweise weniger als 4 Gew.-%, bevorzugt weniger als 2 Gew.-% und ganz besonders bevorzugt weniger als 1 Gew.-%. Maschinelle Geschirrspülmittel, welche keine Aniontenside enthalten, werden insbesondere bevorzugt.

**[0138]** An Stelle der genannten Tenside oder in Verbindung mit ihnen können auch kationische und/oder amphotere Tenside eingesetzt werden.

**[0139]** Als kationische Aktivsubstanzen können beispielsweise kationische Verbindungen der nachfolgenden Formeln eingesetzt werden:



worin jede Gruppe  $\text{R}^1$  unabhängig voneinander ausgewählt ist aus  $\text{C}_{1-6}$ -Alkyl-, -Alkenyl- oder -Hydroxyalkylgruppen; jede Gruppe  $\text{R}^2$  unabhängig voneinander ausgewählt ist aus  $\text{C}_{8-25}$ -Alkyl- oder -Alkenylgruppen;  $\text{R}^3 = \text{R}^1$  oder  $(\text{CH}_2)_n-\text{T}-\text{R}^2$ ;  $\text{R}^4 = \text{R}^1$  oder  $\text{R}^2$  oder  $(\text{CH}_2)_n-\text{T}-\text{R}^2$ ;  $\text{T} = -\text{CH}_2-$ ,  $-\text{O}-\text{CO}-$  oder  $-\text{CO}-\text{O}-$  und  $n$  eine ganze Zahl von 0 bis 5 ist.

**[0140]** In maschinellen Geschirrspülmitteln, beträgt der Gehalt an kationischen und/oder amphoteren Tensiden vorzugsweise weniger als 6 Gew.-%, bevorzugt weniger als 4 Gew.-%, ganz besonders bevorzugt weniger als 2 Gew.-% und insbesondere weniger als 1 Gew.-%. Maschinelle Geschirrspülmittel, welche keine kationischen oder amphoteren Tenside enthalten, werden besonders bevorzugt.

**[0141]** Die Tenside sind in den erfindungsgemäßen Reinigungs- oder Waschmitteln insgesamt in einer Menge von vorzugsweise 5 Gew.-% bis 50 Gew.-%, insbesondere von 8 Gew.-% bis 30 Gew.-%, bezogen auf das fertige Mittel, enthalten.

**[0142]** Erfindungsgemäße Wasch- oder Reinigungsmittel enthalten in der Regel einen oder mehrere Gerüststoffe (Builder), insbesondere Zeolithe, Silikate, Carbonate, organische Cobuilder und – wo keine ökologischen Gründe gegen ihren Einsatz sprechen – auch die Phosphate. Letztere sind insbesondere in Reinigungsmitteln für das maschinelle Geschirrspülen bevorzugt einzusetzende Gerüststoffe.

**[0143]** Mit Vorzug werden kristalline schichtförmige Silikate der allgemeinen Formel  $\text{NaMSi}_x\text{O}_{2x+1} \cdot y\text{H}_2\text{O}$  eingesetzt, worin  $M$  Natrium oder Wasserstoff darstellt,  $x$  eine Zahl von 1,9 bis 22, vorzugsweise von 1,9 bis 4, wobei besonders bevorzugte Werte für  $x$  2, 3 oder 4 sind, und  $y$  für eine Zahl von 0 bis 33, vorzugsweise von 0 bis 20 steht. Die kristallinen schichtförmigen Silikate der Formel  $\text{NaMSi}_x\text{O}_{2x+1} \cdot y\text{H}_2\text{O}$  werden beispielsweise von der Firma Clariant GmbH (Deutschland) unter dem Handelsnamen Na-SKS vertrieben. Beispiele für diese Silikate sind Na-SKS-1 ( $\text{Na}_2\text{Si}_{22}\text{O}_{45} \cdot x\text{H}_2\text{O}$ , Kenyait), Na-SKS-2 ( $\text{Na}_2\text{Si}_{14}\text{O}_{29} \cdot x\text{H}_2\text{O}$ , Magadiit), Na-SKS-3 ( $\text{Na}_2\text{Si}_8\text{O}_{17} \cdot x\text{H}_2\text{O}$ ) oder Na-SKS-4 ( $\text{Na}_2\text{Si}_4\text{O}_9 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ , Makatit).

**[0144]** Für die Zwecke der vorliegenden Erfindung besonders geeignet sind kristalline Schichtsilikate der For-

mel  $\text{NaMSi}_x\text{O}_{2x+1}\cdot y\text{H}_2\text{O}$ , in denen x für 2 steht. Insbesondere sind sowohl  $\beta$ - als auch  $\delta$ -Natriumdisilikate  $\text{Na}_2\text{Si}_2\text{O}_5\cdot y\text{H}_2\text{O}$  sowie weiterhin vor allem Na-SKS-5 ( $\alpha$ - $\text{Na}_2\text{Si}_2\text{O}_5$ ), Na-SKS-7 ( $\beta$ - $\text{Na}_2\text{Si}_2\text{O}_5$ , Natrosilit), Na-SKS-9 ( $\text{NaHSi}_2\text{O}_5\cdot\text{H}_2\text{O}$ ), Na-SKS-10 ( $\text{NaHSi}_2\text{O}_5\cdot 3\text{H}_2\text{O}$ , Kanemit), Na-SKS-11 ( $t$ - $\text{Na}_2\text{Si}_2\text{O}_5$ ) und Na-SKS-13 ( $\text{NaHSi}_2\text{O}_5$ ), insbesondere aber Na-SKS-6 ( $\delta$ - $\text{Na}_2\text{Si}_2\text{O}_5$ ) bevorzugt.

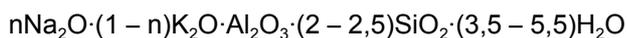
**[0145]** Wasch- oder Reinigungsmittel enthalten vorzugsweise einen Gewichtsanteil des kristallinen schichtförmigen Silikats der Formel  $\text{NaMSi}_x\text{O}_{2x+1}\cdot y\text{H}_2\text{O}$  von 0,1 bis 20 Gew.-%, bevorzugt von 0,2 bis 15 Gew.-% und insbesondere von 0,4 bis 10 Gew.-%, jeweils bezogen auf das Gesamtgewicht dieser Mittel.

**[0146]** Von Vorteil kann es auch sein, chemische Modifikationen dieser Schichtsilicate einzusetzen. So kann beispielsweise die Alkalität der Schichtsilicate geeignet beeinflusst werden. Mit Phosphat beziehungsweise mit Carbonat dotierte Schichtsilicate weisen im Vergleich zu dem  $\delta$ -Natriumdisilicat veränderte Kristallmorphologien auf, lösen sich schneller und zeigen im Vergleich zu  $\delta$ -Natriumdisilicat ein erhöhtes Calciumbindevermögen. So sind Schichtsilicate der allgemeinen Summenformel  $x\text{Na}_2\text{O}\cdot y\text{SiO}_2\cdot z\text{P}_2\text{O}_5$ , in der das Verhältnis x zu y einer Zahl 0,35 bis 0,6, das Verhältnis x zu z einer Zahl von 1,75 bis 1200 und das Verhältnis y zu z einer Zahl von 4 bis 2800 entsprechen, in der Patentanmeldung DE 196 01 063 beschrieben. Die Löslichkeit der Schichtsilicate kann auch erhöht werden, indem besonders feinteilige Schichtsilicate eingesetzt werden. Auch Compounds aus den kristallinen Schichtsilicaten mit anderen Inhaltsstoffen können eingesetzt werden. Dabei sind insbesondere Compounds mit Cellulosederivaten, die Vorteile in der desintegrierenden Wirkung aufweisen und insbesondere in Waschmitteltabletten eingesetzt werden, sowie Compounds mit Polycarboxylaten, zum Beispiel Citronensäure, beziehungsweise polymeren Polycarboxylaten, zum Beispiel Copolymeren der Acrylsäure, zu nennen.

**[0147]** Einsetzbar sind auch amorphe Natriumsilikate mit einem Modul  $\text{Na}_2\text{O}:\text{SiO}_2$  von 1:2 bis 1:3,3, vorzugsweise von 1:2 bis 1:2,8 und insbesondere von 1:2 bis 1:2,6, welche vorzugsweise löseverzögert sind und Sekundärwascheigenschaften aufweisen. Die Löseverzögerung gegenüber herkömmlichen amorphen Natriumsilikaten kann dabei auf verschiedene Weise, beispielsweise durch Oberflächenbehandlung, Compoundierung, Kompaktierung/Verdichtung oder durch Über Trocknung hervorgerufen worden sein. Im Rahmen dieser Erfindung wird unter dem Begriff "amorph" verstanden, dass die Silikate bei Röntgenbeugungsexperimenten keine scharfen Röntgenreflexe liefern, wie sie für kristalline Substanzen typisch sind, sondern allenfalls ein oder mehrere Maxima der gestreuten Röntgenstrahlung, die eine Breite von mehreren Gradeinheiten des Beugungswinkels aufweisen, hervorrufen.

**[0148]** Alternativ oder in Kombination mit den vorgenannten amorphen Natriumsilikaten werden röntgenamorphe Silikate eingesetzt, deren Silikatpartikel bei Elektronenbeugungsexperimenten verwaschene oder sogar scharfe Beugungsmaxima liefern. Dies ist so zu interpretieren, dass die Produkte mikrokristalline Bereiche der Größe zehn bis einige Hundert nm aufweisen, wobei Werte bis max. 50 nm und insbesondere bis max. 20 nm bevorzugt sind. Derartige röntgenamorphe Silikate, weisen ebenfalls eine Löseverzögerung gegenüber den herkömmlichen Wassergläsern auf. Insbesondere bevorzugt sind verdichtete/kompaktierte amorphe Silikate, compoundierte amorphe Silikate und über trocknete röntgenamorphe Silikate.

**[0149]** Ein gegebenenfalls einsetzbarer, feinkristalliner, synthetischer und gebundenes Wasser enthaltender Zeolith ist vorzugsweise Zeolith A und/oder P. Als Zeolith P wird Zeolith MAP<sup>®</sup> (Handelsprodukt der Firma Crossfield) besonders bevorzugt. Geeignet sind jedoch auch Zeolith X sowie Mischungen aus A, X und/oder P. Kommerziell erhältlich und im Rahmen der vorliegenden Erfindung bevorzugt einsetzbar ist beispielsweise auch ein Co-Kristallinat aus Zeolith X und Zeolith A (ca. 80 Gew.-% Zeolith X), das von der Firma CONDEA Augusts S. p. A. unter dem Markennamen VEGOBOND AX<sup>®</sup> vertrieben wird und durch die Formel



beschrieben werden kann. Geeignete Zeolithe weisen eine mittlere Teilchengröße von weniger als 10  $\mu\text{m}$  (Volumenverteilung; Meßmethode: Coulter Counter) auf und enthalten vorzugsweise 18 bis 22 Gew.-%, insbesondere 20 bis 22 Gew.-% an gebundenem Wasser.

**[0150]** Im Rahmen der vorliegenden Erfindung ist es bevorzugt, dass die genannten Silikate, vorzugsweise Alkalisilikate, besonders bevorzugt kristalline oder amorphe Alkalidisilikate, in Wasch- oder Reinigungsmitteln, insbesondere in maschinellen Geschirrspülmitteln, in Mengen von 3 bis 60 Gew.-%, vorzugsweise von 8 bis 50 Gew.-% und insbesondere von 20 bis 40 Gew.-%, jeweils bezogen auf das Gewicht des Wasch- oder Reinigungsmittels, enthalten sind.

**[0151]** Selbstverständlich ist auch ein Einsatz der allgemein bekannten Phosphate als Buildersubstanzen möglich, sofern ein derartiger Einsatz nicht aus ökologischen Gründen vermieden werden sollte. Unter der Vielzahl der kommerziell erhältlichen Phosphate haben die Alkalimetallphosphate unter besonderer Bevorzugung von Pentanatrium- beziehungsweise Pentakaliumtriphosphat (Natrium- beziehungsweise Kaliumtripolyphosphat) in der Wasch- und Reinigungsmittel-Industrie die größte Bedeutung.

**[0152]** Alkalimetallphosphate ist dabei die summarische Bezeichnung für die Alkalimetall-(insbesondere Natrium- und Kalium-)Salze der verschiedenen Phosphorsäuren, bei denen man Metaphosphorsäuren ( $\text{HPO}_3$ )<sub>n</sub> und Orthophosphorsäure  $\text{H}_3\text{PO}_4$  neben höhermolekularen Vertretern unterscheiden kann. Die Phosphate vereinigen dabei mehrere Vorteile in sich: Sie wirken als Alkaliträger, verhindern Kalkbeläge auf Maschinenteilen beziehungsweise Kalkinkrustationen in Geweben und tragen überdies zur Reinigungsleistung bei.

**[0153]** Natriumdihydrogenphosphat,  $\text{NaH}_2\text{PO}_4$ , existiert als Dihydrat (Dichte  $1,91 \text{ gcm}^{-3}$ , Schmelzpunkt  $60^\circ$ ) und als Monohydrat (Dichte  $2,04 \text{ gcm}^{-3}$ ). Beide Salze sind weiße, in Wasser sehr leicht lösliche Pulver, die beim Erhitzen das Kristallwasser verlieren und bei  $200^\circ\text{C}$  in das schwach saure Diphosphat (Dinatriumhydrogendiphosphat,  $\text{Na}_2\text{H}_2\text{P}_2\text{O}_7$ ), bei höherer Temperatur in Natriumtrimetaphosphat ( $\text{Na}_3\text{P}_3\text{O}_9$ ) und Maddrellsches Salz (siehe unten), übergehen.  $\text{NaH}_2\text{PO}_4$  reagiert sauer; es entsteht, wenn Phosphorsäure mit Natronlauge auf einen pH-Wert von 4,5 eingestellt und die Maische versprüht wird. Kaliumdihydrogenphosphat (primäres oder einbasiges Kaliumphosphat, Kaliumbiphosphat, KDP),  $\text{KH}_2\text{PO}_4$ , ist ein weißes Salz der Dichte  $2,33 \text{ gcm}^{-3}$ , hat einen Schmelzpunkt von  $253^\circ\text{C}$  [Zersetzung unter Bildung von Kaliumpolyphosphat ( $\text{KPO}_3$ )<sub>x</sub>] und ist leicht löslich in Wasser.

**[0154]** Dinatriumhydrogenphosphat (sekundäres Natriumphosphat),  $\text{Na}_2\text{HPO}_4$ , ist ein farbloses, sehr leicht wasserlösliches kristallines Salz. Es existiert wasserfrei und mit 2 Mol. (Dichte  $2,066 \text{ gcm}^{-3}$ , Wasserverlust bei  $95^\circ$ ), 7 Mol. (Dichte  $1,68 \text{ gcm}^{-3}$ , Schmelzpunkt  $48^\circ\text{C}$  unter Verlust von  $5 \text{ H}_2\text{O}$ ) und 12 Mol. Wasser (Dichte  $1,52 \text{ gcm}^{-3}$ , Schmelzpunkt  $35^\circ\text{C}$  unter Verlust von  $5 \text{ H}_2\text{O}$ ), wird bei  $100^\circ\text{C}$  wasserfrei und geht bei stärkerem Erhitzen in das Diphosphat  $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$  über. Dinatriumhydrogenphosphat wird durch Neutralisation von Phosphorsäure mit Sodalösung unter Verwendung von Phenolphthalein als Indikator hergestellt. Dikaliumhydrogenphosphat (sekundäres od. zweibasiges Kaliumphosphat),  $\text{K}_2\text{HPO}_4$ , ist ein amorphes, weißes Salz, das in Wasser leicht löslich ist.

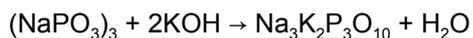
**[0155]** Trinatriumphosphat, tertiäres Natriumphosphat,  $\text{Na}_3\text{PO}_4$ , sind farblose Kristalle, die als Dodecahydrat eine Dichte von  $1,62 \text{ gcm}^{-3}$  und einen Schmelzpunkt von  $73\text{--}76^\circ\text{C}$  (Zersetzung), als Decahydrat (entsprechend  $19\text{--}20\% \text{ P}_2\text{O}_5$ ) einen Schmelzpunkt von  $100^\circ\text{C}$  und in wasserfreier Form (entsprechend  $39\text{--}40\% \text{ P}_2\text{O}_5$ ) eine Dichte von  $2,536 \text{ gcm}^{-3}$  aufweisen. Trinatriumphosphat ist in Wasser unter Alkalischer Reaktion leicht löslich und wird durch Eindampfen einer Lösung aus genau 1 Mol Dinatriumphosphat und 1 Mol NaOH hergestellt. Trikaliumphosphat (tertiäres oder dreibasiges Kaliumphosphat),  $\text{K}_3\text{PO}_4$ , ist ein weißes, zerfließliches, körniges Pulver der Dichte  $2,56 \text{ gcm}^{-3}$ , hat einen Schmelzpunkt von  $1340^\circ$  und ist in Wasser mit Alkalischer Reaktion leicht löslich. Es entsteht zum Beispiel beim Erhitzen von Thomasschlacke mit Kohle und Kaliumsulfat. Trotz des höheren Preises werden in der Reinigungsmittel-Industrie die leichter löslichen, daher hochwirksamen, Kaliumphosphate gegenüber entsprechenden Natrium-Verbindungen vielfach bevorzugt.

**[0156]** Tetranatriumdiphosphat (Natriumpyrophosphat),  $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$ , existiert in wasserfreier Form (Dichte  $2,534 \text{ gcm}^{-3}$ , Schmelzpunkt  $988^\circ\text{C}$ , auch  $880^\circ\text{C}$  angegeben) und als Decahydrat (Dichte  $1,815\text{--}1,836 \text{ gcm}^{-3}$ , Schmelzpunkt  $94^\circ\text{C}$  unter Wasserverlust). Beide Substanzen sind farblose, in Wasser mit Alkalischer Reaktion lösliche Kristalle.  $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$  entsteht beim Erhitzen von Dinatriumphosphat auf  $> 200^\circ\text{C}$  oder indem man Phosphorsäure mit Soda im stöchiometrischem Verhältnis umsetzt und die Lösung durch Versprühen entwässert. Das Decahydrat komplexiert Schwermetall-Salze und Härtebildner und verringert daher die Härte des Wassers. Kaliumdiphosphat (Kaliumpyrophosphat),  $\text{K}_4\text{P}_2\text{O}_7$ , existiert in Form des Trihydrats und stellt ein farbloses, hygroskopisches Pulver mit der Dichte  $2,33 \text{ gcm}^{-3}$  dar, das in Wasser löslich ist, wobei der pH-Wert der 1%igen Lösung bei  $25^\circ\text{C}$   $10,4$  beträgt.

**[0157]** Durch Kondensation des  $\text{NaH}_2\text{PO}_4$  beziehungsweise des  $\text{KH}_2\text{PO}_4$  entstehen höhermolekulare Natrium- und Kaliumphosphate, bei denen man cyclische Vertreter, die Natrium- beziehungsweise Kaliummetaphosphate und kettenförmige Typen, die Natrium- beziehungsweise Kaliumpolyphosphate, unterscheiden kann. Insbesondere für letztere sind eine Vielzahl von Bezeichnungen in Gebrauch: Schmelz- oder Glühphosphate, Grahamsches Salz, Kurrolsches und Maddrellsches Salz. Alle höheren Natrium- und Kaliumphosphate werden gemeinsam als kondensierte Phosphate bezeichnet.

**[0158]** Das technisch wichtige Pentanatriumtriphosphat ( $\text{Na}_5\text{P}_3\text{O}_{10}$ ; Natriumtripolyphosphat) ist ein wasserfrei

oder mit 6H<sub>2</sub>O kristallisierendes, nicht hygroskopisches, weißes, wasserlösliches Salz der allgemeinen Formel NaO-[P(O)(ONa)-O]<sub>n</sub>-Na mit n = 3. In 100 g Wasser lösen sich bei Zimmertemperatur etwa 17 g, bei 60°C ca. 20 g, bei 100°C rund 32 g des kristallwasserfreien Salzes; nach zweistündigem Erhitzen der Lösung auf 100°C entstehen durch Hydrolyse etwa 8% Orthophosphat und 15% Diphosphat. Bei der Herstellung von Pentanatriumtriphosphat wird Phosphorsäure mit Sodalösung oder Natronlauge im stöchiometrischen Verhältnis zur Reaktion gebracht und die Lösung durch Versprühen entwässert. Ähnlich wie Grahamsches Salz und Natriumdiphosphat löst Pentanatriumtriphosphat viele unlösliche Metall-Verbindungen (auch Kalkseifen usw.). Pentakaliumtriphosphat, K<sub>5</sub>P<sub>3</sub>O<sub>10</sub> (Kaliumtripolyphosphat), kommt beispielsweise in Form einer 50 Gew.-%-igen Lösung (> 23% P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, 25% K<sub>2</sub>O) in den Handel. Die Kaliumpolyphosphate finden in der Wasch- und Reinigungsmittel-Industrie breite Verwendung. Weiter existieren auch Natriumkaliumtripolyphosphate, welche ebenfalls im Rahmen der vorliegenden Erfindung einsetzbar sind. Diese entstehen beispielsweise, wenn man Natriumtrimetaphosphat mit KOH hydrolysiert:



**[0159]** Diese sind erfindungsgemäß genau wie Natriumtripolyphosphat, Kaliumtripolyphosphat oder Mischungen aus diesen beiden einsetzbar; auch Mischungen aus Natriumtripolyphosphat und Natriumkaliumtripolyphosphat oder Mischungen aus Kaliumtripolyphosphat und Natriumkaliumtripolyphosphat oder Gemische aus Natriumtripolyphosphat und Kaliumtripolyphosphat und Natriumkaliumtripolyphosphat sind erfindungsgemäß einsetzbar.

**[0160]** Werden im Rahmen der vorliegenden Anmeldung Phosphate als wasch- oder reinigungsaktive Substanzen in Wasch- oder Reinigungsmitteln eingesetzt, so enthalten bevorzugte Mittel diese(s) Phosphat(e), vorzugsweise Alkalimetallphosphat(e), besonders bevorzugt Pentanatrium- bzw. Pentakaliumtriphosphat (Natrium- bzw. Kaliumtripolyphosphat), in Mengen von 5 bis 80 Gew.-%, vorzugsweise von 15 bis 75 Gew.-% und insbesondere von 20 bis 70 Gew.-%, jeweils bezogen auf das Gewicht des Wasch- oder Reinigungsmittels.

**[0161]** Weitere Gerüststoffe sind die Alkaliträger. Als Alkaliträger gelten beispielsweise Alkalimetallhydroxide, Alkalimetallcarbonate, Alkalimetallhydrogencarbonate, Alkalimetallsesquicarbonat, die genannten Alkalisilikate, Alkalimetasilikate, und Mischungen der vorgenannten Stoffe, wobei im Sinne dieser Erfindung bevorzugt die Alkalicarbonate, insbesondere Natriumcarbonat, Natriumhydrogencarbonat oder Natriumsesquicarbonat eingesetzt werden. Besonders bevorzugt ist ein Buildersystem enthaltend eine Mischung aus Tripolyphosphat und Natriumcarbonat. Ebenfalls besonders bevorzugt ist ein Buildersystem enthaltend eine Mischung aus Tripolyphosphat und Natriumcarbonat und Natriumdisilikat. Aufgrund ihrer im Vergleich mit anderen Buildersubstanzen geringen chemischen Kompatibilität mit den übrigen Inhaltsstoffen von Wasch- oder Reinigungsmitteln, werden die Alkalimetallhydroxide bevorzugt nur in geringen Mengen, vorzugsweise in Mengen unterhalb 10 Gew.-%, bevorzugt unterhalb 6 Gew.-%, besonders bevorzugt unterhalb 4 Gew.-% und insbesondere unterhalb 2 Gew.-%, jeweils bezogen auf das Gesamtgewicht des Wasch- oder Reinigungsmittels, eingesetzt. Besonders bevorzugt werden Mittel, welche bezogen auf ihr Gesamtgewicht weniger als 0,5 Gew.-% und insbesondere keine Alkalimetallhydroxide enthalten.

**[0162]** Besonders bevorzugt ist der Einsatz von Carbonat(en) und/oder Hydrogencarbonat(en), vorzugsweise Alkalicarbonat(en), besonders bevorzugt Natriumcarbonat, in Mengen von 2 bis 50 Gew.-%, vorzugsweise von 5 bis 40 Gew.-% und insbesondere von 7,5 bis 30 Gew.-%, jeweils bezogen auf das Gewicht des Wasch- oder Reinigungsmittels. Besonders bevorzugt werden Mittel, welche bezogen auf das Gewicht des Wasch- oder Reinigungsmittels weniger als 20 Gew.-%, vorzugsweise weniger als 17 Gew.-%, bevorzugt weniger als 13 Gew.-% und insbesondere weniger als 9 Gew.-% Carbonat(e) und/oder Hydrogencarbonat(e), vorzugsweise Alkalicarbonat(e), besonders bevorzugt Natriumcarbonat enthalten.

**[0163]** Als organische Cobuilder sind insbesondere Polycarboxylate/Polycarbonsäuren, polymere Polycarboxylate, Polyasparaginsäure, Polyacetale, gegebenenfalls oxidierte Dextrine, weitere organische Cobuilder sowie Phosphonate zu nennen. Diese Stoffklassen werden nachfolgend beschrieben.

**[0164]** Brauchbare organische Gerüstsubstanzen sind beispielsweise die in Form ihrer Natriumsalze einsetzbaren Polycarbonsäuren, wobei unter Polycarbonsäuren solche Carbonsäuren verstanden werden, die mehr als eine Säurefunktion tragen. Beispielsweise sind dies Citronensäure, Adipinsäure, Bernsteinsäure, Glutarsäure, Apfelsäure, Weinsäure, Maleinsäure, Fumarsäure, Zuckersäuren, Aminocarbonsäuren, Nitrilotriessigsäure (NTA), sofern ein derartiger Einsatz aus ökologischen Gründen nicht zu vermeiden ist, sowie Mischungen aus diesen. Bevorzugte Salze sind die Salze der Polycarbonsäuren wie Citronensäure, Adipinsäure, Bernsteinsäure, Glutarsäure, Weinsäure, Zuckersäuren und Mischungen aus diesen.

**[0165]** Auch die Säuren an sich können eingesetzt werden. Sie besitzen neben ihrer Builderwirkung typischerweise auch die Eigenschaft einer Säuerungskomponente und dienen somit auch zur Einstellung eines niedrigeren und mildereren pH-Wertes von Wasch- oder Reinigungsmitteln, sofern nicht der sich durch die Mischung der übrigen Komponenten ergebende pH-Wert gewünscht ist. Insbesondere sind hierbei system- und umweltverträgliche Säuren wie Citronensäure, Essigsäure, Weinsäure, Apfelsäure, Milchsäure, Glykolsäure, Bernsteinsäure, Glutarsäure, Adipinsäure, Gluconsäure und beliebige Mischungen aus diesen zu nennen. Aber auch Mineralsäuren, insbesondere Schwefelsäure oder Basen, insbesondere Ammonium- oder Alkalihydroxide können als pH-Regulatoren dienen. Derartige Regulatoren sind in den erfindungsgemäßen Mitteln in Mengen von vorzugsweise nicht über 20 Gew.-%, insbesondere von 1,2 Gew.-% bis 17 Gew.-%, enthalten.

**[0166]** Als besonders vorteilhaft für die Reinigungs- und Klarspüleistung erfindungsgemäßer Geschirrspülmittel hat sich der Einsatz von Citronensäure und/oder Citraten in diesen Mitteln erwiesen. Erfindungsgemäß bevorzugt werden daher maschinelle Geschirrspülmittel, dadurch gekennzeichnet, dass das maschinelle Geschirrspülmittel Citronensäure oder ein Salz der Citronensäure enthält und das der Gewichtsanteil der Citronensäure oder des Salzes der Citronensäure vorzugsweise mehr als 10 Gew.-%, bevorzugt mehr als 15 Gew.-% und insbesondere zwischen 20 und 40 Gew.-% beträgt.

**[0167]** Als Gerüststoffe sind weiter polymere Polycarboxylate geeignet, dies sind beispielsweise die Alkalimetallsalze der Polyacrylsäure oder der Polymethacrylsäure, beispielsweise solche mit einer relativen Molekülmasse von 500 bis 70000 g/mol.

**[0168]** Bei den für polymere Polycarboxylate angegebenen Molmassen handelt es sich im Sinne dieser Schrift um gewichtsmittlere Molmassen  $M_w$  der jeweiligen Säureform, die grundsätzlich mittels Gelpermeationschromatographie (GPC) bestimmt wurden, wobei ein UV-Detektor eingesetzt wurde. Die Messung erfolgte dabei gegen einen externen Polyacrylsäure-Standard, der aufgrund seiner strukturellen Verwandtschaft mit den untersuchten Polymeren realistische Molgewichtswerte liefert. Diese Angaben weichen deutlich von den Molgewichtangaben ab, bei denen Polystyrolsulfonsäuren als Standard eingesetzt werden. Die gegen Polystyrolsulfonsäuren gemessenen Molmassen sind in der Regel deutlich höher als die in dieser Schrift angegebenen Molmassen.

**[0169]** Geeignete Polymere sind insbesondere Polyacrylate, die bevorzugt eine Molekülmasse von 2000 bis 20000 g/mol aufweisen. Aufgrund ihrer überlegenen Löslichkeit können aus dieser Gruppe wiederum die kurzkettigen Polyacrylate, die Molmassen von 2000 bis 10000 g/mol, und besonders bevorzugt von 3000 bis 5000 g/mol, aufweisen, bevorzugt sein.

**[0170]** Geeignet sind weiterhin copolymeren Polycarboxylate, insbesondere solche der Acrylsäure mit Methacrylsäure und der Acrylsäure oder Methacrylsäure mit Maleinsäure. Als besonders geeignet haben sich Copolymeren der Acrylsäure mit Maleinsäure erwiesen, die 50 bis 90 Gew.-% Acrylsäure und 50 bis 10 Gew.-% Maleinsäure enthalten. Ihre relative Molekülmasse, bezogen auf freie Säuren, beträgt im allgemeinen 2000 bis 70000 g/mol, vorzugsweise 20000 bis 50000 g/mol und insbesondere 30000 bis 40000 g/mol.

**[0171]** Die (co-)polymeren Polycarboxylate können entweder als Pulver oder als wässrige Lösung eingesetzt werden. Der Gehalt von Wasch- oder Reinigungsmitteln an (co-)polymeren Polycarboxylaten beträgt vorzugsweise 0,5 bis 20 Gew.-% und insbesondere 3 bis 10 Gew.-%.

**[0172]** Zur Verbesserung der Wasserlöslichkeit können die Polymere auch Allylsulfonsäuren, wie beispielsweise Allyloxybenzolsulfonsäure und Methallylsulfonsäure, als Monomer enthalten: Insbesondere bevorzugt sind auch biologisch abbaubare Polymere aus mehr als zwei verschiedenen Monomereinheiten, beispielsweise solche, die als Monomere Salze der Acrylsäure und der Maleinsäure sowie Vinylalkohol bzw. Vinylalkohol-Derivate oder die als Monomere Salze der Acrylsäure und der 2-Alkylallylsulfonsäure sowie Zucker-Derivate enthalten.

**[0173]** Weitere bevorzugte Copolymeren sind solche, die als Monomere Acrolein und Acrylsäure/Acrylsäuresalze bzw. Acrolein und Vinylacetat aufweisen.

**[0174]** Als Enthärter wirksame Polymere sind beispielsweise die Sulfonsäuregruppen-haltigen Polymere, welche mit besonderem Vorzug in maschinellen Geschirrspülmitteln eingesetzt werden.

**[0175]** Besonders bevorzugt als Sulfonsäuregruppen-haltige Polymere einsetzbar sind Copolymeren aus ungesättigten Carbonsäuren, Sulfonsäuregruppen-haltigen Monomeren und gegebenenfalls weiteren ionogenen

oder nichtionogenen Monomeren.

**[0176]** Im Rahmen der vorliegenden Erfindung sind als Monomer ungesättigte Carbonsäuren der Formel



bevorzugt, in der  $R^1$  bis  $R^3$  unabhängig voneinander für -H,  $-CH_3$ , einen geradkettigen oder verzweigten gesättigten Alkylrest mit 2 bis 12 Kohlenstoffatomen, einen geradkettigen oder verzweigten, ein- oder mehrfach ungesättigten Alkenylrest mit 2 bis 12 Kohlenstoffatomen, mit  $-NH_2$ ,  $-OH$  oder  $-COOH$  substituierte Alkyl- oder Alkenylreste oder für  $-COOH$  oder  $-COOR^4$  steht, wobei  $R^4$  ein gesättigter oder ungesättigter, geradkettiger oder verzweigter Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis 12 Kohlenstoffatomen ist.

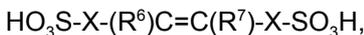
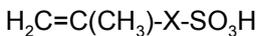
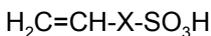
**[0177]** Unter den ungesättigten Carbonsäuren, die sich durch die vorstehende Formel beschreiben lassen, sind insbesondere Acrylsäure ( $R^1 = R^2 = R^3 = H$ ), Methacrylsäure ( $R^1 = R^2 = H$ ;  $R^3 = CH_3$ ) und/oder Maleinsäure ( $R^1 = COOH$ ;  $R^2 = R^3 = H$ ) bevorzugt.

**[0178]** Bei den Sulfonsäuregruppen-haltigen Monomeren sind solche der Formel



bevorzugt, in der  $R^5$  bis  $R^7$  unabhängig voneinander für -H,  $-CH_3$ , einen geradkettigen oder verzweigten gesättigten Alkylrest mit 2 bis 12 Kohlenstoffatomen, einen geradkettigen oder verzweigten, ein- oder mehrfach ungesättigten Alkenylrest mit 2 bis 12 Kohlenstoffatomen, mit  $-NH_2$ ,  $-OH$  oder  $-COOH$  substituierte Alkyl- oder Alkenylreste oder für  $-COOH$  oder  $-COOR^4$  steht, wobei  $R^4$  ein gesättigter oder ungesättigter, geradkettiger oder verzweigter Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis 12 Kohlenstoffatomen ist, und X für eine optional vorhandene Spacergruppe steht, die ausgewählt ist aus  $-(CH_2)_n-$  mit  $n = 0$  bis 4,  $-COO-(CH_2)_k-$  mit  $k = 1$  bis 6,  $-C(O)-NH-C(CH_3)_2-$  und  $-C(O)-NH-CH(CH_2CH_3)-$ .

**[0179]** Unter diesen Monomeren bevorzugt sind solche der Formeln



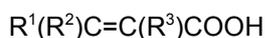
in denen  $R^6$  und  $R^7$  unabhängig voneinander ausgewählt sind aus -H,  $-CH_3$ ,  $-CH_2CH_3$ ,  $-CH_2CH_2CH_3$ ,  $-CH(CH_3)_2$  und X für eine optional vorhandene Spacergruppe steht, die ausgewählt ist aus  $-(CH_2)_n-$  mit  $n = 0$  bis 4,  $-COO-(CH_2)_k-$  mit  $k = 1$  bis 6,  $-C(O)-NH-C(CH_3)_2-$  und  $-C(O)-NH-CH(CH_2CH_3)-$ .

**[0180]** Besonders bevorzugte Sulfonsäuregruppen-haltige Monomere sind dabei 1-Acrylamido-1-propansulfonsäure, 2-Acrylamido-2-propansulfonsäure, 2-Acrylamido-2-methyl-1-propansulfonsäure, 2-Methacrylamido-2-methyl-1-propansulfonsäure, 3-Methacrylamido-2-hydroxy-propansulfonsäure, Allylsulfonsäure, Methallylsulfonsäure, Allyloxybenzolsulfonsäure, Methallyloxybenzolsulfonsäure, 2-Hydroxy-3-(2-propenyloxy)propansulfonsäure, 2-Methyl-2-propen 1-sulfonsäure, Styrolsulfonsäure, Vinylsulfonsäure, 3-Sulfopropylacrylat, 3-Sulfopropylmethacrylat, Sulfomethacrylamid, Sulfomethylmethacrylamid sowie wasserlösliche Salze der genannten Säuren.

**[0181]** Als weitere ionogene oder nichtionogene Monomere kommen insbesondere ethylenisch ungesättigte Verbindungen in Betracht. Vorzugsweise beträgt der Gehalt der eingesetzten Polymere an diesen weiteren ionogenen oder nichtionogenen Monomeren weniger als 20 Gew.-%, bezogen auf das Polymer. Besonders bevorzugt zu verwendende Polymere bestehen lediglich aus Monomeren der Formel  $R^1(R^2)C=C(R^3)COOH$  und Monomeren der Formel  $R^5(R^6)C=C(R^7)-X-SO_3H$ .

**[0182]** Zusammenfassend sind Copolymere aus

i) ungesättigten Carbonsäuren der Formel



in der  $R^1$  bis  $R^3$  unabhängig voneinander für -H,  $-CH_3$ , einen geradkettigen oder verzweigten gesättigten

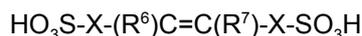
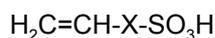
Alkylrest mit 2 bis 12 Kohlenstoffatomen, einen geradkettigen oder verzweigten, ein- oder mehrfach ungesättigten Alkenylrest mit 2 bis 12 Kohlenstoffatomen, mit  $-\text{NH}_2$ ,  $-\text{OH}$  oder  $-\text{COOH}$  substituierte Alkyl- oder Alkenylreste wie vorstehend definiert oder für  $-\text{COOH}$  oder  $-\text{COOR}^4$  steht, wobei  $\text{R}^4$  ein gesättigter oder ungesättigter, geradkettiger oder verzweigter Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis 12 Kohlenstoffatomen ist,  
ii) Sulfonsäuregruppen-haltigen Monomeren der Formel



in der  $\text{R}^5$  bis  $\text{R}^7$  unabhängig voneinander für  $-\text{H}$ ,  $-\text{CH}_3$ , einen geradkettigen oder verzweigten gesättigten Alkylrest mit 2 bis 12 Kohlenstoffatomen, einen geradkettigen oder verzweigten, ein- oder mehrfach ungesättigten Alkenylrest mit 2 bis 12 Kohlenstoffatomen, mit  $-\text{NH}_2$ ,  $-\text{OH}$  oder  $-\text{COOH}$  substituierte Alkyl- oder Alkenylreste wie vorstehend definiert oder für  $-\text{COOH}$  oder  $-\text{COOR}^4$  steht, wobei  $\text{R}^4$  ein gesättigter oder ungesättigter, geradkettiger oder verzweigter Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis 12 Kohlenstoffatomen ist, und X für eine optional vorhandene Spacergruppe steht, die ausgewählt ist aus  $-(\text{CH}_2)_n-$  mit  $n = 0$  bis 4,  $-\text{COO}-(\text{CH}_2)_k-$  mit  $k = 1$  bis 6,  $-\text{C}(\text{O})\text{-NH-C}(\text{CH}_3)_2-$  und  $-\text{C}(\text{O})\text{-NH-CH}(\text{CH}_2\text{CH}_3)-$   
iii) gegebenenfalls weiteren ionogenen oder nichtionogenen Monomeren besonders bevorzugt.

**[0183]** Weitere besonders bevorzugte Copolymere bestehen aus

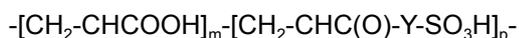
- i) einer oder mehreren ungesättigter Carbonsäuren aus der Gruppe Acrylsäure, Methacrylsäure und/oder Maleinsäure
- ii) einem oder mehreren Sulfonsäuregruppen-haltigen Monomeren der Formeln:



in der  $\text{R}^6$  und  $\text{R}^7$  unabhängig voneinander ausgewählt sind aus  $-\text{H}$ ,  $-\text{CH}_3$ ,  $-\text{CH}_2\text{CH}_3$ ,  $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$ ,  $-\text{CH}(\text{CH}_3)_2$  und X für eine optional vorhandene Spacergruppe steht, die ausgewählt ist aus  $-(\text{CH}_2)_n-$  mit  $n = 0$  bis 4,  $-\text{COO}-(\text{CH}_2)_k-$  mit  $k = 1$  bis 6,  $-\text{C}(\text{O})\text{-NH-C}(\text{CH}_3)_2-$  und  $-\text{C}(\text{O})\text{-NH-CH}(\text{CH}_2\text{CH}_3)-$   
iii) gegebenenfalls weiteren ionogenen oder nichtionogenen Monomeren.

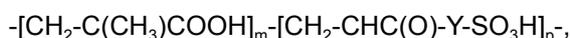
**[0184]** Die Copolymere können die Monomere aus den Gruppen i) und ii) sowie gegebenenfalls iii) in variierenden Mengen enthalten, wobei sämtliche Vertreter aus der Gruppe i) mit sämtlichen Vertretern aus der Gruppe ii) und sämtlichen Vertretern aus der Gruppe iii) kombiniert werden können. Besonders bevorzugte Polymere weisen bestimmte Struktureinheiten auf, die nachfolgend beschrieben werden.

**[0185]** So sind beispielsweise Copolymere bevorzugt, die Struktureinheiten der Formel



enthalten, in der m und p jeweils für eine ganze natürliche Zahl zwischen 1 und 2000 sowie Y für eine Spacergruppe steht, die ausgewählt ist aus substituierten oder unsubstituierten aliphatischen, aromatischen oder substituierten aromatischen Kohlenwasserstoffresten mit 1 bis 24 Kohlenstoffatomen, wobei Spacergruppen, in denen Y für  $-\text{O}-(\text{CH}_2)_n-$  mit  $n = 0$  bis 4, für  $-\text{O}-(\text{C}_6\text{H}_4)-$ , für  $-\text{NH-C}(\text{CH}_3)_2-$  oder  $\text{NH-CH}(\text{CH}_2\text{CH}_3)-$  steht, bevorzugt sind.

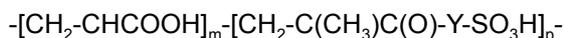
**[0186]** Diese Polymere werden durch Copolymerisation von Acrylsäure mit einem Sulfonsäuregruppen-haltigen Acrylsäurederivat hergestellt. Copolymerisiert man das Sulfonsäuregruppen-haltige Acrylsäurederivat mit Methacrylsäure, gelangt man zu einem anderen Polymer, dessen Einsatz ebenfalls bevorzugt ist. Die entsprechenden Copolymere enthalten die Struktureinheiten der Formel



in der m und p jeweils für eine ganze natürliche Zahl zwischen 1 und 2000 sowie Y für eine Spacergruppe steht, die ausgewählt ist aus substituierten oder unsubstituierten aliphatischen, aromatischen oder substituierten aromatischen Kohlenwasserstoffresten mit 1 bis 24 Kohlenstoffatomen, wobei Spacergruppen, in denen Y für

$-O-(CH_2)_n-$  mit  $n = 0$  bis 4, für  $-O-(C_6H_4)-$ , für  $-NH-C(CH_3)_2-$  oder  $-NH-CH(CH_2CH_3)-$  steht, bevorzugt sind.

**[0187]** Völlig analog lassen sich Acrylsäure und/oder Methacrylsäure auch mit Sulfonsäuregruppen-haltigen Methacrylsäurederivaten copolymerisieren, wodurch die Struktureinheiten im Molekül verändert werden. So sind Copolymere, welche Struktureinheiten der Formel

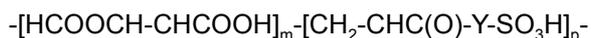


enthalten, in der  $m$  und  $p$  jeweils für eine ganze natürliche Zahl zwischen 1 und 2000 sowie  $Y$  für eine Spacergruppe steht, die ausgewählt ist aus substituierten oder unsubstituierten aliphatischen, aromatischen oder substituierten aromatischen Kohlenwasserstoffresten mit 1 bis 24 Kohlenstoffatomen, wobei Spacergruppen, in denen  $Y$  für  $-O-(CH_2)_n-$  mit  $n = 0$  bis 4, für  $-O-(C_6H_4)-$ , für  $-NH-C(CH_3)_2-$  oder  $-NH-CH(CH_2CH_3)-$  steht, besonders bevorzugt sind, ebenso bevorzugt wie Copolymere, die Struktureinheiten der Formel



enthalten, in der  $m$  und  $p$  jeweils für eine ganze natürliche Zahl zwischen 1 und 2000 sowie  $Y$  für eine Spacergruppe steht, die ausgewählt ist aus substituierten oder unsubstituierten aliphatischen, aromatischen oder substituierten aromatischen Kohlenwasserstoffresten mit 1 bis 24 Kohlenstoffatomen, wobei Spacergruppen, in denen  $Y$  für  $-O-(CH_2)_n-$  mit  $n = 0$  bis 4, für  $-O-(C_6H_4)-$ , für  $-NH-C(CH_3)_2-$  oder  $-NH-CH(CH_2CH_3)-$  steht, bevorzugt sind.

**[0188]** Anstelle von Acrylsäure und/oder Methacrylsäure bzw. in Ergänzung hierzu kann auch Maleinsäure als besonders bevorzugtes Monomer aus der Gruppe i) eingesetzt werden. Man gelangt auf diese Weise zu erfindungsgemäß bevorzugten Copolymeren, die Struktureinheiten der Formel

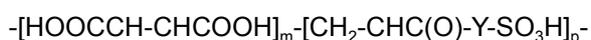
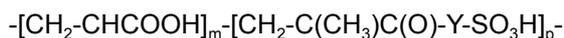
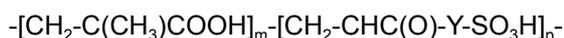


enthalten, in der  $m$  und  $p$  jeweils für eine ganze natürliche Zahl zwischen 1 und 2000 sowie  $Y$  für eine Spacergruppe steht, die ausgewählt ist aus substituierten oder unsubstituierten aliphatischen, aromatischen oder araliphatischen Kohlenwasserstoffresten mit 1 bis 24 Kohlenstoffatomen, wobei Spacergruppen, in denen  $Y$  für  $-O-(CH_2)_n-$  mit  $n = 0$  bis 4, für  $-O-(C_6H_4)-$ , für  $-NH-C(CH_3)_2-$  oder  $-NH-CH(CH_2CH_3)-$  steht, bevorzugt sind. Erfindungsgemäß bevorzugt sind weiterhin Copolymere, die Struktureinheiten der Formel



enthalten, in der  $m$  und  $p$  jeweils für eine ganze natürliche Zahl zwischen 1 und 2000 sowie  $Y$  für eine Spacergruppe steht, die ausgewählt ist aus substituierten oder unsubstituierten aliphatischen, aromatischen oder substituierten aromatischen Kohlenwasserstoffresten mit 1 bis 24 Kohlenstoffatomen, wobei Spacergruppen, in denen  $Y$  für  $-O-(CH_2)_n-$  mit  $n = 0$  bis 4, für  $-O-(C_6H_4)-$ , für  $-NH-C(CH_3)_2-$  oder  $-NH-CH(CH_2CH_3)-$  steht, bevorzugt sind.

**[0189]** Zusammenfassend sind erfindungsgemäß solche Copolymere bevorzugt, die Struktureinheiten der Formeln



enthalten, in denen  $m$  und  $p$  jeweils für eine ganze natürliche Zahl zwischen 1 und 2000 sowie  $Y$  für eine Spacergruppe steht, die ausgewählt ist aus substituierten oder unsubstituierten aliphatischen, aromatischen oder substituierten aromatischen Kohlenwasserstoffresten mit 1 bis 24 Kohlenstoffatomen, wobei Spacergrup-

pen, in denen Y für  $-O-(CH_2)_n-$  mit  $n = 0$  bis 4, für  $-O-(C_6H_4)-$ , für  $-NH-C(CH_3)_2-$  oder  $-NH-CH(CH_2CH_3)-$  steht, bevorzugt sind.

**[0190]** In den Polymeren können die Sulfonsäuregruppen ganz oder teilweise in neutralisierter Form vorliegen, d. h. dass das acide Wasserstoffatom der Sulfonsäuregruppe in einigen oder allen Sulfonsäuregruppen gegen Metallionen, vorzugsweise Alkalimetallionen und insbesondere gegen Natriumionen, ausgetauscht sein kann. Der Einsatz von teil- oder vollneutralisierten sulfonsäuregruppenhaltigen Copolymeren ist erfindungsgemäß bevorzugt.

**[0191]** Die Monomerenverteilung der erfindungsgemäß bevorzugt eingesetzten Copolymeren beträgt bei Copolymeren, die nur Monomere aus den Gruppen i) und ii) enthalten, vorzugsweise jeweils 5 bis 95 Gew.-% i) bzw. ii), besonders bevorzugt 50 bis 90 Gew.-% Monomer aus der Gruppe i) und 10 bis 50 Gew.-% Monomer aus der Gruppe ii), jeweils bezogen auf das Polymer.

**[0192]** Bei Terpolymeren sind solche besonders bevorzugt, die 20 bis 85 Gew.-% Monomer aus der Gruppe i), 10 bis 60 Gew.-% Monomer aus der Gruppe ii) sowie 5 bis 30 Gew.-% Monomer aus der Gruppe iii) enthalten.

**[0193]** Die Molmasse der erfindungsgemäß bevorzugt eingesetzten Sulfo-Copolymere kann variiert werden, um die Eigenschaften der Polymere dem gewünschten Verwendungszweck anzupassen. Bevorzugte Wasch- oder Reinigungsmittel sind dadurch gekennzeichnet, dass die Copolymere Molmassen von 2000 bis 200.000  $g\text{mol}^{-1}$ , vorzugsweise von 4000 bis 25.000  $g\text{mol}^{-1}$  und insbesondere von 5000 bis 15.000  $g\text{mol}^{-1}$  aufweisen.

**[0194]** Ebenso sind als weitere bevorzugte Buildersubstanzen polymere Aminodicarbonsäuren, deren Salze oder deren Vorläufersubstanzen zu nennen. Besonders bevorzugt sind Polyasparaginsäuren bzw. deren Salze.

**[0195]** Weitere geeignete Buildersubstanzen sind Polyacetale, welche durch Umsetzung von Dialdehyden mit Polyolcarbonsäuren, welche 5 bis 7 C-Atome und mindestens 3 Hydroxylgruppen aufweisen, erhalten werden können. Bevorzugte Polyacetale werden aus Dialdehyden wie Glyoxal, Glutaraldehyd, Terephthalaldehyd sowie deren Gemischen und aus Polyolcarbonsäuren wie Gluconsäure und/oder Glucoheptonsäure erhalten.

**[0196]** Weitere geeignete organische Buildersubstanzen sind Dextrine, beispielsweise Oligomere bzw. Polymere von Kohlenhydraten, die durch partielle Hydrolyse von Stärken erhalten werden können. Die Hydrolyse kann nach üblichen, beispielsweise säure- oder enzymkatalysierten Verfahren durchgeführt werden. Vorzugsweise handelt es sich um Hydrolyseprodukte mit mittleren Molmassen im Bereich von 400 bis 500000  $g/mol$ . Dabei ist ein Polysaccharid mit einem Dextrose-Äquivalent (DE) im Bereich von 0,5 bis 40, insbesondere von 2 bis 30 bevorzugt, wobei DE ein gebräuchliches Maß für die reduzierende Wirkung eines Polysaccharids im Vergleich zu Dextrose, welche ein DE von 100 besitzt, ist. Brauchbar sind sowohl Maltodextrine mit einem DE zwischen 3 und 20 und Trockenglucosesirupe mit einem DE zwischen 20 und 37 als auch sogenannte Gelbdextrine und Weißdextrine mit höheren Molmassen im Bereich von 2000 bis 30000  $g/mol$ .

**[0197]** Bei den oxidierten Derivaten derartiger Dextrine handelt es sich um deren Umsetzungsprodukte mit Oxidationsmitteln, welche in der Lage sind, mindestens eine Alkoholfunktion des Saccharidrings zur Carbonsäurefunktion zu oxidieren.

**[0198]** Auch Oxydisuccinate und andere Derivate von Disuccinaten, vorzugsweise Ethylendiamindisuccinat, sind weitere geeignete Cobuilder. Dabei wird Ethylendiamin-N,N'-disuccinat (EDDS) bevorzugt in Form seiner Natrium- oder Magnesiumsalze verwendet. Weiterhin bevorzugt sind in diesem Zusammenhang auch Glycerindisuccinate und Glycerintrisuccinate. Geeignete Einsatzmengen liegen bei 3 bis 15 Gew.-%.

**[0199]** Mit besonderem Vorzug enthalten die erfindungsgemäßen maschinelle Geschirrspülmittel Methylglycindiessigsäure oder ein Salz der Methylglycindiessigsäure, wobei der Gewichtsanteil der Methylglycindiessigsäure oder des Salzes der Methylglycindiessigsäure vorzugsweise zwischen 0,5 und 15 Gew.-%, bevorzugt zwischen 0,5 und 10 Gew.-% und insbesondere zwischen 0,5 und 6 Gew.-% beträgt.

**[0200]** Weitere brauchbare organische Cobuilder sind beispielsweise acetylierte Hydroxycarbonsäuren bzw. deren Salze, welche gegebenenfalls auch in Lactonform vorliegen können und welche mindestens 4 Kohlenstoffatome und mindestens eine Hydroxygruppe sowie maximal zwei Säuregruppen enthalten.

**[0201]** Eine weitere Substanzklasse mit Cobuildereigenschaften stellen die Phosphonate dar. Dabei handelt es sich insbesondere um Hydroxyalkan- beziehungsweise Aminoalkanphosphonate. Unter den Hydroxyalkanphosphonaten ist das 1-Hydroxyethan-1,1-diphosphonat (HEDP) von besonderer Bedeutung als Cobuilder. Es wird vorzugsweise als Natriumsalz eingesetzt, wobei das Dinatriumsalz neutral und das Tetranatriumsalz alkalisch (pH 9) reagiert. Als Aminoalkanphosphonate kommen vorzugsweise Ethylendiamintetramethylenphosphonat (EDTMP), Diethylentriaminpentamethylenphosphonat (DTPMP) sowie deren höhere Homologe in Frage. Sie werden vorzugsweise in Form der neutral reagierenden Natriumsalze, z. B. als Hexanatriumsalz der EDTMP beziehungsweise als Hepta- und Octa-Natriumsalz der DTPMP, eingesetzt. Als Builder wird dabei aus der Klasse der Phosphonate bevorzugt HEDP verwendet. Die Aminoalkanphosphonate besitzen zudem ein ausgeprägtes Schwermetallbindevermögen. Dementsprechend kann es, insbesondere wenn die Mittel auch Bleiche enthalten, bevorzugt sein, Aminoalkanphosphonate, insbesondere DTPMP, einzusetzen, oder Mischungen aus den genannten Phosphonaten zu verwenden.

**[0202]** Darüberhinaus können alle Verbindungen, die in der Lage sind, Komplexe mit Erdalkalitionen auszubilden, als Cobuilder eingesetzt werden.

**[0203]** Buildersubstanzen können in den erfindungsgemäßen Wasch- oder Reinigungsmitteln gegebenenfalls in Mengen bis zu 90 Gew.-% enthalten sein. Sie sind vorzugsweise in Mengen bis zu 75 Gew.-% enthalten. Erfindungsgemäße Waschmittel weisen Buildergehalte von insbesondere 5 Gew.-% bis 50 Gew.-% auf. In erfindungsgemäßen Mitteln für die Reinigung harter Oberflächen, insbesondere zur maschinellen Reinigung von Geschirr, beträgt der Gehalt an Buildersubstanzen insbesondere 5 Gew.-% bis 88 Gew.-%, wobei in derartigen Mitteln vorzugsweise keine wasserunlöslichen Buildermaterialien eingesetzt werden. In einer bevorzugten Ausführungsform erfindungsgemäßer Mittel zur insbesondere maschinellen Reinigung von Geschirr sind 20 Gew.-% bis 40 Gew.-% wasserlöslicher organischer Builder, insbesondere Alkalicitrat, 5 Gew.-% bis 15 Gew.-% Alkalicarbonat und 20 Gew.-% bis 40 Gew.-% Alkalidisilikat enthalten.

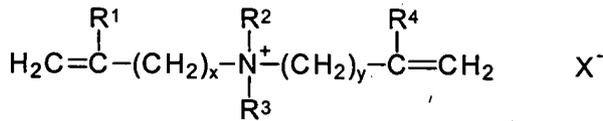
**[0204]** Zur Gruppe der Polymere zählen insbesondere die wasch- oder reinigungsaktiven Polymere, beispielsweise die Klarspülpolymere und/oder als Enthärter wirksame Polymere. Generell sind in Wasch- oder Reinigungsmitteln neben nichtionischen Polymeren auch kationische, anionische und amphotere Polymere einsetzbar.

**[0205]** „Kationische Polymere“ im Sinne der vorliegenden Erfindung sind Polymere, welche eine positive Ladung im Polymermolekül tragen. Diese kann beispielsweise durch in der Polymerkette vorliegende (Alkyl-)Ammoniumgruppierungen oder andere positiv geladene Gruppen realisiert werden. Besonders bevorzugte kationische Polymere stammen aus den Gruppen der quaternierten Cellulose-Derivate, der Polysiloxane mit quaternären Gruppen, der kationischen Guar-Derivate, der polymeren Dimethyldiallylammoniumsalze und deren Copolymere mit Estern und Amiden von Acrylsäure und Methacrylsäure, der Copolymere des Vinylpyrrolidons mit quaternierten Derivaten des Dialkylaminoacrylats und -methacrylats, der Vinylpyrrolidon-Methoimidazoliumchlorid-Copolymere, der quaternierter Polyvinylalkohole oder der unter den INCI-Bezeichnungen Polyquaternium 2, Polyquaternium 17, Polyquaternium 18 und Polyquaternium 27 angegeben Polymere.

**[0206]** „Amphotere Polymere“ im Sinne der vorliegenden Erfindung weisen neben einer positiv geladenen Gruppe in der Polymerkette weiterhin auch negativ geladenen Gruppen bzw. Monomereinheiten auf. Bei diesen Gruppen kann es sich beispielsweise um Carbonsäuren, Sulfonsäuren oder Phosphonsäuren handeln.

**[0207]** Bevorzugte Wasch- oder Reinigungsmittel, insbesondere bevorzugte maschinelle Geschirrspülmittel, sind dadurch gekennzeichnet, dass sie ein Polymer a) enthalten, welches Monomereinheiten der Formel  $R^1R^2C=CR^3R^4$  aufweist, in der jeder Rest  $R^1$ ,  $R^2$ ,  $R^3$ ,  $R^4$  unabhängig voneinander ausgewählt ist aus Wasserstoff, derivatisierter Hydroxygruppe,  $C_{1-30}$  linearen oder verzweigten Alkylgruppen, Aryl, Aryl substituierten  $C_{1-30}$  linearen oder verzweigten Alkylgruppen, polyalkoxylierte Alkylgruppen, heteroatomaren organischen Gruppen mit mindestens einer positiven Ladung ohne geladenen Stickstoff, mindestens ein quaterniertes N-Atom oder mindestens eine Aminogruppe mit einer positiven Ladung im Teilbereich des pH-Bereichs von 2 bis 11, oder Salze hiervon, mit der Maßgabe, dass mindestens ein Rest  $R^1$ ,  $R^2$ ,  $R^3$ ,  $R^4$  eine heteroatomare organische Gruppe mit mindestens einer positiven Ladung ohne geladenen Stickstoff, mindestens ein quaterniertes N-Atom oder mindestens eine Aminogruppe mit einer positiven Ladung ist.

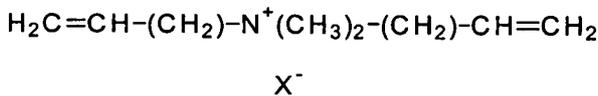
**[0208]** Im Rahmen der vorliegenden Anmeldung besonders bevorzugte kationische oder amphotere Polymere enthalten als Monomereinheit eine Verbindung der allgemeinen Formel



bei der  $\text{R}^1$  und  $\text{R}^4$  unabhängig voneinander für H oder einen linearen oder verzweigten Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis 6 Kohlenstoffatomen steht;  $\text{R}^2$  und  $\text{R}^3$  unabhängig voneinander für eine Alkyl-, Hydroxyalkyl-, oder Aminoalkylgruppe stehen, in denen der Alkylrest linear oder verzweigt ist und zwischen 1 und 6 Kohlenstoffatomen aufweist, wobei es sich vorzugsweise um eine Methylgruppe handelt; x und y unabhängig voneinander für ganze Zahlen zwischen 1 und 3 stehen. X repräsentiert ein Gegenion, vorzugsweise ein Gegenion aus der Gruppe Chlorid, Bromid, Iodid, Sulfat, Hydrogensulfat, Methosulfat, Laurylsulfat, Dodecylbenzolsulfonat, p-Toluolsulfonat (Tosylat), Cumolsulfonat, Xyloisulfonat, Phosphat, Citrat, Formiat, Acetat oder deren Mischungen.

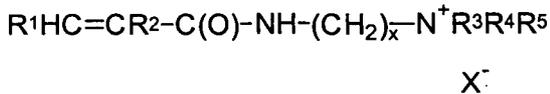
**[0209]** Bevorzugte Reste  $\text{R}^1$  und  $\text{R}^4$  in der vorstehenden Formel sind ausgewählt aus  $-\text{CH}_3$ ,  $-\text{CH}_2-\text{CH}_3$ ,  $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_3$ ,  $-\text{CH}(\text{CH}_3)-\text{CH}_3$ ,  $-\text{CH}_2-\text{OH}$ ,  $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{OH}$ ,  $-\text{CH}(\text{OH})-\text{CH}_3$ ,  $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{OH}$ ,  $-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{OH})-\text{CH}_3$ ,  $\text{CH}(\text{OH})-\text{CH}_2-\text{CH}_3$ , und  $-(\text{CH}_2\text{CH}_2-\text{O})_n\text{H}$ .

**[0210]** Ganz besonders bevorzugt werden Polymere, welche eine kationische Monomereinheit der vorstehenden allgemeinen Formel aufweisen, bei der  $\text{R}^1$  und  $\text{R}^4$  für H stehen,  $\text{R}^2$  und  $\text{R}^3$  für Methyl stehen und x und y jeweils 1 sind. Die entsprechenden Monomereinheit der Formel



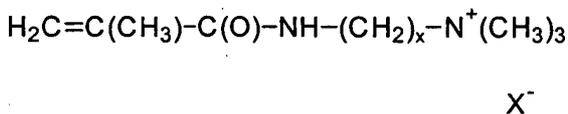
werden im Falle von  $\text{X}^- = \text{Chlorid}$  auch als DADMAC (Diallyldimethylammonium-Chlorid) bezeichnet.

**[0211]** Weitere besonders bevorzugte kationische oder amphotere Polymere enthalten eine Monomereinheit der allgemeinen Formel



in der  $\text{R}^1$ ,  $\text{R}^2$ ,  $\text{R}^3$ ,  $\text{R}^4$  und  $\text{R}^5$  unabhängig voneinander für einen linearen oder verzweigten, gesättigten oder ungesättigten Alkyl-, oder Hydroxyalkylrest mit 1 bis 6 Kohlenstoffatomen, vorzugsweise für einen linearen oder verzweigten Alkylrest ausgewählt aus  $-\text{CH}_3$ ,  $-\text{CH}_2-\text{CH}_3$ ,  $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_3$ ,  $-\text{CH}(\text{CH}_3)-\text{CH}_3$ ,  $-\text{CH}_2-\text{OH}$ ,  $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{OH}$ ,  $-\text{CH}(\text{OH})-\text{CH}_3$ ,  $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{OH}$ ,  $-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{OH})-\text{CH}_3$ ,  $-\text{CH}(\text{OH})-\text{CH}_2-\text{CH}_3$ , und  $-(\text{CH}_2\text{CH}_2-\text{O})_n\text{H}$  steht und x für eine ganze Zahl zwischen 1 und 6 steht.

**[0212]** Ganz besonders bevorzugt werden im Rahmen der vorliegenden Anmeldung Polymere, welche eine kationische Monomereinheit der vorstehenden allgemeinen Formel aufweisen, bei der  $\text{R}^1$  für H und  $\text{R}^2$ ,  $\text{R}^3$ ,  $\text{R}^4$  und  $\text{R}^5$  für Methyl stehen und x für 3 steht. Die entsprechenden Monomereinheiten der Formel



werden im Falle von  $\text{X}^- = \text{Chlorid}$  auch als MAPTAC (Methacrylamidopropyl-trimethylammonium-Chlorid) bezeichnet.

**[0213]** Erfindungsgemäß bevorzugt werden Polymere eingesetzt, die als Monomereinheiten Diallyldimethylammoniumsalze und/oder Acrylamidopropyltrimethylammoniumsalze enthalten.

**[0214]** Die zuvor erwähnten amphoteren Polymere weisen nicht nur kationische Gruppen, sondern auch anionische Gruppen bzw. Monomereinheiten auf. Derartige anionischen Monomereinheiten stammen beispielsweise aus der Gruppe der linearen oder verzweigten, gesättigten oder ungesättigten Carboxylate, der linearen oder verzweigten, gesättigten oder ungesättigten Phosphonate, der linearen oder verzweigten, gesättigten oder ungesättigten Sulfate oder der linearen oder verzweigten, gesättigten oder ungesättigten Sulfonate. Bevorzugte Monomereinheiten sind die Acrylsäure, die (Meth)acrylsäure, die (Dimethyl)acrylsäure, die

(Ethyl)acrylsäure, die Cyanoacrylsäure, die Vinylessigsäure, die Allylessigsäure, die Crotonsäure, die Maleinsäure, die Fumarsäure, die Zimtsäure und ihre Derivate, die Allylsulfonsäuren, wie beispielsweise Allyloxybenzolsulfonsäure und Methallylsulfonsäure oder die Allylphosphonsäuren.

**[0215]** Bevorzugte einsetzbare amphotere Polymere stammen aus der Gruppe der Alkylacrylamid/Acrylsäure-Copolymere, der Alkylacrylamid/Methacrylsäure-Copolymere, der Alkylacrylamid/Methylmethacrylsäure-Copolymere, der Alkylacrylamid/Acrylsäure/Alkyl-aminoalkyl(meth)acrylsäure-Copolymere, der Alkylacrylamid/Methacrylsäure/Alkylaminoalkyl(meth)-acrylsäure-Copolymere, der Alkylacrylamid/Methylmethacrylsäure/Alkylaminoalkyl(meth)acrylsäure-Copolymere, der Alkylacrylamid/Alkylmethacrylat/Alkylaminoethylmethacrylat/Alkylmethacrylat-Copolymere sowie der Copolymere aus ungesättigten Carbonsäuren, kationisch derivatisierten ungesättigten Carbonsäuren und gegebenenfalls weiteren ionischen oder nichtionogenen Monomeren.

**[0216]** Bevorzugt einsetzbare zwitterionische Polymere stammen aus der Gruppe der Acrylamidoalkyltrialkylammoniumchlorid/Acrylsäure-Copolymere sowie deren Alkali- und Ammoniumsalze, der Acrylamidoalkyltrialkylammoniumchlorid/Methacrylsäure-Copolymere sowie deren Alkali- und Ammoniumsalze und der Methacrolethylbetain/Methacrylat-Copolymere.

**[0217]** Bevorzugt werden weiterhin amphotere Polymere, welche neben einem oder mehreren anionischen Monomeren als kationische Monomere Methacrylamidoalkyl-trialkylammoniumchlorid und Dimethyl(diallyl)ammoniumchlorid umfassen.

**[0218]** Besonders bevorzugte amphotere Polymere stammen aus der Gruppe der Methacrylamidoalkyltrialkylammoniumchlorid/Dimethyl(diallyl)ammoniumchlorid/Acrylsäure-Copolymere, der Methacrylamidoalkyltrialkylammoniumchlorid/Dimethyl(diallyl)ammoniumchlorid/Methacrylsäure-Copolymere und der Methacrylamidoalkyltrialkylammoniumchlorid/Dimethyl(diallyl)ammoniumchlorid/Alkyl(meth)acrylsäure-Copolymere sowie deren Alkali- und Ammoniumsalze.

**[0219]** Insbesondere bevorzugt werden amphotere Polymere aus der Gruppe der Methacrylamidopropyltrimethylammoniumchlorid/Dimethyl(diallyl)ammoniumchlorid/Acrylsäure-Copolymere, der Methacrylamidopropyltrimethylammoniumchlorid/Dimethyl(diallyl)ammoniumchlorid/Acrylsäure-Copolymere und der Methacrylamidopropyltrimethylammoniumchlorid/Dimethyl(diallyl)ammoniumchlorid/Alkyl(meth)acrylsäure-Copolymere sowie deren Alkali- und Ammoniumsalze.

**[0220]** In einer besonders bevorzugten Ausführungsform der vorliegenden Erfindung liegen die Polymere in vorkonfektionierter Form vor. Zur Konfektionierung der Polymere eignet sich dabei u. a.

- die Verkapselung der Polymere mittels wasserlöslicher oder wasserdispergierbarer Beschichtungsmittel, vorzugsweise mittels wasserlöslicher oder wasserdispergierbarer natürlicher oder synthetischer Polymere;
- die Verkapselung der Polymere mittels wasserunlöslicher, schmelzbarer Beschichtungsmittel, vorzugsweise mittels wasserunlöslicher Beschichtungsmittel aus der Gruppe der Wachse oder Paraffine mit einem Schmelzpunkt oberhalb 30°C;
- die Cogrulation der Polymere mit inerten Trägermaterialien, vorzugsweise mit Trägermaterialien aus der Gruppe der wasch- oder reinigungsaktiven Substanzen, besonders bevorzugt aus der Gruppe der Builder (Gerüststoffe) oder Cobuilder.

**[0221]** Wasch- oder Reinigungsmittel enthalten die vorgenannten kationischen und/oder amphoteren Polymere vorzugsweise in Mengen zwischen 0,01 und 10 Gew.-%, jeweils bezogen auf das Gesamtgewicht des Wasch- oder Reinigungsmittels. Bevorzugt werden im Rahmen der vorliegenden Anmeldung jedoch solche Wasch- oder Reinigungsmittel, bei denen der Gewichtsanteil der kationischen und/oder amphoteren Polymere zwischen 0,01 und 8 Gew.-%, vorzugsweise zwischen 0,01 und 6 Gew.-%, bevorzugt zwischen 0,01 und 4 Gew.-%, besonders bevorzugt zwischen 0,01 und 2 Gew.-% und insbesondere zwischen 0,01 und 1 Gew.-%, jeweils bezogen auf das Gesamtgewicht des maschinellen Geschirrspülmittels, beträgt.

**[0222]** Lösungsmittel, die in den flüssigen bis gelförmigen Zusammensetzungen von Wasch- und Reinigungsmitteln eingesetzt werden können, stammen beispielsweise aus der Gruppe ein- oder mehrwertigen Alkohole, Alkanolamine oder Glycoether, sofern sie im angegebenen Konzentrationsbereich mit Wasser mischbar sind. Vorzugsweise werden die Lösungsmittel ausgewählt aus Ethanol, n- oder i-Propanol, Butanolen, Ethylenglykolmethylether, Ethylenglykolethylether, Ethylenglykolpropylether, Ethylenglykolmono-n-butylether, Diethylenglykolmethylether, Diethylenglykolethylether, Propylenglykolmethyl-, -ethyl- oder -propyl-ether, Dipropylenglykolmonomethyl-, oder -ethylether, Di-isopropylenglykolmonomethyl-, oder -ethylether, Methoxy-, Ethoxy- oder

Butoxytriglykol, 1-Butoxyethoxy-2-propanol, 3-Methyl-3-methoxybutanol, Propylen-glykol-t-butylether sowie Mischungen dieser Lösungsmittel.

**[0223]** Lösungsmittel können in den erfindungsgemäßen flüssigen bis gelförmigen Wasch- und Reinigungsmitteln in Mengen zwischen 0,1 und 20 Gew.-%, bevorzugt aber unter 15 Gew.-% und insbesondere unterhalb von 10 Gew.-% eingesetzt werden.

**[0224]** Zur Einstellung der Viskosität können der erfindungsgemäßen Zusammensetzung ein oder mehrere Verdicker, beziehungsweise Verdickungssysteme zugesetzt werden. Diese hochmolekularen Stoffe, die auch Quell(ungs)mittel genannt werden, saugen meist die Flüssigkeiten auf und quellen dabei auf, um schließlich in zähflüssige echte oder kolloide Lösungen überzugehen.

**[0225]** Geeignete Verdicker sind anorganische oder polymere organische Verbindungen. Zu den anorganischen Verdickern zählen beispielsweise Polykieselsäuren, Tonminerale wie Montmorillonite, Zeolithe, Kieselsäuren und Bentonite. Die organischen Verdicker stammen aus den Gruppen der natürlichen Polymere, der abgewandelten natürlichen Polymere und der vollsynthetischen Polymere. Solche aus der Natur stammenden Polymere sind beispielsweise Agar-Agar, Carrageen, Tragant, Gummi arabicum, Alginate, Pektine, Polyosen, Guar-Mehl, Johannisbrotbaumkernmehl, Stärke, Dextrine, Gelatine und Casein. Abgewandelte Naturstoffe, die als Verdicker verwendet werden, stammen vor allem aus der Gruppe der modifizierten Stärken und Cellulosen. Beispielhaft seien hier Carboxymethylcellulose und andere Celluloseether, Hydroxyethyl- und -propylcellulose sowie Kernmehlether genannt. Vollsynthetische Verdicker sind Polymere wie Polyacryl- und Polymethacryl-Verbindungen, Vinylpolymere, Polycarbonsäuren, Polyether, Polyimine, Polyamide und Polyurethane.

**[0226]** Die Verdicker können in einer Menge bis zu 5 Gew.-%, vorzugsweise von 0,05 bis 2 Gew.-%, und besonders bevorzugt von 0,1 bis 1,5 Gew.-%, bezogen auf die fertige Zusammensetzung, enthalten sein.

**[0227]** Das erfindungsgemäße Wasch- und Reinigungsmittel kann gegebenenfalls als weitere übliche Inhaltsstoffe Sequestrierungsmittel, Elektrolyte und weitere Hilfsstoffe, wie optische Aufheller, Vergrauungsinhibitoren, Glaskorrosionsinhibitoren, Korrosionsinhibitoren, Farbübertragungsinhibitoren, Schauminhibitoren, Desintegrationshilfsstoffe, Abrasivstoffe, Farb- und/oder Duftstoffe, sowie mikrobielle Wirkstoffe, UV-Absorbenzien und/oder Enzymstabilisatoren enthalten.

**[0228]** Erfindungsgemäße Textilwaschmittel können als optische Aufheller Derivate der Diaminostilbendisulfonsäure beziehungsweise deren Alkalimetallsalze enthalten. Geeignet sind zum Beispiel Salze der 4,4'-Bis(2-anilino-4-morpholino-1,3,5-triazinyl-6-amino)stilben-2,2'-disulfonsäure oder gleichartig aufgebaute Verbindungen, die anstelle der Morpholino-Gruppe eine Diethanolaminogruppe, eine Methylaminogruppe, eine Anilinogruppe oder eine 2-Methoxyethylaminogruppe tragen. Weiterhin können Aufheller vom Typ der substituierten Diphenylstyryle anwesend sein, zum Beispiel die Alkalisalze des 4,4'-Bis(2-sulfostyryl)-diphenyls, 4,4'-Bis(4-chlor-3-sulfostyryl)-diphenyls, oder 4-(4-Chlorstyryl)-4'-(2-sulfostyryl)-diphenyls. Auch Gemische der vorgenannten optischen Aufheller können verwendet werden.

**[0229]** Vergrauungsinhibitoren haben die Aufgabe, den von der Textilfaser abgelösten Schmutz in der Flotte suspendiert zu halten. Hierzu sind wasserlösliche Kolloide meist organischer Natur geeignet, beispielsweise Stärke, Leim, Gelatine, Salze von Ethercarbonsäuren oder Ethersulfonsäuren der Stärke oder der Cellulose oder Salze von sauren Schwefelsäureestern der Cellulose oder der Stärke. Auch wasserlösliche, saure Gruppen enthaltende Polyamide sind für diesen Zweck geeignet. Weiterhin lassen sich andere als die obengenannten Stärkederivate verwenden, zum Beispiel Aldehydstärken. Bevorzugt werden Celluloseether, wie Carboxymethylcellulose (Na-Salz), Methylcellulose, Hydroxyalkylcellulose und Mischether, wie Methylhydroxyethylcellulose, Methylhydroxypropylcellulose, Methylcarboxymethylcellulose und deren Gemische, beispielsweise in Mengen von 0,1 bis 5 Gew.-%, bezogen auf die Mittel, eingesetzt.

**[0230]** Glaskorrosionsinhibitoren verhindern das Auftreten von Trübungen, Schlieren und Kratzern aber auch das Irisieren der Glasoberfläche von maschinell gereinigten Gläsern. Bevorzugte Glaskorrosionsinhibitoren stammen aus der Gruppe der Magnesium- und Zinksalze sowie der Magnesium- und Zinkkomplexe.

**[0231]** Das Spektrum der erfindungsgemäß bevorzugten Zinksalze, vorzugsweise organischer Säuren, besonders bevorzugt organischer Carbonsäuren, reicht von Salzen, die in Wasser schwer oder nicht löslich sind, also eine Löslichkeit unterhalb 100 mg/l, vorzugsweise unterhalb 10 mg/l, insbesondere unterhalb 0,01 mg/l aufweisen, bis zu solchen Salzen, die in Wasser eine Löslichkeit oberhalb 100 mg/l, vorzugsweise oberhalb 500 mg/l, besonders bevorzugt oberhalb 1 g/l und insbesondere oberhalb 5 g/l aufweisen (alle Löslichkeiten

bei 20°C Wassertemperatur). Zu der ersten Gruppe von Zinksalzen gehören beispielsweise das Zinkcitrat, das Zinkoleat und das Zinkstearat, zu der Gruppe der löslichen Zinksalze gehören beispielsweise das Zinkformiat, das Zinkacetat, das Zinklactat und das Zinkgluconat.

**[0232]** Mit besonderem Vorzug wird als Glaskorrosionsinhibitor mindestens ein Zinksalz einer organischen Carbonsäure, besonders bevorzugt ein Zinksalz aus der Gruppe Zinkstearat, Zinkoleat, Zinkgluconat, Zinkacetat, Zinklactat und Zinkcitrat eingesetzt. Auch Zinkricinoleat, Zinkabetat und Zinkoxalat sind bevorzugt.

**[0233]** Im Rahmen der vorliegenden Erfindung beträgt der Gehalt an Zinksalz in Wasch- oder Reinigungsmitteln vorzugsweise zwischen 0,1 bis 5 Gew.-%, bevorzugt zwischen 0,2 bis 4 Gew.-% und insbesondere zwischen 0,4 bis 3 Gew.-%, bzw. der Gehalt an Zink in oxidiert Form (berechnet als  $Zn^{2+}$ ) zwischen 0,01 bis 1 Gew.-%, vorzugsweise zwischen 0,02 bis 0,5 Gew.-% und insbesondere zwischen 0,04 bis 0,2 Gew.-%, jeweils bezogen auf das Gesamtgewicht des glaskorrosionsinhibitorhaltigen Mittels.

**[0234]** Korrosionsinhibitoren dienen dem Schutze des Spülgutes oder der Maschine, wobei im Bereich des maschinellen Geschirrspülens besonders Silberschutzmittel eine besondere Bedeutung haben. Einsetzbar sind die bekannten Substanzen des Standes der Technik. Allgemein können vor allem Silberschutzmittel ausgewählt aus der Gruppe der Triazole, der Benzotriazole, der Bisbenzotriazole, der Aminotriazole, der Alkylaminotriazole und der Übergangsmetallsalze oder -komplexe eingesetzt werden. Besonders bevorzugt zu verwenden sind Benzotriazol und/oder Alkylaminotriazol. Erfindungsgemäß bevorzugt werden 3-Amino-5-alkyl-1,2,4-triazole bzw. ihre physiologisch verträglichen Salze eingesetzt, wobei diese Substanzen mit besonderem Vorzug in einer Konzentration von 0,001 bis 10 Gew.-%, vorzugsweise 0,0025 bis 2 Gew.-%, besonders bevorzugt 0,01 bis 0,04 Gew.-% eingesetzt werden. Bevorzugte Säuren für die Salzbildung sind Salzsäure, Schwefelsäure, Phosphorsäure, Kohlensäure, schweflige Säure, organische Carbonsäuren wie Essig-, Glykol-, Citronen- und Bernsteinsäure. Ganz besonders wirksam sind 5-Pentyl-, 5-Heptyl-, 5-Nonyl-, 5-Undecyl-, 5-Isononyl-, 5-Versatic-10-säurealkyl-3-amino-1,2,4-triazole sowie Mischungen dieser Substanzen.

**[0235]** Man findet in Reinigerformulierungen darüber hinaus häufig aktivchlorhaltige Mittel, die das Korrodieren der Silberoberfläche deutlich vermindern können. In chlorfreien Reinigern werden besonders Sauerstoff- und Stickstoff-haltige organische redoxaktive Verbindungen, wie zwei- und dreiwertige Phenole, z. B. Hydrochinon, Brenzkatechin, Hydroxyhydrochinon, Gallussäure, Phloroglucin, Pyrogallol bzw. Derivate dieser Verbindungsklassen eingesetzt. Auch salz- und komplexartige anorganische Verbindungen, wie Salze der Metalle Mn, Ti, Zr, Hf, V, Co und Ce finden häufig Verwendung. Bevorzugt sind hierbei die Übergangsmetallsalze, die ausgewählt sind aus der Gruppe der Mangan- und/oder Cobaltsalze und/oder -komplexe, besonders bevorzugt der Cobalt(ammin)-Komplexe, der Cobalt(acetat)-Komplexe, der Cobalt(Carbonyl)-Komplexe, der Chloride des Cobalts oder Mangans und des Mangansulfats. Ebenfalls können Zinkverbindungen zur Verhinderung der Korrosion am Spülgut eingesetzt werden.

**[0236]** Anstelle von oder zusätzlich zu den vorstehend beschriebenen Silberschutzmitteln, beispielsweise den Benzotriazolen, können redoxaktive Substanzen eingesetzt werden. Diese Substanzen sind vorzugsweise anorganische redoxaktive Substanzen aus der Gruppe der Mangan-, Titan-, Zirkonium-, Hafnium-, Vanadium-, Cobalt- und Cer-Salze und/oder -Komplexe, wobei die Metalle vorzugsweise in einer der Oxidationsstufen II, III, IV, V oder VI vorliegen.

**[0237]** Die verwendeten Metallsalze bzw. Metallkomplexe sollen zumindest teilweise in Wasser löslich sein. Die zur Salzbildung geeigneten Gegenionen umfassen alle üblichen ein-, zwei-, oder dreifach negativ geladenen anorganischen Anionen, z. B. Oxid, Sulfat, Nitrat, Fluorid, aber auch organische Anionen wie z. B. Stearat.

**[0238]** Besonders bevorzugte Metallsalze und/oder Metallkomplexe sind ausgewählt aus der Gruppe  $MnSO_4$ , Mn(II)-citrat, Mn(II)-stearat, Mn(II)-acetylacetonat, Mn(II)-[1-Hydroxyethan-1,1-diphosphonat],  $V_2O_5$ ,  $V_2O_4$ ,  $VO_2$ ,  $TiOSO_4$ ,  $K_2TiF_6$ ,  $K_2ZrF_6$ ,  $CoSO_4$ ,  $Co(NO_3)_2$ ,  $Ce(NO_3)_3$ , sowie deren Gemische, so dass die Metallsalze und/oder Metallkomplexe ausgewählt aus der Gruppe  $MnSO_4$ , Mn(II)-citrat, Mn(II)-stearat, Mn(II)-acetylacetonat, Mn(II)-[1-Hydroxyethan-1,1-diphosphonat],  $V_2O_5$ ,  $V_2O_4$ ,  $VO_2$ ,  $TiOSO_4$ ,  $K_2TiF_6$ ,  $K_2ZrF_6$ ,  $CoSO_4$ ,  $Co(NO_3)_2$ ,  $Ce(NO_3)_3$  mit besonderem Vorzug eingesetzt werden.

**[0239]** Die anorganischen redoxaktiven Substanzen, insbesondere Metallsalze bzw. Metallkomplexe sind vorzugsweise beschichtet, d. h. vollständig mit einem wasserdichten, bei den Reinigungstemperaturen aber leichtlöslichen Material überzogen, um ihre vorzeitige Zersetzung oder Oxidation bei der Lagerung zu verhindern. Bevorzugte Coatingmaterialien, die nach bekannten Verfahren, etwa Schmelzcoatingverfahren nach Sandvik aus der Lebensmittelindustrie, aufgebracht werden, sind Paraffine, Mikrowachse, Wachse natürlichen

Ursprungs wie Carnaubawachs, Candellilawachs, Bienenwachs, höherschmelzende Alkohole wie beispielsweise Hexadecanol, Seifen oder Fettsäuren.

**[0240]** Die genannten Metallsalze und/oder Metallkomplexe sind in maschinellen Geschirrrreinigungsmitteln vorzugsweise in einer Menge von 0,05 bis 6 Gew.-%, insbesondere von 0,2 bis 2,5 Gew.-%, jeweils bezogen auf das gesamte Mittel enthalten.

**[0241]** "Soil-Release"-Wirkstoffe oder "Soil-Repellents" sind zumeist Polymere, die bei der Verwendung in einem Waschmittel der Wäschefaser schmutzabstoßende Eigenschaften verleihen und/oder das Schmutzablösevermögen der übrigen Waschmittelbestandteile unterstützen. Ein vergleichbarer Effekt kann auch bei deren Einsatz in Reinigungsmitteln für harte Oberflächen beobachtet werden.

**[0242]** Besonders wirksame und seit langer Zeit bekannte Soil-Release-Wirkstoffe sind Copolyester mit Dicarbonsäure-, Alkylenglykol- und Polyalkylenglykoleinheiten. Beispiele dafür sind Copolymere oder Mischpolymere aus Polyethylenterephthalat und Polyoxyethylenglykol, Copolymere aus einer dibasischen Carbonsäure und einem Alkylen- oder Cycloalkylenpolyglykol, Polymere aus Ethylenterephthalat und Polyethylenoxid-terephthalat, Copolyester aus Ethylenglykol, Polyethylenglykol, aromatischer Dicarbonsäure und sulfonierter aromatischer Dicarbonsäure, Methyl- oder Ethylgruppenendverschlossene Polyester mit Ethylen- und/oder Propylen-terephthalat- und Polyethylenoxid-terephthalat-Einheiten, Polyester, die neben Oxyethylen-Gruppen und Terephthalsäureeinheiten auch substituierte Ethyleneinheiten sowie Glycerineinheiten enthalten, Polyester, die neben Oxyethylen-Gruppen und Terephthalsäureeinheiten 1,2-Propylen-, 1,2-Butylen- und/oder 3-Methoxy-1,2-propylengruppen sowie Glycerineinheiten enthalten und mit C<sub>1</sub>- bis C<sub>4</sub>-Alkylgruppen endgruppenverschlossen sind, zumindest anteilig durch C<sub>1-4</sub>-Alkyl- oder Acylreste endgruppenverschlossene Polyester mit Polypropylenterephthalat- und Polyoxyethylenterephthalat-Einheiten, sulfoethyl-endgruppenverschlossene terephthalathaltige Soil-release-Polyester. Gemäß der europäischen Patentanmeldung EP 0 357 280 werden durch Sulfonierung ungesättigter Endgruppen Soil-Release-Polyester mit Terephthalat-, Alkylenglykol- und Poly-C<sub>2-4</sub>-Glykol-Einheiten hergestellt. Die internationale Patentanmeldung WO 95/32232 betrifft saure, aromatische schmutzablösevermögende Polyester. Aus der internationalen Patentanmeldung WO 97/31085 sind nicht polymere soil-repellent-Wirkstoffe für Materialien aus Baumwolle mit mehreren funktionellen Einheiten bekannt: Eine erste Einheit, die beispielsweise kationisch sein kann, ist zur Adsorption auf die Baumwolloberfläche durch elektrostatische Wechselwirkung befähigt, und eine zweite Einheit, die hydrophob ausgebildet ist, ist verantwortlich für das Verbleiben des Wirkstoffs an der Wasser/Baumwolle-Grenzfläche.

**[0243]** Zu den für den Einsatz in erfindungsgemäßen Textilwaschmitteln in Frage kommenden Farbübertragungsinhibitoren gehören insbesondere Polyvinylpyrrolidone, Polyvinylimidazole, polymere N-Oxide wie Poly(vinylpyridin-N-oxid) und Copolymere von Vinylpyrrolidon mit Vinylimidazol.

**[0244]** Beim Einsatz in maschinellen Reinigungsverfahren kann es von Vorteil sein, den betreffenden Mitteln Schauminhibitoren zuzusetzen. Als Schauminhibitoren eignen sich beispielsweise Seifen natürlicher oder synthetischer Herkunft, die einen hohen Anteil an C<sub>18</sub>-C<sub>24</sub>-Fettsäuren aufweisen. Geeignete nichttensidartige Schauminhibitoren sind beispielsweise Organopolysiloxane und deren Gemische mit mikrofeiner, gegebenenfalls silanierter Kieselsäure sowie Paraffine, Wachse, Mikrokristallinwaxse und deren Gemische mit silanierter Kieselsäure oder Bistearylethylendiamid. Mit Vorteilen werden auch Gemische aus verschiedenen Schauminhibitoren verwendet, zum Beispiel solche aus Silikonen, Paraffinen oder Wachsen. Vorzugsweise sind die Schauminhibitoren, insbesondere Silikon- und/oder Paraffin-haltige Schauminhibitoren, an eine granulare, in Wasser lösliche, beziehungsweise dispergierbare Trägersubstanz gebunden. Insbesondere sind dabei Mischungen aus Paraffinen und Bistearylethylendiamiden bevorzugt.

**[0245]** Ein erfindungsgemäßes Reinigungsmittel für harte Oberflächen kann darüber hinaus abrasiv wirkende Bestandteile, insbesondere aus der Gruppe umfassend Quarzmehle, Holzmehle, Kunststoffmehle, Kreiden und Mikroglaskugeln sowie deren Gemische, enthalten. Abrasivstoffe sind in den erfindungsgemäßen Reinigungsmitteln vorzugsweise in einer Menge von nicht mehr als 20 Gew.-%, insbesondere in einer Menge von 5 bis 15 Gew.-%, enthalten.

**[0246]** Um den Zerfall vorgefertigter Formkörper zu erleichtern, ist es möglich, Desintegrationshilfsmittel, sogenannte Tablettensprengmittel, in diese Mittel einzuarbeiten, um die Zerfallszeiten zu verkürzen. Unter Tablettensprengmitteln bzw. Zerfallsbeschleunigern werden Hilfsstoffe verstanden, die für den raschen Zerfall von Tabletten in Wasser oder anderen Medien und für die zügige Freisetzung der Wirkstoffe sorgen.

**[0247]** Diese Stoffe, die auch aufgrund ihrer Wirkung als "Spreng"mittel bezeichnet werden, vergrößern bei

Wasserzutritt ihr Volumen, wobei einerseits das Eigenvolumen vergrößert (Quellung), andererseits auch über die Freisetzung von Gasen ein Druck erzeugt werden kann, der die Tablette in kleinere Partikel zerfallen lässt. Altbekannte Desintegrationshilfsmittel sind beispielsweise Carbonat/Citronensäure-Systeme, wobei auch andere organische Säuren eingesetzt werden können. Quellende Desintegrationshilfsmittel sind beispielsweise synthetische Polymere wie Polyvinylpyrrolidon (PVP) oder natürliche Polymere bzw. modifizierte Naturstoffe wie Cellulose und Stärke und ihre Derivate, Alginate oder Casein-Derivate.

**[0248]** Bevorzugt werden Desintegrationshilfsmittel in Mengen von 0,5 bis 10 Gew.-%, vorzugsweise 3 bis 7 Gew.-% und insbesondere 4 bis 6 Gew.-%, jeweils bezogen auf das Gesamtgewicht des desintegrationshilfsmittelhaltigen Mittels, eingesetzt.

**[0249]** Als bevorzugte Desintegrationsmittel werden Desintegrationsmittel auf Cellulosebasis eingesetzt, so dass bevorzugte Wasch- oder Reinigungsmittel ein solches Desintegrationsmittel auf Cellulosebasis in Mengen von 0,5 bis 10 Gew.-%, vorzugsweise 3 bis 7 Gew.-% und insbesondere 4 bis 6 Gew.-% enthalten. Reine Cellulose weist die formale Bruttozusammensetzung  $(C_6H_{10}O_5)_n$  auf und stellt formal betrachtet ein  $\beta$ -1,4-Polyacetal von Cellobiose dar, die ihrerseits aus zwei Molekülen Glucose aufgebaut ist. Geeignete Cellulosen bestehen dabei aus ca. 500 bis 5000 Glucose-Einheiten und haben demzufolge durchschnittliche Molmassen von 50.000 bis 500.000. Als Desintegrationsmittel auf Cellulosebasis verwendbar sind im Rahmen der vorliegenden Erfindung auch Cellulose-Derivate, die durch polymeranaloge Reaktionen aus Cellulose erhältlich sind. Solche chemisch modifizierten Cellulosen umfassen dabei beispielsweise Produkte aus Veresterungen bzw. Veretherungen, in denen Hydroxy-Wasserstoffatome substituiert wurden. Aber auch Cellulosen, in denen die Hydroxy-Gruppen gegen funktionelle Gruppen, die nicht über ein Sauerstoffatom gebunden sind, ersetzt wurden, lassen sich als Cellulose-Derivate einsetzen. In die Gruppe der Cellulose-Derivate fallen beispielsweise Alkalicellulosen, Carboxymethylcellulose (CMC), Celluloseester und -ether sowie Aminocellulosen. Die genannten Cellulosederivate werden vorzugsweise nicht allein als Desintegrationsmittel auf Cellulosebasis eingesetzt, sondern in Mischung mit Cellulose verwendet. Der Gehalt dieser Mischungen an Cellulosederivaten beträgt vorzugsweise unterhalb 50 Gew.-%, besonders bevorzugt unterhalb 20 Gew.-%, bezogen auf das Desintegrationsmittel auf Cellulosebasis. Besonders bevorzugt wird als Desintegrationsmittel auf Cellulosebasis reine Cellulose eingesetzt, die frei von Cellulosederivaten ist.

**[0250]** Die als Desintegrationshilfsmittel eingesetzte Cellulose wird vorzugsweise nicht in feinteiliger Form eingesetzt, sondern vor dem Zumischen zu den zu verpressenden Vorgemischen in eine gröbere Form überführt, beispielsweise granuliert oder kompaktiert. Die Teilchengrößen solcher Desintegrationsmittel liegen zu meist oberhalb 200  $\mu$ m, vorzugsweise zu mindestens 90 Gew.-% zwischen 300 und 1600  $\mu$ m und insbesondere zu mindestens 90 Gew.-% zwischen 400 und 1200  $\mu$ m.

**[0251]** Als weiteres Desintegrationsmittel auf Cellulosebasis oder als Bestandteil dieser Komponente kann mikrokristalline Cellulose eingesetzt werden. Diese mikrokristalline Cellulose wird durch partielle Hydrolyse von Cellulosen unter solchen Bedingungen erhalten, die nur die amorphen Bereiche (ca. 30% der Gesamt-Cellulosemasse) der Cellulosen angreifen und vollständig auflösen, die kristallinen Bereiche (ca. 70%) aber unbeschadet lassen. Eine nachfolgende Desaggregation der durch die Hydrolyse entstehenden mikrofeinen Cellulosen liefert die mikrokristallinen Cellulosen, die Primärteilchengrößen von ca. 5  $\mu$ m aufweisen und beispielsweise zu Granulaten mit einer mittleren Teilchengröße von 200  $\mu$ m kompaktierbar sind.

**[0252]** Bevorzugte Desintegrationshilfsmittel, vorzugsweise ein Desintegrationshilfsmittel auf Cellulosebasis, vorzugsweise in granularer, coganulierter oder kompaktierter Form, sind in den desintegrationsmittelhaltigen Mitteln in Mengen von 0,5 bis 10 Gew.-%, vorzugsweise von 3 bis 7 Gew.-% und insbesondere von 4 bis 6 Gew.-%, jeweils bezogen auf das Gesamtgewicht des desintegrationsmittelhaltigen Mittels, enthalten.

**[0253]** Erfindungsgemäß bevorzugt können darüber hinaus weiterhin gasentwickelnde Brausesysteme als Tablettendesintegrationshilfsmittel eingesetzt werden. Das gasentwickelnde Brausesystem kann aus einer einzigen Substanz bestehen, die bei Kontakt mit Wasser ein Gas freisetzt. Unter diesen Verbindungen ist insbesondere das Magnesiumperoxid zu nennen, das bei Kontakt mit Wasser Sauerstoff freisetzt. Üblicherweise besteht das gasfreisetzende Sprudelsystem jedoch seinerseits aus mindestens zwei Bestandteilen, die miteinander unter Gasbildung reagieren. Während hier eine Vielzahl von Systemen denk- und ausführbar ist, die beispielsweise Stickstoff, Sauerstoff oder Wasserstoff freisetzen, wird sich das in den Wasch- und Reinigungsmittel eingesetzte Sprudelsystem sowohl anhand ökonomischer als auch anhand ökologischer Gesichtspunkte auswählen lassen. Bevorzugte Brausesysteme bestehen aus Alkalimetallcarbonat und/oder -hydrogencarbonat sowie einem Acidifizierungsmittel, das geeignet ist, aus den Alkalimetallsalzen in wässriger Lösung Kohlendioxid freizusetzen.

**[0254]** Als Acidifizierungsmittel, die aus den Alkalisalzen in wässriger Lösung Kohlendioxid freisetzen, sind beispielsweise Borsäure sowie Alkalimetallhydrogensulfate, Alkalimetalldihydrogenphosphate und andere. anorganische Salze einsetzbar. Bevorzugt werden allerdings organische Acidifizierungsmittel verwendet, wobei die Citronensäure ein besonders bevorzugtes Acidifizierungsmittel ist. Bevorzugt sind Acidifizierungsmittel im Brausesystem aus der Gruppe der organischen Di-, Tri- und Oligocarbonsäuren bzw. Gemische.

**[0255]** Farb- und Duftstoffe werden Wasch- und Reinigungsmitteln zugesetzt, um den ästhetischen Eindruck der Produkte zu verbessern und dem Verbraucher neben der Wasch- und Reinigungsleistung ein visuell und sensorisch "typisches und unverwechselbares" Produkt zur Verfügung zu stellen. Als Parfümöle beziehungsweise Duftstoffe können einzelne Riechstoffverbindungen, zum Beispiel die synthetischen Produkte vom Typ der Ester, Ether, Aldehyde, Ketone, Alkohole und Kohlenwasserstoffe verwendet werden. Riechstoffverbindungen vom Typ der Ester sind zum Beispiel Benzylacetat, Phenoxyethylisobutyrat, p-tert.-Butylcyclohexylacetat, Linalylacetat, Dimethylbenzyl-carbinylacetat, Phenylethylacetat, Linalylbenzoat, Benzylformiat, Ethylmethylphenyl-glycinat, Allylcyclohexylpropionat, Styrallylpropionat und Benzylsalicylat. Zu den Ethern zählen beispielsweise Benzylethylether, zu den Aldehyden zum Beispiel die linearen Alkanale mit 8-18 C-Atomen, Citral, Citronellal, Citronellyloxyacetaldehyd, Cyclamenaldehyd, Hydroxycitronellal, Lilial und Bourgeonal, zu den Ketonen zum Beispiel die Jonone,  $\alpha$ -Isomethylionon und Methyl-cedrylketon, zu den Alkoholen Anethol, Citronellol, Eugenol, Geraniol, Linalool, Phenylethylalkohol und Terpeneol, zu den Kohlenwasserstoffen gehören hauptsächlich die Terpene wie Limonen und Pinen. Bevorzugt werden jedoch Mischungen verschiedener Riechstoffe verwendet, die gemeinsam eine ansprechende Duftnote erzeugen. Solche Parfümöle können auch natürliche Riechstoffgemische enthalten, wie sie aus pflanzlichen Quellen zugänglich sind, zum Beispiel Pine-, Citrus-, Jasmin-, Patchouly-, Rosen- oder Ylang-Ylang-Öl. Ebenfalls geeignet sind Muskateller, Salbeiöl, Kamillenöl, Nelkenöl, Melissenöl, Minzöl, Zimtblätteröl, Lindenblütenöl, Wacholderbeeröl, Vetiveröl, Olibanumöl, Galbanumöl und Labdanumöl sowie Orangenblütenöl, Neroliol, Orangenschalenöl und Sandelholzöl. Üblicherweise liegt der Gehalt von Wasch- und Reinigungsmitteln an Farbstoffen unter 0,01 Gew.-%, während Duftstoffe bis zu 2 Gew.-% der gesamten Formulierung ausmachen können.

**[0256]** Die Duftstoffe können direkt in die Wasch- oder Reinigungsmittel eingearbeitet werden, es kann aber auch vorteilhaft sein, die Duftstoffe auf Träger aufzubringen, die die Haftung des Parfüms auf dem Reinigungsgut verstärken und durch eine langsamere Duftfreisetzung für langanhaltenden Duft, insbesondere von behandelten Textilien sorgen. Als solche Trägermaterialien haben sich beispielsweise Cyclodextrine bewährt, wobei die Cyclodextrin-Parfüm-Komplexe zusätzlich noch mit weiteren Hilfsstoffen beschichtet werden können. Ein weiter bevorzugter Träger für Duftstoffe ist der beschriebene Zeolith X, der anstelle von oder in Mischung mit Tensiden auch Duftstoffe aufnehmen kann. Bevorzugt sind daher Wasch- und Reinigungsmittel, die den beschriebenen Zeolith X und Duftstoffe, die vorzugsweise zumindest teilweise an dem Zeolithen absorbiert sind, enthalten.

**[0257]** Bevorzugte Farbstoffe, deren Auswahl dem Fachmann keinerlei Schwierigkeit bereitet, besitzen eine hohe Lagerstabilität und Unempfindlichkeit gegenüber den übrigen Inhaltsstoffen der Mittel und gegen Licht sowie keine ausgeprägte Substantivität gegenüber den mit den farbstoffhaltigen Mitteln zu behandelnden Substraten wie beispielsweise Textilien, Glas, Keramik oder Kunststoffgeschirr, um diese nicht anzufärben.

**[0258]** Bei der Wahl des Färbemittels muss beachtet werden, dass die Färbemittel eine hohe Lagerstabilität und Unempfindlichkeit gegenüber Licht aufweisen. Gleichzeitig ist auch bei der Wahl geeigneter Färbemittel zu berücksichtigen, dass Färbemittel unterschiedliche Stabilitäten gegenüber Oxidation aufweisen. Im Allgemeinen gilt, dass wasserunlösliche Färbemittel gegen Oxidation stabiler sind als wasserlösliche Färbemittel. Abhängig von der Löslichkeit und damit auch von der Oxidationsempfindlichkeit variiert die Konzentration des Färbemittels in den Wasch- oder Reinigungsmitteln. Bei gut wasserlöslichen Färbemitteln werden typischerweise Färbemittel-Konzentrationen im Bereich von einigen  $10^{-2}$  bis  $10^{-3}$  Gew.-% gewählt. Bei den auf Grund ihrer Brillanz insbesondere bevorzugten, allerdings weniger gut wasserlöslichen Pigmentfarbstoffen liegt die geeignete Konzentration des Färbemittels in Wasch- oder Reinigungsmitteln dagegen typischerweise bei einigen  $10^{-3}$  bis  $10^{-4}$  Gew.-%.

**[0259]** Es werden Färbemittel bevorzugt, die im Waschprozess oxidativ zerstört werden können sowie Mischungen derselben mit geeigneten blauen Farbstoffen, sogenannten Blautönern. Es hat sich als vorteilhaft erwiesen, Färbemittel einzusetzen, die in Wasser oder bei Raumtemperatur in flüssigen organischen Substanzen löslich sind. Geeignet sind beispielsweise anionische Färbemittel, z. B. anionische Nitrosfarbstoffe.

**[0260]** Zur Bekämpfung von Mikroorganismen können Wasch- oder Reinigungsmittel antimikrobielle Wirkstoffe enthalten. Hierbei unterscheidet man je nach antimikrobiellem Spektrum und Wirkungsmechanismus

zwischen Bakteriostatika und Bakteriziden, Fungistatika und Fungiziden usw. Wichtige Stoffe aus diesen Gruppen sind beispielsweise Benzalkoniumchloride, Alkylarylsulfonate, Halogenphenole und Phenolmercuriacetat. Die Begriffe antimikrobielle Wirkung und antimikrobieller Wirkstoff haben im Rahmen der erfindungsgemäßen Lehre die fachübliche Bedeutung, die beispielsweise von K. H. Wallhäußer in „Praxis der Sterilisation, Desinfektion-Konservierung : Keimidentifizierung-Betriebshygiene“ (5. Aufl. – Stuttgart; New York: Thieme, 1995) wiedergegeben wird, wobei alle dort beschriebenen Substanzen mit antimikrobieller Wirkung eingesetzt werden können. Geeignete antimikrobielle Wirkstoffe sind vorzugsweise ausgewählt aus den Gruppen der Alkohole, Amine, Aldehyde, antimikrobiellen Säuren beziehungsweise deren Salze, Carbonsäureester, Säureamide, Phenole, Phenolderivate, Diphenyle, Diphenylalkane, Harnstoffderivate, Sauerstoff-, Stickstoff-acetale sowie -formale, Benzamidine, Isothiazoline, Phthalimidderivate, Pyridinderivate, antimikrobiellen oberflächenaktiven Verbindungen, Guanidine, antimikrobiellen amphoteren Verbindungen, Chinoline, 1,2-Dibrom-2,4-dicyanobutan, Iodo-2-propyl-butyl-carbamate, Iod, Iodophore, Peroxoverbindungen, Halogenverbindungen sowie beliebigen Gemischen der voranstehenden.

**[0261]** Der antimikrobielle Wirkstoff kann dabei ausgewählt sein aus Ethanol, n-Propanol, i-Propanol, 1,3-Butandiol, Phenoxyethanol, 1,2-Propylenglykol, Glycerin, Undecylensäure, Benzoesäure, Salicylsäure, Dihydracetsäure, o-Phenylphenol, N-Methylmorpholin-acetonitril (MMA), 2-Benzyl-4-chlorphenol, 2,2'-Methylen-bis-(6-brom-4-chlorphenol), 4,4'-Dichlor-2'-hydroxydiphenylether (Dichlosan), 2,4,4'-Trichlor-2'-hydroxydiphenylether (Trichlosan), Chlorhexidin, N-(4-Chlorphenyl)-N-(3,4-dichlorphenyl)-harnstoff, N,N'-(1,10-decan-diyl-di-1-pyridinyl-4-yliden)-bis-(1-octanamin)-dihydrochlorid, N,N'-Bis-(4-chlorphenyl)-3,12-diimino-2,4,11,13-tetraaza-tetradecandiimidamid, Glucoprotaminen, antimikrobiellen oberflächenaktiven quaternären Verbindungen, Guanidinen einschl. den Bi- und Polyguanidinen, wie beispielsweise 1,6-Bis-(2-ethylhexyl-biguanido-hexan)-dihydrochlorid, 1,6-Di-(N<sub>1</sub>,N<sub>1</sub>'-phenyldiguanido-N<sub>5</sub>,N<sub>5</sub>')-hexan-tetrahydrochlorid, 1,6-Di-(N<sub>1</sub>,N<sub>1</sub>'-phenyl-N<sub>1</sub>,N<sub>1</sub>'-methyldiguanido-N<sub>5</sub>,N<sub>5</sub>')-hexan-dihydrochlorid, 1,6-Di-(N<sub>1</sub>,N<sub>1</sub>'-o-chlorophenyldiguanido-N<sub>5</sub>,N<sub>5</sub>')-hexan-dihydrochlorid, 1,6-Di-(N<sub>1</sub>,N<sub>1</sub>'-2,6-dichlorophenyldiguanido-N<sub>5</sub>,N<sub>5</sub>')-hexan-dihydrochlorid, 1,6-Di-[N<sub>1</sub>,N<sub>1</sub>'-beta-(p-methoxyphenyl)diguanido-N<sub>5</sub>,N<sub>5</sub>']-hexan-dihydrochlorid, 1,6-Di-(N<sub>1</sub>,N<sub>1</sub>'-alpha-methyl-beta-phenyldiguanido-N<sub>5</sub>,N<sub>5</sub>')-hexandihydrochlorid, 1,6-Di-(N<sub>1</sub>,N<sub>1</sub>'-p-nitrophenyldiguanido-N<sub>5</sub>,N<sub>5</sub>')-hexan-dihydrochlorid, omega:omega-Di-(N<sub>1</sub>,N<sub>1</sub>'-phenyldiguanido-N<sub>5</sub>,N<sub>5</sub>')-di-n-propylether-dihydrochlorid, omega:omega'-Di-(N<sub>1</sub>,N<sub>1</sub>'-p-chlorophenyldiguanido-N<sub>5</sub>,N<sub>5</sub>')-di-n-propylether-tetrahydrochlorid, 1,6-Di-(N<sub>1</sub>,N<sub>1</sub>'-2,4-dichlorophenyldiguanido-N<sub>5</sub>,N<sub>5</sub>')-hexan-tetrahydrochlorid, 1,6-Di-(N<sub>1</sub>,N<sub>1</sub>'-p-methylphenyldiguanido-N<sub>5</sub>,N<sub>5</sub>')-hexan-dihydrochlorid, 1,6-Di-(N<sub>1</sub>,N<sub>1</sub>'-2,4,5-trichlorophenyldiguanido-N<sub>5</sub>,N<sub>5</sub>')-hexan-tetrahydrochlorid, 1,6-Di-[N<sub>1</sub>,N<sub>1</sub>'-alpha-(p-chlorophenyl)ethyldiguanido-N<sub>5</sub>,N<sub>5</sub>']-hexan-dihydrochlorid, omega:omega-Di-(N<sub>1</sub>,N<sub>1</sub>'-p-chlorophenyldiguanido-N<sub>5</sub>,N<sub>5</sub>')-m-xylene-dihydrochlorid, 1,12-Di-(N<sub>1</sub>,N<sub>1</sub>'-p-chlorophenyldiguanido-N<sub>5</sub>,N<sub>5</sub>')-dodecan-dihydrochlorid, 1,10-Di-(N<sub>1</sub>,N<sub>1</sub>'-phenyldiguanido-N<sub>5</sub>,N<sub>5</sub>')-decan-tetrahydrochlorid, 1,12-Di-(N<sub>1</sub>,N<sub>1</sub>'-phenyldiguanido-N<sub>5</sub>,N<sub>5</sub>')-dodecan-tetrahydrochlorid, 1,6-Di-(N<sub>1</sub>,N<sub>1</sub>'-o-chlorophenyldiguanido-N<sub>5</sub>,N<sub>5</sub>')-hexan-dihydrochlorid, 1,6-Di-(N<sub>1</sub>,N<sub>1</sub>'-o-chlorophenyldiguanido-N<sub>5</sub>,N<sub>5</sub>')-hexan-tetrahydrochlorid, Ethylen-bis-(1-tolyl biguanid), Ethylen-bis-(p-tolyl biguanide), Ethylen-bis-(3,5-dimethylphenylbiguanid), Ethylen-bis-(p-tert-amyphenylbiguanid), Ethylen-bis-(nonylphenylbiguanid), Ethylen-bis-(phenylbiguanid), Ethylen-bis-(N-butylphenylbiguanid), Ethylen-bis-(2,5-diethoxyphenylbiguanid), Ethylen-bis-(2,4-dimethylphenyl biguanid), Ethylen-bis-(o-diphenylbiguanid), Ethylen-bis-(mixed amyl naphthylbiguanid), N-Butyl-ethylen-bis-(phenylbiguanid), Trimethylen bis-(o-tolylbiguanid), N-Butyl-trimethyle-bis-(phenyl biguanide) und die entsprechenden Salze wie Acetate, Gluconate, Hydrochloride, Hydrobromide, Citrate, Bisulfite, Fluoride, Polymaleate, N-Cocosalkylsarcosinate, Phosphite, Hypophosphite, Perfluorooctanoate, Silicate, Sorbate, Salicylate, Maleate, Tartrate, Fumarate, Ethylendiamin-tetraacetate, Iminodiacetate, Cinnamate, Thiocyanate, Arginate, Pyromellitate, Tetracarboxybutyrate, Benzoate, Glutarate, Monofluorophosphate, Perfluorpropionate sowie beliebige Mischungen davon. Weiterhin eignen sich halogenierte Xylol- und Kresolderivate, wie p-Chiormetakresol oder p-Chlor-meta-xylol, sowie natürliche antimikrobielle Wirkstoffe pflanzlicher Herkunft (zum Beispiel aus Gewürzen oder Kräutern), tierischer sowie mikrobieller Herkunft. Vorzugsweise können antimikrobiell wirkende oberflächenaktive quaternäre Verbindungen, ein natürlicher antimikrobieller Wirkstoff pflanzlicher Herkunft und/oder ein natürlicher antimikrobieller Wirkstoff tierischer Herkunft, äußerst bevorzugt mindestens ein natürlicher antimikrobieller Wirkstoff pflanzlicher Herkunft aus der Gruppe, umfassend Coffein, Theobromin und Theophyllin sowie etherische Öle wie Eugenol, Thymol und Geraniol, und/oder mindestens ein natürlicher antimikrobieller Wirkstoff tierischer Herkunft aus der Gruppe, umfassend Enzyme wie Eiweiß aus Milch, Lysozym und Lactoperoxidase, und/oder mindestens eine antimikrobiell wirkende oberflächenaktive quaternäre Verbindung mit einer Ammonium-, Sulfonium-, Phosphonium-, Iodonium- oder Arsoniumgruppe, Peroxoverbindungen und Chlorverbindungen eingesetzt werden. Auch Stoffe mikrobieller Herkunft, sogenannte Bakteriozine, können eingesetzt werden.

**[0262]** Die als antimikrobielle Wirkstoffe geeigneten quaternären Ammoniumverbindungen (QAV) weisen die allgemeine Formel (R<sup>1</sup>)(R<sup>2</sup>)(R<sup>3</sup>)(R<sup>4</sup>) N<sup>+</sup> X<sup>-</sup> auf, in der R<sup>1</sup> bis R<sup>4</sup> gleiche oder verschiedene C<sub>1</sub>-C<sub>22</sub>-Alkylreste, C<sub>7</sub>-C<sub>28</sub>-Aralkylreste oder heterozyklische Reste, wobei zwei oder im Falle einer aromatischen Einbindung wie

im Pyridin sogar drei Reste gemeinsam mit dem Stickstoffatom den Heterozyklus, zum Beispiel eine Pyridinium- oder Imidazoliumverbindung, bilden, darstellen und  $X^-$  Halogenidionen, Sulfationen, Hydroxidionen oder ähnliche Anionen sind. Für eine optimale antimikrobielle Wirkung weist vorzugsweise wenigstens einer der Reste eine Kettenlänge von 8 bis 18, insbesondere 12 bis 16, C-Atomen auf.

**[0263]** QAV sind durch Umsetzung tertiärer Amine mit Alkylierungsmitteln, wie zum Beispiel Methylchlorid, Benzylchlorid, Dimethylsulfat, Dodecylbromid, aber auch Ethylenoxid herstellbar. Die Alkylierung von tertiären Aminen mit einem langen Alkyl-Rest und zwei Methyl-Gruppen gelingt besonders leicht, auch die Quaternierung von tertiären Aminen mit zwei langen Resten und einer Methyl-Gruppe kann mit Hilfe von Methylchlorid unter milden Bedingungen durchgeführt werden. Amine, die über drei lange Alkyl-Reste oder Hydroxy-substituierte Alkyl-Reste verfügen, sind wenig reaktiv und werden bevorzugt mit Dimethylsulfat quaterniert.

**[0264]** Geeignete QAV sind beispielweise Benzalkoniumchlorid (N-Alkyl-N,N-dimethyl-benzyl-ammoniumchlorid, CAS No. 8001-54-5), Benzalkon B (m,p-Dichlorbenzyl-dimethyl-C12-alkylammoniumchlorid, CAS No. 58390-78-6), Benzoxoniumchlorid (Benzyl-dodecyl-bis-(2-hydroxyethyl)-ammonium-chlorid), Cetrimoniumbromid (N-Hexadecyl-N,N-dimethyl-ammoniumbromid, CAS No. 57-09-0), Benzetoniumchlorid (N,N-Dimethyl-N-[2-[2-[p-(1,1,3,3-tetramethylbutyl)-pheno-xy]ethoxy]ethyl]-benzylammoniumchlorid, CAS No. 121-54-0), Dialkyldimethylammonium-chloride wie Di-n-decyl-dimethyl-ammoniumchlorid (CAS No. 7173-51-5-5), Didecyldi-methylammoniumbromid (CAS No. 2390-68-3), Dioctyl-dimethyl-ammoniumchlorid, 1-Cetylpyridiniumchlorid (CAS No. 123-03-5) und Thiazoliniodid (CAS No. 15764-48-1) sowie deren Mischungen. Besonders bevorzugte QAV sind die Benzalkoniumchloride mit  $C_8$ - $C_{18}$ -Alkylresten, insbesondere  $C_{12}$ - $C_{14}$ -Alkyl-benzyl-dimethylammoniumchlorid.

**[0265]** Benzalkoniumhalogenide und/oder substituierte Benzalkoniumhalogenide sind beispielsweise kommerziell erhältlich als Barquat<sup>®</sup> ex Lonza, Marquat<sup>®</sup> ex Mason, Variquat<sup>®</sup> ex Witco/Sherex und Hyamine<sup>®</sup> ex Lonza, sowie Bardac<sup>®</sup> ex Lonza. Weitere kommerziell erhältliche antimikrobielle Wirkstoffe sind N-(3-Chlorallyl)-hexaminiumchlorid wie Dowicide<sup>®</sup> und Dowicil<sup>®</sup> ex Dow, Benzethoniumchlorid wie Hyamine<sup>®</sup> 1622 ex Rohm & Haas, Methylbenzethoniumchlorid wie Hyamine<sup>®</sup> 10X ex Rohm & Haas, Cetylpyridiniumchlorid wie Cepacolchlorid ex Merrell Labs.

**[0266]** Die antimikrobiellen Wirkstoffe werden in Mengen von 0,0001 Gew.-% bis 1 Gew.-%, bevorzugt von 0,001 Gew.-% bis 0,8 Gew.-%, besonders bevorzugt von 0,005 Gew.-% bis 0,3 Gew.-% und insbesondere von 0,01 bis 0,2 Gew.-% eingesetzt.

**[0267]** Die erfindungsgemäßen Wasch- oder Reinigungsmittel können UV-Absorbenzien (UV-Absorber) enthalten, die auf die behandelten Textilien aufziehen und die Lichtbeständigkeit der Fasern und/oder die Lichtbeständigkeit sonstiger Rezepturbestandteile verbessern. Unter UV-Absorber sind organische Substanzen (Lichtschutzfilter) zu verstehen, die in der Lage sind, ultraviolette Strahlen zu absorbieren und die aufgenommene Energie in Form längerwelliger Strahlung, zum Beispiel Wärme wieder abzugeben.

**[0268]** Verbindungen, die diese gewünschten Eigenschaften aufweisen, sind beispielsweise die durch strahlungslose Desaktivierung wirksamen Verbindungen und Derivate des Benzophenons mit Substituenten in 2- und/oder 4-Stellung. Weiterhin sind auch substituierte Benzotriazole, in 3-Stellung Phenylsubstituierte Acrylate (Zimtsäurederivate, gegebenenfalls mit Cyanogruppen in 2-Stellung), Salicylate, organische Ni-Komplexe sowie Naturstoffe wie Umbelliferon und die körpereigene Urocansäure geeignet. Besondere Bedeutung haben Biphenyl- und vor allem Stilbenderivate wie sie beispielsweise in der EP 0728749 A beschrieben werden und kommerziell als Tinosorb<sup>®</sup> FD oder Tinosorb<sup>®</sup> FR ex Ciba erhältlich sind. Als UV-B-Absorber sind zu nennen: 3-Benzylidencampher beziehungsweise 3-Benzylidennorcampher und dessen Derivate, zum Beispiel 3-(4-Methylbenzyliden)campher, wie in der EP 0693471 B1 beschrieben; 4-Aminobenzoessäurederivate, vorzugsweise 4-(Dimethylamino)benzoessäure-2-ethylhexylester, 4-(Dimethylamino)benzoessäure-2-octylester und 4-(Dimethylamino)benzoessäureamylester; Ester der Zimtsäure, vorzugsweise 4-Methoxyzimtsäure-2-ethylhexylester, 4-Methoxyzimtsäurepropylester, 4-Methoxyzimtsäureisoamylester, 2-Cyano-3,3-phenylzimtsäure-2-ethylhexylester (Octocrylene); Ester der Salicylsäure, vorzugsweise Salicylsäure-2-ethylhexylester, Salicylsäure-4-isopropylbenzylester, Salicylsäurehomomenthylester; Derivate des Benzophenons, vorzugsweise 2-Hydroxy-4-methoxybenzophenon, 2-Hydroxy-4-methoxy-4'-methylbenzophenon, 2,2'-Dihydroxy-4-methoxybenzophenon; Ester der Benzalmalonsäure, vorzugsweise 4-Methoxybenzmalonsäure-di-2-ethylhexylester; Triazinderivate, wie zum Beispiel 2,4,6-Triänilino-(p-carbo-2'-ethyl-1'-hexyloxy)-1,3,5-triazin und Octyl Triazon, wie in der EP 0818450 A1 beschrieben oder Dioctyl Butamido Triazone (Uvasorb<sup>®</sup> HEB); Propan-1,3-dione, wie zum Beispiel 1-(4-tert-Butylphenyl)-3-(4'-methoxyphenyl)propan-1,3-dion; Ketotricyclo(5.2.1.0)decan-Derivate, wie in der EP 0694521 B1 beschrieben. Weiterhin geeignet sind 2-Phenylbenzimi-

dazol-5-sulfonsäure und deren Alkali-, Erdalkali-, Ammonium-, Alkylammonium-, Alkanolammonium- und Glucammoniumsalze; Sulfonsäurederivate von Benzophenonen, vorzugsweise 2-Hydroxy-4-methoxybenzophenon-5-sulfonsäure und ihre Salze; Sulfonsäurederivate des 3-Benzylidencamphers, wie zum Beispiel 4-(2-Oxo-3-bornylidenmethyl)benzol-sulfonsäure und 2-Methyl-5-(2-oxo-3-bornyliden)sulfonsäure und deren Salze.

**[0269]** Als typische UV-A-Filter kommen insbesondere Derivate des Benzoylmethans in Frage, wie beispielsweise 1-(4'-tert. Butylphenyl)-3-(4'-methoxyphenyl)propan-1,3-dion, 4-tert.-Butyl-4'-methoxydibenzoylmethan (Parsol 1789), 1-Phenyl-3-(4'-isopropylphenyl)-propan-1,3-dion sowie Enaminverbindungen, wie beschrieben in der DE 19712033 A1 (BASF). Die UV-A und UV-B-Filter können selbstverständlich auch in Mischungen eingesetzt werden. Neben den genannten löslichen Stoffen kommen für diesen Zweck auch unlösliche Lichtschutzpigmente, nämlich feindisperse, vorzugsweise nanoisierte Metalloxide beziehungsweise Salze in Frage. Beispiele für geeignete Metalloxide sind insbesondere Zinkoxid und Titandioxid und daneben Oxide des Eisens, Zirkoniums, Siliciums, Mangans, Aluminiums und Cers sowie deren Gemische. Als Salze können Silicate (Talk), Bariumsulfat oder Zinkstearat eingesetzt werden. Die Oxide und Salze werden in Form der Pigmente bereits für hautpflegende und hautschützende Emulsionen und dekorative Kosmetik verwendet. Die Partikel sollten dabei einen mittleren Durchmesser von weniger als 100 nm, vorzugsweise zwischen 5 und 50 nm und insbesondere zwischen 15 und 30 nm aufweisen. Sie können eine sphärische Form aufweisen, es können jedoch auch solche Partikel zum Einsatz kommen, die eine ellipsoide oder in sonstiger Weise von der sphärischen Gestalt abweichende Form besitzen. Die Pigmente können auch oberflächenbehandelt, das heißt hydrophilisiert oder hydrophobiert vorliegen. Typische Beispiele sind ummantelte Titandioxide, wie zum Beispiel Titandioxid T 805 (Degussa) oder Eusolex® T2000 (Merck; als hydrophobe Coatingmittel kommen dafür bevorzugt Silicone und besonders bevorzugt Trialkoxyoctylsilane oder Simethicone in Frage. Vorzugsweise wird mikronisiertes Zinkoxid verwendet. Weitere geeignete UV-Lichtschutzfilter sind der Übersicht von P. Finkel in SÖFW-Journal 122 (1996), S. 543 zu entnehmen.

**[0270]** Die UV-Absorbenzien werden üblicherweise in Mengen von 0,01 Gew.-% bis 5 Gew.-%, vorzugsweise von 0,03 Gew.-% bis 1 Gew.-%, eingesetzt.

**[0271]** Erfindungsgemäße Mittel können zur Steigerung der Wasch-, beziehungsweise Reinigungsleistung neben den zuvor genannten, optional enthaltenen Wasserstoffperoxid produzierenden Oxidoreduktasen auch weitere Enzyme enthalten, wobei prinzipiell alle im Stand der Technik für diese Zwecke etablierten Enzyme einsetzbar sind. Hierzu gehören insbesondere Proteasen, Amylasen, Lipasen, Hemicellulasen, Cellulasen, Amadoriasen oder weitere Oxidoreduktasen, sowie vorzugsweise deren Gemische. Diese Enzyme sind im Prinzip natürlichen Ursprungs; ausgehend von den natürlichen Molekülen stehen für den Einsatz in Wasch- und Reinigungsmitteln verbesserte Varianten zur Verfügung, die entsprechend bevorzugt eingesetzt werden. Erfindungsgemäße Mittel enthalten diese weiteren Enzyme vorzugsweise in Gesamtmengen von  $1 \times 10^{-6}$  bis 5 Gewichts-Prozent bezogen auf aktives Protein.

**[0272]** Unter den Proteasen sind solche vom Subtilisin-Typ bevorzugt. Beispiele hierfür sind die Subtilisine BPN' und Carlsberg, die Protease PB92, die Subtilisine 147 und 309, die Alkalische Protease aus *Bacillus lentus*, Subtilisin DY und die den Subtilinasen, nicht mehr jedoch den Subtilisinen im engeren Sinne zuzuordnenden Enzyme Thermitase, Proteinase K und die Proteasen TW3 und TW7. Subtilisin Carlsberg ist in weiterentwickelter Form unter dem Handelsnamen Alcalase® von der Firma Novozymes A/S, Bagsværd, Dänemark, erhältlich. Die Subtilisine 147 und 309 werden unter den Handelsnamen Esperase®, beziehungsweise Savinase® von der Firma Novozymes vertrieben. Von der Protease aus *Bacillus lentus* DSM 5483 (WO 91/02792 A1) leiten sich die unter der Bezeichnung BLAP® geführten Varianten ab, die insbesondere in WO 92/21760 A1, WO 95/23221 A1, WO 02/088340 A2 und WO 03/038082 A2 beschrieben werden. Weitere verwendbare Proteasen aus verschiedenen *Bacillus* sp.- und *B. gibsonii*-Stämmen gehen aus den Patentanmeldungen WO 03/054185, WO 03/056017, WO 03/055974, WO 03/054184, DE 10 2006 022 216 und DE 10 2006 022 224 hervor.

**[0273]** Weitere brauchbare Proteasen sind beispielsweise die unter den Handelsnamen Durazym®, Relase®, Everlase®, Nafizym, Natalase®, Kannase® und Ovozymes® von der Firma Novozymes, die unter den Handelsnamen, Purafect®, Purafect®OxP, Purafect®Prime und Properase® von der Firma Genencor, das unter dem Handelsnamen Protosol® von der Firma Advanced Biochemicals Ltd., Thane, Indien, das unter dem Handelsnamen Wuxi® von der Firma Wuxi Snyder Bioproducts Ltd., China, die unter den Handelsnamen Proleather® und Protease P® von der Firma Amano Pharmaceuticals Ltd., Nagoya, Japan, und das unter der Bezeichnung Proteinase K-16 von der Firma Kao Corp., Tokyo, Japan, erhältliche Enzym.

**[0274]** Beispiele für erfindungsgemäß einsetzbare Amylasen sind die  $\alpha$ -Amylasen aus *Bacillus licheniformis*,

aus *B. amyloliquefaciens* oder aus *B. stearothermophilus* sowie deren für den Einsatz in Wasch- und Reinigungsmitteln verbesserte Weiterentwicklungen. Das Enzym aus *B. licheniformis* ist von der Firma Novozymes unter dem Namen Termamyl<sup>®</sup> und von der Firma Genencor unter dem Namen Purastar<sup>®</sup>ST erhältlich. Weiterentwicklungsprodukte dieser  $\alpha$ -Amylase sind von der Firma Novozymes unter den Handelsnamen Duramyl<sup>®</sup> und Termamyl<sup>®</sup>ultra, von der Firma Genencor unter dem Namen Purastar<sup>®</sup>OxAm und von der Firma Daiwa Seiko Inc., Tokyo, Japan, als Keistase<sup>®</sup> erhältlich. Die  $\alpha$ -Amylase von *B. amyloliquefaciens* wird von der Firma Novozymes unter dem Namen BAN<sup>®</sup> vertrieben, und abgeleitete Varianten von der  $\alpha$ -Amylase aus *B. stearothermophilus* unter den Namen BSG<sup>®</sup> und Novamyl<sup>®</sup>, ebenfalls von der Firma Novozymes. Weitere einsetzbare Handelsprodukte sind beispielsweise die Amylase-LT<sup>®</sup> und Stainzyme<sup>®</sup>, letztere ebenfalls von der Firma Novozymes.

**[0275]** Desweiteren sind für diesen Zweck die in der Anmeldung WO 02/10356 A2 offenbarte  $\alpha$ -Amylase aus *Bacillus* sp. A 7-7 (DSM 12368) und die in der Anmeldung WO 02/44350 A2 beschriebene Cyclodextrin-Glucanotransferase (CGTase) aus *B. agaradherens* (DSM 9948) hervorzuheben. Ferner sind die amylolytischen Enzyme einsetzbar, die dem Sequenzraum von  $\alpha$ -Amylasen angehören, der in der Anmeldung WO 03/002711 A2 definiert wird, und die, die in der Anmeldung WO 03/054177 A2 beschrieben werden. Ebenso sind Fusionsprodukte der genannten Moleküle einsetzbar, beispielsweise die aus der Anmeldung DE 10138753 A1.

**[0276]** Darüber hinaus sind die unter den Handelsnamen Fungamyl<sup>®</sup> von der Firma Novozymes erhältlichen Weiterentwicklungen der  $\alpha$ -Amylase aus *Aspergillus niger* und *A. oryzae* geeignet. Ein weiteres Handelsprodukt ist beispielsweise die Amylase-LT<sup>®</sup>.

**[0277]** Erfindungsgemäße Mittel können Lipasen oder Cutinasen, insbesondere wegen ihrer Triglyceridspaltenden Aktivitäten enthalten, aber auch, um aus geeigneten Vorstufen in situ Persäuren zu erzeugen. Hierzu gehören beispielsweise die ursprünglich aus *Humicola lanuginosa* (*Thermomyces lanuginosus*) erhältlichen, beziehungsweise weiterentwickelten Lipasen, insbesondere solche mit dem Aminosäureaustausch D96L. Sie werden beispielsweise von der Firma Novozymes unter den Handelsnamen Lipolase<sup>®</sup>, Lipolase<sup>®</sup>Ultra, LipoPrime<sup>®</sup>, Lipozyme<sup>®</sup> und Lipex<sup>®</sup> vertrieben. Desweiteren sind beispielsweise die Cutinasen einsetzbar, die ursprünglich aus *Fusarium solani pisi* und *Humicola insolens* isoliert worden sind. Ebenso brauchbare Lipasen sind von der Firma Amano unter den Bezeichnungen Lipase CE<sup>®</sup>, Lipase P<sup>®</sup>, Lipase B<sup>®</sup>, beziehungsweise Lipase CES<sup>®</sup>, Lipase AKG<sup>®</sup>, *Bacillus* sp. Lipase<sup>®</sup>, Lipase AP<sup>®</sup>, Lipase M-AP<sup>®</sup> und Lipase AML<sup>®</sup> erhältlich. Von der Firma Genencor sind beispielsweise die Lipasen, beziehungsweise Cutinasen einsetzbar, deren Ausgangsenzyme ursprünglich aus *Pseudomonas mendocina* und *Fusarium solanii* isoliert worden sind. Als weitere wichtige Handelsprodukte sind die ursprünglich von der Firma Gist-Brocades vertriebenen Präparationen M1 Lipase<sup>®</sup> und Lipomax<sup>®</sup> und die von der Firma Meito Sangyo KK, Japan, unter den Namen Lipase MY-30<sup>®</sup>, Lipase OF<sup>®</sup> und Lipase PL<sup>®</sup> vertriebenen Enzyme zu erwähnen, ferner das Produkt Lumafast<sup>®</sup> von der Firma Genencor.

**[0278]** Erfindungsgemäße Mittel können, insbesondere wenn sie für die Behandlung von Textilien gedacht sind, Cellulasen enthalten, je nach Zweck als reine Enzyme, als Enzympräparationen oder in Form von Mischungen, in denen sich die einzelnen Komponenten vorteilhafterweise hinsichtlich ihrer verschiedenen Leistungsaspekte ergänzen. Zu diesen Leistungsaspekten zählen insbesondere Beiträge zur Primärwaschleistung, zur Sekundärwaschleistung des Mittels (Antiredepositionswirkung oder Vergrauungsinhibition) und Avivage (Gewebewirkung), bis hin zum Ausüben eines „stone washed“-Effekts.

**[0279]** Eine brauchbare pilzliche, Endoglucanase(EG)-reiche Cellulase-Präparation, beziehungsweise deren Weiterentwicklungen werden von der Firma Novozymes unter dem Handelsnamen Celluzyme<sup>®</sup> angeboten. Die ebenfalls von der Firma Novozymes erhältlichen Produkte Endolase<sup>®</sup> und Carezyme<sup>®</sup> basieren auf der 50 kD-EG, beziehungsweise der 43 kD-EG aus *H. insolens* DSM 1800. Weitere einsetzbare Handelsprodukte dieser Firma sind Cellusoft<sup>®</sup> und Renozyme<sup>®</sup>. Letzteres basiert auf der Anmeldung WO 96/29397 A1. Leistungsverbesserte Cellulase-Varianten gehen beispielsweise aus der Anmeldung WO 98/12307 A1 hervor. Ebenso sind die in der Anmeldung WO 97/14804 A1 offenbarten Cellulasen einsetzbar; beispielsweise die darin offenbarte 20 kD-EG aus *Melanocarpus*, die von der Firma AB Enzymes, Finnland, unter den Handelsnamen Ecostone<sup>®</sup> und Biotouch<sup>®</sup> erhältlich ist. Weitere Handelsprodukte der Firma AB Enzymes sind Econase<sup>®</sup> und Ecopulp<sup>®</sup>. Weitere geeignete Cellulasen aus *Bacillus* sp. CBS 670.93 und CBS 669.93 werden in WO 96/34092 A2 offenbart, wobei die aus *Bacillus* sp. CBS 670.93 von der Firma Genencor unter dem Handelsnamen Puradax<sup>®</sup> erhältlich ist. Weitere Handelsprodukte der Firma Genencor sind „Genencor detergent cellulase L“ und IndiAge<sup>®</sup>Neutra.

**[0280]** Erfindungsgemäße Mittel können insbesondere zur Entfernung bestimmter Problemanschmutzungen

weitere Enzyme enthalten, die unter dem Begriff Hemicellulasen zusammengefaßt werden. Hierzu gehören beispielsweise Mannanasen, Xanthanlyasen, Pektinlyasen (= Pektinasen), Pektinesterasen, Pektatlyasen, Xyloglucanasen (= Xylanasen), Pullulasen und  $\beta$ -Glucanasen. Geeignete Mannanasen sind beispielsweise unter den Namen Gamanase<sup>®</sup> und Pektinex AR<sup>®</sup> von der Firma Novozymes, unter dem Namen Rohapec<sup>®</sup> B1L von der Firma AB Enzymes und unter dem Namen Pyrolase<sup>®</sup> von der Firma Diversa Corp., San Diego, CA, USA erhältlich. Eine geeignete  $\beta$ -Glucanase aus einem *B. alcalophilus* geht beispielsweise aus der Anmeldung WO 99/06573 A1 hervor. Die aus *B. subtilis* gewonnene  $\beta$  Glucanase ist unter dem Namen Cereflo<sup>®</sup> von der Firma Novozymes erhältlich.

**[0281]** Neben der zuvor genannten Wasserstoffperoxid produzierenden Oxidoreduktase können auch weitere Oxidoreduktasen in den erfindungsgemäßen Zusammensetzungen enthalten sein, insbesondere Oxidasen, Oxygenasen, Laccasen (Phenoloxidase, Polyphenoloxidasen) und/oder Dioxygenasen. Als geeignete Handelsprodukte für Laccasen seien Denilite<sup>®</sup> 1 und 2 der Firma Novozymes genannt. In einer bevorzugten Ausführungsform ist die gegebenenfalls enthaltene weitere Oxidoreduktase ausgewählt aus Enzymen, die Peroxide als Elektronenakzeptor verwenden (E.C.-Klasse 1.11 bzw. 1.11.1), insbesondere aus Katalasen (EC 1.11.1.6), Peroxidasen (EC 1.11.1.7), Glutathionperoxidasen (EC 1.11.1.9), Chloridperoxidasen (EC 1.11.1.10), Manganperoxidasen (EC 1.11.1.13) und/oder Ligninperoxidasen (EC 1.11.1.14), die allgemein auch unter dem Begriff Peroxidasen zusammengefasst werden. Anstelle oder neben diesen Peroxidasen können auch Perhydrolasen verwendet werden. Perhydrolasen, die früher auch Metall-freie Haloperoxidasen genannt wurden, enthalten in der Regel die katalytische Triade Ser-His-Asp im Reaktionszentrum und katalysieren die reversible Bildung von Persäuren ausgehend von Carbonsäuren und Wasserstoffperoxid. Hinsichtlich erfindungsgemäß einsetzbarer Perhydrolasen sei insbesondere auf die Anmeldungen WO 98/45398, WO 04/58961, WO 05/56782 und PCT/EP05/06178 verwiesen.

**[0282]** Beim Einsatz von Perhydrolasen sind entsprechend vorzugsweise auch Carbonsäuren, deren Salze und/oder deren Ester und/oder Derivate davon in den erfindungsgemäßen Zusammensetzungen enthalten. Als Beispiele seien allgemein Verbindungen der Formel  $R^1-(R^2)_m-OR^3$  genannt, wobei  $R^1$  für  $R^4C(O)-$  oder  $R^4C(NR^5)-$  steht,  $R^3$  für Wasserstoff oder gegebenenfalls substituiertes, insbesondere durch gegebenenfalls substituierte Aminogruppen substituiertes, Alkyl, Alkenyl, Alkynyl, Aryl, Alkylaryl, Heteroaryl oder Alkylheteroaryl oder für eine Gruppe  $-X-O-(R^{2b})_n-R^{1b}$  steht,  $R^4$  für Wasserstoff oder gegebenenfalls substituiertes Alkyl, Alkenyl, Alkynyl, Aryl, Alkylaryl, Heteroaryl oder Alkylheteroaryl oder für eine Gruppe  $-Y-R^{1a}-(R^{2a})_o-OR^{3a}$  steht, X und Y für gegebenenfalls substituiertes Alkyl, Alkenyl, Alkynyl, Aryl, Alkylaryl, Heteroaryl oder Alkylheteroaryl stehen,  $R^2$ ,  $R^{2a}$  und  $R^{2b}$  für eine Alkoxygruppe stehen,  $R^{1a}$  für  $-C(O)-$  oder  $-C(NR^5)-$  steht,  $R^{1b}$  für  $R^6C(O)-$  oder  $R^6C(NR^5)-$  steht,  $R^{3a}$  und  $R^6$  für Wasserstoff oder gegebenenfalls substituiertes Alkyl, Alkenyl, Alkynyl, Aryl, Alkylaryl, Heteroaryl oder Alkylheteroaryl stehen,  $R^5$  für Wasserstoff oder Alkyl steht, m, n und o unabhängig voneinander einen Wert von 0 bis 12 annehmen.

**[0283]** Als Beispiele für erfindungsgemäß gegebenenfalls in Form ihrer Ester und/oder Salze einsetzbare Carbonsäuren seien insbesondere Essigsäure, Propionsäure, Buttersäure, Valeriansäure, Hexansäure, Heptansäure, Octansäure, Decansäure, Maleinsäure, Oxalsäure, Benzoesäure, Citronensäure, Milchsäure, Fruchtsäuren sowie Phthalsäure genannt. Die Carbonsäuren, deren Salze und/oder deren Ester sind, falls Perhydrolasen eingesetzt werden, vorzugsweise in einer Menge von 0,1 bis 20 Gew.-%, besonders bevorzugt in einer Menge von 0,5 bis 10 Gew.-% in den erfindungsgemäßen Zusammensetzungen enthalten.

**[0284]** Die in erfindungsgemäßen Mitteln eingesetzten Enzyme stammen vorzugsweise entweder ursprünglich aus Mikroorganismen, etwa der Gattungen *Bacillus*, *Streptomyces*, *Humicola* oder *Pseudomonas*, und/oder werden nach an sich bekannten biotechnologischen Verfahren durch geeignete Mikroorganismen produziert, etwa durch transgene Expressionswirte der Gattungen *Bacillus* oder filamentöse Fungi.

**[0285]** Die Aufreinigung der betreffenden Enzyme erfolgt günstigerweise über an sich etablierte Verfahren, beispielsweise über Ausfällung, Sedimentation, Konzentrierung, Filtration der flüssigen Phasen, Mikrofiltration, Ultrafiltration, Einwirken von Chemikalien, Desodorierung oder geeignete Kombinationen dieser Schritte.

**[0286]** Die Enzyme werden vorzugsweise in einer Menge von 40  $\mu$ g bis 4 g, insbesondere von 50  $\mu$ g bis 3 g,

besonders bevorzugt von 100 µg bis 2 g und ganz besonders bevorzugt von 200 µg bis 1 g pro Anwendung eingesetzt wird. Eingeschlossen werden alle ganzzahligen und nichtganzzahligen jeweils zwischen diesen Zahlen liegenden Werte.

**[0287]** Erfindungsgemäßen Mitteln können die Enzyme in jeder nach dem Stand der Technik etablierten Form zugesetzt werden. Hierzu gehören beispielsweise die durch Granulation, Extrusion oder Lyophilisierung erhaltenen festen Präparationen oder, insbesondere bei flüssigen oder gelförmigen Mitteln, Lösungen der Enzyme, vorteilhafterweise möglichst konzentriert, wasserarm und/oder mit Stabilisatoren versetzt. Alternativ können diese Proteine sowohl für die feste als auch für die flüssige Darreichungsform auf einem festen Träger adsorbiert und/oder verkapselt werden.

**[0288]** Verkapselung kann beispielsweise durch Sprühtrocknung oder Extrusion der Enzymlösung zusammen mit einem vorzugsweise natürlichen Polymer erfolgen oder etwa in Form von Kapseln, bei denen die Enzyme wie in einem erstarrten Gel eingeschlossen sind oder in solchen vom Kern-Schale-Typ, bei dem ein enzymhaltiger Kern mit einer Wasser-, Luft- und/oder Chemikalien-undurchlässigen Schutzschicht überzogen ist. In aufgelagerten Schichten können zusätzlich weitere Wirkstoffe, beispielsweise Stabilisatoren, Emulgatoren, Pigmente, Bleich- oder Farbstoffe aufgebracht werden. Derartige Kapseln werden nach an sich bekannten Methoden, beispielsweise durch Schüttel- oder Rollgranulation oder in Fluid-bed-Prozessen aufgebracht. Vorteilhafterweise sind derartige Granulate, beispielsweise durch Aufbringen polymerer Filmbildner, staubarm und aufgrund der Beschichtung lagerstabil.

**[0289]** Die verkapselte Form bietet sich an, um die Enzyme oder andere Inhaltsstoffe vor anderen Bestandteilen, wie beispielsweise Bleichmitteln, zu schützen oder um eine kontrollierte Freisetzung (controlled release) zu ermöglichen. Je nach der Größe dieser Kapseln wird nach Milli-, Mikro- und Nanokapseln unterschieden, wobei Mikrokapseln für Enzyme besonders bevorzugt sind. Solche Kapseln werden beispielsweise in den Patentanmeldungen WO 97/24177 und DE 19918267 offenbart. Eine weitere mögliche Verkapselungsmethode besteht darin, dass die Proteine, ausgehend von einer Mischung der Proteinlösung mit einer Lösung oder Suspension von Stärke oder einem Stärkederivat, in dieser Substanz verkapselt werden. Ein solches Verkapselungsverfahren wird in der Anmeldung WO 01/38471 beschrieben.

**[0290]** In einer besonderen Ausführungsform kann auch Granulation der Enzyme wie in der Anmeldung DE 102006018780 beschrieben erfolgen. Neben den Enzymen können auch weitere Wasch- oder Reinigungsmittelinhaltsstoffe, insbesondere sensitive, wie beispielsweise Duftstoffe oder optische Aufheller, sowie Bleichaktivatoren und die erfindungsgemäß einzusetzenden Siderophor-Metall-Komplexe, auf diese Art und Weise granuliert werden, um sie vor anderen Komponenten, insbesondere vor Bleichmitteln, zu schützen, und/oder um sie in geeigneter Konzentration bereitzustellen. Weiterhin ist es möglich, zwei oder mehrere Inhaltsstoffe, insbesondere Enzyme zusammen zu konfektionieren, so dass ein einzelnes Granulat mehrere Enzymaktivitäten enthält.

**[0291]** Als besonders vorteilhafte Bleichkatalysatorgranulate haben sich solche herausgestellt, die bezogen auf das Gesamtgewicht des Granulats

- a) 0,1 bis 30 Gew.-% des Metall-Siderophor-Komplexes sowie gegebenenfalls weiteren Bleichkatalysator,
- b) 10 bis 99 Gew.-% eines Trägermaterials, sowie
- c) 0,1 bis 5 Gew.-% eines Bindemittels aus der Gruppe der organischen Polymere enthalten.

**[0292]** Der gegebenenfalls einzusetzende weitere Bleichkatalysator gemäß a) ist hierbei vorzugsweise ausgewählt aus den bereits zuvor genannten weiteren Bleichkatalysatoren.

**[0293]** Als Trägermaterial b) eignen sich grundsätzlich alle in Wasch- und Reinigungsmitteln einsetzbaren mit den übrigen Inhaltsstoffen kompatiblen Substanzen oder Substanzgemische, insbesondere die bereits zuvor aufgezählten Gerüststoffe, vor allem die Carbonate, einschließlich der Hydrogencarbonate, die Sulfate, die Chloride, die Silikate und die Phosphate. Als Trägermaterial eignen sich hierbei insbesondere Alkalimetallcarbonate, Alkalimetallhydrogencarbonate, Alkalimetallsesquicarbonat, Alkalisilikate, Alkalimetasilikate, Alkaliphosphate und Mischungen dieser Stoffe, wobei im Sinne dieser Erfindung bevorzugt die Alkalicarbonat, insbesondere Natriumcarbonat, Natriumhydrogencarbonat oder Natriumsesquicarbonat, und/oder Alkaliphosphate eingesetzt werden. In einer besonders bevorzugten Ausführungsform wird als Trägermaterial das Pentanatriumtriphosphat,  $\text{Na}_5\text{P}_3\text{O}_{10}$  (Natriumtripolyphosphat) oder das entsprechende Kaliumsalz Pentakaliumtriphosphat,  $\text{K}_5\text{P}_3\text{O}_{10}$  (Kaliumtripolyphosphat) eingesetzt.

**[0294]** Der Gewichtsanteil des Trägermaterials b) am Gesamtgewicht der Bleichkatalysatorgranulate kann in

eingangs angegebenen Grenzen variiert werden, wobei sich hinsichtlich der Verarbeitbarkeit und der tatsächlichen Bleichleistung nach der Konfektionierung mit weiteren wasch- und reinigungsaktiven Inhaltsstoffen insbesondere Gewichtsanteile oberhalb 20 Gew.-%, vorzugsweise oberhalb 40 Gew.-% und insbesondere oberhalb 60 Gew.-% als vorteilhaft erwiesen haben. Folglich werden im Rahmen der vorliegenden Anmeldung Bleichkatalysatorgranulate bevorzugt, bei denen der Gewichtsanteil des Trägermaterials b) am Gesamtgewicht des Granulats 20 bis 99 Gew.-%, vorzugsweise zwischen 40 und 95 Gew.-% und insbesondere zwischen 60 und 90 Gew.-% beträgt.

**[0295]** Als dritten Inhaltsstoff enthalten die erfindungsgemäßen Bleichaktivatorgranulate ein Bindemittel c) aus der Gruppe der organischen Polymere. Die Polymere können nichtionischer, anionischer, kationischer oder amphoterer Natur sein. Natürliche Polymere und modifizierte Polymere natürlichen Ursprungs sind ebenso einsetzbar wie synthetische Polymere.

**[0296]** Zur Gruppe der mit besonderem Vorzug als Bindemittel c) eingesetzten nichtionischen Polymere zählen Polyvinylalkohole, acetalisierte Polyvinylalkohole, Polyvinylpyrrolidone und Polyalkylenglykole, insbesondere Polyethylenoxide. Bevorzugte Polyvinylalkohole und acetalisierte Polyvinylalkohole weisen Molekulargewicht im Bereich von 10.000 bis 100.000  $\text{g mol}^{-1}$ , vorzugsweise von 11.000 bis 90.000  $\text{g mol}^{-1}$ , besonders bevorzugt von 12.000 bis 80.000  $\text{g mol}^{-1}$  und insbesondere von 13.000 bis 70.000  $\text{g mol}^{-1}$  auf. Bevorzugte Polyethylenoxide haben Molmassen im Bereich von ca. 200 bis 5.000.000 g/mol, entsprechend Polymerisationsgraden n von ca. 5 bis > 100.000.

**[0297]** Zu der Gruppe der mit besonderem Vorzug als Bindemittel c) eingesetzten anionischen Polymere gehören insbesondere homo- oder copolymere Polycarboxylate, Polyacrylsäuren und Polymethacrylsäuren, insbesondere solche, die bereits zuvor als für Wasch- und Reinigungsmittel brauchbare organische Gerüstsubstanzen genannt wurden, sowie Sulfonsäuregruppen-haltige Polymere, insbesondere solche, die bereits zuvor als brauchbare Enthärter genannt wurden.

**[0298]** Hinsichtlich der Gruppe der mit besonderem Vorzug als Bindemittel c) eingesetzten kationischen und amphoterer Polymere wird auf die bereits zuvor als wasch- und reinigungsaktive Polymere aufgezählten Polymere verwiesen.

**[0299]** In erfindungsgemäß bevorzugten Bleichkatalysatorgranulaten beträgt der Gewichtsanteil des Bindemittels c) am Gesamtgewicht des Granulats zwischen 0,2 und 4,5 Gew.-%, bevorzugt zwischen 0,5 und 4,0 Gew.-% und insbesondere zwischen 1,0 und 4,0 Gew.-%.

**[0300]** Die Bleichkatalysatorgranulate besitzen vorzugsweise eine mittlere Teilchengröße zwischen 0,1 und 1,0 mm, besonders bevorzugt zwischen 0,2 und 0,8 mm und insbesondere zwischen 0,3 und 0,7 mm, wobei der Gewichtsanteil der Teilchen mit einer Teilchengröße unterhalb 0,1 mm vorzugsweise mindestens 4 Gew.-%, besonders bevorzugt mindestens 6 Gew.-% und insbesondere mindestens 8 Gew.-%, jedoch gleichzeitig vorzugsweise maximal 80 Gew.-%, besonders bevorzugt maximal 60 Gew.-% und insbesondere maximal 40 Gew.-% beträgt, und der Gewichtsanteil der Teilchen mit einer Teilchengröße zwischen 0,2 und 0,8 mm vorzugsweise zwischen 30 und 70 Gew.-%, besonders bevorzugt zwischen 45 und 65 Gew.-% und insbesondere zwischen 40 und 60 Gew.-% beträgt

**[0301]** Außer dem Bleichkatalysator können auch Enzyme oder andere Inhaltsstoffe, insbesondere sensitive, auf die zuvor beschriebene Art und Weise konfektioniert werden.

**[0302]** Ein in einem erfindungsgemäßen Mittel enthaltenes Protein kann besonders während der Lagerung gegen Schädigungen wie beispielsweise Inaktivierung, Denaturierung oder Zerfall etwa durch physikalische Einflüsse, Oxidation oder proteolytische Spaltung geschützt werden. Bei mikrobieller Gewinnung der Proteine und/oder Enzyme ist eine Inhibierung der Proteolyse besonders bevorzugt, insbesondere wenn auch die Mittel Proteasen enthalten. Bevorzugte erfindungsgemäße Mittel enthalten zu diesem Zweck Stabilisatoren.

**[0303]** Eine Gruppe von Stabilisatoren sind reversible Proteaseinhibitoren. Häufig werden hierfür Benzamidin-Hydrochlorid, Borax, Borsäuren, Boronsäuren oder deren Salze oder Ester eingesetzt, darunter vor allem Derivate mit aromatischen Gruppen, etwa ortho-, meta- oder para-substituierte Phenylboronsäuren, insbesondere 4-Formylphenyl-Boronsäure, beziehungsweise die Salze oder Ester der genannten Verbindungen. Auch Peptidaldehyde, das heißt Oligopeptide mit reduziertem C-Terminus, insbesondere solche aus 2 bis 50 Monomeren werden zu diesem Zweck eingesetzt. Zu den peptidischen reversiblen Proteaseinhibitoren gehören unter anderem Ovomucoïd und Leupeptin. Auch spezifische, reversible Peptid-Inhibitoren für die Protease Sub-

tilisin sowie Fusionsproteine aus Proteasen und spezifischen Peptid-Inhibitoren sind hierfür geeignet.

**[0304]** Weitere Enzymstabilisatoren sind Aminoalkohole wie Mono-, Di-, Triethanol- und -Propanolamin und deren Mischungen, aliphatische Carbonsäuren bis zu C<sub>12</sub>, wie beispielsweise Bernsteinsäure, andere Dicarbonsäuren oder Salze der genannten Säuren. Auch endgruppenverschlossene Fettsäureamidalkoxylate sind für diesen Zweck geeignet. Bestimmte als Builder eingesetzte organische Säuren vermögen zusätzlich ein enthaltenes Enzym zu stabilisieren.

**[0305]** Niedere aliphatische Alkohole, vor allem aber Polyole, wie beispielsweise Glycerin, Ethylenglykol, Propylenglykol oder Sorbit sind weitere häufig eingesetzte Enzymstabilisatoren. Auch Di-Glycerinphosphat schützt gegen Denaturierung durch physikalische Einflüsse. Ebenso werden Calcium- und/oder Magnesiumsalze eingesetzt, wie beispielsweise Calciumacetat oder Calcium-Formiat.

**[0306]** Polyamid-Oligomere oder polymere Verbindungen wie Lignin, wasserlösliche Vinyl-Copolymere oder Cellulose-Ether, Acryl-Polymere und/oder Polyamide stabilisieren die Enzym-Präparation unter anderem gegenüber physikalischen Einflüssen oder pH-Wert-Schwankungen. Polyamin-N-Oxid-enthaltende Polymere wirken gleichzeitig als Enzymstabilisatoren und als Farbübertragungsinhibitoren. Andere polymere Stabilisatoren sind lineare C<sub>8</sub>-C<sub>18</sub> Polyoxyalkylene. Auch Alkylpolyglycoside können die enzymatischen Komponenten des erfindungsgemäßen Mittels stabilisieren und vermögen vorzugsweise diese zusätzlich in ihrer Leistung zu steigern. Vernetzte N-haltige Verbindungen erfüllen vorzugsweise eine Doppelfunktion als Soil-Release-Agentien und als Enzym-Stabilisatoren. Hydrophobes, nichtionisches Polymer stabilisiert insbesondere eine gegebenenfalls enthaltene Cellulase.

**[0307]** Reduktionsmittel und Antioxidantien erhöhen die Stabilität der Enzyme gegenüber oxidativem Zerfall; hierfür sind beispielsweise schwefelhaltige Reduktionsmittel geläufig. Andere Beispiele sind Natrium-Sulfit und reduzierende Zucker.

**[0308]** Besonders bevorzugt werden Kombinationen von Stabilisatoren eingesetzt, beispielsweise aus Polyolen, Borsäure und/oder Borax, die Kombination von Borsäure oder Borat, reduzierenden Salzen und Bernsteinsäure oder anderen Dicarbonsäuren oder die Kombination von Borsäure oder Borat mit Polyolen oder Polyaminverbindungen und mit reduzierenden Salzen. Die Wirkung von Peptid-Aldehyd-Stabilisatoren wird günstigerweise durch die Kombination mit Borsäure und/oder Borsäurederivaten und Polyolen gesteigert und noch weiter durch die zusätzliche Wirkung von zweiwertigen Kationen, wie zum Beispiel Calcium-Ionen.

**[0309]** Im Fall fester Mittel können die Proteine beispielsweise in getrockneter, granulierter und/oder verkapselter Form eingesetzt werden. Sie können separat, das heißt als eigene Phase, oder mit anderen Bestandteilen zusammen in derselben Phase, mit oder ohne Kompaktierung zugesetzt werden. Sollen mikroverkapselte Enzyme in fester Form verarbeitet werden, so kann das Wasser mit aus dem Stand der Technik bekannten Verfahren aus den sich aus der Aufarbeitung ergebenden wäßrigen Lösungen entfernt werden, wie Sprühtrocknung, Abzentrifugieren oder durch Umsolubilisieren. Die auf diese Weise erhaltenen Teilchen haben üblicherweise eine Teilchengröße zwischen 50 und 200 µm.

**[0310]** Flüssigen, gelförmigen oder pastösen erfindungsgemäßen Mitteln können die Proteine ausgehend von einer nach dem Stand der Technik durchgeführten Proteingewinnung und Präparation in konzentrierter wäßriger oder nichtwäßriger Lösung, Suspension oder Emulsion zugesetzt werden, aber auch in Gelform oder verkapselt oder als getrocknetes Pulver. Derartige erfindungsgemäße Wasch- oder Reinigungsmittel werden in der Regel durch einfaches Mischen der Inhaltsstoffe hergestellt, die in Substanz oder als Lösung in einen automatischen Mischer gegeben werden können.

**[0311]** Der Anteil der Enzyme, der Enzymflüssigformulierung(en) oder der Enzymgranulate in einem Wasch- oder Reinigungsmittel kann beispielsweise etwa 0,01 bis 5 Gew.-%, vorzugsweise 0,12 bis etwa 2,5 Gew.-% betragen.

**[0312]** Ein erfindungsgemäßes Reinigungsmittel, insbesondere ein erfindungsgemäßer Reiniger für harte Oberflächen, kann auch ein oder mehrere Treibmittel (INCI Propellants), üblicherweise in einer Menge von 1 bis 80 Gew.-%, vorzugsweise 1,5 bis 30 Gew.-%, insbesondere 2 bis 10 Gew.-%, besonders bevorzugt 2,5 bis 8 Gew.-%, äußerst bevorzugt 3 bis 6 Gew.-%, enthalten.

**[0313]** Treibmittel sind erfindungsgemäß üblicherweise Treibgase, insbesondere verflüssigte oder komprimierte Gase. Die Wahl richtet sich nach dem zu versprühenden Produkt und dem Einsatzgebiet. Bei der Ver-

wendung von komprimierten Gasen wie Stickstoff, Kohlendioxid oder Distickstoffoxid, die im allgemeinen in dem flüssigen Reinigungsmittel unlöslich sind, sinkt der Betriebsdruck mit jeder Ventilbetätigung. Im Reinigungsmittel lösliche oder selbst als Lösungsmittel wirkende verflüssigte Gase (Flüssiggase) als Treibmittel bieten den Vorteil gleichbleibenden Betriebsdrucks und gleichmäßiger Verteilung, denn an der Luft verdampft das Treibmittel und nimmt dabei ein mehrhundertfaches Volumen ein.

**[0314]** Geeignet sind demgemäß folgende gemäß INCI bezeichnete Treibmittel: Butane, Carbon Dioxide, Dimethyl Carbonate, Dimethyl Ether, Ethane, Hydrochlorofluorocarbon 22, Hydrochlorofluorocarbon 142b, Hydrofluorocarbon 152a, Hydrofluorocarbon 134a, Hydrofluorocarbon 227ea, Isobutane, Isopentane, Nitrogen, Nitrous Oxide, Pentane, Propane. Auf Chlorfluorkohlenstoffe (Fluorchlorkohlenwasserstoffe, FCKW) als Treibmittel wird jedoch wegen ihrer schädlichen Wirkung auf den – vor harter UV-Strahlung schützenden – Ozon-Schild der Atmosphäre, die sogenannte Ozon-Schicht, vorzugsweise weitgehend und insbesondere vollständig verzichtet.

**[0315]** Bevorzugte Treibmittel sind Flüssiggase. Flüssiggase sind Gase, die bei meist schon geringen Drücken und 20°C vom gasförmigen in den flüssigen Zustand übergeführt werden können. Insbesondere werden unter Flüssiggasen jedoch die – in Ö Raffinerien als Nebenprodukte bei Destillation und Kracken von Erdöl sowie in der Erdgas-Aufbereitung bei der Benzinabscheidung anfallenden – Kohlenwasserstoffe Propan, Propen, Butan, Buten, Isobutan (2-Methylpropan), Isobuten (2-Methylpropen, Isobutylen) und deren Gemische verstanden.

**[0316]** Besonders bevorzugt enthält das Reinigungsmittel als ein oder mehrere Treibmittel Propan, Butan und/oder Isobutan, insbesondere Propan und Butan, äußerst bevorzugt Propan, Butan und Isobutan.

**[0317]** Einen eigenen Erfindungsgegenstand stellen Verfahren zur maschinellen Reinigung von Textilien oder von harten Oberflächen dar, bei denen wenigstens in einem der Verfahrensschritte ein erfindungsgemäßer Siderophor-Metall-Komplex verwendet wird.

**[0318]** Hierunter fallen sowohl manuelle als auch maschinelle Verfahren, wobei maschinelle Verfahren aufgrund ihrer präziseren Steuerbarkeit, was beispielsweise die eingesetzten Mengen und Einwirkzeiten angeht, bevorzugt sind.

**[0319]** Verfahren zur Reinigung von Textilien zeichnen sich im allgemeinen dadurch aus, dass in mehreren Verfahrensschritten verschiedene reinigungsaktive Substanzen auf das Reinigungsgut aufgebracht und nach der Einwirkzeit abgewaschen werden, oder dass das Reinigungsgut in sonstiger Weise mit einem Waschmittel oder einer Lösung dieses Mittels behandelt wird. Das gleiche gilt für Verfahren zur Reinigung von allen anderen Materialien als Textilien, welche unter dem Begriff „harte Oberflächen“ zusammengefasst werden. Alle denkbaren Wasch- oder Reinigungsverfahren können in wenigstens einem der Verfahrensschritte um erfindungsgemäße Siderophor-Metall-Komplexe bereichert werden, und stellen dann Ausführungsformen der vorliegenden Erfindung dar.

**[0320]** Einen eigenen Erfindungsgegenstand stellt die Verwendung von erfindungsgemäßen Siderophor-Metall-Komplexen zur Reinigung von Textilien oder von harten Oberflächen dar. Entsprechend bevorzugt gelten für diese Verwendungen die oben angeführten Konzentrationsbereiche.

**[0321]** Denn erfindungsgemäße Siderophor-Metall-Komplexe können, insbesondere entsprechend den oben beschriebenen Eigenschaften und den oben beschriebenen Verfahren dazu verwendet werden, um von Textilien oder von harten Oberflächen oxidativ Verunreinigungen zu beseitigen. Ausführungsformen stellen beispielsweise die Handwäsche, die manuelle Entfernung von Flecken von Textilien oder von harten Oberflächen oder die Verwendung im Zusammenhang mit einem maschinellen Verfahren dar.

**[0322]** In einer bevorzugten Ausführungsform dieser Verwendung werden die erfindungsgemäßen Siderophor-Metall-Komplexe hierbei im Rahmen einer der oben ausgeführten Rezepturen für erfindungsgemäße Mittel, vorzugsweise Wasch- beziehungsweise Reinigungsmittel, bereitgestellt.

**[0323]** Ein weiterer Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist auch ein Erzeugnis, enthaltend eine erfindungsgemäße Zusammensetzung bzw. ein erfindungsgemäßes Wasch- oder Reinigungsmittel, insbesondere einen erfindungsgemäßen Reiniger für harte Oberflächen, und einen Sprühspender. Bei dem Erzeugnis kann es sich hierbei sowohl um ein Einkammer- als auch um ein Mehrkammerbehältnis, insbesondere ein Zweikammerbehältnis handeln. Bevorzugt ist der Sprühspender hierbei ein manuell aktivierter Sprühspender, insbeson-

dere ausgewählt aus der Gruppe umfassend Aerosolsprühsender (Druckgasbehälter; auch u. a. als Spraydose bezeichnet), selbst Druck aufbauende Sprühsender, Pumpsprühsender und Triggersprühsender, insbesondere Pumpsprühsender und Triggersprühsender mit einem Behälter aus transparentem Polyethylen oder Polyethylenterephthalat. Sprühsender werden ausführlicher in der WO 96/04940 (Procter & Gamble) und den darin zu Sprühsendern zitierten US-Patenten, auf die in dieser Hinsicht sämtlich Bezug genommen und deren Inhalt hiermit in diese Anmeldung aufgenommen wird, beschrieben. Triggersprühsender und Pumpzerstäuber besitzen gegenüber Druckgasbehältern den Vorteil, daß kein Treibmittel eingesetzt werden muß. Durch geeignete, partikelgängige Aufsätze, Düsen etc. (sog. "nozzle-Ventile") auf dem Sprühsender kann gegebenenfalls enthaltenes Enzym in dieser Ausführungsform optional auch in auf Partikeln immobilisierter Form dem Mittel beigefügt werden und so als Reinigungsschaum dosiert werden.

**[0324]** Erfindungsgemäß besonders bevorzugte maschinelle Geschirrspülmittel umfassen

- 5 bis 70 Gew.-%, vorzugsweise 10 bis 60 Gew.-% und insbesondere 20 bis 50 Gew.-% Gerüststoff(e), mit Ausnahme wasch- und reinigungsaktiver Polymere;
- 2 bis 28 Gew.-%, vorzugsweise 4 bis 20 Gew.-% und insbesondere 6 bis 15 Gew.-% wasch- und reinigungsaktive Polymere;
- 0,5 bis 10 Gew.-%, vorzugsweise 1 bis 8 Gew.-% und insbesondere 2 bis 6 Gew.-% Tensid(e), vorzugsweise nichtionische(s) und/oder amphotere(s) Tensid(e);
- 0,5 bis 8 Gew.-%, vorzugsweise 1 bis 7 Gew.-% und insbesondere 2 bis 6 Gew.-% Enzym(e);
- 2 bis 20 Gew.-%, vorzugsweise 4 bis 15 Gew.-% und insbesondere 6 bis 12 Gew.-% Bleichmittel; sowie
- 0,01 bis 5 Gew.-%, vorzugsweise 0,02 bis 4 Gew.-% und insbesondere 0,05 bis 3 Gew.-% Siderophor-Metall-Komplexe als Bleichkatalysatoren.

**[0325]** Die Konfektionierung erfindungsgemäßer maschineller Geschirrspülmittel kann in unterschiedlicher Weise erfolgen. Die erfindungsgemäßen Mittel können in fester oder flüssiger sowie als Kombination fester und flüssiger Angebotsformen vorliegen.

**[0326]** Als feste Angebotsformen eignen sich insbesondere Pulver, Granulate, Extrudate oder Kompaktate, insbesondere Tabletten. Die flüssigen Angebotsformen auf Basis von Wasser und/oder organischen Lösungsmitteln können verdickt, in Form von Gelen vorliegen.

**[0327]** Erfindungsgemäße Mittel können in Form einphasiger oder mehrphasiger Produkte konfektioniert werden. Bevorzugt werden insbesondere maschinelle Geschirrspülmittel mit einer, zwei, drei oder vier Phasen. Maschinelle Geschirrspülmittel, dadurch gekennzeichnet, dass es in Form einer vorgefertigten Dosiereinheit mit zwei oder mehr Phasen vorliegt, werden besonders bevorzugt.

**[0328]** Die einzelnen Phasen mehrphasiger Mittel können die gleiche oder unterschiedliche Aggregatzustände aufweisen. Bevorzugt werden insbesondere maschinelle Geschirrspülmittel, die mindestens zwei unterschiedliche feste Phasen und/oder mindestens zwei flüssige Phasen und/oder mindestens eine feste und mindestens eine feste Phase aufweisen.

**[0329]** Erfindungsgemäße maschinelle Geschirrspülmittel werden vorzugsweise zu Dosiereinheiten vorkonfektioniert. Diese Dosiereinheiten umfassen vorzugsweise die für einen Reinigungsgang notwendige Menge an wasch- oder reinigungsaktiven Substanzen. Bevorzugte Dosiereinheiten weisen ein Gewicht zwischen 12 und 30 g, bevorzugt zwischen 14 und 26 g und insbesondere zwischen 16 und 22 g auf.

**[0330]** Das Volumen der vorgenannten Dosiereinheiten sowie deren Raumform sind mit besonderem Vorzug so gewählt, dass eine Dosierbarkeit der vorkonfektionierten Einheiten über die Dosierkammer einer Geschirrspülmaschine gewährleistet ist. Das Volumen der Dosiereinheit beträgt daher bevorzugt zwischen 10 und 35 ml, vorzugsweise zwischen 12 und 30 ml und insbesondere zwischen 15 und 25 ml.

**[0331]** Die erfindungsgemäßen maschinellen Geschirrspülmittel, insbesondere die vorgefertigten Dosiereinheiten weisen mit besonderem Vorzug eine wasserlösliche Umhüllung auf.

**[0332]** Die nachfolgenden Beispiele erläutern die Erfindung weiter, ohne sie darauf zu beschränken.

## Ausführungsbeispiele

Beispiel 1: Herstellung von Desferrioxamin E-Metallkomplexe und Untersuchung ihrer Bleichwirkung auf Tee

## 1.) Herstellen der Teelösung

**[0333]** 1,6 g schwarzer, unparfümierter Tee werden mit einem Liter destilliertem Wasser siedend aufgegossen und für 5 min. ziehen gelassen. Anschließend wird durch ein Faltenfilter abfiltriert und nach dem Abkühlen auf Raumtemperatur der pH-Wert mit Natriumhydroxydlösung auf 10,0 eingestellt. Die Lösung kann 1–2 Tage lang verwendet werden.

## 2.) Herstellen der Siderophor-Metallkomplexe

**[0334]** 0,025 mMol (bezogen auf das Metallatom) des zu untersuchenden Metallsalzes wird in 25 mL entionisiertem Wasser mit 0,050 mMol Desferrioxamin E für bis zu 24 Stunden bei Raumtemperatur in einem offenen Gefäß gerührt. Anschließend wird der pH auf 10 eingestellt und 48 Stunden bei Raumtemperatur stehen gelassen und dann durch Sterilfiltration durch einen Spritzen-Vorsatzfilter von unlöslichen Bestandteilen befreit. Eine metallfreie Lösung von Desferrioxamin E wird genauso angesetzt, jedoch nicht mit Metallsalz versetzt.

## 3.) Messung der Bleichleistung

**[0335]** Es wird frisch eine Wasserstoffperoxidlösung aus 1050 µL 30%igem Perhydrol in 100 mL Boratpuffer angesetzt. Die Metallkomplexe werden mit 50 mM Boratpuffer, pH 10,0 auf 5,88 mg des Metalls pro Liter verdünnt. Als Standard wird eine Mn-TACN-Lösung mit 5,88 mg Mn pro Liter angesetzt.

Pipettierschema:

	Nullwert	unkatalysierte Bleiche	Komplex-katalysiert
Teelösung	400 µL	400 µL	400 µL
Boratpuffer	100 µL	100 µL	100 µL
entionisiertes Wasser	500 µL	400 µL	300 µL
H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> -Lösung	0 µL	100 µL	100 µL
Komplex-Lösung	0 µL	0 µL	100 µL

**[0336]** Die Wasserstoffperoxid-Lösung wird als letzte zugegeben, bevor die Ansätze verschlossen und bei 40°C für eine Stunde inkubiert werden. Es folgt die Extinktionsmessung bei 400 nm im Spektralphotometer gegen Wasser. Die Extinktionsabnahme  $\Delta E$  abzüglich derjenigen der unkatalysierten Bleiche ist ein Maß für die Bleichleistung und zeigt an, wie stark der getestete Metallkomplex die Wasserstoffperoxid-Bleiche begünstigen kann.

Beispielhafte Ergebnisse:

Probe/verwendetes Metallsalz	$\Delta E - \Delta E$ des Nullwertes	Verbesserung (%) gegenüber unkatalysiert	Verbesserung (%) gegenüber Mn-TACN
Ohne Metallkomplex (unkatalysiert)	0,305	0,0	
Mn-TACN	0,565	85,2	0,0
Desferrioxamin E ohne Metallsalz	0,258	-15,4	-54,3
FeCl <sub>3</sub> ·7H <sub>2</sub> O mit Desferrioxamin E	0,277	-9,2	-51,0
MnCl <sub>2</sub> mit Desferrioxamin E	0,332	8,9	-41,2
CoCl <sub>2</sub> mit Desferrioxamin E	0,681	123,3	20,5

**[0337]** Es zeigt sich, dass mit den Siderophor-Metallkomplexen von Mangan und Cobalt die Bleichleistung von Wasserstoffperoxid verbessert werden konnte. Mit dem Cobalt-Komplex wurde darüber hinaus eine bessere Bleichleistung erzielt als mit Mn-TACN, welches als Beispiel für den bisherigen Stand der Technik verwendet wurde.

Beispiel 2: Bleiche von Tee- und Blaubeeransammlungen auf Textilien

**[0338]** Mit dem Mn-Desferrioxamin-Komplex entsprechend Beispiel 1 wurde die Bleichwirkung auf Tee- und Blaubeeransammlungen auf Baumwollgewebe untersucht. Hierzu wurden Mini-Waschttests durchgeführt und anschließend eine quantitative digitale optische Auswertung durchgeführt.

Lösungen:

- Wasserstoffperoxidlösung aus 1050 µL 30%igem Perhydrol in 100 ml Boratpuffer (siehe Beispiel 1) angesetzt.
- Mn-Desferrioxamin-Komplex (siehe Beispiel 1) wird mit Boratpuffer 50 mM; pH 10 auf 5,88 mg des Metalls pro Liter verdünnt.
- Mn-TACN-Lösung (als Standard) mit 5,88 mg Mn pro Liter angesetzt.
- Synthetisches Leitungswasser bestehend aus entionisiertem Wasser mit anschließend definiert eingestellter Härte.
- Glycin/NaOH-Puffer 150 mM; pH 10.

**[0339]**

Mini-Waschttest:

	Nullwert	unkatalysierte Bleiche	Komplex-katalysiert
Synth. Leitungswasser	2,7 ml	2,4 ml	2,1 ml
Glycin/NaOH – Puffer	0,3 ml	0,3 ml	0,3 ml
H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> -Lösung	0,0 ml	0,3 ml	0,3 ml
Komplex-Lösung	0,0 ml	0,0 ml	0,3 ml

**[0340]** Wiederum wird die Wasserstoffperoxid-Lösung als letzte zugegeben, bevor die Ansätze verschlossen bei 40°C und 40 rpm für eine Stunde inkubiert werden. Anschließend werden die Testansammlungen mehrmals mit Wasser gespült, nach vollständiger Trocknung auf eine standardisierte Oberfläche fixiert und anschließend einer Helligkeitsmessung mittels einer Kamera unterzogen.

**[0341]** Die Auswertung erfolgt gegen den Systemblank über die Berechnung der L\*-Werte. Der L\*-Wert abzüglich desjenigen der unkatalysierten Bleiche ist ein Maß für die Bleichleistung und zeigt an, wie stark der getestete Metallkomplex die Wasserstoffperoxid-Bleiche begünstigt.

Ergebnisse:

**[0342]**

a) Testansammlung Blaubeere

Probe verwendetes Metallsalz	L*	ΔE gegen Nullwert	ΔE unkatalysierte Bleiche
Nullwert	77,87	0,00	
ohne Metallkomplex (unkatalysiert)	90,14	12,27	0,00
MnCl <sub>2</sub> mit Desferrioxamin E	90,45	12,59	0,32

## b) Testanschmutzung Tee

Probe verwendetes Metallsalz	L*	$\Delta E$ gegen Nullwert	$\Delta E$ unkatalysierte Bleiche
Nullwert	72,46	0,00	
ohne Metallkomplex (unkatalysiert)	86,46	13,99	0,00
MnCl <sub>2</sub> mit Desferrioxamin E	87,88	15,41	1,42

**[0343]** Es ist erkennbar, dass der Siderophor-Mangan-Komplex die Bleichleistung von Wasserstoffperoxid sowohl in Hinblick auf die Blaubeeranschmutzung ( $\Delta E$  0,32) als auch in Hinblick auf die Teeanschmutzung ( $\Delta E$  1,42) deutlich verbessert.

**ZITATE ENHALTEN IN DER BESCHREIBUNG**

*Diese Liste der vom Anmelder aufgeführten Dokumente wurde automatisiert erzeugt und ist ausschließlich zur besseren Information des Lesers aufgenommen. Die Liste ist nicht Bestandteil der deutschen Patent- bzw. Gebrauchsmusteranmeldung. Das DPMA übernimmt keinerlei Haftung für etwaige Fehler oder Auslassungen.*

**Zitierte Patentliteratur**

- DE 19642127 [\[0014\]](#)
- DE 4433376 [\[0014\]](#)
- EP 641275 [\[0014\]](#)
- EP 682091 [\[0014\]](#)
- WO 04/58955 [\[0090\]](#)
- DE 102005053529 [\[0090\]](#)
- DE 19601063 [\[0146\]](#)
- EP 0357280 [\[0242\]](#)
- WO 95/32232 [\[0242\]](#)
- WO 97/31085 [\[0242\]](#)
- EP 0728749 A [\[0268\]](#)
- EP 0693471 B1 [\[0268\]](#)
- EP 0818450 A1 [\[0268\]](#)
- EP 0694521 B1 [\[0268\]](#)
- DE 19712033 A1 [\[0269\]](#)
- WO 91/02792 A1 [\[0272\]](#)
- WO 92/21760 A1 [\[0272\]](#)
- WO 95/23221 A1 [\[0272\]](#)
- WO 02/088340 A2 [\[0272\]](#)
- WO 03/038082 A2 [\[0272\]](#)
- WO 03/054185 [\[0272\]](#)
- WO 03/056017 [\[0272\]](#)
- WO 03/055974 [\[0272\]](#)
- WO 03/054184 [\[0272\]](#)
- DE 102006022216 [\[0272\]](#)
- DE 102006022224 [\[0272\]](#)
- WO 02/10356 A2 [\[0275\]](#)
- WO 02/44350 A2 [\[0275\]](#)
- WO 03/002711 A2 [\[0275\]](#)
- WO 03/054177 A2 [\[0275\]](#)
- DE 10138753 A1 [\[0275\]](#)
- WO 96/29397 A1 [\[0279\]](#)
- WO 98/12307 A1 [\[0279\]](#)
- WO 97/14804 A1 [\[0279\]](#)
- WO 96/34092 A2 [\[0279\]](#)
- WO 99/06573 A1 [\[0280\]](#)
- WO 98/45398 [\[0281\]](#)
- WO 04/58961 [\[0281\]](#)
- WO 05/56782 [\[0281\]](#)
- EP 05/06178 [\[0281\]](#)
- WO 97/24177 [\[0289\]](#)
- DE 19918267 [\[0289\]](#)
- WO 01/38471 [\[0289\]](#)
- DE 102006018780 [\[0290\]](#)
- WO 96/04940 [\[0323\]](#)

**Zitierte Nicht-Patentliteratur**

- Niku-Paavola et al. (2003) American Chemical Society Symp Ser 855, 176-190 [\[0015\]](#)
- Milagres et al. (2002) Enzyme and Microbial Technology 30, 562-565 [\[0015\]](#)
- Beyer et al. (1989, Archives of Biochemistry and Biophysics 271, 149-156) [\[0016\]](#)
- Faulkner et al. (1994, Archives of Biochemistry and Biophysics 310, 341-346) [\[0017\]](#)

- K H. Wallhäußer in „Praxis der Sterilisation, Desinfektion-Konservierung : Keimidentifizierung-Betriebshygiene" (5. Aufl. – Stuttgart; New York:Thieme, 1995) [\[0260\]](#)
- P. Finkel in SÖFW-Journal 122 (1996), S. 543 [\[0269\]](#)

## Patentansprüche

1. Wasch- oder Reinigungsmittel, **dadurch gekennzeichnet**, dass es einen Siderophor-Metall-Komplex enthält.
2. Wasch- oder Reinigungsmittel nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass es sich bei dem Siderophor des Siderophor-Metall-Komplexes um eine Verbindung handelt, die mindestens zwei Reste ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Hydroxamat, Catecholat, alpha-Hydroxy-Carboxylat, alpha-Keto-Carboxylat, Carbonsäureamid, Citrathydroxamat sowie, gegebenenfalls teilweise oder vollständig hydrogeniertem, Oxazol oder Thiazol enthält.
3. Wasch- oder Reinigungsmittel nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, dass es sich bei dem Siderophor um eine Verbindung handelt, die mindestens drei Reste ausgewählt aus Catecholat, Hydroxamat sowie, gegebenenfalls teilweise oder vollständig hydrogeniertem, Oxazol oder Thiazol enthält.
4. Wasch- oder Reinigungsmittel nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, dass es sich bei dem Siderophor um eine Verbindung handelt, die mindestens zwei Hydroxamat-Gruppen sowie mindestens eine weitere komplexierende Gruppe ausgewählt aus Catecholat, Carboxylat, alpha-Hydroxy-Carboxylat, alpha-Keto-Carboxylat, Carbonsäureamid sowie, gegebenenfalls teilweise oder vollständig hydrogeniertem, Imidazol, Oxazol oder Thiazol enthält.
5. Wasch- oder Reinigungsmittel nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, dass es sich bei dem Siderophor um eine Verbindung handelt, die mindestens drei Hydroxamat-Gruppen enthält.
6. Wasch- oder Reinigungsmittel nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, dass es sich bei dem Siderophor um eine Verbindung handelt, die mindestens zwei Catecholat-Gruppen sowie mindestens eine weitere komplexierende Gruppe ausgewählt aus Hydroxamat, Carboxylat, alpha-Hydroxy-Carboxylat, alpha-Keto-Carboxylat, Carbonsäureamid sowie, gegebenenfalls teilweise oder vollständig hydrogeniertem, Imidazol, Oxazol oder Thiazol, enthält.
7. Wasch- oder Reinigungsmittel nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, dass es sich bei dem Siderophor um eine Verbindung handelt, die mindestens drei Catecholat-Gruppen enthält.
8. Wasch- oder Reinigungsmittel nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, dass es sich bei dem Siderophor um eine Verbindung handelt, die mindestens zwei Oxazol-Gruppen sowie mindestens eine weitere komplexierende Gruppe ausgewählt aus Hydroxamat, Catecholat, Carboxylat, alpha-Hydroxy-Carboxylat, alpha-Keto-Carboxylat, Carbonsäureamid sowie, gegebenenfalls teilweise oder vollständig hydrogeniertem, Imidazol oder Thiazol enthält.
9. Wasch- oder Reinigungsmittel nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, dass es sich bei dem Siderophor um eine Verbindung handelt, die mindestens drei Oxazol-Gruppen enthält.
10. Wasch- oder Reinigungsmittel nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, dass es sich bei dem Siderophor um eine Verbindung handelt, die mindestens zwei Thiazol-Gruppen sowie mindestens eine weitere komplexierende Gruppe ausgewählt aus Hydroxamat, Catecholat, Carboxylat, alpha-Hydroxy-Carboxylat, alpha-Keto-Carboxylat, Carbonsäureamid sowie, gegebenenfalls teilweise oder vollständig hydrogeniertem, Imidazol oder Oxazol, enthält.
11. Wasch- oder Reinigungsmittel nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, dass es sich bei dem Siderophor um eine Verbindung handelt, die mindestens drei Thiazol-Gruppen enthält.
12. Wasch- oder Reinigungsmittel nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, dass es sich bei dem Siderophor um eine Verbindung handelt, die mindestens zwei alpha-Hydroxy-Carboxylat-Gruppen sowie mindestens eine weitere komplexierende Gruppe ausgewählt aus Hydroxamat, Catecholat, Carboxylat, alpha-Keto-Carboxylat, Carbonsäureamid sowie, gegebenenfalls teilweise oder vollständig hydrogeniertem, Imidazol, Oxazol oder Thiazol enthält.
13. Wasch- oder Reinigungsmittel nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, dass es sich bei dem Siderophor um eine Verbindung handelt, die mindestens drei alpha-Hydroxy-Carboxylat-Gruppen enthält.

14. Wasch- oder Reinigungsmittel nach einem der Ansprüche 1 bis 13, dadurch gekennzeichnet, dass es sich bei dem Siderophor um einen natürlicherweise vorkommenden Siderophor oder um ein Derivat davon handelt.

15. Wasch- oder Reinigungsmittel nach Anspruch 14, dadurch gekennzeichnet, dass der natürlicherweise vorkommende Siderophor ausgewählt ist aus der Gruppe bestehend aus Sideromycinen, Siderochromen und Sideraminen.

16. Wasch- oder Reinigungsmittel nach Anspruch 15, dadurch gekennzeichnet, dass der natürlicherweise vorkommende Siderophor ausgewählt ist aus der Gruppe bestehend aus Desferrichromen, Tetraglycyldesferrichromen, Desferricrocin, Desferrichrysin, Desferrirhodin, Hexahydrodesferrirhodin, Desferrirubin, Desferricoprogen, Desferrineocoprogen I, Desferrineocoprogen II, Exochelinen, Fusigen (Fusarinin C), Nocardamin, Desferrisalmycin, Desferrialbomycinen, Desferrioxaminen, Desferrimycinen, Pyoverdinen, Mycobactinen, Aerobactin, Arthrobactin, Acinetoferrin, Aquachelinen, Ornibactinen, Nannochelinen, Schizokinen, Rhodotorul säure, Marinobactinen, Azotobactin D, Pseudobactinen, Acinetobactin, Pseudobactin, Putrebactin, Achromobactin, Rhizoferrin, Alterobactinen, Agrobactin, Enterobactin (Enterochelin), Fluvibactin, Homofluvibactin, Bacillibactin (Corynebactin), Petrobactin, Salmochelin, Azotochelin, Myxochelinen, Chrysobactin, Yersinibactin, Ferrithiocin, Pyochelin A, Vulnibactin, Daunorubicin, Succinimycin, Rifamycin, Trencam, Pseudomonin, Corrugatin, Gallichrom, Fusigen, Desferristaphyloferrine, Desferrivibrioferin, Desferrimaduraferin, Fusarinen, Dimerumsäure, Mugineinsäure, Coelichelin, WCS, Methanobactin, Gonobactin, Amonabactinen, Amphibactine, Rhizobactine, Ruckerbactin, Anguibactin, Brucebactin, Carboxymycobactin, Erythrobactin, Cepabactin, Meningobactin, Chrysobactin, Quinolobactin, Thioquinolobactin, Vibriobactin, Vanchrobactin, Parabactin und Bal libactin.

17. Wasch- oder Reinigungsmittel nach einem der Ansprüche 1 bis 16, dadurch gekennzeichnet, dass es sich bei dem Metall der Siderophor-Metall-Komplexe um eine Element ausgewählt aus Ag, Al, Au, B, Co, Cu, Fe, Ga, Hg, Mo, Mn, Ni, Pb, Pt, Ru, Ti, U, V und Zn in beliebigen Oxidationsstufen handelt.

18. Wasch- oder Reinigungsmittel nach einem der Ansprüche 1 bis 17, dadurch gekennzeichnet, dass es sich bei dem Metall der Siderophor-Metall-Komplexe um ein Übergangsmetall handelt.

19. Wasch- oder Reinigungsmittel nach Anspruch 18, dadurch gekennzeichnet, dass das Metall der Siderophor-Metall-Komplexe ausgewählt ist aus Fe(III), Co(II), Co(III), Mn(II) und Mn(III).

20. Wasch- oder Reinigungsmittel nach einem der Ansprüche 17 bis 19, dadurch gekennzeichnet, dass es sich bei dem Siderophor-Metall-Komplex um einen Desferrioxamin-Cobalt-Komplex oder Desferrioxamin-Mangan-Komplex handelt.

21. Wasch- oder Reinigungsmittel nach einem der Ansprüche 1 bis 20, dadurch gekennzeichnet, dass es mindestens ein Tensid enthält.

22. Wasch- oder Reinigungsmittel nach einem der Ansprüche 1 bis 21, dadurch gekennzeichnet, dass es mindestens ein Bleichmittel enthält.

23. Wasch- oder Reinigungsmittel nach einem der Ansprüche 1 bis 22, dadurch gekennzeichnet, dass es mindestens eine Wasserstoffperoxid produzierende Oxidoreduktase enthält.

24. Verwendung von Wasch- oder Reinigungsmitteln nach einem der Ansprüche 1 bis 23 zur Reinigung textiler Flächengebilde.

25. Verwendung von Wasch- oder Reinigungsmitteln nach einem der Ansprüche 1 bis 23 zur Reinigung harter Oberflächen.

26. Verwendung von Siderophor-Metall-Komplexen in Wasch- oder Reinigungsmitteln.

27. Verwendung nach Anspruch 26 zur Reinigung textiler Flächengebilde.

28. Verwendung nach Anspruch 26 zur Reinigung harter Oberflächen.

29. Verwendung von Siderophor-Metall-Komplexen als Hilfsmittel zur Reinigung textiler Flächengebilde.

30. Verwendung von Siderophor-Metall-Komplexen als Hilfsmittel zur Reinigung harter Oberflächen.
31. Verwendung von Siderophor-Metall-Komplexen zum Bleichen von Zellstoff und/oder Roh-Baumwolle.
32. Siderophor-Metall-Komplex, dadurch gekennzeichnet, dass es sich bei dem Zentralatom um ein Element ausgewählt aus Ag, Al, Au, B, Co, Cu, Ga, Hg, Mo, Mn, Ni, Pb, Pt, Ru, Ti, U, V und Zn in beliebigen Oxidationsstufen handelt, mit Ausnahme der Mn-Komplexe der Desferrioxamine B und E.
33. Siderophor-Metall-Komplex nach Anspruch 32, dadurch gekennzeichnet, dass das Übergangsmetall ausgewählt ist aus Co(II), Co(III), Mn(II) und Mn(III).
34. Siderophor-Metall-Komplex nach Anspruch 32 oder 33, dadurch gekennzeichnet, dass es sich bei dem Siderophor des Siderophor-Metall-Komplexes um eine Verbindung handelt, die mindestens zwei Reste ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Hydroxamat, Catechol, alpha-Hydroxy-Carboxylat, alpha-Keto-Carboxylat, Carbonsäureamid, Citrathydroxamat sowie, gegebenenfalls teilweise oder vollständig hydrogeniertem, Oxazol oder Thiazol enthält.
35. Siderophor-Metall-Komplex nach Anspruch 34, dadurch gekennzeichnet, dass es sich bei dem Siderophor um eine Verbindung handelt, die mindestens drei Reste ausgewählt aus Catechol, Hydroxamat sowie, gegebenenfalls teilweise oder vollständig hydrogeniertem, Oxazol oder Thiazol enthält.
36. Siderophor-Metall-Komplexe nach Anspruch 35, dadurch gekennzeichnet, dass es sich bei dem Siderophor um eine Verbindung handelt, die mindestens drei Hydroxamat-Gruppen umfasst.
37. Siderophor-Metall-Komplex nach einem der Ansprüche 32 bis 36, dadurch gekennzeichnet, dass es sich bei dem Siderophor um einen natürlicherweise vorkommenden Siderophor handelt.
38. Siderophor-Metall-Komplex nach Anspruch 36 oder 37, dadurch gekennzeichnet, dass der Siderophor ausgewählt ist aus Desferrichromen, Tetraglycyldesferrichromen, Desferricrocin, Desferrichrysin, Desferrirhodin, Hexahydrodesferrirhodin, Desferrirubin, Desferricoprogen, Desferrineocoprogen I, Desferrineocoprogen II, Exochelin MS, Fusigen (Fusarinin C), Nocardamin, Desferrisalmycin, Desferrialbomycinen, Desferrioxaminen, insbesondere Desferrioxamin und Desferriomyccinen.

Es folgt kein Blatt Zeichnungen