

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES
PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum
Internationales Büro



(43) Internationales Veröffentlichungsdatum
8. September 2006 (08.09.2006)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 2006/092246 A1

(51) Internationale Patentklassifikation:
C07C 255/25 (2006.01) *C11D 3/16* (2006.01)
C11D 3/395 (2006.01)

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP2006/001734

(22) Internationales Anmeldedatum:
24. Februar 2006 (24.02.2006)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:
10 2005 009 135.0 1. März 2005 (01.03.2005) DE

(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme
von US): **CLARIANT PRODUKTE (DEUTSCHLAND)**
GMBH [DE/DE]; Brüningstrasse 50, 65929 Frankfurt am
Main (DE).

(72) Erfinder; und

(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): **CUYPERS,**
Lars [NL/DE]; Eppsteiner Weg 14, 65835 Lieder-
bach (DE). **REINHARDT, Gerd** [DE/DE]; Frei-
herr-von-Stein-Strasse 37, 65779 Kelkheim (DE).

(74) Anwälte: **MIKULECKY, Klaus** usw.; Clariant Produkte
(Deutschland) GmbH, Group Intellectual Property, Am
Unisys-Park 1, 65843 Sulzbach (DE).

(81) Bestimmungsstaaten (soweit nicht anders angegeben, für
jede verfügbare nationale Schutzrechtsart): AE, AG, AL,
AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BW, BY, BZ, CA, CH,
CN, CO, CR, CU, CZ, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI,
GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE,
KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV,
LY, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NA, NG, NI,
NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG,
SK, SL, SM, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US,
UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

(84) Bestimmungsstaaten (soweit nicht anders angegeben, für
jede verfügbare regionale Schutzrechtsart): ARIPO (BW,
GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG,
ZM, ZW), eurasisches (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU,
TJ, TM), europäisches (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK,
EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC,
NL, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG,
CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

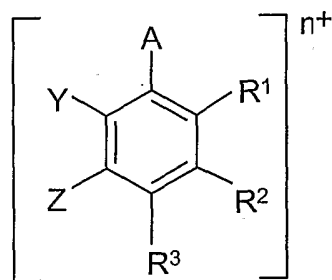
Veröffentlicht:

- mit internationalem Recherchenbericht
- vor Ablauf der für Änderungen der Ansprüche geltenden
Frist; Veröffentlichung wird wiederholt, falls Änderungen
eintreffen

Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes und der anderen Ab-
kürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on Co-
des and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe der
PCT-Gazette verwiesen.

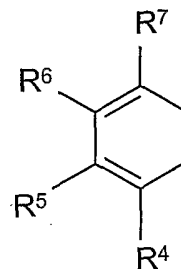
(54) Title: AMMONIUM NITRILES AND THE USE THEREOF AS BLEACHING ACTIVATORS

(54) Bezeichnung: AMMONIUMNITRILE UND DEREN VERWENDUNG ALS BLEICHAKTIVATOREN



nX^-

(I)



(II)

(57) Abstract: The invention relates to compounds of formula (I) wherein Y represents the radical R^5 and Z represents the radical R^4 , or Y and Z together form a ring of formula (II), the symbols A, R^1 , R^2 , R^3 , R^4 , R^5 , R^6 , R^7 , n and X having the designation cited in the description. Said compounds are used as bleaching activators in washing, cleaning and disinfectant products, and for textile and paper bleaching.

(57) Zusammenfassung: Ammoniumnitrile und deren Verwendung als hydrophobe Bleichaktivatoren Es werden Verbindungen der Formel (I) beansprucht, wobei Y den Rest R^5 und Z den Rest R^4 oder Y und Z zusammen einen Ring der Formel (II) und die Symbole A, R^1 , R^2 , R^3 , R^4 , R^5 , R^6 , R^7 , n und X die in der Beschreibung aufgeführte Bedeutung haben. Diese Verbindungen werden als Bleichaktivatoren in Wasch-, Reinigungs- und Desinfektionsmitteln sowie bei der Textil- und Papierbleiche eingesetzt.

WO 2006/092246 A1

Beschreibung

Ammoniumnitrile und deren Verwendung als Bleichaktivatoren

- 5 Diese Erfindung betrifft aromatische Ammoniumnitrile sowie deren Verwendung zur Verstärkung der Bleichwirkung von Persauerstoffverbindungen beim Bleichen von gefärbten Anschmutzungen sowohl an Textilien wie auch an harten Oberflächen, sowie Wasch- und Reinigungsmittel, die diese Nitrile als Bleichaktivatoren enthalten.

10

Anorganische Persauerstoffverbindungen, insbesondere Wasserstoffperoxid und feste Persauerstoffverbindungen, die sich in Wasser unter Freisetzung von Wasserstoffperoxid lösen, wie Natriumperborat und Natriumcarbonat-Perhydrat, werden seit langem als Oxidationsmittel zu Desinfektions- und Bleichzwecken

15 verwendet. Die Oxidationswirkung dieser Substanzen hängt in verdünnten Lösungen stark von der Temperatur ab; so erzielt man beispielsweise mit Wasserstoffperoxid oder Perborat in alkalischen Bleichflotten erst bei Temperaturen oberhalb von etwa 80°C eine ausreichend schnelle Bleiche verschmutzter Textilien.

- 20 Es ist bekannt, dass die Oxidationswirkung peroxidischer Bleichmittel, wie Perborate, Percarbonate, Persilikate und Perphosphate bei niedrigen Temperaturen verbessert werden kann, indem man Vorstufen von bleichenden Peroxysäuren, so genannte Bleichaktivatoren, zusetzt. Viele Substanzen sind nach dem Stand der Technik als Bleichaktivatoren bekannt. Gewöhnlich handelt
- 25 es sich dabei um reaktive organische Verbindungen mit einer O-Acyl- oder N-Acyl-Gruppe, die in alkalischer Lösung zusammen mit einer Quelle für Wasserstoffperoxid die entsprechenden Peroxysäuren bilden.

Repräsentative Beispiele für Bleichaktivatoren sind etwa N,N,N',N'-Tetraacetyl-ethylendiamin (TAED), Glucosepentaacetat (GPA), Xylosetetraacetat (TAX),

- 30 Natrium-4-benzoyloxybenzolsulfonat (SBOBS), Natriumtrimethylhexanoyloxybenzolsulfonat (STHOBS), Tetraacetylglycoluril (TAGU), Tetraacetylcyansäure (TACA), Di-N-acetyldimethylglyoxim (ADMG), 1-Phenyl-3-acetylhydantoin (PAH),

Natrium-nonanoyloxy-benzolsulfonat (NOBS) und Natrium-isononanoyloxy-benzolsulfonat (ISONOBS).

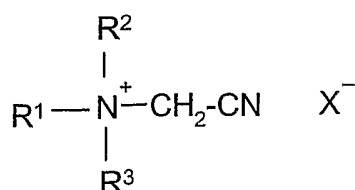
Durch Zusatz dieser Aktivatoren kann die Bleichwirkung wässriger Peroxidlösungen so weit gesteigert werden, dass bereits bei Temperaturen
5 zwischen 40 und 60°C im Wesentlichen die gleichen Wirkungen wie mit der Peroxidlösung allein bei 95°C eintreten.

Ein weitgehender Nachteil der genannten Bleichaktivatoren ist, dass sie meist nach erfolgter Perhydrolyse großvolumige Abgangsgruppen (z.B.
10 Phenolsulfonate) hinterlassen, die von keinerlei Bedeutung für den Bleichprozess sind.

Aus ökologischer Sicht sind daher Bleichaktivatoren von Interesse, bei denen im Perhydrolyseschritt zwar eine hochreaktive Persäure, aber keine Abgangsgruppe
15 freigesetzt wird. Dies wird z.B. durch eine Cyanogruppe erreicht. Wahrscheinlich bildet diese bei der Perhydrolyse eine Peroxyimidsäure, welche dann als bleichendes Agens wirkt.

Mittlerweile haben einige kationische Verbindungen, die eine quartäre
20 Ammoniumgruppe enthalten, an Bedeutung gewonnen, da sie hocheffektive Bleichaktivatoren darstellen. Solche kationischen Bleichaktivatoren sind beispielsweise in GB-A-1 382 594, US-A-4 751 015, EP-A-0 284 292, EP-A-0 331 229 beschrieben.

25 Ammoniumnitrile der allgemeinen Formel



bilden dabei eine besondere Klasse kationischer Bleichaktivatoren. Verbindungen
30 dieser Art und deren Verwendung als Aktivatoren in Bleichmitteln sind

beschrieben in EP-A-303 520, EP-A-458 396 und EP-A-464 880.

Ammoniumnitrile, bei denen zwei der Gruppen R¹, R² oder R³ eine langkettige Alkylgruppe darstellen, werden in WO-A-2003 078 561 beansprucht. In

EP 1 312 665 werden kationische Ammoniumnitrile, bei denen R¹ entweder eine

5 langkettige Alkyl- oder eine phenylsubstituierte Alkylgruppe darstellt, als

Bleichaktivatoren für Hard Surface Reinigungsmittel beschrieben.

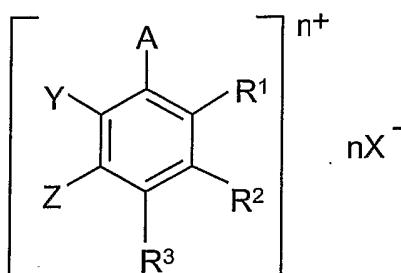
Überraschenderweise wurde nun gefunden, dass Ammoniumnitrile der zuvor

beschriebenen Art, die mindestens zwei Cyanomethylammonium-Gruppen

gebunden an einen aromatischen Rest aufweisen, an hydrophoben

10 Ansammlungen eine bessere Bleichwirkung entfalten, als die Nitrile gemäß dem Stand der Technik.

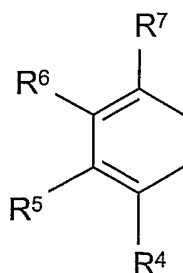
Gegenstand der Erfindung sind Verbindungen der Formel



15

wobei

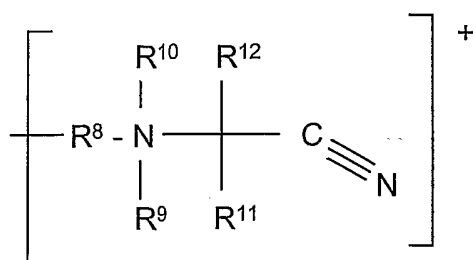
Y den Rest R⁵ und Z den Rest R⁴ oder Y und Z zusammen einen Ring der Formel



20

bedeuten,

A eine kationische Gruppe mit der Formel



darstellt,

$\text{R}^1, \text{R}^2, \text{R}^3, \text{R}^4, \text{R}^5, \text{R}^6$ und R^7 gleich oder verschieden sein können und

- 5 Wasserstoff, Hydroxyl, C_1 - bis C_{24} -Alkyl, C_2 - bis C_{24} -Alkenyl, C_1 - C_4 -Alkoxy- C_1 - C_4 -Alkyl, Phenyl, C_1 - bis C_4 -Alkylphenyl, Carboxyl, Sulfonyl, Cyanomethyl, Cyano oder eine kationische Gruppe A bedeuten, mit der Maßgabe, dass mindestens eine der Gruppen $\text{R}^1, \text{R}^2, \text{R}^3, \text{R}^4, \text{R}^5, \text{R}^6$ und R^7 eine kationische Gruppe A ist; R^8 eine gerad- oder verzweigt-kettige C_1 - bis C_{24} -Alkylen-, C_2 - bis C_{24} -Alkenylen- oder C_1 - C_4 -Alkoxy- C_1 - C_4 -Alkylengruppe bedeutet;

- 10 R^9 und R^{10} gleich oder verschieden sein können und eine C_1 - bis C_{24} -Alkyl-, C_2 - bis C_{24} -Alkenyl-, Cyanomethyl- oder C_1 - C_4 -Alkoxy- C_1 - C_4 -Alkylgruppe bedeuten; R^{11} und R^{12} gleich oder verschieden sein können und Wasserstoff, C_1 - bis C_{24} -Alkyl, C_2 - bis C_{24} -Alkenyl, C_1 - C_4 -Alkoxy- C_1 - C_4 -Alkyl, Phenyl, C_1 - C_4 -Alkylphenyl

- 15 bedeuten;
n einen Wert von zwei bis sechs besitzt; und
 X^- ein Anion ist.

Bevorzugt haben die Reste R^1 bis R^{12} folgende Bedeutungen:

- 20 $\text{R}^1, \text{R}^2, \text{R}^3, \text{R}^4, \text{R}^5, \text{R}^6$ und R^7 : C_1 - bis C_{18} -Alkyl, C_2 - bis C_{18} -Alkenyl, C_1 -Alkoxy- C_1 - C_4 -Alkyl, Phenyl, C_1 - bis C_4 -Alkylphenyl oder eine kationische Gruppe A, mit der Maßgabe, dass mindestens eine der Gruppen $\text{R}^1, \text{R}^2, \text{R}^3, \text{R}^4, \text{R}^5, \text{R}^6$ und R^7 eine kationische Gruppe A ist; R^8 eine C_1 - bis C_{18} -Alkylen-, C_2 - bis C_{18} -Alkenylen- oder C_1 -Alkoxy- C_1 - C_4 -Alkylen; R^9 und R^{10} C_1 - bis C_{18} -Alkyl-, C_2 - bis C_{18} -Alkenyl- oder
- 25 C_1 -Alkoxy- C_1 - C_4 -Alkyl;
 R^{11} und R^{12} : Wasserstoff.

Als Anion X kommt beispielsweise Chlorid, Bromid, Jodid, Fluorid, Sulfat, Hydrogensulfat, Carbonat, Hydrogencarbonat, Phosphat, Mono- und Dihydrogenphosphat, Pyrophosphat, Metaphosphat, Nitrat, Methosulfat, Dodecylsulfat, Dodecylbenzolsulfonat, Phosphonat, Methylphosphonat,

- 5 Methandisulfonat, Methylsulfonat, Ethansulfonat, Toluolsulfonat, Benzolsulfonat oder Cumolsulfonat in Frage. Die Variable n hat vorzugsweise einen Wert von zwei bis vier.

- 10 Bevorzugt sind solche Verbindungen der Formel 1, die die folgende Kombination von Bedeutungen für die Symbole R^1 bis R^{12} und X aufweisen: R^1 , R^2 , R^3 , R^4 , R^5 , R^6 und R^7 Wasserstoff, C_1 - bis C_6 -Alkyl oder eine kationische Gruppe A, mit der Maßgabe, dass mindestens eine der Gruppen R^1 , R^2 , R^3 , R^4 , R^5 , R^6 und R^7 eine kationische Gruppe A ist;

R^8 eine C_1 - bis C_4 -Alkylengruppe;

- 15 R^9 und R^{10} jeweils einzeln eine C_1 - bis C_6 -Alkyl- oder eine Cyanomethylgruppe; R^{11} und R^{12} für Wasserstoff stehen und

X Chlorid, Bromid, Hydrogensulfat, Sulfat, Methosulfat, Toluolsulfonat, Benzolsulfonat oder Cumolsulfonat bedeutet.

- 20 Beispiele für diese besonders bevorzugten kationischen Nitrile sind α,α' -Bis(Cyanomethyl-dimethyl-ammonium)-ortho-xylol-dichlorid, α,α' -Bis(Cyanomethyl-dimethyl-ammonium)-meta-xylol-dichlorid und α,α' -Bis(Cyanomethyl-dimethyl-ammonium)-para-xylol-dichlorid.

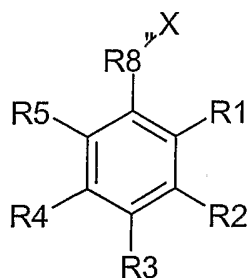
- 25 Anhand einiger allgemeiner Beispiele sollen die Synthesewege für die kationischen Nitrile dieser Erfindung dargestellt werden:

1. Das sekundäre Amin der Formel NHR^9R^{10} wird zusammen mit einer Base, vorzugsweise Alkalicarbonat oder Alkalihydroxid, in einem Lösemittel,

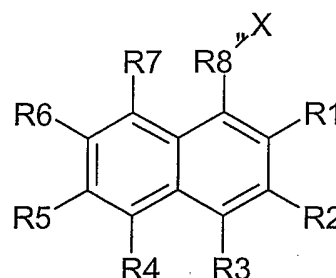
- 30 vorzugsweise in absolutem Ethanol oder in einem Toluol/Wasser-Gemisch, vorgelegt. Bei Temperaturen zwischen 0 und 50°C, vorzugsweise bei 10 bis 50°C, wird Chloracetonitril zugetropft. Nach 1 bis 50 Stunden Reaktionszeit wird die organische Phase abgetrennt und die wässrige Phase mit einem organischen

Lösungsmittel extrahiert. Von den vereinigten organischen Phasen wird das Lösungsmittel abgezogen. Das erhaltene Rohprodukt kann durch fraktionierende Destillation weiter gereinigt werden. Das entstandene Dialkylaminoacetonitril wird in einem organischen Lösungsmittel aufgenommen und mit einer Verbindung des

5 Typs



oder



umgesetzt, wobei

R¹, R², R³, R⁴, R⁵, R⁶ und R⁷ jeweils einzeln Wasserstoff, Hydroxyl, C₁- bis C₂₄-

10 Alkyl, C₂- bis C₂₄-Alkenyl, C₁-C₄-Alkoxy-C₁-C₄-Alkyl, Phenyl, C₁- bis C₄-

Alkylphenyl, Carboxyl, Sulfonyl, Cyanomethyl, Cyano oder eine Gruppe

entsprechend R⁸-X bedeuten, mit der Maßgabe, dass mindestens eine der

Gruppen R¹, R², R³, R⁴, R⁵, R⁶ und R⁷ einer Gruppe R⁸-X entspricht, R⁹ und R¹⁰

jeweils einzeln eine C₁- bis C₂₄-Alkyl-, C₂- bis C₂₄-Alkenyl-, Cyanomethyl-, oder

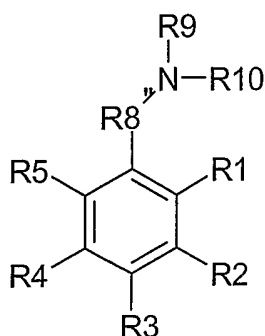
15 C₁-C₄-Alkoxy-C₁-C₄-Alkylgruppe sind;

R⁸ eine gerad- oder verzweigt-kettige C₁- bis C₂₄-Alkyl-, C₂- bis C₂₄-Alkenyl-, C₁-C₄-Alkoxy-C₁-C₄-Alkylgruppe und

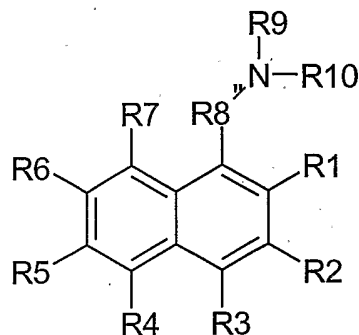
X eine elektronenziehende Abgangsgruppe, wie z.B. Sulfat oder ein Halogen bedeutet;

20 bei Temperaturen zwischen 20 und 150°C zum entsprechenden N-Cyanomethylammonium-Salz umgesetzt. Das Salz kann durch herkömmliche Methoden der Aufarbeitung, wie Extraktion, Kristallisation, Abnutschen, Waschen des Kristallbreis auf der Nutsche und Trocknen, gewonnen werden.

25 2. Chloracetonitril wird in einem geeigneten Lösungsmittel für 1 bis 12 Stunden bei Temperaturen zwischen 10 und 100°C mit einem tertiären Amin des Typs



oder



zur Reaktion gebracht, wobei

R^1 , R^2 , R^3 , R^4 , R^5 , R^6 und R^7 jeweils einzeln Wasserstoff, Hydroxyl, C_1 - bis C_{24} -

- 5 Alkyl, C_2 - bis C_{24} -Alkenyl, C_1 - C_4 -Alkoxy- C_1 - C_4 -Alkyl, Phenyl, C_1 - bis C_4 -Alkylphenyl, Carboxyl, Sulfonyl, Cyanomethyl, Cyano oder eine Gruppe entsprechend $NR^8R^9R^{10}$ bedeutet, mit der Maßgabe, dass mindestens eine der Gruppen R^1 , R^2 , R^3 , R^4 , R^5 , R^6 und R^7 einer Gruppe $NR^8R^9R^{10}$ entspricht;

R^8 eine gerad- oder verzweigt-kettige C_1 - bis C_{24} -Alkyl-, C_2 - bis C_{24} -Alkenyl-,

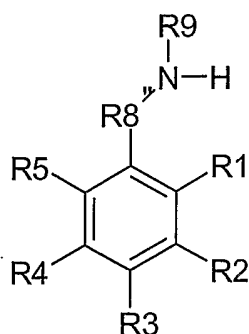
- 10 C_1 - C_4 -Alkoxy- C_1 - C_4 -Alkylengruppe bedeutet;

R^9 und R^{10} jeweils einzeln eine C_1 - bis C_{24} -Alkyl-, C_2 - bis C_{24} -Alkenyl-, Cyano-methyl-, oder C_1 - C_4 -Alkoxy- C_1 - C_4 -Alkylgruppe sind.

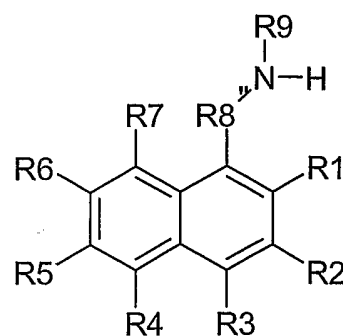
Das ausgefallene N-Cyanomethyl-ammonium-Chlorid wird abfiltriert, mit einem organischen Lösungsmittel gewaschen und getrocknet.

15

3. Eine Verbindung des Typs



oder



20 worin

- $R^1, R^2, R^3, R^4, R^5, R^6$ und R^7 jeweils einzeln Wasserstoff, Hydroxyl, C_1 - bis C_{24} -Alkyl, C_2 - bis C_{24} -Alkenyl, C_1 - C_4 -Alkoxy- C_1 - C_4 -Alkyl, Phenyl, C_1 - bis C_4 -Alkylphenyl, Carboxyl, Sulfonyl, Cyanomethyl, Cyano oder eine Gruppe entsprechend R^8 -NHR⁹ bedeutet, mit der Maßgabe, dass mindestens eine der Gruppen $R^1, R^2, R^3, R^4, R^5, R^6$ und R^7 einer Gruppe R^8 -NHR⁹ entspricht;
- R^8 eine gerad- oder verzweigt-kettige C_1 - bis C_{24} -Alkylen-, C_2 - bis C_{24} -Alkenylen-, C_1 - C_4 -Alkoxy- C_1 - C_4 -Alkylengruppe bedeutet;
- R^9 eine C_1 - bis C_{24} -Alkyl-, C_2 - bis C_{24} -Alkenyl-, Cyano-methyl-, oder C_1 - C_4 -Alkoxy- C_1 - C_4 -Alkylgruppe darstellt;
- 10 wird mit Natriumcyanid und einem Aldehyd oder einem Keton, vorzugsweise Formaldehyd in Form einer 36%igen Formalinlösung, in einem Lösungsmittel, vorzugsweise ein Ethanol/Wasser-Gemisch oder Wasser zusammengegeben. Nach einer Reaktionszeit von 1 bis 12 Stunden bei Temperaturen zwischen 10 und 80°C, vorzugsweise bei 10 bis 30°C wird dem Ansatz wässrige Salzsäure
- 15 zugesetzt. Die wässrige Phase wird mit einem geeigneten organischen Lösungsmittel, z.B. Methylenchlorid oder Diethylether extrahiert. Von den vereinigten organischen Phasen wird nach Trocknen über Magnesiumsulfat das Lösungsmittel abgezogen. Das erhaltene Rohprodukt kann durch fraktionierende Destillation weiter gereinigt werden. Das entstandene Arylalkylaminoacetonitril
- 20 wird in einem organischen Lösungsmittel aufgenommen und mit einem Alkylierungsmittel wie Methylchlorid, Dimethylsulfat oder Arylsulfonsäurealkylester bei Temperaturen zwischen 20 und 100°C zum entsprechenden N-Cyanomethylammonium-Salz umgesetzt. Das Salz kann durch herkömmliche Methoden der Aufarbeitung, wie Extraktion, Kristallisation, Abnutschen, Waschen des
- 25 Kristallbreis auf der Nutsche und Trocknen, gewonnen werden.

Gegenstand der Erfindung ist auch die Verwendung dieser Ammoniumnitrile als Bleichaktivatoren in bleichenden Wasch-, Reinigungs- und Desinfektionsmitteln. Unter dem Begriff der Bleiche wird hier sowohl das Bleichen mit Hilfe von

30 peroxidischen Bleichmitteln von sich auf der Textiloberfläche befindendem Schmutz als auch das Bleichen von in der Waschflotte befindlichem, von der textilen Oberfläche abgelöstem Schmutz verstanden. Für das Bleichen von auf harten Oberflächen befindlichen Anschmutzungen gilt sinngemäß das gleiche.

Weitere potentielle Anwendungen finden sich im Personal Care Bereich z.B. bei der Bleiche von Haaren und zur Verbesserung der Wirksamkeit von Gebissreinigern. Des Weiteren finden die erfindungsgemäßen Komplexe Verwendung in gewerblichen Wäschereien, bei der Holz- und Papierbleiche, der
5 Bleiche von Baumwolle und in Desinfektionsmitteln.

Weiterhin betrifft die Erfindung ein Verfahren zur Reinigung von Textilien wie auch von harten Oberflächen, insbesondere von Geschirr, unter Einsatz der genannten kationischen Nitrile in wässriger, gegebenenfalls weitere Wasch- beziehungsweise
10 Reinigungsmittelbestandteile, insbesondere Oxidationsmittel auf Persauerstoffbasis, enthaltender Lösung, und Waschmittel sowie Reinigungsmittel für harte Oberflächen, insbesondere Reinigungsmittel für Geschirr, wobei solche für den Einsatz in maschinellen Verfahren bevorzugt sind, die derartige kationischen Nitrile enthalten.

15

Die erfindungsgemäße Verwendung besteht im wesentlichen darin, in Gegenwart einer mit gefärbten Ansammlungen verunreinigten harten Oberfläche beziehungsweise eines entsprechend verschmutzten Textils Bedingungen zu schaffen, unter denen ein peroxidisches Oxidationsmittel und das kationische Nitril
20 miteinander reagieren können, mit dem Ziel, stärker oxidierend wirkende Folgeprodukte zu erhalten. Solche Bedingungen liegen insbesondere dann vor, wenn die Reaktionspartner in wässriger Lösung aufeinander treffen. Dies kann durch separate Zugabe der Persauerstoffverbindung und des kationischen Nitrils zu einer gegebenenfalls Wasch- beziehungsweise Reinigungsmittel-haltigen
25 Lösung geschehen. Besonders vorteilhaft wird das erfindungsgemäße Verfahren jedoch unter Verwendung eines erfindungsgemäßen Waschmittels beziehungsweise Reinigungsmittels für harte Oberflächen, das die kationischen Nitrile und gegebenenfalls ein persauerstoffhaltiges Oxidationsmittel enthält, durchgeführt. Die Persauerstoffverbindung kann auch separat in Substanz oder
30 als vorzugsweise wässrige Lösung oder Suspension zur Lösung zugegeben werden, wenn ein persauerstofffreies Wasch- oder Reinigungsmittel verwendet wird.

- Die erfindungsgemäßen Wasch- und Reinigungsmittel, die als Granulate, pulver- oder tablettenförmige Feststoffe, als sonstige Formkörper, homogene Lösungen oder Suspensionen vorliegen können, können außer dem genannten bleichverstärkenden Wirkstoff im Prinzip alle bekannten und in derartigen Mitteln üblichen Inhaltsstoffe enthalten. Die erfindungsgemäßen Mittel können insbesondere Buildersubstanzen, oberflächenaktive Tenside, Persauerstoffverbindungen, zusätzliche Persauerstoff-Aktivatoren oder organische Persäuren, wassermischbare organische Lösungsmittel, Sequestrierungsmittel, Verdickungsmittel, Konservierungsmittel, Perlglanzmittel, Emulgatoren und Enzyme, sowie spezielle Additive mit farb- oder faserschonender Wirkung enthalten. Weitere Hilfsstoffe wie Elektrolyte, pH-Regulatoren, Silberkorrosionsinhibitoren, Schaumregulatoren sowie Farb- und Duftstoffe sind möglich.
- Ein erfindungsgemäßes Reinigungsmittel für harte Oberflächen kann darüber hinaus abrasiv wirkende Bestandteile, insbesondere aus der Gruppe umfassend Quarzmehle, Holzmehle, Kunststoffmehle, Kreiden und Mikrogaskugeln sowie deren Gemische, enthalten. Abrasivstoffe sind in den erfindungsgemäßen Reinigungsmitteln vorzugsweise nicht über 20 Gew.-%, insbesondere von 5 Gew.-% bis 15 Gew.-%, enthalten.
- Geeignete peroxidische Bleichmittel sind Wasserstoffperoxid und unter den Wasch- und Reinigungsbedingungen Wasserstoffperoxid abgebende Verbindungen wie Alkalimetallperoxide, organische Peroxide wie Harnstoff-Wasserstoffperoxid-Addukte und anorganische Persalze, wie Alkaliperborate, -percarbonate, -perphosphate, -persilikate, -persulfate und -peroxynitrite. Mischungen aus zwei oder mehreren dieser Verbindungen sind ebenfalls geeignet. Besonders bevorzugt sind Natriumperborat-Tetrahydrat und insbesondere Natriumperborat-Monohydrat sowie Natriumpercarbonat. Natriumperborat-Monohydrat ist wegen seiner guten Lagerbeständigkeit und seiner guten Löslichkeit in Wasser bevorzugt. Natriumpercarbonat kann aus ökologischen Gründen bevorzugt sein.

Alkalihydroperoxide sind eine weitere geeignete Gruppe von Peroxidverbindungen. Beispiele für diese Stoffe sind Cumolhydroperoxid und t-Butylhydroperoxid.

5 Auch aliphatische oder aromatische Mono- oder Dipercarbonsäuren sowie die entsprechenden Salze eignen sich als Peroxyverbindungen. Beispiele hierfür sind Peroxynaphthoesäure, Peroxylaurinsäure, Peroxystearinsäure, N,N-Phthaloylaminoperoxycaprinsäure, 1,12-Diperoxydodecandisäure, 1,9-Diperoxyazelaensäure, Diperoxysebacinsäure, Diperoxyisophthalsäure, 2-Decyldiperoxybutan-1,4-disäure und 4,4'-Sulfonyl-bisperoxybenzoesäure.

10

In derartigen Wasch- und Reinigungsmitteln kann der erfindungsgemäße kationische, nitrilische Bleichaktivator mit einem Gewichtsanteil von etwa 0,1 bis 20 %, bevorzugt von 0,5 bis 10 %, insbesondere von 0,5 bis 5,0 % enthalten sein, zusammen mit einer Peroxyverbindung. Der Gewichtsanteil dieser

15 Peroxyverbindung beträgt gewöhnlich von 2 bis 40 %, bevorzugt von 4 bis 30 %, insbesondere von 10 bis 25 %.

In den Wasch- und Reinigungsmitteln können neben den erfindungsgemäßen kationischen, nitrilischen Bleichaktivatoren noch andere geeignete

20 Bleichaktivatoren in den üblichen Mengen (ca. 1 bis 10 Gew.-%) enthalten sein.

Als Bleichaktivatoren geeignet sind organische Verbindungen mit einer O-Acyl- oder N-Acyl-Gruppe, insbesondere aus der Gruppe der aktivierten Carbonsäureester, insbesondere Natrium-nonanoyloxy-benzolsulfonat, Natrium-isononanoyloxy-benzolsulfonat, Natrium-4-benzoyloxy-benzolsulfonat, Natrium-trimethylhexanoyloxy-benzolsulfonat, Carbonsäureanhydride, insbesondere Phthalsäureanhydrid, acylierte mehrwertige Alkohole, insbesondere Triacetin, Ethylenglykoldiacetat, 2,5-Diacetoxy-2,5-dihydrofuran, Lactone, Acylale, Carbonsäureamide, Acyllactame, acylierte Harnstoffe und Oxamide, N-acylierte

25 Hydantoine, beispielsweise 1-Phenyl-3-acetylhydantoin, Hydrazide, Triazole, Hydrotriazine, Urazole, Diketopiperazide, Sulfurylamide mehrfach acylierte Alkylendiamine beispielsweise N,N,N',N'-Tetraacetyläthylendiamin, acylierte Triazinderivate, insbesondere 1,5-Diacetyl-2,4-dioxohexahydro-1,3,5-triazin,

30

acylierte Glykolorile, insbesondere Tetraacetylglykoloril, N-Acylimide, insbesondere N-Nonaoylsuccinimid, und acylierte Zuckerderivate, insbesondere Pentaacetylglukose (PAG), Pentaacetylfructose, Tetraacetylxylose und Octaacetyllactose, sowie acetyliertes, gegebenenfalls N-alkyliertes Glucamin und
5 Gluconolacton und/oder N-acylierte Lactame, beispielsweise N-Benzoylcaprolactam, aber auch quaternäre Nitrilverbindungen, beispielsweise quaternäre Trialkylammoniumnitrilsalze wie sie in EP-A-303 520, EP-A-458 396 und EP-A-464 880 beschrieben sind, insbesondere das
10 Cyanomethyltrimethylammoniumsalz, aber auch heterocyclisch substituierte quaternäre Nitrilverbindungen, wie in EP-A-790 244 beschrieben.

Zusätzlich zu den oben aufgeführten konventionellen Bleichaktivatoren oder an deren Stelle können auch Sulfonimine, offenkettige oder cyclische quaternäre Iminiumverbindungen wie Dihydroisochinoliniumbetaine und/ oder weitere
15 bleichverstärkende Übergangsmetallsalze beziehungsweise ein- oder mehrkernige Übergangsmetallkomplexe mit acyclischen oder makrocyclischen Liganden, enthalten sein.

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

30

Geeignete anionische Tenside sind insbesondere Seifen und solche, die Sulfat- oder Sulfonatgruppen enthalten. Als Tenside vom Sulfonat-Typ kommen vorzugsweise C₉-C₁₃-Alkylbenzolsulfonate, Olefinsulfonate, das heißt Gemische

aus Alken- und Hydroxyalkansulfonaten sowie Disulfonaten, wie man sie beispielsweise aus Monoolefinen mit end- oder innenständiger Doppelbindung durch Sulfonieren mit gasförmigem Schwefeltrioxid und anschließende alkalische oder saure Hydrolyse der Sulfonierungsprodukte erhält, in Betracht. Geeignet sind
5 auch Alkansulfonate, die aus C₁₂-C₁₈-Alkanen beispielsweise durch Sulfochlorierung oder Sulfoxidation mit anschließender Hydrolyse beziehungsweise Neutralisation gewonnen werden. Geeignet sind auch die Ester von alpha-Sulfofettsäuren (Estersulfonate), zum Beispiel die alpha-sulfonylierten Methylester der hydrierten Kokos-, Palmkern- oder Talgfettsäuren, die durch
10 Sulfonierung der Methylester von Fettsäuren pflanzlichen und/oder tierischen Ursprungs mit 8 bis 20 C-Atomen im Fettsäuremolekül und nachfolgende Neutralisation zu wasserlöslichen Mono-Salzen hergestellt werden.

Weitere geeignete Aniontenside sind sulfurierte Fettsäureglycerinester, welche
15 Mono-, Di- und Triester sowie deren Gemische darstellen. Als Alk(en)ylsulfate werden die Alkali- und insbesondere die Natriumsalze der Schwefelsäurehalbester der C₁₂-C₁₈-Fettalkohole beispielsweise aus Kokosfettalkohol, Talgfettalkohol, Lauryl-, Myristyl-, Cetyl- oder Stearylalkohol oder der C₈-C₂₀-Oxoalkohole und diejenigen Halbesther sekundärer Alkohole
20 dieser Kettenlänge bevorzugt. Weiterhin bevorzugt sind Alk(en)ylsulfate der genannten Kettenlänge, welche einen synthetischen, auf petrochemischer Basis hergestellten geradkettigen Alkylrest enthalten. Auch 2,3-Alkylsulfate, sind geeignete Aniontenside. Geeignet sind auch die Schwefelsäuremonoester der mit 1 bis 6 Mol Ethylenoxid ethoxylierten geradkettigen oder verzweigten Alkohole,
25 wie 2-Methylverzweigte C₉-C₁₁-Alkohole mit im Durchschnitt 3,5 Mol Ethylenoxid (EO) oder C₁₂-C₁₈-Fettalkohole mit 1 bis 4 EO.

Zu den bevorzugten Aniontensiden gehören auch die Salze der Alkylsulfobernsteinsäure, die auch als Sulfosuccinate oder als
30 Sulfobernsteinsäureester bezeichnet werden, und die Monoester und/oder Diester der Sulfobernsteinsäure mit Alkoholen, vorzugsweise Fettalkoholen und insbesondere ethoxylierten Fettalkoholen darstellen. Bevorzugte Sulfosuccinate enthalten C₈-C₁₈-Fettalkoholreste oder Mischungen aus diesen. Als weitere

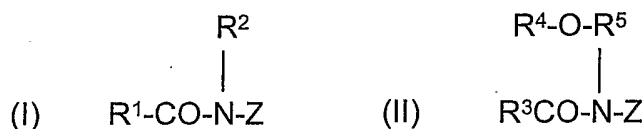
anionische Tenside kommen Fettsäurederivate von Aminosäuren, beispielsweise von N-Methyltaurin (Tauride) und/oder von N-Methylglycin (Sarkosinate) in Betracht. Als weitere anionische Tenside kommen insbesondere Seifen, beispielsweise in Mengen von 0,2 bis 5 Gew.-%, in Betracht. Geeignet sind
5 insbesondere gesättigte Fettsäureseifen, wie die Salze der Laurinsäure, Myristinsäure, Palmitinsäure, Stearinsäure, hydrierten Erucasäure und Behensäure sowie insbesondere aus natürlichen Fettsäuren, z.B. Kokos-, Palmkern- oder Talgfettsäuren, abgeleitete Seifengemische.

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

Als nichtionische Tenside werden vorzugsweise alkoxylierte, vorteilhafterweise ethoxylierte, insbesondere primäre Alkohole mit vorzugsweise 8 bis 18 C-Atomen
20 und durchschnittlich 1 bis 12 Mol Ethylenoxid (EO) pro Mol Alkohol eingesetzt, in denen der Alkoholrest linear oder bevorzugt in 2-Stellung methylverzweigt sein kann, beziehungsweise lineare und methylverzweigte Reste im Gemisch enthalten kann, so wie sie üblicherweise in Oxoalkoholresten vorliegen. Insbesondere sind jedoch Alkoholethoxylate mit linearen Resten aus Alkoholen nativen Ursprungs
25 mit 12 bis 18 C-Atomen, z.B. aus Kokos-, Palm, Talgfett- oder Oleylalkohol, und durchschnittlich 2 bis 8 EO pro Mol Alkohol bevorzugt. Zu den bevorzugten ethoxylierten Alkoholen gehören beispielsweise C₁₂-C₁₄-Alkohole mit 3 EO oder 4 EO, C₉-C₁₁-Alkohole mit 7 EO, C₁₃-C₁₅-Alkohole mit 3 EO, 5 EO, 7 EO oder 8 EO, C₁₂-C₁₈-Alkohole mit 3 EO, 5 EO oder 7 EO und Mischungen aus diesen,
30 wie Mischungen aus C₁₂-C₁₄-Alkohol mit 3 EO und C₁₂-C₁₈-Alkohol mit 7 EO. Die angegebenen Ethoxylierungsgrade stellen statistische Mittelwerte dar, die für ein spezielles Produkt eine ganze oder eine gebrochene Zahl sein können. Bevorzugte Alkoholethoxylate weisen eine eingeeengte Homologenverteilung auf

(narrow range ethoxylates, NRE). Zusätzlich zu diesen nichtionischen Tensiden können auch Fettalkohole mit mehr als 12 EO eingesetzt werden. Beispiele hierfür sind (Talg-) Fettalkohole mit 14 EO, 16 EO, 20 EO, 25 EO, 30 EO oder 40 EO.

- 5 Zu den nichtionischen Tensiden zählen auch Alkylglykoside der allgemeinen Formel $RO(G)_x$, in der R einen primären geradkettigen oder methylverzweigten, insbesondere in 2-Stellung methylverzweigten aliphatischen Rest mit 8 bis 22, vorzugsweise 12 bis 18 C-Atomen bedeutet und 6 für eine Glykosideinheit mit 5 oder 6 C-Atomen, vorzugsweise für Glucose, steht. Der Oligomerisierungsgrad x, der die Verteilung von Monoglykosiden und Oligoglykosiden angibt, ist eine beliebige Zahl - die als analytisch zu bestimmende Größe auch gebrochene Werte annehmen kann - zwischen 1 und 10; vorzugsweise liegt x bei 1,2 bis 1,4. Ebenfalls geeignet sind Polyhydroxyfettsäureamide der Formel (I), in der Rest R^1CO für einen aliphatischen Acylrest mit 6 bis 22 Kohlenstoffatomen, R^2 für Wasserstoff; einen Alkyl- oder Hydroxyalkylrest mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen und [Z] für einen linearen oder verzweigten Polyhydroxyalkylrest mit 3 bis 10 Kohlenstoffatomen und 3 bis 10 Hydroxylgruppen steht



20

- Vorzugsweise leiten sich die Polyhydroxyfettsäureamide von reduzierenden Zuckern mit 5 oder 6 Kohlenstoffatomen, insbesondere von der Glucose ab. Zur Gruppe der Polyhydroxyfettsäureamide gehören auch Verbindungen der Formel (II) R^3 für einen linearen oder verzweigten Alkyl- oder Alkenylrest mit 7 bis 12 Kohlenstoffatomen, R^4 für einen linearen, verzweigten oder cyclischen Alkylenrest oder einen Arylenrest mit 2 bis 8 Kohlenstoffatomen und R^5 für einen linearen, verzweigten oder cyclischen Alkylrest oder einen Arylrest oder einen Oxy-Alkylrest mit 1 bis 8 Kohlenstoffatomen steht, wobei C_1 - C_4 -Alkyl- oder Phenylreste bevorzugt sind, und [Z] für einen linearen Polyhydroxyalkylrest, dessen Alkylkette mit mindestens zwei Hydroxylgruppen substituiert ist, oder alkoxylierte, vorzugsweise ethoxylierte oder propoxylierte Derivate dieses Restes steht. [Z] wird

30

auch hier vorzugsweise durch reduktive Aminierung eines Zuckers wie Glucose, Fructose, Maltose, Lactose, Galactose, Mannose oder Xylose erhalten. Die N-Alkoxy- oder N-Alyloxy-substituierten Verbindungen können dann durch Umsetzung mit Fettsäuremethylestern in Gegenwart eines Alkoxids als

5 Katalysator in die gewünschten Polyhydroxyfettsäureamide überführt werden.

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

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.

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

Als organische und anorganische Gerüststoffe (Builder) eignen sich neutral oder insbesondere alkalisch reagierende Salze, die Calciumionen ausfällen oder komplexieren können. Geeignet und insbesondere ökologisch unbedenkliche Buildersubstanzen, sind kristalline, schichtförmige Silikate der allgemeinen Formel

$\text{NaMSi}_{(x)}\text{O}_{(2x+1)}$, wobei M für Natrium oder Wasserstoff, x für eine Zahl von 1,9 bis 22, vorzugsweise von 1,9 bis 4 und y für eine Zahl von 0 bis 33 steht,

beispielsweise 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 ($\text{NaHSi}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, Kanemit), Na-SKS-11 (t-

5 $\text{Na}_2\text{Si}_2\text{O}_5$) und Na-SKS-13 (NaHSi_2O_5), insbesondere aber Na-SKS-6 ($\delta\text{-Na}_2\text{Si}_2\text{O}_5$) sowie feinkristalline, synthetische wasserhaltige Zeolithe, insbesondere vom Typ NaA, die ein Calciumbindevermögen im Bereich von 100 bis 200 mg CaO/g aufweisen.

Zeolithe und Schichtsilikate können in einer Menge bis zu 20 Gew.-% im Mittel
10 enthalten sein.

Des Weiteren eignen sich nicht oder teilweise neutralisierte (co)polymere Polycarbonsäuren. Hierzu gehören die Homopolymere der Acrylsäure oder der Methacrylsäure bzw. deren Copolymere mit weiteren ethylenisch ungesättigten Monomeren wie beispielsweise Acrolein, Dimethylacrylsäure, Ethylacrylsäure,

15 Vinyllessigsäure, Allylessigsäure, Maleinsäure, Fumarsäure, Itaconsäure, Meth(-allylsulfonsäure), Vinylsulfonsäure, Styrolsulfonsäure, Acrylamidomethylpropansulfonsäure sowie Phosphorgruppen enthaltende Monomere wie beispielsweise Vinylphosphorsäure, Allylphosphorsäure und Acrylamidomethylpropanphosphorsäure und deren Salze, sowie
20 Hydroxyethyl(meth)acrylatsulfat, Allylalkoholsulfat und Allylalkoholphosphate.

Bevorzugte (Co-)Polymere weisen eine mittlere Molmasse von 1000 bis 100 000 g/mol, vorzugsweise von 2000 bis 75000 g/mol und insbesondere von 2000 bis 35000 g/mol auf.

25

Der Neutralisierungsgrad der Säuregruppen liegt vorteilhafterweise bei 0 bis 90 %, vorzugsweise bei 10 bis 80 % und insbesondere bei 30 bis 70 %

Zu den geeigneten Polymeren zählen vor allem auch Homopolymere der
30 Acrylsäure und Copolymere der (Meth-)Acrylsäure mit Maleinsäure bzw. Maleinsäureanhydrid.

Weitere geeignete Copolymere leiten sich von Terpolymeren ab, die sich durch

Polymerisation von 10 bis 70 Gew.-% monoethylenisch ungesättigten
Dicarbonsäuren mit 4 bis 8 C-Atomen, deren Salzen, 20 bis 85 Gew.-%
monoethylenisch ungesättigten Monocarbonsäuren mit 3 bis 10 C-Atomen bzw.
deren Salzen, 1 bis 50 Gew.-% einfach ungesättigten Monomeren, welche nach
5 der Verseifung Hydroxylgruppen an der Polymerkette freisetzen, und 0 bis
10 Gew.-% weiteren, radikalisch copolymerisierbaren Monomeren erhalten lassen.

Ebenfalls geeignet sind Pfropfpolymerisate von Monosacchariden,
Oligosacchariden, Polysacchariden und modifizierten Polysacchariden sowie
10 tierischen oder pflanzlichen Proteinen.

Bevorzugt sind Copolymerisate aus Zucker und anderen
Polyhydroxyverbindungen und einer Monomermischung aus 45 bis 96 Gew.-%
monoethylenisch ungesättigten C₃- bis C₁₀-Monocarbonsäuren oder Mischungen
von C₃- bis C₁₀-Monocarbonsäuren und/oder deren Salze mit einwertigen
15 Kationen, 4 bis 55 Gew.-% monoethylenisch ungesättigte
Monosulfonsäuregruppen enthaltende Monomere, monoethylenisch ungesättigte
Schwefelsäureester, Vinylphosphorsäureester und/oder die Salze dieser Säuren
mit einwertigen Kationen sowie 0 bis 30 Gew.-% wasserlösliche ungesättigte
Verbindungen, die mit 2 bis 50 Mol Alkylendioxid pro Mol monoethylenisch
20 ungesättigter Verbindungen modifiziert sind.

Weitere geeignete Polymere sind Polyasparaginsäure bzw. deren Derivate in nicht
oder nur teilneutralisierter Form.

Besonders geeignet sind auch Pfropfpolymerisate von Acrylsäure,
25 Methacrylsäure, Maleinsäure und weiteren ethylenisch ungesättigten Monomeren
auf Salze der Polyasparaginsäure, wie sie üblicherweise bei der zuvor
beschriebenen Hydrolyse des Polysuccinimids anfallen. Hierbei kann auf die sonst
notwendige Zugabe von Säure zur Herstellung der nur teilweise neutralisierten
Form der Polyasparaginsäure verzichtet werden. Die Menge an Polyaspartat wird
30 üblicherweise so gewählt, dass der Neutralisationsgrad aller im Polymerisat
eingebauten Carboxylgruppen 80%, vorzugsweise 60 %, nicht überschreitet.

Weitere einsetzbare Gerüststoffe sind beispielsweise die bevorzugt in Form ihrer

Natriumsalze eingesetzten Percarbonsäuren, wie Zitronensäure, insbesondere Trinatriumcitrat und Trinatriumcitratdihydrat, Nitrilotriessigsäure und ihre wasserlöslichen Salze; die Alkalimetallsalze der Carboxymethyloxybernsteinsäure, Ethylendiamintetraessigsäure, Mono-, Dihydroxybernsteinsäure,

- 5 α -Hydroxypropionsäure, Gluconsäure, Mellithsäure, Benzopolycarbonsäuren und solche wie in US-P-4 144 226 und 4 146 495 offenbart.

Auch phosphathaltige Builder, beispielsweise Alkaliphosphate, die in Form ihrer alkalischen neutralen oder sauren Natrium- oder Kaliumsalze vorliegen können, sind geeignet.

- 10 Beispiele hierfür sind Trinatriumphosphat, Tetranatriumdiphosphat, Dinatriumdihydrogenphosphat, Pentanatriumtriphosphat, so genanntes Natriumhexametaphosphat, oligomeres Trinatriumphosphat mit Oligomerisierungsmengen im Bereich von 5 bis 1000, insbesondere 5 bis 50, sowie Gemische aus Natrium- und Kaliumsalzen.

- 15 Diese Buildersubstanzen können von 5 bis 80 Gew.-% enthalten sein, bevorzugt ist ein Anteil von 10 bis 60 Gew.-%.

Die gewünschte Viskosität der flüssigen Mittel kann durch Zugabe von Wasser und/oder organischen Lösungsmitteln oder durch Zugabe einer Kombination aus

20 organischen Lösungsmitteln und Verdickungsmitteln eingestellt werden.

Prinzipiell kommen als organische Lösungsmittel alle ein- oder mehrwertigen Alkohole in Betracht. Bevorzugt werden Alkohole mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen, wie Methanol, Ethanol, Propanol, Isopropanol, geradkettiges und verzweigtes

- 25 Butanol, Glycerin und Mischungen aus den genannten Alkoholen eingesetzt. Weitere bevorzugte Alkohole sind Polyethylenglykole mit einer relativen Molekülmasse unter 2000. Insbesondere ist ein Einsatz von Polyethylenglykol mit einer relativen Molekülmasse zwischen 200 und 600 und in Mengen bis zu 45 Gew.-% und von Polyethylenglykol mit einer relativen Molekülmasse zwischen
- 30 400 und 600 in Mengen von 5 bis 25 Gew.-% bevorzugt. Eine vorteilhafte Mischung aus Lösungsmitteln besteht aus monomerem Alkohol, beispielsweise Ethanol und Polyethylenglykol im Verhältnis 0,5 : 1 bis 1,2 : 1.

Weitere geeignete Lösungsmittel sind beispielsweise Triacetin (Glycerintriacetat) und 1-Methoxy-2-propanol.

Als Verdickungsmittel werden bevorzugt gehärtetes Rizinusöl, Salze von
5 langkettigen Fettsäuren, die vorzugsweise in Mengen von 0 bis 5 Gew.-% und insbesondere in Mengen von 0,5 bis 2 Gew.-%, beispielsweise Natrium-, Kalium-, Aluminium-, Magnesium- und Titanstearate oder die Natrium- und/oder Kaliumsalze der Behensäure, sowie Polysaccharide, insbesondere Xanthan-Gum, Guar-Guar, Agar-Agar, Alginate und Tylosen, Carboxymethylcellulose und
10 Hydroxyethylcellulose, ferner höhermolekulare Polyethylenglycolmono- und -diester von Fettsäuren, Polyacrylate, Polyvinylalkohol und Polyvinylpyrrolidon sowie Elektrolyte wie Kochsalz und Ammoniumchlorid eingesetzt.

Als Verdicker eignen sich wasserlösliche Polyacrylate, die beispielsweise mit etwa 1 % eines Polyallylethers der Sucrose quervernetzt sind und die eine relative
15 Molekülmasse oberhalb einer Million besitzen. Beispiele hierfür sind die unter dem Namen Carbopol® 940 und 941 erhältlichen Polymere. Die quervernetzten Polyacrylate werden in Mengen nicht über 1 Gew.-%, vorzugsweise in Mengen von 0,2 bis 0,7 Gew.-% eingesetzt.

20 Zu den in erfindungsgemäßen Mitteln gegebenenfalls enthaltenen Enzymen gehören Proteasen, Amylasen, Pullulanasen, Cellulasen, Cutinasen und/oder Lipasen, beispielsweise Proteasen wie BLAP®, Optimase®, Opticlean®, Maxacal®, Maxapem®, Durazym®, Purafect® OxP, Esperase® und/oder Savinase®, Amylasen wie Termamy®, Amylase-LT, Maxamyl®, Duramyl®,
25 Purafectel OxAm, Cellulasen wie Celluzyme®, Carezyme®, K-AC® und/oder die aus den internationalen Patentanmeldungen WO 96/34108 und WO 96/34092 bekannten Cellulasen und/oder Lipasen wie Lipolase®, Lipomax®, Lumafast® und/oder Lipozym®. Die verwendeten Enzyme können, wie zum Beispiel in den internationalen Patentanmeldungen WO 92/111347 oder WO 94/23005
30 beschrieben, an Trägerstoffen adsorbiert und/oder in Hüllsubstanzen eingebettet sein, um sie gegen vorzeitige Inaktivierung zu schützen. Sie sind in erfindungsgemäßen Wasch- und Reinigungsmitteln vorzugsweise in Mengen bis

zu 10 Gew.-%, insbesondere von 0,05 bis 5 Gew.-%, enthalten, wobei besonders bevorzugt gegen oxidativen Abbau stabilisierte Enzyme, eingesetzt werden.

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

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

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

30 Um einen Silberkorrosionsschutz zu bewirken, können in erfindungsgemäßen Reinigungsmitteln für Geschirr Silberkorrosionsinhibitoren eingesetzt werden. Bevorzugte Silberkorrosionsschutzmittel sind organische Sulfide wie Cystin und Cystein, zwei- oder dreiwertige Phenole, gegebenenfalls alkyl- oder

arylsubstituierte Triazole wie Benzotriazol, Isocyanursäure, Titan-, Zirkonium-, Hafnium-, Molybdän-, Vanadium- oder Cersalze und/oder -komplexe.

5 Sofern die Mittel bei der Anwendung zu stark schäumen, können ihnen noch bis zu 6 Gew.-%, vorzugsweise etwa 0,5 bis 4 Gew.-% einer schaumregulierenden Verbindung, vorzugsweise aus der Gruppe umfassend Silikone, Paraffine, Paraffin-Alkohol-Kombinationen, hydrophobierte Kieselsäuren, Bisfettsäureamide sowie deren Gemische und sonstige weitere bekannte im Handel erhältliche Schauminhibitoren zugesetzt werden. Vorzugsweise sind die Schauminhibitoren, 10 insbesondere Silikon- und/oder paraffinhaltige Schauminhibitoren, an eine granulare, in Wasser lösliche beziehungsweise dispergierbare Trägersubstanz gebunden. Insbesondere sind dabei Mischungen aus Paraffinen und Bistearylethylendiamid bevorzugt. Weitere fakultative Inhaltsstoffe in den erfindungsgemäßen Mitteln sind zum Beispiel Parfümole.

15

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

25 Zur Einstellung eines gewünschten, sich durch die Mischung der übrigen Komponenten nicht von selbst ergebenden pH-Werts können die erfindungsgemäßen Mittel System- und umweltverträgliche Säuren, insbesondere Zitronensäure, Essigsäure, Weinsäure, Äpfelsäure, Milchsäure, Glykolsäure, Bernsteinsäure, Glutarsäure und/oder Adipinsäure, aber auch Mineralsäuren, 30 insbesondere Schwefelsäure oder Alkalihydrogensulfate, oder Basen, insbesondere Ammonium- oder Alkalihydroxide, enthalten. Derartige pH-Regulatoren sind in den erfindungsgemäßen Mitteln vorzugsweise nicht über 10 Gew.-%, insbesondere von 0,5 bis 6 Gew.-%, enthalten.

Als Konservierungsmittel eignen sich beispielsweise Phenoxyethanol, Formaldehydlösung, Pentandiol oder Sorbinsäure.

Als Perlglanzmittel kommen beispielsweise Glycoldistearinsäureester wie Ethylenglycoldistearat, aber auch Fettsäuremonoglykolester in Betracht.

Als Salze bzw. Stellmittel kommen beispielsweise Natriumsulfat, Natriumcarbonat oder Natriumsilikat (Wasserglas) in Betracht.

Als typische Einzelbeispiele für weitere Zusatzstoffe sind Natriumborat, Stärke, Saccharose, Polydextrose, RAED, Stilbenverbindungen, Methylcellulose, Toluolsulfonat, Cumolsulfonat, Seifen und Silicone zu nennen.

Die erfindungsgemäßen Mittel liegen vorzugsweise als pulverförmige, granulare oder tablettenförmige Präparate vor, die in an sich bekannter Weise, beispielsweise durch Mischen, Granulieren, Walzenkompaktieren und/oder durch Sprühtrocknung der thermisch belastbaren Komponenten und Zumischen der empfindlicheren Komponenten, zu denen insbesondere Enzyme, Bleichmittel und der Bleichkatalysator zu rechnen sind, hergestellt werden können.

Erfindungsgemäße Mittel in Form wässriger oder sonstige übliche Lösungsmittel enthaltender Lösungen werden besonders vorteilhaft durch einfaches Mischen der Inhaltsstoffe, die in Substanz oder als Lösung in einen automatischen Mischer gegeben werden können, hergestellt.

Zur Herstellung von teilchenförmigen Mitteln mit erhöhtem Schüttgewicht, insbesondere im Bereich von 650 g/l bis 950 g/l, ist ein aus der europäischen Patentschrift EP 0 486 592 bekanntes, einen Extrusionsschritt aufweisendes Verfahren bevorzugt. Eine weitere bevorzugte Herstellung mit Hilfe eines Granulationsverfahrens ist in der europäischen Patentschrift EP 0 642 576 beschrieben. Die Herstellung erfindungsgemäßer Mittel in Form von nicht staubenden, lagerstabil rieselfähigen Pulvern und/oder Granulaten mit hohen Schüttdichten im Bereich von 800 bis 1000 g/l kann auch dadurch erfolgen, dass man in einer ersten Verfahrensstufe die Builder-Komponenten mit wenigstens einem Anteil flüssiger Mischungskomponenten unter Erhöhung der Schüttdichte

dieses Vorgemisches vermischt und nachfolgend - gewünschtenfalls nach einer Zwischentrocknung - die weiteren Bestandteile des Mittels, darunter den kationischen, nitrilischen Aktivator, mit dem so gewonnenen Vorgemisch vereinigt.

- 5 Zur Herstellung von erfindungsgemäßen Mitteln in Tablettenform geht man vorzugsweise derart vor, dass man alle Bestandteile in einem Mischer miteinander vermischt und das Gemisch mittels herkömmlicher Tablettenpressen, beispielsweise Exzeriterpressen oder Rundläuferpressen verpresst. Man erhält so problemlos bruchfeste und dennoch unter Anwendungsbedingungen ausreichend
- 10 schnell lösliche Tabletten mit Biegefestigkeiten von normalerweise über 150 N. Vorzugsweise weist eine derart hergestellte Tablette ein Gewicht von 1-5 g bis 40 g, insbesondere von 20 g bis 30 g auf; bei einem Durchmesser von 3-5 mm bis 40 mm.
- 15 Neben den bereits erwähnten Inhaltsstoffen können die Wasch- und Reinigungsmittel jeden der konventionellen Zusatzstoffe in Mengen enthalten, die man üblicherweise in solchen Mitteln vorfindet.

20 Beispiele

Beispiel 1: Synthese von α,α' -Bis(Cyanomethyl-dimethyl-ammonium)-ortho-xylol-dichlorid

- 25 25 g (0,3 mol) Dimethylaminoacetonitril wurden in 100 ml N,N-Dimethylacetamid gelöst. Unter Rühren wurde bei 50°C eine Lösung von 26 g (0,15 mol) ortho-Xylylendichlorid in 100 ml N,N-Dimethylacetamid zugetropft. Das Reaktionsgemisch wurde 5 Stunden bei 60°C gerührt. Das Reaktionsgemisch wurde auf Raumtemperatur abgekühlt und der ausgefallene Feststoff abfiltriert.
- 30 Der Filterkuchen wurde mit 50 ml N,N-Dimethylacetamid gewaschen. Der Feststoff wurde bei 60°C im Vakuum getrocknet. Man erhielt 36,5 g (0,11 mol) reines α,α' -Bis(Cyanomethyl-dimethyl-ammonium)-ortho-xylol-dichlorid, entsprechend einer Ausbeute von 72 %.

Fp.: 165°C

$^1\text{H-NMR}$ (D_2O):

$\delta = 7,83$ (4 H, m); $\delta = 5,04$ (4 H, s); $\delta = 4,75$ (4 H, s); $\delta = 3,28$ (12 H, s)

5 Beispiel 2: Synthese von α,α' -Bis(Cyanomethyl-dimethyl-ammonium)-meta-xylol-dichlorid

25 g (0,3 mol) Dimethylaminoacetonitril wurden in 100 ml N,N-Dimethylacetamid gelöst. Unter Rühren wurde bei 50°C eine Lösung von 26 g (0,15 mol) meta-
10 Xylylendichlorid in 100 ml N,N-Dimethylacetamid zugetropft. Das Reaktionsgemisch wurde 5 Stunden bei 60°C gerührt. Das Reaktionsgemisch wurde auf Raumtemperatur abgekühlt. Das Lösungsmittel wurde von dem gelartigen Niederschlag abdekantiert und der Rückstand im Vakuum bei 60°C getrocknet.

15 Man erhielt 21,1 g (0,06 mol) α,α' -Bis(Cyanomethyl-dimethyl-ammonium)-meta-xylol-dichlorid als an der Luft stark hygroskopisches Gel, entsprechend einer Ausbeute von 41 %.

$^1\text{H-NMR}$ (D_2O):

$\delta = 7,80$ (4 H, m); $\delta = 4,82$ (4 H, s); $\delta = 4,75$ (4 H, s); $\delta = 3,33$ (12 H, s)

20

Beispiel 3: Synthese von α,α' -Bis(Cyanomethyl-dimethyl-ammonium)-para-xylol-dichlorid

25 g (0,3 mol) Dimethylaminoacetonitril wurden in 100 ml N,N-Dimethylacetamid
25 gelöst. Unter Rühren wurde bei 50°C eine Lösung von 26 g (0,15 mol) para-Xylylendichlorid in 100 ml N,N-Dimethylacetamid zugetropft. Das Reaktionsgemisch wurde 5 Stunden bei 60°C gerührt. Das Reaktionsgemisch wurde auf Raumtemperatur abgekühlt und der ausgefallene Feststoff abfiltriert. Der Filterkuchen wurde mit 50 ml N,N-Dimethylacetamid gewaschen. Der
30 Feststoff wurde bei 60°C im Vakuum getrocknet. Man erhielt 19,2 g (0,06 mol) reines α,α' -Bis(Cyanomethyl-dimethyl-ammonium)-ortho-xylol-dichlorid, entsprechend einer Ausbeute von 39 %.

Fp.: 208°C (Zersetzung)

$^1\text{H-NMR}$ (D_2O):

$\delta = 7,78$ (4 H, s); $\delta = 4,81$ (4 H, s); $\delta = 4,75$ (4 H, s); $\delta = 3,33$ (12 H, s)

Beispiel 4: Bleichleistung von Cyanomethylammonium-Salzen

5

Die Bleichleistung der Cyanomethylammoniumsalze der Beispiele 1 bis 3 wurden in einem Linitest-Gerät (Fa. Heraus) bei 20 und 40°C untersucht. Hierzu wurden 2 g/l eines bleichmittelfreien Grundwaschmittels (WMP, WFK, Krefeld) und 1 g/l Natriumperborat Monohydrat (Fa. Degussa) in Wasser der Härtestufe 3 gelöst.

10 Anschließend wurden 100 mg/l Aktivator zugegeben. Die Waschzeit betrug 30 min. Anschließend wurden die Gewebestücke mit Wasser gespült, getrocknet und gebügelt. Als Bleichtestgewebe dienten Curry BC-4, Grass CS-8 und Tee 10J (WFK Testgewebe GmbH, Krefeld) und Tee EMPA auf Baumwolle. Als
15 Bleichergebnis wurde die Remissionsdifferenz, gemessen mit einem Elrepho-Gerät, nach der Wäsche im Vergleich zum ungewaschenen Gewebe gewertet.

$$\Delta\Delta R = \Delta R(\text{Formulierung} + \text{Aktivator}) - \Delta R(\text{Formulierung})$$

Tabelle 1: Prüfergebnisse ($\Delta\Delta R$ -Werte) für die Aktivatoren 1 bis 3

20

Anschmutzung	T [°C]	Aktivator 1	Aktivator 2	Aktivator 3
Curry BC-4	20	4,1	3,7	1,9
Curry BC-4	40	3,9	4,1	1,7
Tee 10J	20	-0,7	-1,9	-0,2
Tee 10J	40	-3,5	-5,3	-0,8
Tee EMPA	20	10,1	11,4	2,5
Tee EMPA	40	11,7	12,9	2,7
Grass CS-8	20	5,0	4,4	-0,2
Grass CS-8	40	7,0	5,6	3,1

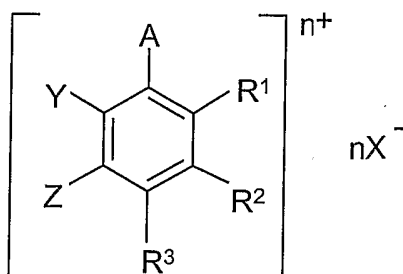
Die Untersuchungen zeigen, dass die erfindungsgemäßen kationischen Nitrile an hydrophoben Anschmutzungen eine bessere Bleichwirkung entfalten als die kationischen Aktivatoren des Standes der Technik.

Weitere nützliche Eigenschaften der kationischen Nitrile sind geringe

5. Farbschädigung und geringe Faserschädigung.

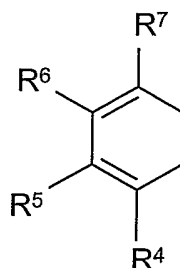
Patentansprüche

1. Verbindungen der Formel



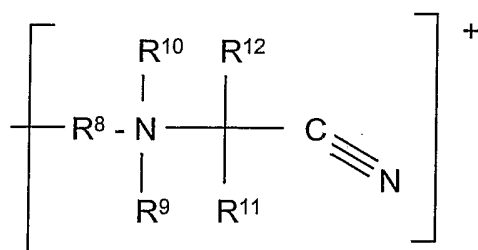
5

wobei

Y den Rest R⁵ und Z den Rest R⁴ oder Y und Z zusammen einen Ring der Formel

10 bedeuten,

A eine kationische Gruppe mit der Formel



darstellt,

- 15 R¹, R², R³, R⁴, R⁵, R⁶ und R⁷ gleich oder verschieden sein können und Wasserstoff, Hydroxyl, C₁- bis C₂₄-Alkyl, C₂- bis C₂₄-Alkenyl, C₁-C₄-Alkoxy-C₁-C₄-Alkyl, Phenyl, C₁- bis C₄-Alkylphenyl, Carboxyl, Sulfonyl, Cyanomethyl, Cyano

oder eine kationische Gruppe A bedeuten, mit der Maßgabe, dass mindestens eine der Gruppen R^1 , R^2 , R^3 , R^4 , R^5 , R^6 und R^7 eine kationische Gruppe A ist; R^8 eine gerad- oder verzweigt-kettige C_1 - bis C_{24} -Alkyl-, C_2 - bis C_{24} -Alkenyl- oder C_1 - C_4 -Alkoxy- C_1 - C_4 -Alkylengruppe bedeutet;

- 5 R^9 und R^{10} gleich oder verschieden sein können und eine C_1 - bis C_{24} -Alkyl-, C_2 - bis C_{24} -Alkenyl-, Cyanomethyl- oder C_1 - C_4 -Alkoxy- C_1 - C_4 -Alkylgruppe bedeuten; R^{11} und R^{12} gleich oder verschieden sein können und Wasserstoff, C_1 - bis C_{24} -Alkyl,
 C_2 - bis C_{24} -Alkenyl, C_1 - C_4 -Alkoxy- C_1 - C_4 -Alkyl, Phenyl, C_1 - C_4 -Alkylphenyl
10 bedeuten;
n einen Wert von zwei bis sechs besitzt; und
 X^- ein Anion ist.

2. Verbindungen der allgemeinen Formeln (I) und (II) nach Anspruch 1,
15 dadurch gekennzeichnet, dass R^1 , R^2 , R^3 , R^4 , R^5 , R^6 und R^7 jeweils einzeln Wasserstoff, C_1 - bis C_{18} -Alkyl, C_2 - bis C_{18} -Alkenyl, C_1 -Alkoxy- C_1 - C_4 -Alkyl, Phenyl, C_1 - bis C_4 -Alkylphenyl oder eine kationische Gruppe A sind, mit der Maßgabe, dass mindestens eine der Gruppen R^1 , R^2 , R^3 , R^4 , R^5 , R^6 und R^7 eine kationische Gruppe A ist.

20

3. Verbindungen der allgemeinen Formeln (I) und (II) nach Anspruch 1,
dadurch gekennzeichnet, dass R^8 eine C_1 - bis C_{18} -Alkyl-, C_2 - bis C_{18} -Alkenyl- oder C_1 -Alkoxy- C_1 - C_4 -Alkylengruppe ist.

- 25 4. Verbindungen der allgemeinen Formeln (I) und (II) nach Anspruch 1,
dadurch gekennzeichnet, dass R^9 und R^{10} jeweils einzeln eine C_1 - bis C_{18} -Alkyl-, C_2 - bis C_{18} -Alkenyl- oder C_1 -Alkoxy- C_1 - C_4 -Alkylgruppe bedeuten.

5. Verbindungen der allgemeinen Formeln (I) und (II) nach Anspruch 1,
30 dadurch gekennzeichnet, dass R^{11} und R^{12} Wasserstoff bedeuten.

6. Verbindungen der allgemeinen Formeln (I) und (II) nach Anspruch 1,
dadurch gekennzeichnet, dass X^- ein Anion ist, beispielsweise Chlorid, Bromid,

Jodid, Fluorid, Sulfat, Hydrogensulfat, Carbonat, Hydrogencarbonat, Phosphat, Mono- und Dihydrogenphosphat, Pyrophosphat, Metaphosphat, Nitrat, Methosulfat, Dodecylsulfat, Dodecylbenzolsulfonat, Phosphonat, Methylphosphonat, Methandisulfonat, Methylsulfonat, Ethansulfonat,

5 Toluolsulfonat, Benzolsulfonat oder Cumolsulfonat ist.

7. Verbindungen der allgemeinen Formeln (I) und (II) nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass die Variable n einen Wert von zwei bis vier besitzt.

10 8. Verbindungen der allgemeinen Formeln (I) und (II) nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass R^1 , R^2 , R^3 , R^4 , R^5 , R^6 und R^7 jeweils einzeln Wasserstoff, C_1 - bis C_6 -Alkyl oder eine kationische Gruppe A sind, mit der Maßgabe, dass mindestens eine der Gruppen R^1 , R^2 , R^3 , R^4 , R^5 , R^6 und R^7 eine kationische Gruppe A ist und X^- ein Anion bedeutet;

15 R^8 eine C_1 - bis C_4 -Alkylengruppe bedeutet;
 R^9 und R^{10} jeweils einzeln eine C_1 - bis C_6 -Alkyl- oder eine Cyanomethylgruppe bedeuten;
 R^{11} und R^{12} für Wasserstoff stehen.

20 9. Verbindung der allgemeinen Formeln (I) und (II) nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass R^1 , R^2 , R^3 , R^4 , R^5 , R^6 und R^7 jeweils einzeln Wasserstoff, C_1 - bis C_6 -Alkyl oder eine kationische Gruppe A sind, mit der Maßgabe, dass mindestens eine der Gruppen R^1 , R^2 , R^3 , R^4 , R^5 , R^6 und R^7 eine kationische Gruppe A ist;

25 R^8 eine C_1 - bis C_4 -Alkylengruppe bedeutet;
 R^9 und R^{10} jeweils einzeln eine C_1 - bis C_6 -Alkyl- oder eine Cyanomethylgruppe bedeuten;
 R^{11} und R^{12} für Wasserstoff stehen und

X^- Chlorid, Bromid, Hydrogensulfat, Sulfat, Methosulfat, Toluolsulfonat,

30 Benzolsulfonat oder Cumolsulfonat bedeutet.

10. Wasch-, Reinigungs- und Desinfektionsmittel enthaltend eine Verbindung der Formel (I) oder (II) gemäß Anspruch 1.

11. Maschinengeschirrspülmittel enthaltend eine Verbindung der Formel (I) gemäß Anspruch 1.
 12. Waschmittelformulierungen enthaltend eine Verbindung der Formel (I)
- 5 gemäß Anspruch 1.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/EP2006/001734

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
INV. C07C255/25 C11D3/395 C11D3/16

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
C07C C11D

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

EPO-Internal, BEILSTEIN Data, CHEM ABS Data, PAJ, WPI Data

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 014, no. 363 (C-0746), 7 August 1990 (1990-08-07) -& JP 02 132196 A (KAO CORP), 21 May 1990 (1990-05-21) abstract; examples I-e	1-12
Y	EP 0 303 520 A (KAO CORPORATION) 15 February 1989 (1989-02-15) cited in the application the whole document	1-12
Y	EP 1 312 665 A (UNILEVER PLC) 21 May 2003 (2003-05-21) cited in the application the whole document	1-12
	----- -/--	



Further documents are listed in the continuation of Box C.



See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

- *A* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- *E* earlier document but published on or after the international filing date
- *L* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- *O* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- *P* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- *T* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- *X* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- *Y* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.
- *G* document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

23 June 2006

Date of mailing of the international search report

29/06/2006

Name and mailing address of the ISA/

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Slootweg, A

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No

PCT/EP2006/001734

C(Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y.	EP 0 790 244 A (HOECHST AKTIENGESELLSCHAFT) 20 August 1997 (1997-08-20) cited in the application the whole document -----	1-12

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No

PCT/EP2006/001734

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
JP 02132196	A	21-05-1990	NONE	
EP 0303520	A	15-02-1989	AU 617686 B2	05-12-1991
			DE 3889165 D1	26-05-1994
			DE 3889165 T2	04-08-1994
			DK 451488 A	15-02-1989
			ES 2063040 T3	01-01-1995
			NO 883581 A	15-02-1989
			NZ 225815 A	26-04-1991
			US 4915863 A	10-04-1990
			US 4978770 A	18-12-1990
EP 1312665	A	21-05-2003	NONE	
EP 0790244	A	20-08-1997	BR 9700984 A	01-09-1998
			DE 19605526 A1	21-08-1997
			JP 9316063 A	09-12-1997

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2006/001734

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES
INV. C07C255/25 C11D3/395 C11D3/16

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPC) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPC

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)
C07C C11D

Recherchierte, aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

EPO-Internal, BEILSTEIN Data, CHEM ABS Data, PAJ, WPI Data

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN Bd. 014, Nr. 363 (C-0746), 7. August 1990 (1990-08-07) -& JP 02 132196 A (KAO CORP), 21. Mai 1990 (1990-05-21) Zusammenfassung; Beispiele I-e	1-12
Y	EP 0 303 520 A (KAO CORPORATION) 15. Februar 1989 (1989-02-15) in der Anmeldung erwähnt das ganze Dokument	1-12
Y	EP 1 312 665 A (UNILEVER PLC) 21. Mai 2003 (2003-05-21) in der Anmeldung erwähnt das ganze Dokument	1-12
	----- -/--	

☒ Weitere Veröffentlichungen sind die Fortsetzung von Feld C zu entnehmen ☒ Siehe Anhang Patentfamilie

- * Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :
- *A* Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist
 - *E* älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist
 - *L* Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)
 - *O* Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht
 - *P* Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist
 - *T* Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist
 - *X* Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden
 - *Y* Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist
 - *&* Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche	Absendedatum des internationalen Recherchenberichts
23. Juni 2006	29/06/2006
Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl, Fax: (+31-70) 340-3016	Bevollmächtigter Bediensteter Slootweg, A

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2006/001734

C. (Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
Y	EP 0 790 244 A (HOECHST AKTIENGESELLSCHAFT) 20. August 1997 (1997-08-20) in der Anmeldung erwähnt das ganze Dokument -----	1-12

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2006/001734

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument		Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie		Datum der Veröffentlichung
JP 02132196	A	21-05-1990	KEINE		
EP 0303520	A	15-02-1989	AU	617686 B2	05-12-1991
			DE	3889165 D1	26-05-1994
			DE	3889165 T2	04-08-1994
			DK	451488 A	15-02-1989
			ES	2063040 T3	01-01-1995
			NO	883581 A	15-02-1989
			NZ	225815 A	26-04-1991
			US	4915863 A	10-04-1990
			US	4978770 A	18-12-1990
EP 1312665	A	21-05-2003	KEINE		
EP 0790244	A	20-08-1997	BR	9700984 A	01-09-1998
			DE	19605526 A1	21-08-1997
			JP	9316063 A	09-12-1997