

(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  
16. Oktober 2008 (16.10.2008)

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer  
**WO 2008/122478 A1**

(51) Internationale Patentklassifikation:

*C11D 1/10* (2006.01) *C11D 3/28* (2006.01)  
*C11D 1/62* (2006.01) *C11D 3/30* (2006.01)  
*C11D 3/00* (2006.01) *C11D 3/36* (2006.01)  
*C11D 3/02* (2006.01) *C11D 3/37* (2006.01)  
*C11D 3/20* (2006.01) *C11D 3/39* (2006.01)

[DE/DE]; Leinenweberweg 12, 40593 Düsseldorf (DE).  
**ROSENKRANZ, Christian** [DE/DE]; Kattowitzer Str.  
10, 40231 Düsseldorf (DE). **HÖLSKEN, Sören** [DE/DE];  
Am Steinebrück 17c, 40589 Düsseldorf (DE). **GUCKEN-  
BIEHL, Bernhard** [DE/DE]; Kasseler Weg 107, 50769  
Köln (DE).

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP2008/053003

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

(22) Internationales Anmeldedatum:

13. März 2008 (13.03.2008)

(25) Einreichungssprache:

Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache:

Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:

102007016709.3 4. April 2007 (04.04.2007) DE  
102007057351.2 27. November 2007 (27.11.2007) DE

(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, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV,  
MC, MT, NL, NO, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF,  
BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN,  
TD, TG).

(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von  
US): **HENKEL AG & CO. KGAA** [DE/DE]; Henkelstr.  
67, 40589 Düsseldorf (DE).

Veröffentlicht:

— mit internationalem Recherchenbericht

(54) Title: BLEACH-CONTAINING DETERGENT OR CLEANING AGENT

(54) Bezeichnung: BLEICHMITTELHALTIGES WASCH- ODER REINIGUNGSMITTEL

(57) Abstract: The invention relates to a bleach-containing detergent or cleaning agent which has a particulate phthalimidoperoxyalkanoic acid and an active ingredient selected from the group comprising zinc ions, benzotriazole, nitrate ions, phosphonocarboxylic acids, phosphonic acids, phosphates, polyaspartic acids, fatty amines, surfactants with nitrogen-containing head groups, and mixtures thereof.

(57) Zusammenfassung: Vorgeschlagen wird ein bleichmittelhaltiges Wasch- oder Reinigungsmittel, das eine teilchenförmige Phthalimidperoxyalkansäure und einen Wirkstoff ausgewählt aus der Gruppe umfassend Zn-Ionen, Benzotriazol, Nitrat-Ionen, Phosphonocarbonsäuren, Phosphonsäuren, Phosphate, Polyasparaginsäuren, Fettamine, Tenside mit stickstoffhaltigen Kopfgruppen und deren Mischungen aufweist.

WO 2008/122478 A1

### „Bleichmittelhaltiges Wasch- oder Reinigungsmittel“

Die vorliegende Patentanmeldung betrifft Wasch- oder Reinigungsmittel, die Persäureteilchen und Korrosionsinhibitor enthalten.

Phthalimidperoxyoalkansäuren, wie zum Beispiel 6-Phthalimidperoxohexansäure (PAP) sind hocheffiziente Bleichmittel. Ihr Einsatz in festen wie auch in flüssigen Wasch- oder Reinigungsmitteln ist verschiedentlich vorgeschlagen worden.

Bei Verwendung phthalimidperoxyoalkansäurehaltiger Waschmittelformulierungen können in handelsüblichen Waschmaschinen allerdings nach etwa mindestens 50 Waschzyklen Korrosionsspuren gefunden werden, die oft an den Halterungen der Heizstäbe und an den Heizstäben selbst gefunden werden, und zwar weitgehend unabhängig davon, ob es sich um vernickeltes Material handelt.

Insbesondere bei vernickelten Heizstäben kann es dazu kommen, dass zunächst die Ni-Schicht der vernickelten Heizstäbe unmittelbar an der Kontaktstelle mit der Halterung aus Cr-Stahl beziehungsweise Edelstahl wie zum Beispiel Nirosta® 4301 abgetragen wird. Um diese Stelle herum kann sich ein bräunlicher „Hof“ befinden, bei dem es sich mutmaßlich um Rost handelt. Ebenso tritt Rost oft an der Heizstabhalterung in unmittelbarer Nähe der Kontaktstelle auf. Der Heizstab selbst kann mit kleinen, bräunlichen Verfärbungen überzogen sein, die jedoch an anderen Stellen normalerweise bei weitem nicht so stark ausgeprägt sind wie an der Kontaktstelle zur Halterung. Beim Auftreten derartiger Korrosionserscheinungen muss mit einem vorzeitigen Ausfall des Heizstabes gerechnet werden. Sinngemäß der gleiche Korrosionseffekt ergibt sich auch in Geschirrspülmaschinen.

In EDX-Messungen an Stahlstücken, die mit phthalimidperoxyoalkansäurefreier und zum Vergleich mit phthalimidperoxyoalkansäurehaltiger Waschlauge behandelt wurden, lässt sich nach Behandlung mit phthalimidperoxyoalkansäurehaltiger Flotte Stickstoff auf der Metalloberfläche nachweisen.

Daraus ergibt sich die Folgerung, dass Phthalimidperoxyoalkansäuren eine Affinität zur Metaloberfläche haben und auf dieser adsorbieren.

Das Korrosionspotential zwischen Nickel und Stahl in einer phthalimidperoxyoalkansäurehaltigen Waschflotte ist zeitabhängig. Diese zeitliche Änderung des Potentials kann auf den Abbau der Phthalimidperoxyoalkansäure zurückzuführen sein.

Ohne auf diese Theorie festgelegt werden zu wollen, ist möglicherweise diese Adsorption der Phthalimidperoxyoalkansäure auf der Metaloberfläche die Ursache für die korrosive Wirkung, da hierbei das Oxidationsmittel Phthalimidperoxyoalkansäure unmittelbar an der Oberfläche der Kathode in einer hohen Konzentration vorliegt.

Überraschenderweise wurde gefunden, dass sich dieses Problem durch den Einsatz beliebiger bekannter Korrosionsinhibitoren keineswegs lösen lässt.

Gegenstand der vorliegenden Erfindung, die hier Abhilfe schaffen will, ist ein bleichmittelhaltiges Wasch- oder Reinigungsmittel, enthaltend eine teilchenförmige Phthalimidoperoxoalkansäure, wobei das Mittel weiterhin einen Wirkstoff ausgewählt aus der Gruppe umfassend Zn-Ionen, Benzotriazol, Nitrat-Ionen, Phosphonocarbonsäuren, Phosphonsäuren, Phosphate, Polyasparaginsäuren, Fettamine, Tenside mit stickstoffhaltigen Kopfgruppen und deren Mischungen, aufweist. Anstelle der genannten Säuren oder zusätzlich zu diesen können auch deren Salze, insbesondere Ammonium-, Alkylammonium-, Hydroxyalkylammonium- und/oder Alkalosalze eingesetzt werden.

Der kombinierte Einsatz von Polycarboxylaten zusammen mit mindestens einem der genannten Wirkstoffe, insbesondere mit Phosphon- und/oder Phosphonocarbonsäuren und/oder deren Salzen, bewirkt vor dem oben geschilderten Hintergrund eine überaus hervorragende Unterdrückung der Korrosion; eine bevorzugte Ausgestaltung der Erfindung betrifft daher ein erfindungsgemäß zusammengesetztes Mittel, welches zusätzlich Polycarboxylat enthält.

Zn-Ionen werden in Form wasserlöslicher Zn-Salze, beispielsweise Zinkacetat, Zinknitrat und/oder Zinksulfat, eingebracht. Diese werden in bevorzugten Ausführungsformen der Erfindung mit mindestens einem weiteren der genannten Wirkstoffe kombiniert, wobei im Fall der genannten Säuren die Kombination auch durch den Einsatz der entsprechenden Zinksalze verwirklicht werden kann. Die Konzentration des Zinksalzes in der Wasch- beziehungsweise Reinigungsflotte liegt vorzugsweise im Bereich von 1 ppm bis 500 ppm, insbesondere von 10 ppm bis 200 ppm. Ein erfindungsgemäßes Mittel enthält vorzugsweise 0,05 Gew.-% bis 4 Gew.-%, insbesondere 0,2 Gew.-% bis 2 Gew.-% Zinksalz.

Nitrat kann zum Beispiel über das genannte Zink-Nitrat oder als Alkalosalz, zum Beispiel Natriumnitrat, in das erfindungsgemäße Mittel eingebracht werden.

Phosphonocarbonsäuren können eine oder mehrere Carbonsäurefunktionalitäten aufweisen. Überdies können sie weitere Funktionalitäten, wie zum Beispiel N-Oxid-, Amino- und/oder Hydroxylgruppen, beinhalten. Zu bevorzugten Phosphonocarbonsäuren gehören 2-Hydroxy-phosphonoessigsäure und 2-Phosphonobutan-1,2,4-tricarbonsäure. In erfindungsgemäßen Mitteln sind vorzugsweise bis zu 10 Gew.-%, insbesondere 2 Gew.-% bis 4 Gew.-% Phosphonocarbonsäure enthalten.

Auch die einsetzbaren Phosphonsäuren können weitere Funktionalitäten, wie zum Beispiel N-Oxid-, Amino- und/oder Hydroxylgruppen, beinhalten. Zu den bevorzugten Phosphonäuren gehören (1-Hydroxyethyliden)-diphosphonsäure, Amino-Tri(Methylenphosphonsäure), Ethylendiamin-Tetra(Methylenphosphonsäure) und/oder Diethylenetriamin-Penta(Methylenphosphonsäure) und die

N-Oxide der genannten stickstoffhaltigen Verbindungen. In erfindungsgemäßen Mitteln sind vorzugsweise bis zu 10 Gew.-%, insbesondere 2 Gew.-% bis 4 Gew.-% Phosphonsäure enthalten. Geeignete Phosphonsäuren, Mischungen von Phosphonsäuren und/oder deren Salze sind kommerziell erhältlich, z.B. unter der Bezeichnung Cublen® MA von der Firma Zschimmer & Schwarz (Deutschland) oder unter der Bezeichnung Aquacid® 1084 EX von der Firma Aquapharm Chemical (Indien).

Zu den bevorzugten Phosphaten gehören Orthophosphat, Pyrophosphat, Triphosphat und Polyphosphate. Sie weisen übliche Gegenkationen, vorzugsweise Alkalimetallionen wie Natrium und/oder Kalium auf. Phosphate sind in erfindungsgemäßen Mitteln vorzugsweise in Mengen bis zu 40 Gew.-%, insbesondere von 2 Gew.-% bis 20 Gew.-% enthalten. Polyasparaginsäure ist beispielsweise unter der Bezeichnung Baypure® CX kommerziell erhältlich.

Fettamine sind Stickstoffanaloga der Fetalkohole. Sie werden großtechnisch durch Ammonolyse von Fetalkoholen oder aus Fettsäuren über die Stufe der Fettsäurenitrile hergestellt. Die Hydrierung der Fettsäurenitrile führt je nach Wahl der Reaktionsbedingungen zum primären Fettamin oder zu symmetrischen sekundären und tertiären Fettaminen.

Unter den Tensiden mit stickstoffhaltigen Kopfgruppen sind Trimethylfetalkylammoniumverbindungen und die Alkylsarkosinate besonders bevorzugt.

In festen erfindungsgemäßen Mitteln kommt neben den genannten Substanzklassen auch der Einsatz von Mercapto-Verbindungen wie Mercaptobenzothiazol in Frage. In flüssigen Mitteln können diese eingesetzt werden, wenn das Mittel aus mehreren getrennt voneinander aufbewahrten Teilzusammensetzungen besteht und sie in einer Teilzusammensetzung vorliegen, die frei von Phthalimidoperoxoalkansäure ist.

Es entspricht besonders bevorzugten Ausführungsformen, wenn das erfindungsgemäße Mittel 0,05 Gew.-% bis 10 Gew.-%, vorzugsweise 0,1 Gew.-% bis 5 Gew.-%, vorteilhafterweise 0,2 Gew.-% bis 4 Gew.-%, insbesondere 0,3 Gew.-% bis 3 Gew.-% an genanntem Wirkstoff enthält, wobei die Angabe Gew.-% auf das gesamte Mittel bezogen ist.

Die Konzentration des genannten Wirkstoffs in der Waschflotte beträgt vorzugsweise zumindest 2 ppm, liegt vorteilhafterweise im Bereich von 5 ppm bis 300 ppm, weiter vorteilhaft im Bereich von 10 ppm bis 250 ppm, insbesondere im Bereich von 20 ppm bis 200 ppm.

Neben dem genannten Wirkstoff kann ein erfindungsgemäßes Mittel in bevorzugten Ausführungsformen zusätzlich Polycarboxylat enthalten. Polycarboxylate sind vorzugsweise in Mengen von 0,5 Gew.-% bis 15 Gew.-%, besonders bevorzugt 1 Gew.-% bis 10 Gew.-%, vorteilhafterweise 2

Gew.-% bis 8 Gew.-%, insbesondere 3 Gew.-% bis 6 Gew.-% in dem Mittel enthalten, Gew.-% bezogen auf das gesamte Mittel.

Die Konzentrationen der Polycarboxlate in der Waschflotte liegt vorzugsweise zumindest bei 40 ppm, vorteilhafterweise im Bereich von 50 ppm bis 500 ppm, weiter vorteilhaft im Bereich von 100 ppm bis 400 ppm, insbesondere im Bereich von 150 ppm bis 300 ppm

Geeignete Polycarboxlate sind beispielsweise die Alkalimetallsalze der Polyacrylsäure oder der Polymethacrylsäure, beispielsweise solche mit einer gewichtsmittleren Molmassen  $M_w$  von 500 bis 70 000 g / mol, wobei vor allem solche Polycarboxlate zu bevorzugen sind, welche eine niedrige Molmasse  $M_w$  aufweisen, vorzugsweise kleiner 40000 g/mol.

Nach einer bevorzugten Ausführungsform der Erfindung sind solche Polycarboxlate bevorzugt, welche gewichtsmittlere Molmassen  $M_w$  im Bereich kleiner 40000 g/mol, vorteilhafterweise kleiner 30000 g/mol, vorzugsweise kleiner 20000, bevorzugt im Bereich von 1000 bis 15000 g/mol, insbesondere im Bereich von 2000 bis 10000 g/mol aufweisen.

Bei den für die Polycarboxlate angegebenen Molmassen handelt es sich im Sinne dieser Schrift um gewichtsmittlere Molmassen  $M_w$  der jeweiligen Säureform, die grundsätzlich mittels Gel-permeationschromatographie (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 Molgewichtsangaben 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.

Mit dem Begriff der Polycarboxlate sind auch copolymere Polycarboxlate, insbesondere solche der Acrylsäure mit Methacrylsäure und der Acrylsäure oder Methacrylsäure mit Maleinsäure umfaßt. Geeignet sind z.B. Copolymere der Acrylsäure mit Maleinsäure, die 50 bis 90 Gew.-% Acrylsäure und 50 bis 10 Gew.-% Maleinsäure enthalten.

Zur Verbesserung der Wasserlöslichkeit können die Polycarboxlate auch Allylsulfonsäuren, wie beispielsweise Allyloxybenzolsulfonsäure und Methallylsulfonsäure, als Monomer enthalten.

Einsetzbar sind auch biologisch abbaubare Polymere aus mehr als zwei verschiedenen Monomer-einheiten, die als Monomere Salze der Acrylsäure und der Maleinsäure sowie z.B. Vinylalkohol bzw. Vinylalkohol-Derivate oder als Monomere Salze der Acrylsäure und der 2-Alkylallylsulfonsäure sowie z.B. Zuckerderivate enthalten.

Es ist besonders bevorzugt, wenn als Polycarboxylate Polyacrylate (also Homopolymere und/oder Copolymere der Acrylsäure) im erfindungsgemäßen Mittel enthalten sind, vorzugsweise solche mit gewichtsmittlere Molmassen  $M_w$  im Bereich kleiner 40000 g/mol, vorteilhafterweise kleiner 30000 g/mol, vorzugsweise kleiner 20000, bevorzugt im Bereich von 1000 bis 15000 g/mol, insbesondere im Bereich von 2000 bis 10000 g/mol, wobei die Molmassen über Gelpermeationschromatographie, wie oben angegeben, bestimmt wurden. Dies entspricht einer besonders bevorzugten Ausführungsform. Geeignete Polyacrylate sind kommerziell erhältlich, beispielsweise Sokalan® PA 25 Cl oder Sokalan® PA 30 Cl, beides sind Handelsprodukte der BASF AG.

Der Gehalt an Phthalimidoperoxoalkansäure beträgt in den erfindungsgemäßen Mitteln vorzugsweise 0,5 Gew.-% bis 25 Gew.-%, insbesondere 1 Gew.-% bis 20 Gew.-% und besonders bevorzugt 1,5 % bis 15 Gew.-%, Gew.-% bezogen auf das gesamte Mittel.

Die Konzentration der Phthalimidoperoxoalkansäure in der Waschflotte beträgt vorzugsweise zumindest 5 ppm, liegt aber vorteilhafterweise im Bereich von 10 ppm bis 400 ppm, vorzugsweise im Bereich von 20 ppm bis 300 ppm, insbesondere im Bereich von 30 ppm bis 200 ppm.

Die Phthalimidoperoxoalkansäure kann in bekannter Weise unter Einsatz inerter Trägermaterialien in Teilchenform konfektioniert worden sein; vorzugsweise wird sie in umhüllter Form eingesetzt. Beispielsweise kommen 4-Phthalimidoperoxobutansäure, 5-Phthalimidoperoxopentansäure, 6-Phthalimidoperoxohexansäure, 7-Phthalimidoperoxoheptansäure, N,N'-terephthaloyl-di-6-amino-peroxohexansäure und Mischungen aus diesen in Betracht. Zu den bevorzugten Phthalimidoperoxoalkansäuren gehört 6-Phthalimidoperoxohexansäure (PAP).

Gewünschtenfalls können die im erfindungsgemäßen Mittel enthaltenen Phthalimidoperoxoalkansäureteilchen gecoatet sein. Dabei ist wichtig, dass das Coatingmaterial unter den Anwendungsbedingungen des Mittels (bei höherer Temperatur, sich durch Verdünnung mit Wasser veränderndem pH-Wert, oder ähnlichem) die umhüllte Peroxocarbonsäure freigibt. Ein bevorzugtes Coatingmaterial ist eines, das zumindest anteilsweise aus gesättigter Fettsäure besteht. Die Kettenlänge der Fettsäure ist dabei vorzugsweise größer als C<sub>12</sub>, insbesondere bevorzugt ist Stearinsäure. Ein weiteres bevorzugtes Coatingmaterial ist Paraffin.

Ein Umhüllungsmaterial wird, falls vorhanden, vorzugsweise in solchen Mengen auf die teilchenförmige Peroxocarbonsäure aufgebracht, dass die umhüllten Peroxocarbonsäureteilchen zu 1 Gew.-% bis 50 Gew.-% aus dem Umhüllungsmaterial bestehen. Die Durchmesser der umhüllten Peroxocarbonsäureteilchen liegen dabei vorzugsweise im Bereich von 100 µm bis 4000 µm; man geht daher von entsprechend feinteiligerem Peroxocarbonsäurematerial aus und überzieht es mit dem Umhüllungsmaterial. Vorzugsweise geht man dabei so vor, dass man eine Wirbelschicht der zu umhüllenden Peroxocarbonsäureteilchen mit einer Lösung oder Aufschämmung, vorzugsweise einer wässrigen Lösung, oder einer Schmelze des Umhüllungsmaterials besprüht, falls vorhanden dabei das

Lösungs- beziehungsweise Aufschlammungsmittel, vorzugsweise Wasser, durch Verdampfen entfernt oder das geschmolzene Umhüllungsmaterial durch Abkühlen verfestigt und die umhüllten Peroxocarbonsäureteilchen in im Prinzip üblicher Weise aus der Wirbelschicht austrägt. Bei der angesprochenen Umhüllung mit Fettsäuren und/oder Paraffin bevorzugt ist ein Schmelzcoating.

Neben den genannten Wirkstoffen und den Peroxocarbonsäureteilchen kann ein erfindungsgemäßes Wasch- oder Reinigungsmittel alle in solchen Mitteln üblichen Inhaltsstoffe, wie beispielsweise Tensid, Builder, Enzyme und weitere Hilfsstoffe wie soil repellants, Verdickungsmittel, Farb- und Duftstoffe oder ähnliches enthalten.

In einer bevorzugten Ausführungsform enthält es nichtionische Tenside sowie gegebenenfalls anionische Tenside, kationische Tenside und/oder Amphotenside.

Als anionische Tenside werden bevorzugt Tenside vom Sulfonattyp, Alk(en)ylysulfate, alkoxylierte Alk(en)ylysulfate, Estersulfonate und/oder Seifen eingesetzt.

Als Tenside vom Sulfonat-Typ kommen vorzugsweise C<sub>9</sub>–C<sub>13</sub>-Alkylbenzolsulfonate, Olefinsulfonate, d. h. Gemische aus Alken- und Hydroxyalkansulfonaten sowie Disulfonaten, wie man sie beispielsweise aus C<sub>12</sub>–C<sub>18</sub>-Monoolefinen mit end- oder innenständiger Doppelbindung durch Sulfonieren mit gasförmigem Schwefeltrioxid und anschließende alkalische oder saure Hydrolyse der Sulfonierungsprodukte erhält, in Betracht.

Als Alk(en)ylysulfate werden die Alkali- und insbesondere die Natriumsalze der Schwefelsäurehalbester der C<sub>10</sub>–C<sub>18</sub>-Fettalkohole beispielsweise aus Kokosfettalkohol, Talgfettalkohol, Lauryl-, Myristyl-, Cetyl- oder Stearylalkohol oder der C<sub>8</sub>–C<sub>20</sub>-Oxoalkohole und diejenigen Halbester sekundärer Alkohole dieser Kettenlänge bevorzugt. Weiterhin bevorzugt sind Alk(en)ylysulfate der genannten Kettenlänge, welche einen synthetischen, auf petrochemischer Basis hergestellten geradkettigen Alkylrest enthalten. Aus waschtechnischem Interesse sind C<sub>12</sub>–C<sub>16</sub>-Alkylsulfate und C<sub>12</sub>–C<sub>15</sub>-Alkylsulfate sowie C<sub>14</sub>–C<sub>15</sub>-Alkylsulfate und C<sub>14</sub>–C<sub>16</sub>-Alkylsulfate insbesondere bevorzugt. Auch 2,3-Alkylsulfate, welche beispielsweise als Handelsprodukte der Shell Oil Company unter dem Namen DAN<sup>®</sup> erhalten werden können, sind geeignete Aniontenside.

Auch die Schwefelsäuremonoester der mit 1 bis 6 Mol Ethylenoxid ethoxylierten geradkettigen oder verzweigten C<sub>7</sub>–C<sub>21</sub>-Alkohole, wie 2-methylverzweigte C<sub>9</sub>–C<sub>11</sub>-Alkohole mit im Durchschnitt 3,5 Mol Ethylenoxid (EO) oder C<sub>12</sub>–C<sub>18</sub>-Fettalkohole mit 1 bis 4 EO, sind geeignet. Sie werden in Waschmitteln aufgrund ihres hohen Schaumverhaltens üblicherweise nur in relativ geringen Mengen, beispielsweise in Mengen von 0 bis 5 Gew.-% eingesetzt.

Geeignet sind auch die Ester von  $\alpha$ -Sulfofettsäuren (Estersulfonate), z.B. die  $\alpha$ -sulfonierten Methylester der hydrierten Kokos-, Palmkern- oder Talgfettsäuren.

Als weitere anionische Tenside kommen insbesondere Seifen in Betracht. Geeignet sind 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. Insbesondere sind solche Seifengemische bevorzugt, die zu 50 bis 100 Gew.-% aus gesättigten C<sub>12</sub>–C<sub>24</sub>-Fettsäureseifen und zu 0 bis 50 Gew.-% aus Ölsäureseife zusammengesetzt sind.

Eine weitere Klasse von Aniontensiden ist die durch Umsetzung von Fettalkoholethoxylaten mit Natriumchloracetat in Gegenwart basischer Katalysatoren zugängliche Klasse der Ethercarbonsäuren. Sie haben die allgemeine Formel: RO–(CH<sub>2</sub>–CH<sub>2</sub>–O)<sub>p</sub>–CH<sub>2</sub>–COOH mit R = C<sub>1</sub>–C<sub>18</sub> und p = 0,1 bis 20. Ethercarbonsäuren sind wasserhärteunempfindlich und weisen ausgezeichnete Tensideigenschaften auf.

Kationaktive Tenside enthalten den die Oberflächenaktivität bedingenden hochmolekularen hydrophoben Rest bei Dissoziation in wässriger Lösung im Kation. Wichtigste Vertreter der Kationtenside sind die quartären Ammoniumverbindungen der allgemeinen Formel: (R<sup>1</sup>R<sup>2</sup>R<sup>3</sup>R<sup>4</sup>N<sup>+</sup>) X<sup>-</sup>. Dabei steht R<sub>1</sub> für C<sub>1</sub>–C<sub>8</sub>-Alk(en)yl, R<sup>2</sup> bis R<sup>4</sup> unabhängig voneinander für C<sub>n</sub>H<sub>2n+1–p–x</sub>–(Y<sup>1</sup>(CO)R<sup>5</sup>)<sub>p</sub>–(Y<sup>2</sup>H)<sub>x</sub>, wobei n für ganze Zahlen ohne 0 steht und p und x für ganze Zahlen oder 0 stehen. Y<sup>1</sup> und Y<sup>2</sup> stehen unabhängig voneinander für O, N oder NH. R<sup>5</sup> bezeichnet eine C<sub>3</sub>–C<sub>23</sub>-Alk(en)ylkette. X ist ein Gegenion, das bevorzugt aus der Gruppe der Alkylsulfate und Alkylcarbonate ausgewählt ist. Besonders bevorzugt sind Kationtenside, bei denen die Stickstoff-Gruppe mit zwei langen Acyl- und zwei kurzen Alk(en)yl-Resten substituiert ist.

Amphotere oder ampholytische Tenside weisen mehrere funktionelle Gruppen auf, die in wässriger Lösung ionisieren können und dabei – je nach Bedingungen des Mediums – den Verbindungen anionischen oder kationischen Charakter verleihen. In der Nähe des isoelektrischen Punktes bilden die Amphotenside innere Salze, wodurch sie in Wasser schwer- oder unlöslich werden können. Amphotenside werden in Ampholyte und Betaine unterteilt, wobei letztere in Lösung als Zwitterionen vorliegen. Ampholyte sind amphotere Elektrolyte, d. h. Verbindungen, die sowohl saure als auch basische hydrophile Gruppen besitzen und sich also je nach Bedingung sauer oder basisch verhalten. Als Betaine bezeichnet man Verbindungen mit der Atomgruppierung R<sub>3</sub>N<sup>+</sup>–CH<sub>2</sub>–COO<sup>-</sup>, die typische Eigenschaften von Zwitterionen zeigen.

Als nichtionische Tenside werden vorzugsweise alkoxylierte und/oder propoxylierte, insbesondere primäre Alkohole mit vorzugsweise 8 bis 18 C-Atomen und durchschnittlich 1 bis 12 Mol Ethylenoxid (EO) und/oder 1 bis 10 Mol Propylenoxid (PO) pro Mol Alkohol eingesetzt. Besonders bevorzugt sind C<sub>8</sub>–C<sub>16</sub>-Alkoholalkoxylate, vorteilhafterweise ethoxylierte und/oder propoxylierte C<sub>10</sub>–C<sub>15</sub>-Alkoholalkoxylate, insbesondere C<sub>12</sub>–C<sub>14</sub>-Alkoholalkoxylate, mit einem Ethoxylierungsgrad zwischen 2 und 10, vorzugsweise zwischen 3 und 8, und/oder einem Propoxylierungsgrad zwischen 1 und 6, vorzugsweise zwischen 1,5 und 5. Die angegebenen Ethoxylierungs- und Propoxylierungsgrade

stellen statistische Mittelwerte dar, die für ein spezielles Produkt eine ganze oder eine gebrochene Zahl sein können. Bevorzugte Alkoholethoxylate und -propoxylate weisen eine eingeengte Homologenverteilung auf (narrow range ethoxylates/propoxylates, NRE/NRP). 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.

Außerdem können als weitere nichtionische Tenside auch Alkylglycoside der allgemeinen Formel RO(G)<sub>x</sub>, z. B. als Compounds, besonders mit anionischen Tensiden, eingesetzt werden, in der R einen primären geradkettigen oder methylverzweigten, insbesondere in 2-Stellung methylverzweigten aliphatischen Rest mit 8 bis 22, vorzugsweise 12 bis 18 C-Atomen bedeutet und G das Symbol ist, das für eine Glycoseeinheit mit 5 oder 6 C-Atomen, vorzugsweise für Glucose, steht. Der Oligomerisierungsgrad x, der die Verteilung von Monoglycosiden und Oligoglycosiden angibt, ist eine beliebige Zahl zwischen 1 und 10; vorzugsweise liegt x bei 1,1 bis 1,4.

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 Alkylglycosiden, eingesetzt werden, sind alkoxylierte, vorzugsweise ethoxylierte oder ethoxylierte und propoxylierte Fettsäurealkylester, vorzugsweise mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen in der Alkylkette, insbesondere Fettsäuremethylester. Besonders bevorzugt sind C<sub>12</sub>–C<sub>18</sub>-Fettsäuremethylester mit durchschnittlich 3 bis 15 EO, insbesondere mit durchschnittlich 5 bis 12 EO.

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.

Als weitere Tenside kommen sogenannte Gemini-Tenside in Betracht. Hierunter werden im allgemeinen solche Verbindungen verstanden, die zwei hydrophile Gruppen und zwei hydrophobe 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 im Allgemeinen durch eine ungewöhnlich geringe kritische Micellkonzentration und die Fähigkeit, die Oberflächenspannung des Wassers stark zu reduzieren, aus. In Ausnahmefällen werden jedoch unter dem Ausdruck Gemini-Tenside nicht nur dimere, sondern auch trimere Tenside verstanden.

Geeignete Gemini-Tenside sind beispielsweise sulfatierte Hydroxymischether oder Dimeralkohol-bis- und Trimeralkohol-tris-sulfate und -ethersulfate. Endgruppenverschlossene dimere und trimere Mischether zeichnen sich insbesondere durch ihre Bi- und Multifunktionalität aus. So besitzen die

genannten endgruppenverschlossenen Tenside gute Netzeigenschaften und sind dabei schaumarm, so dass sie sich insbesondere für den Einsatz in maschinellen Wasch- oder Reinigungsverfahren eignen. Eingesetzt werden können aber auch Gemini-Polyhydroxyfettsäureamide oder Poly-Polyhydroxyfettsäureamide.

Die Menge an in den erfindungsgemäßen Mitteln enthaltenen Tensiden beträgt vorzugsweise 0,1 Gew.-% bis 50 Gew.-%, insbesondere 10 Gew.-% bis 40 Gew.-%, und besonders bevorzugt 20 Gew.-% bis 70 Gew.-%. Bevorzugt werden Mischungen aus anionischen und nichtionischen Tensiden eingesetzt.

Als Enzyme kommen insbesondere solche aus der Klasse der Hydrolasen, wie der Proteasen, Esterasen, Lipasen bzw. lipolytisch wirkenden Enzyme, Amylasen, Cellulasen bzw. andere Glycosylhydrolasen und Gemische der genannten Enzyme in Frage. Alle diese Hydrolasen tragen in der Wäsche zur Entfernung von Verfleckungen, wie protein-, fett- oder stärkehaltigen Verfleckungen, und Vergrauungen bei. Cellulasen und andere Glycosylhydrolasen können durch das Entfernen von Pilling und Mikrofibrillen zur Farberhaltung und zur Erhöhung der Weichheit des Textils beitragen. Zur Bleiche beziehungsweise zur Hemmung der Farübertragung können auch Oxidoreduktasen eingesetzt werden.

Besonders gut geeignet sind aus Bakterienstämmen oder Pilzen, wie *Bacillus subtilis*, *Bacillus licheniformis*, *Streptomyces griseus* und *Humicola insolens* gewonnene enzymatische Wirkstoffe. Vorzugsweise werden Proteasen vom Subtilisin-Typ und insbesondere Proteasen, die aus *Bacillus lentinus* gewonnen werden, eingesetzt. Dabei sind Enzymmischungen, beispielsweise aus Protease und Amylase oder Protease und Lipase bzw. lipolytisch wirkenden Enzymen oder Protease und Cellulase oder aus Cellulase und Lipase bzw. lipolytisch wirkenden Enzymen oder aus Protease, Amylase und Lipase bzw. lipolytisch wirkenden Enzymen oder Protease, Lipase bzw. lipolytisch wirkenden Enzymen und Cellulase, insbesondere jedoch protease- und/oder lipasehaltige Mischungen bzw. Mischungen mit lipolytisch wirkenden Enzymen von besonderem Interesse. Beispiele für derartige lipolytisch wirkende Enzyme sind die bekannten Cutinasen. Auch Peroxidasen oder Oxidasen haben sich in einigen Fällen als geeignet erwiesen. Zu den geeigneten Amylasen zählen insbesondere  $\alpha$ -Amylasen, Iso-Amylasen, Pullulanasen und Pektinasen. Als Cellulasen werden vorzugsweise Cellobiohydrolasen, Endoglucanases und  $\beta$ -Glucosidasen, die auch Cellobiosen genannt werden, bzw. Mischungen aus diesen eingesetzt. Da sich die verschiedenen Cellulase-Typen durch ihre CMCase- und Avicelase-Aktivitäten unterscheiden, können durch gezielte Mischungen der Cellulasen die gewünschten Aktivitäten eingestellt werden.

Der Anteil der Enzyme beziehungsweise Enzymmischungen kann beispielsweise etwa 0,1 bis 5 Gew.-%, vorzugsweise 0,1 bis etwa 3 Gew.-% betragen. Sie werden in erfindungsgemäßen Mitteln vorzugsweise in Teilchenform konfektioniert eingesetzt.

Als weitere Waschmittelbestandteile können Builder, Cobuilder, Soil repellents, alkalische Salze sowie Schauminhibitoren, Komplexbildner, Enzymstabilisatoren, Vergrauungsinhibitoren, optische Aufheller und UV-Absorber enthalten sein.

Als Builder kann beispielsweise feinkristalliner, synthetischer und gebundenes Wasser enthaltender Zeolith eingesetzt werden, vorzugsweise Zeolith A und/oder P. Als Zeolith P wird beispielsweise Zeolith MAP<sup>®</sup> (Handelsprodukt der Firma Crosfield) besonders bevorzugt. Geeignet sind jedoch auch Zeolith X sowie Mischungen aus A, X und/oder P. Von besonderem Interesse ist auch ein cokristallisiertes Natrium/Kalium-Aluminiumsilicat aus Zeolith A und Zeolith X, welches als VEGOBOND AX<sup>®</sup> (Handelsprodukt der Firma Condea) im Handel erhältlich ist. Der Zeolith kann vorzugsweise als sprühgetrocknetes Pulver zum Einsatz kommen. Für den Fall, dass der Zeolith als Suspension eingesetzt wird, kann diese geringe Zusätze an nichtionischen Tensiden als Stabilisatoren enthalten, beispielsweise 1 bis 3 Gew.-%, bezogen auf Zeolith, an ethoxylierten C<sub>12</sub>–C<sub>18</sub>-Fettalkoholen mit 2 bis 5 Ethylenoxidgruppen, C<sub>12</sub>–C<sub>14</sub>-Fettalkoholen mit 4 bis 5 Ethylenoxidgruppen oder ethoxylierten Isotridecanolen. Geeignete Zeolithe weisen eine mittlere Teilchengröße von weniger als 10 µm (Volumenverteilung; Meßmethode: Coulter Counter) auf und enthalten vorzugsweise 18 bis 22 Gew.-%, insbesondere 20 bis 22 Gew.-% an gebundenem Wasser. Daneben können auch Phosphate als Buildersubstanzen eingesetzt werden.

Geeignete Substitute bzw. Teilsubstitute für Phosphate und Zeolithe sind kristalline, schichtförmige Natriumsilicate der allgemeinen Formel NaMSi<sub>x</sub>O<sub>2x+1</sub> · y H<sub>2</sub>O, wobei M Natrium oder Wasserstoff bedeutet, x eine Zahl von 1,9 bis 4 und y eine Zahl von 0 bis 20 ist und bevorzugte Werte für x 2, 3 oder 4 sind. Bevorzugte kristalline Schichtsilicate der angegebenen Formel sind solche, in denen M für Natrium steht und x die Werte 2 oder 3 annimmt. Insbesondere sind sowohl β- als auch δ-Natriumdisilicate Na<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>5</sub> · y H<sub>2</sub>O bevorzugt.

Zu den bevorzugten Buildersubstanzen gehören auch amorphe Natriumsilicate mit einem Modul Na<sub>2</sub>O : SiO<sub>2</sub> 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 löseverzögert sind und Sekundärwascheigenschaften aufweisen. Die Löseverzögerung gegenüber herkömmlichen amorphen Natriumsilicaten kann dabei auf verschiedene Weise, beispielsweise durch Oberflächenbehandlung, Compoundierung, Kompaktierung/Verdichtung oder durch Übertrocknung hervorgerufen worden sein. Im Rahmen dieser Erfindung wird unter dem Begriff „amorph“ auch „röntgenamorph“ verstanden. Dies heißt, dass die Silicate 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. Es kann jedoch sehr wohl sogar zu besonders guten Buildereigenschaften führen, wenn die Silicatpartikel bei Elektronenbeugungsexperimenten verwischene oder sogar scharfe Beugungsmaxima liefern. Dies ist so zu interpretieren, dass die Produkte mikrokristalline Bereiche der Größe 10 bis einige Hundert nm aufweisen, wobei Werte bis max. 50 nm und insbesondere bis max. 20 nm bevorzugt sind. Insbesondere bevorzugt sind

verdichtete/kompaktierte amorphe Silicate, compoundierte amorphe Silicate und über trocknete röntgenamorphe Silicate.

Als Cobuilder 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, Äpfelsäure, Weinsäure, Maleinsäure, Fumarsäure, Zuckersäuren, Aminocarbonsäuren, Nitrilotriessigsäure (NTA) und deren Abkömmlinge sowie Mischungen aus diesen. Bevorzugte Salze sind die Salze der Polycarbonsäuren wie Citronensäure, Adipinsäure, Bernsteinsäure, Glutarsäure, Weinsäure, Zuckersäuren und Mischungen aus diesen.

Auch die Säuren an sich können eingesetzt werden. Die Säuren besitzen neben ihrer Builderwirkung typischerweise auch die Eigenschaft einer Säuerungskomponente und dienen somit auch zur Einstellung eines niedrigeren und milderen pH-Werts von Wasch- oder Reinigungsmitteln. Insbesondere sind hierbei Citronensäure, Bernsteinsäure, Glutarsäure, Adipinsäure, Gluconsäure und beliebige Mischungen aus diesen zu nennen. Weitere einsetzbare Säuerungsmittel sind bekannte pH-Regulatoren wie Natriumhydrogencarbonat und Natriumhydrogensulfat.

Als Builder sind weiter polymere Polycarboxylate geeignet, dies sind beispielsweise die Alkalimetallsalze der Polyacrylsäure oder der Polymethacrylsäure, beispielsweise solche mit einer relativen Molekulmasse von 500 bis 70 000 g / mol.

Bei den für polymere Polycarboxylate angegebenen Molmassen handelt es sich, wie weiter oben schon erklärt wurde, 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 Molgewichtsangaben 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.

Als Builder geeignete Polymere sind insbesondere Polyacrylate, die bevorzugt eine Molekulmasse von 2 000 bis 20 000 g / mol aufweisen. Aufgrund ihrer überlegenen Löslichkeit können aus dieser Gruppe wiederum die kurzkettigen Polyacrylate, die Molmassen von 2 000 bis 10 000 g / mol, und besonders bevorzugt von 3 000 bis 5 000 g / mol, aufweisen, bevorzugt sein.

Geeignete Polymere können auch Substanzen umfassen, die teilweise oder vollständig aus Einheiten aus Vinylalkohol oder dessen Derivaten bestehen.

Als Builder geeignet sind weiterhin copolymerre Polycarboxylate, insbesondere solche der Acrylsäure mit Methacrylsäure und der Acrylsäure oder Methacrylsäure mit Maleinsäure. Als besonders geeignet haben sich Copolymerre 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 2 000 bis 70 000 g / mol, vorzugsweise 20 000 bis 50 000 g / mol und insbesondere 30 000 bis 40 000 g / mol. Die (co-)polymeren Polycarboxylate können entweder als wässrige Lösung oder vorzugsweise als Pulver eingesetzt werden.

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 als Monomere Salze der Acrylsäure und der 2-Alkylallylsulfonsäure sowie Zuckerderivate enthalten.

Weitere als Builder geeignete Copolymerre sind solche, die als Monomere vorzugsweise Acrolein und Acrylsäure/Acrylsäuresalze bzw. Acrolein und Vinylacetat aufweisen.

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.

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 500 000 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 2 000 bis 30 000 g / mol.

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 oxidierten. Dabei handelt es sich um an C<sub>6</sub> und/oder unter Ringöffnung an

$C_2$  /  $C_3$  des Saccharidrings oxidierte Produkte. Ein an  $C_6$  des Saccharidrings oxidiertes Produkt kann besonders vorteilhaft sein.

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 in zeolithhaltigen und/oder silicathaltigen Formulierungen bei 3 bis 15 Gew.-%.

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.

Zusätzlich können die Mittel auch Komponenten enthalten, welche die Öl- und Fett-auswaschbarkeit aus Textilien positiv beeinflussen, sogenannte Soil repellents. Dieser Effekt wird besonders deutlich, wenn ein Textil verschmutzt wird, das bereits vorher mehrfach mit einem erfindungsgemäßen Waschmittel, das diese öl- und fettlösende Komponente enthält, gewaschen wurde. Zu den bevorzugten öl- und fettlösenden Komponenten zählen beispielsweise nichtionische Celluloseether wie Methylcellulose und Methylhydroxypropylcellulose mit einem Anteil an Methoxylgruppen von 15 bis 30 Gew.-% und an Hydroxypropoxylgruppen von 1 bis 15 Gew.-%, jeweils bezogen auf den nichtionischen Celluloseether, sowie die aus dem Stand der Technik bekannten Polymere der Phthalsäure und/oder der Terephthalsäure bzw. von deren Derivaten, insbesondere Polymere aus Ethylenterephthalaten und/oder Polyethylenglycolterephthalaten oder anionisch und/oder nichtionisch modifizierten Derivaten von diesen. Besonders bevorzugt von diesen sind die sulfonierte Derivate der Phthalsäure- und der Terephthalsäure-Polymere.

Beim Einsatz in maschinellen Waschverfahren kann es von Vorteil sein, den Mitteln übliche Schauminhibitoren zuzusetzen. Als Schauminhibitoren eignen sich beispielsweise Seifen natürlicher oder synthetischer Herkunft, die einen hohen Anteil an  $C_{18}$ – $C_{24}$ -Fettsäuren aufweisen. Geeignete nichttensidartige Schauminhibitoren sind beispielsweise Organopolysiloxane und deren Gemische mit mikrofeiner, gegebenenfalls silanierter Kieselsäure sowie Paraffine, Wachse, Mikrokristallinwachse und deren Gemische mit silanierter Kieselsäure oder Bistearylethylendiamid. Mit Vorteilen werden auch Gemische aus verschiedenen Schauminhibitoren verwendet, z.B. solche aus Siliconen, Paraffinen oder Wachsen.

Ein erfindungsgemäßes Mittel kann fest oder flüssig sein. Flüssige Mittel sind vorzugsweise wasserhaltig. Der pH-Wert flüssiger erfindungsgemäßer Mittel liegt vorzugsweise zwischen 2 und 6, insbesondere zwischen 3 und 5,5 und besonders bevorzugt zwischen 3,5 und 5. Wasser kann in solchen erfindungsgemäßen Mitteln gewünschtenfalls in Mengen bis zu 90 Gew.-%, insbesondere

20 Gew.-% bis 75 Gew.-%, enthalten sein; gegebenenfalls können diese Bereiche jedoch auch über- oder unterschritten werden. Bevorzugte flüssige Mittel weisen Dichten von 0,5 bis 2,0 g / cm<sup>3</sup>, insbesondere 0,7 bis 1,5 g / cm<sup>3</sup>, auf. Die Dichtedifferenz zwischen den Phthalimido-peroxoalkansäureteilchen und der flüssigen Phase des Mittels beträgt vorzugsweise nicht mehr als 10 % der Dichte einer der beiden und ist insbesondere so gering, dass die Phthalimidoperoxoalkansäureteilchen und vorzugsweise auch gegebenenfalls sonstige in den Mitteln enthaltene Feststoffpartikel in der Flüssigphase schweben.

Als organische Lösungsmittel können insbesondere in flüssigen erfindungsgemäßen Mitteln vorzugsweise Polydiole, Ether, Alkohole, Ketone, Amide und/oder Ester, in Mengen von bis zu 80 Gew.-%, vorzugsweise 0,1 bis 70 Gew.-%, insbesondere 0,1 bis 60 Gew.-%, eingesetzt werden. Bevorzugt sind niedermolekulare polare Substanzen, wie beispielsweise Methanol, Ethanol, Propylencarbonat, Aceton, Acetonylacet, Diacetonalkohol, Ethylacetat, 2-Propanol, Ethylenglykol, Propylenglykol, Glycerin, Diethylenglykol, Dipropylenglycolmonomethylether und Dimethylformamid bzw. deren Mischungen.

Vergrauungsinhibitoren haben die Aufgabe, den von der Faser abgelösten Schmutz in der Flotte suspendiert zu halten und so das Wiederaufziehen des Schmutzes zu verhindern. Hierzu sind wasserlösliche Kolloide meist organischer Natur geeignet, beispielsweise die wasserlöslichen Salze (co-)polymerer Carbonsäuren, 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 lösliche Stärkepräparate und andere als die obengenannten Stärkeprodukte verwenden, z. B. abgebaute Stärke, Aldehydstärken usw. Auch Polyvinylpyrrolidon ist brauchbar. Bevorzugt werden jedoch Celluloseether, wie Carboxymethylcellulose (Na-Salz), Methylcellulose, Hydroxyalkylcellulose und Mischether, wie Methylhydroxyethylcellulose, Methylhydroxypropylcellulose, Methylcarboxymethylcellulose und deren Gemische, sowie Polyvinylpyrrolidon beispielsweise in Mengen von 0,1 bis 5 Gew.-%, bezogen auf die Mittel, eingesetzt.

Die Mittel können optische Aufheller wie z. B. Derivate der Diaminostilbendisulfonsäure bzw. deren Alkalimetallsalze enthalten. Geeignet sind z. B. 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 Diphenylstyrole anwesend sein, z.B. die Alkalosalze 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 Aufheller können verwendet werden.

Daneben können auch UV-Absorber eingesetzt werden. Dies sind Verbindungen mit ausgeprägtem Absorptionsvermögen für Ultraviolettrstrahlung, die als Lichtschutzmittel (UV-Stabilisatoren) sowohl zur

Verbesserung der Lichtbeständigkeit von Farbstoffen und Pigmenten sowie von Textilfasern beitragen und auch die Haut des Trägers von Textilprodukten vor durch das Textil dringender UV-Einstrahlung schützen. Im Allgemeinen handelt es sich bei den durch strahlungslose Desaktivierung wirksamen Verbindungen um Derivate des Benzophenons, dessen Substituenten wie Hydroxy- und/oder Alkoxy-Gruppen sich meist in 2- und/oder 4-Stellung befinden. Des weiteren sind auch substituierte Benzotriazole geeignet, ferner in 3-Stellung phenylsubstituierte Acrylate (Zimtsäurederivate), gegebenenfalls mit Cyanogruppen in 2-Stellung, Salicylate, organische Nickel-Komplexe sowie Naturstoffe wie Umbelliferon und die körpereigene Urocansäure. In einer bevorzugten Ausführungsform absorbieren die UV-Absorber UV-A und UV-B-Strahlung sowie gegebenenfalls UV-C-Strahlung und strahlen mit Wellenlängen blauen Lichts zurück, so dass sie zusätzlich die Wirkung eines optischen Aufhellers haben. Bevorzugte UV-Absorber sind auch Triazinderivate, z. B. Hydroxyaryl-1,3,5-triazin, sulfonierte 1,3,5-Triazin, o-Hydroxyphenylbenzotriazol und 2-Aryl-2H-benzotriazol sowie Bis(anilinotriazinylamino)stilbendisulfonsäure und deren Derivate. Als UV-Absorber können auch ultraviolette Strahlung absorbierende Pigmente wie Titandioxid eingesetzt werden.

Flüssige erfindungsgemäße Mittel können gewünschtenfalls gebräuchliche Verdickungsmittel und Anti-Absetzmittel sowie Viskositätsregulatoren wie Polyacrylate, Polycarbonsäuren, Polysaccharide und deren Derivate, Polyurethane, Polyvinylpyrrolidone, Rizinusölderivate, Polyaminderivate wie quaternisierte und/oder ethoxylierte Hexamethylendiamine sowie beliebige Mischungen hiervon, enthalten. Bevorzugte flüssige Mittel enthalten als Verdickungsmittel Xanthan-Gum und weisen bei Messungen mit einem Brookfield-Viskosimeter bei einer Temperatur von 20 °C und einer Scherrate von 20 min<sup>-1</sup> eine Viskosität zwischen 100 und 10 000 mPa·s auf.

Flüssige erfindungsgemäße Mittel können auch aus mindestens zwei, vorzugsweise genau zwei getrennt voneinander gehaltenen Teilzusammensetzungen bestehen, die in einem Mehrkammer-behältnis getrennt voneinander vorliegen, wobei sich in einer Kammer eine wasserhaltige Dispersion der teilchenförmigen Phthalimidperoxyoalkansäure, die einen Wirkstoff ausgewählt aus der Gruppe umfassend Zn-Ionen, Phosphonocarbonsäuren, Phosphonsäuren, Phosphate, Polyasparaginsäuren, Fettamine, Tenside mit stickstoffhaltigen Kopfgruppen und deren Mischungen, enthält, befindet, und sich in der zweiten Kammer beziehungsweise den weiteren Kammern die übrigen Inhaltsstoffe der fertigen Wasch- beziehungsweise Reinigungsmittelzusammensetzung befinden. Die Korrosions-inhibitorwirkstoffe können prinzipiell auch in der zweiten Kammer enthalten sein, d.h. nicht in dergleichen Kammer, in welcher die Dispersion der teilchenförmigen Phthalimidperoxyoalkansäure enthalten ist.

Die Mittel können weitere typische Wasch- und Reinigungsmittelbestandteile wie Parfüme und/oder Farbstoffe enthalten, wobei solche Farbstoffe bevorzugt sind, die keine oder vernachlässigbare färbende Wirkung auf die zu waschenden Textilien haben. Bevorzugte Mengenbereiche der Ge-

samtheit der eingesetzten Farbstoffe liegen unter 1 Gew.-%, vorzugsweise unter 0,1 Gew.-%, bezogen auf das Mittel. Die Mittel können gegebenenfalls auch Weißpigmente wie z. B. TiO<sub>2</sub> enthalten.

Ein weiterer Gegenstand der Erfindung ist die Verwendung einer wasserhaltigen Dispersion einer teilchenförmigen Phthalimidperoxoalkansäure, die Polycarboxylate sowie organische Phosphonsäuren und/oder deren Salze enthält, zur Herstellung von insbesondere flüssigen Wasch- oder Reinigungsmitteln.

Ein weiterer Gegenstand der Erfindung ist ein Textilwaschverfahren in einer automatischen Waschmaschine unter Einsatz eines bleichmittelhaltigen Wasch- oder Reinigungsmittels, enthaltend eine teilchenförmige Phthalimidperoxoalkansäure und ferner Polycarboxylate sowie organische Phosphonsäuren und/oder deren Salze, wobei

- (a) die Polycarboxylate in der Waschflotte in Konzentrationen von zumindest 40 ppm, vorteilhaftweise im Bereich von 50 ppm bis 500 ppm, vorzugsweise von 100 ppm bis 400 ppm, insbesondere von 150 ppm bis 300 ppm vorliegen, und
- (b) die organischen Phosphonsäuren und/oder deren Salze in der Waschflotte in Konzentrationen von zumindest 2 ppm, vorteilhaftweise im Bereich von 5 ppm bis 300 ppm, vorzugsweise von 10 ppm bis 250 ppm, insbesondere von 20 ppm bis 200 ppm vorliegen, und
- (c) die teilchenförmige Phthalimidperoxoalkansäure in der Waschflotte in Konzentrationen von zumindest 5 ppm, vorteilhaftweise im Bereich von 10 ppm bis 400 ppm, vorzugsweise von 20 ppm bis 300 ppm, insbesondere von 30 ppm bis 200 ppm vorliegt.

Ein weiterer Gegenstand der Erfindung liegt in der Verwendung einer wasserhaltigen Dispersion einer teilchenförmigen Phthalimidperoxoalkansäure, die einen Wirkstoff ausgewählt aus der Gruppe umfassend Zn-Ionen, Benzotriazol, Nitrat-Ionen, Phosphonocarbonsäuren, Phosphonsäuren, Phosphate, Polyasparaginsäuren, Fettamine, Tenside mit stickstoffhaltigen Kopfgruppen und deren Mischungen und gegebenenfalls zusätzlich Polycarboxylat enthält, zur Herstellung von insbesondere flüssigen Wasch- oder Reinigungsmitteln.

Ein weiterer Gegenstand der Erfindung liegt in der Verwendung eines Wirkstoffs ausgewählt aus der Gruppe umfassend Zn-Ionen, Benzotriazol, Nitrat-Ionen, Phosphonocarbonsäuren, Phosphonsäuren, Phosphate, Polyasparaginsäuren, Fettamine, Tenside mit stickstoffhaltigen Kopfgruppen und deren Mischungen, gegebenenfalls in Abmischung mit zusätzlich Polycarboxylat, zur Unterdrückung von Korrosionserscheinungen an Maschinenteilen bei der Textilwäsche in einer automatischen Waschmaschine bei Anwendung phthalimidperoxoalkansäurehaltiger Waschmittel.

## Beispiele

### Beispiel 1: Erfindungsgemäße Mittel E1 und E2

Bei dem erfindungsgemäßen Flüssigwaschmittel E1 handelte es sich um ein riechstoff- und tensidhaltiges Flüssigwaschmittel, welches auf einen pH-Wert von 5,0 eingestellt war, und einen Tensidanteil (anionisches und nichtionisches Tensid) von insgesamt rund 27 Gew.-% aufwies. E1 enthielt weiterhin 2,5 Gew.-% PAP-Granulat (Eureco®, Solvay) sowie 2 Gew.-% Hydroxyphosphono-Essigsäure (BioLab Water Additives), Gew.-% jeweils bezogen auf das gesamte Mittel. Weiterhin enthielt es neben Wasser Natriumsulfat, Natriumcitrat und Komplexbildner sowie Schauminhibitor und Verdicker. Außer dem PAP-Granulat waren keine weiteren Bleichmittel enthalten.

Bei dem erfindungsgemäßen Flüssigwaschmittel E2 handelte es sich um ein riechstoff- und tensidhaltiges Flüssigwaschmittel, welches auf einen pH-Wert von 5,0 eingestellt war, und einen Tensidanteil (anionisches und nichtionisches Tensid) von insgesamt rund 27 Gew.-% aufwies. E2 enthielt weiterhin 2,5 Gew.-% PAP-Granulat (Eureco®, Solvay) sowie 0,6 Gew.-% einer Phosphonsäure (Aquacid 1084 EX, Aquapharm Chemical, Indien) und 3 Gew.-% Polyacrylsäure-Natriumsalz  $M_w$  4000 g/mol (Sokalan PA 25 CL, BASF), Gew.-% jeweils bezogen auf das gesamte Mittel. Weiterhin enthielt es neben Wasser Natriumsulfat, Natriumcitrat und Komplexbildner sowie Schauminhibitor und Verdicker. Außer dem PAP-Granulat waren keine weiteren Bleichmittel enthalten.

### Beispiel 2: Vergleichsbeispiele V1 und V2

Das Mittel V1 entsprach dem Mittel E1 mit dem Unterschied, dass V1 keine Phosphonsäure enthielt. Das Mittel V2 entsprach dem Mittel E2 mit dem Unterschied, dass V2 weder Phosphonsäure noch Polyacrylat enthielt. Diese fehlenden Bestandteile wurden durch Wasser ersetzt.

### Beispiel 3: Vergleichsbeispiel 3

Das Mittel V3 entsprach dem Mittel V2 mit dem Unterschied, dass V3 kein PAP-Granulat enthielt. Dieser Bestandteil wurde durch Wasser ersetzt.

### Beispiel 4: Durchführung der Korrosionsuntersuchungen

Korrosionsuntersuchungen wurden mit den oben beschriebenen Produkten V1, V2, V3, E1 und E2 in einer Dosierung von 80 g / 15 l Wasser auf folgende Weisen durchgeführt:

Praxisversuch: In einer Waschmaschine des Herstellers BSH wurden 50 Waschzyklen eines 60°C Buntwaschprogramms mit 3,5 kg Füllwäsche durchfahren, anschließend wurde der Heizstab und dessen Halterung ausgebaut und visuell auf Korrosionsspuren hin untersucht. Der Heizstab besteht

aus Edelstahl Nirosta® 4301, der mit einer Ni-Schicht überzogen ist, die Halterung besteht ebenfalls aus Nirosta® 4301.

Modellversuch: In einem 17 l Wasser fassenden Gefäß aus Edelstahl mit Rührreinrichtung wurde ein mit einer Regelvorrichtung versehener Heizstab des Herstellers BSH (der Heizstab besteht aus Edelstahl Nirosta® 4301, der mit einer Ni-Schicht überzogen ist, die Halterung besteht gemäß einer XPS-Analyse aus einem Ni-freien Cr-Edelstahl.) mit der entsprechenden Halterung in Bodennähe waagerecht liegend eingebaut. Dieses Gefäß wurde 50 Mal jeweils für 1 Stunde mit den jeweils frischen Waschläugen der zu testenden Produkte beschickt. Die Temperatur wurde mit dem Heizstab auf 70°C hochgefahren und konstant gehalten. Anschließend wurde der Heizstab mit den Halterungen ausgebaut und visuell auf Korrosionsspuren hin untersucht.

Der pH-Wert der Waschflotten betrug jeweils 7,0.

#### Ergebnisse:

Bei Verwendung der Vergleichsrezepturen V1 oder V2 zeigten sich im Modellversuch bereits nach 10 Waschzyklen erkennbare Korrosionsspuren in Form eines braunen Hofes um die Ni-Edelstahl-Kontaktstelle an der Heizstabhalterung. Nach 50 Waschzyklen war im Praxisversuch und im Modellversuch die Ni-Schicht des Heizstabes im Bereich der Heizstabhalterung abgetragen und der Halter deutlich angerostet. Zudem waren kleinere Rostspuren an anderen Stellen des Heizstabes erkennbar. Im Modellversuch waren eine deutliche Braunfärbung und Rauhigkeiten um die Kontaktstelle Ni-Edelstahl sichtbar.

Beim Einsatz der Vergleichsrezeptur V3 war keinerlei Korrosion erkennbar. Im Praxisversuch und im Modellversuch war der Heizstab nach 50 Waschzyklen im Wesentlichen noch blank.

Beim Einsatz der erfindungsgemäßen Rezepturen E1 oder E2 war die Ni-Edelstahl-Kontaktstelle nach 50 Zyklen im Modellversuch und auch im Praxisversuch völlig frei von Korrosionsspuren.

## Patentansprüche

1. Bleichmittelhaltiges Wasch- oder Reinigungsmittel, enthaltend eine teilchenförmige Phthalimidoperoxoalkansäure, dadurch gekennzeichnet, dass es einen Wirkstoff ausgewählt aus der Gruppe umfassend Zn-Ionen, Benzotriazol, Nitrat-Ionen, Phosphonocarbonsäuren, Phosphonsäuren, Phosphate, Polyasparaginsäuren, Fettamine, Tenside mit stickstoffhaltigen Kopfgruppen und deren Mischungen aufweist.
2. Mittel nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass es 0,5 Gew.-% bis 25 Gew.-%, insbesondere 1 Gew.-% bis 20 Gew.-% Phthalimidoperoxoalkansäure enthält.
3. Mittel nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass die Phthalimidoperoxoalkansäure 6-Phthalimidoperoxohexansäure (PAP) ist.
4. Mittel nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, dass es 0,05 Gew.-% bis 4 Gew.-%, insbesondere 0,2 Gew.-% bis 2 Gew.-% Zinksalz enthält.
5. Mittel nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, dass es bis zu 10 Gew.-%, insbesondere 2 Gew.-% bis 4 Gew.-% Phosphonocarbonsäure enthält.
6. Mittel nach einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, dass es bis zu 10 Gew.-%, insbesondere 2 Gew.-% bis 4 Gew.-% Phosphonsäure enthält.
7. Mittel nach einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, dass es zusätzlich 0,5 Gew.-% bis 15 Gew.-%, vorzugsweise 1 Gew.-% bis 10 Gew.-%, vorteilhafterweise 2 Gew.-% bis 8 Gew.-%, insbesondere 3 Gew.-% bis 6 Gew.-% Polycarboxylat enthält.
8. Mittel nach Anspruch 7, dadurch gekennzeichnet, dass als Polycarboxylate Polyacrylate enthalten sind, vorzugsweise solche mit gewichtsmittleren Molmassen  $M_w$  im Bereich kleiner 40000 g/mol, vorteilhafterweise kleiner 30000 g/mol, vorzugsweise kleiner 20000, bevorzugt im Bereich von 1000 bis 15000 g/mol, insbesondere im Bereich von 2000 bis 10000 g/mol, wobei die Molmassen über Gelpermeationschromatographie bestimmt werden.
9. Mittel nach einem der Ansprüche 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, dass es 0,1 Gew.-% bis 50 Gew.-%, insbesondere 10 Gew.-% bis 40 Gew.-% Tensid enthält.
10. Mittel nach einem der Ansprüche 1 bis 9, dadurch gekennzeichnet, dass es eine Mischung aus anionischen und nichtionischen Tensiden enthält.

11. Mittel nach einem der Ansprüche 1 bis 19, dadurch gekennzeichnet, dass es flüssig ist und einen pH-Wert im Bereich von 2 und 6, insbesondere von 3 bis 5,5 aufweist.
12. Mittel nach Anspruch 11, dadurch gekennzeichnet, dass die Dichten der Phthalimidperoxy-alkansäureteilchen und der flüssigen Phase des Mittels um nicht mehr als 10 % voneinander abweichen.
13. Mittel nach einem der Ansprüche 1 bis 12, dadurch gekennzeichnet, dass es flüssig ist und aus mindestens zwei, vorzugsweise genau zwei getrennt voneinander gehaltenen Teilzusammensetzungen besteht, die in einem Mehrkammerbehältnis getrennt voneinander vorliegen, wobei sich in einer Kammer eine wasserhaltige Dispersion der teilchenförmigen Phthalimidperoxyalkansäure, der Wirkstoff ausgewählt aus der Gruppe umfassend Zn-Ionen, Benzotriazol, Nitrat-Ionen, Phosphonocarbonsäuren, Phosphonsäuren, Phosphate, Polyasparaginsäuren, Fettamine, Tenside mit stickstoffhaltigen Kopfgruppen und deren Mischungen aufweist, befindet, und sich in der zweiten Kammer beziehungsweise den weiteren Kammern die übrigen Inhaltsstoffe der fertigen Wasch- beziehungsweise Reinigungsmittelzusammensetzung befinden.
14. Textilwaschverfahren in einer automatischen Waschmaschine unter Einsatz eines bleichmittelhaltigen Wasch- oder Reinigungsmittel, enthaltend eine teilchenförmige Phthalimidperoxyalkansäure und ferner Polycarboxylate sowie organische Phosphonsäuren und/oder deren Salze, dadurch gekennzeichnet, dass
  - (a) die Polycarboxylate in der Waschflotte in Konzentrationen von zumindest 40 ppm, vorteilhafterweise im Bereich von 50 ppm bis 500 ppm, vorzugsweise von 100 ppm bis 400 ppm, insbesondere von 150 ppm bis 300 ppm vorliegen, und
  - (b) die organischen Phosphonsäuren und/oder deren Salze in der Waschflotte in Konzentrationen von zumindest 2 ppm, vorteilhafterweise im Bereich von 5 ppm bis 300 ppm, vorzugsweise von 10 ppm bis 250 ppm, insbesondere von 20 ppm bis 200 ppm vorliegen, und
  - (c) die teilchenförmige Phthalimidperoxyalkansäure in der Waschflotte in Konzentrationen von zumindest 5 ppm, vorteilhafterweise im Bereich von 10 ppm bis 400 ppm, vorzugsweise von 20 ppm bis 300 ppm, insbesondere von 30 ppm bis 200 ppm vorliegt.
15. Verwendung einer wasserhaltigen Dispersion einer teilchenförmigen Phthalimidperoxyalkansäure, die einen Wirkstoff ausgewählt aus der Gruppe umfassend Zn-Ionen, Benzotriazol, Nitrat-Ionen, Phosphonocarbonsäuren, Phosphonsäuren, Phosphate, Polyasparaginsäuren, Fettamine, Tenside mit stickstoffhaltigen Kopfgruppen und deren Mischungen aufweist, zur Herstellung von insbesondere flüssigen Wasch- oder Reinigungsmitteln.
16. Verwendung eines Wirkstoffs ausgewählt aus der Gruppe umfassend Zn-Ionen, Benzotriazol, Nitrat-Ionen, Phosphonocarbonsäuren, Phosphonsäuren, Phosphate, Polyasparaginsäuren,

Fettamine, Tenside mit stickstoffhaltigen Kopfgruppen und deren Mischungen, zur Unterdrückung von Korrosionserscheinungen an Maschinenteilen bei der Textilwäsche in einer automatischen Waschmaschine bei Anwendung phthalimidperoxyoalkansäurehaltiger Waschmittel.

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No  
PCT/EP2008/053003

**A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER**

INV.	C11D1/10	C11D1/62	C11D3/00	C11D3/02	C11D3/20
	C11D3/28	C11D3/30	C11D3/36	C11D3/37	C11D3/39

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)  
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, 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	WO 2004/053038 A (HENKEL KGAA [DE]) 24 June 2004 (2004-06-24)  page 8 – page 9; claims; examples -----	1-3,6-9, 11,12, 15,16
X	EP 1 717 302 A (MIFA AG FRENKENDORF [CH]) 2 November 2006 (2006-11-02) claims; tables -----	1-3,6, 9-12,15
X	EP 0 852 259 A (AUSIMONT SPA [IT]) 8 July 1998 (1998-07-08) claims; examples -----	1-3,6-9, 14,15
X	WO 2006/120405 A (RECKITT BENCKISER NV [NL]; RECKITT BENCKISER UK LTD [GB]) 16 November 2006 (2006-11-16) page 17; claims; examples ----- -/-	1-3,6-8, 11,12,15

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.
- \*&\* document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

27 Juni 2008

Date of mailing of the international search report

09/07/2008

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

Pfannenstein, Heide

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No  
PCT/EP2008/053003

## C(Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	US 2004/033921 A1 (DASQUE BRUNO ET AL) 19 February 2004 (2004-02-19) claims; examples -----	1-3, 9-12,15
X	GB 2 323 371 A (PROCTER & GAMBLE [US]) 23 September 1998 (1998-09-23) claims; examples -----	1-3, 6-10,14, 15

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No
PCT/EP2008/053003

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)		Publication date
WO 2004053038	A 24-06-2004	AT 350442 T AU 2003288157 A1 DE 10257389 A1 EP 1567626 A1 ES 2279199 T3 JP 2006509080 T US 2005227894 A1		15-01-2007 30-06-2004 24-06-2004 31-08-2005 16-08-2007 16-03-2006 13-10-2005
EP 1717302	A 02-11-2006	AT 392465 T		15-05-2008
EP 0852259	A 08-07-1998	BR 9706511 A CN 1188796 A DE 69715801 D1 DE 69715801 T2 IT MI970005 A1 JP 10195484 A US 6080715 A ZA 9711726 A		18-05-1999 29-07-1998 31-10-2002 07-08-2003 03-07-1998 28-07-1998 27-06-2000 25-06-1998
WO 2006120405	A 16-11-2006	AU 2006245557 A1 CN 101171328 A EP 1879992 A1		16-11-2006 30-04-2008 23-01-2008
US 2004033921	A1 19-02-2004	US 2005267005 A1		01-12-2005
GB 2323371	A 23-09-1998	NONE		

# INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2008/053003

## A. KLASSEFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES

INV. C11D1/10	C11D1/62	C11D3/00	C11D3/02	C11D3/20
C11D3/28	C11D3/30	C11D3/36	C11D3/37	C11D3/39

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

## B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierte Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)  
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, WPI Data

## C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	WO 2004/053038 A (HENKEL KGAA [DE]) 24. Juni 2004 (2004-06-24) Seite 8 – Seite 9; Ansprüche; Beispiele -----	1-3, 6-9, 11, 12, 15, 16
X	EP 1 717 302 A (MIFA AG FRENKENDORF [CH]) 2. November 2006 (2006-11-02) Ansprüche; Tabellen -----	1-3, 6, 9-12, 15
X	EP 0 852 259 A (AUSIMONT SPA [IT]) 8. Juli 1998 (1998-07-08) Ansprüche; Beispiele -----	1-3, 6-9, 14, 15
X	WO 2006/120405 A (RECKITT BENCKISER NV [NL]; RECKITT BENCKISER UK LTD [GB]) 16. November 2006 (2006-11-16) Seite 17; Ansprüche; Beispiele ----- -/-	1-3, 6-8, 11, 12, 15

Weitere Veröffentlichungen sind der 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 Anmeldeatum 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 Anmeldeatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

- \*T\* Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldeatum 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 erforderlicher Tätigkeit beruhend betrachtet werden
- \*Y\* Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erforderlicher 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

27. Juni 2008

09/07/2008

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

Pfannenstein, Heide

**INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT**

Internationales Aktenzeichen PCT/EP2008/053003
---

**C. (Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN**

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	US 2004/033921 A1 (DASQUE BRUNO ET AL) 19. Februar 2004 (2004-02-19) Ansprüche; Beispiele -----	1-3, 9-12,15
X	GB 2 323 371 A (PROCTER & GAMBLE [US]) 23. September 1998 (1998-09-23) Ansprüche; Beispiele -----	1-3, 6-10,14, 15

**INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT**

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2008/053003

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument		Datum der Veröffentlichung		Mitglied(er) der Patentfamilie		Datum der Veröffentlichung
WO 2004053038	A	24-06-2004	AT AU DE EP ES JP US	350442 T 2003288157 A1 10257389 A1 1567626 A1 2279199 T3 2006509080 T 2005227894 A1		15-01-2007 30-06-2004 24-06-2004 31-08-2005 16-08-2007 16-03-2006 13-10-2005
EP 1717302	A	02-11-2006	AT	392465 T		15-05-2008
EP 0852259	A	08-07-1998	BR CN DE DE IT JP US ZA	9706511 A 1188796 A 69715801 D1 69715801 T2 MI970005 A1 10195484 A 6080715 A 9711726 A		18-05-1999 29-07-1998 31-10-2002 07-08-2003 03-07-1998 28-07-1998 27-06-2000 25-06-1998
WO 2006120405	A	16-11-2006	AU CN EP	2006245557 A1 101171328 A 1879992 A1		16-11-2006 30-04-2008 23-01-2008
US 2004033921	A1	19-02-2004	US	2005267005 A1		01-12-2005
GB 2323371	A	23-09-1998		KEINE		