

(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

22. Juni 2017 (22.06.2017)



(10) Internationale Veröffentlichungsnummer

WO 2017/102473 A1

(51) Internationale Patentklassifikation:

C11D 3/39 (2006.01) C11D 3/50 (2006.01)

C11D 3/40 (2006.01) C11D 3/42 (2006.01)

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP2016/079982

(22) Internationales Anmeldedatum:

7. Dezember 2016 (07.12.2016)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:

10 2015 225 882.3

18. Dezember 2015 (18.12.2015)

DE

(71) Anmelder: HENKEL AG & CO. KGAA [DE/DE];
Henkelstr. 67, 40589 Düsseldorf (DE).

(72) Erfinder: DREJA, Michael; Gut Vellbrüggen 10, 41469
Neuss (DE). HÄTZELT, André; Lise-Meitner-Str. 32,
40591 Düsseldorf (DE). SCHYMITZEK, Tatiana;
Bismarckplatz 17, 47799 Krefeld (DE).

(81) Bestimmungsstaaten (soweit nicht anders angegeben, für
jede verfügbare nationale Schutzrechtsart): AE, AG, AL,
AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW,

BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DJ, DK,
DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM,
GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JP, KE, KG, KN, KP,
KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD,
ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI,
NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU,
RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH,
TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA,
ZM, ZW.

(84) Bestimmungsstaaten (soweit nicht anders angegeben, für
jede verfügbare regionale Schutzrechtsart): ARIPO (BW,
GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST,
SZ, TZ, UG, ZM, ZW), eurasisches (AM, AZ, BY, KG,
KZ, RU, TJ, TM), europäisches (AL, AT, BE, BG, CH,
CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE,
IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO,
RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM,
GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Veröffentlicht:

— mit internationalem Recherchenbericht (Artikel 21 Absatz
3)

(54) Title: PARTICULATE AGENT FOR INCREASING THE BLEACHING EFFECT

(54) Bezeichnung : PARTIKULÄRES MITTEL ZUR VERSTÄRKUNG DER BLEICHWIRKUNG

(57) Abstract: The aim of the invention is to improve the bleaching power of peroxide-containing detergents and cleaning agents.
Said aim is achieved by adding granular compositions containing acyl hydrazone.

(57) Zusammenfassung: Die Bleichleistung von persauerstoffhaltigen Wasch- und Reinigungsmitteln sollte verbessert werden. Dies
wurde erreicht durch die Zugabe von granulären Zusammensetzungen, enthaltend Acylhydrazon.



WO 2017/102473 A1

Partikuläres Mittel zur Verstärkung der Bleichwirkung

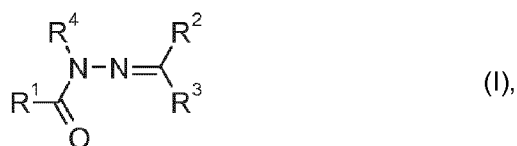
Die vorliegende Erfindung betrifft partikuläre Zusammensetzungen zur Verstärkung der Bleichleistung von Wasch- und Reinigungsmitteln beim Waschen von Textilien oder Reinigen harter Oberflächen, die bestimmtes Acylhydrazon enthalten.

Aktuelle Waschmittel liegen oft in flüssiger Form vor und/oder werden bei tiefen Temperaturen verwendet. Dadurch kann es an Bleichleistung und Hygieneleistung mangeln. Langfristig kann dies zur Verkeimung der Waschmaschine und von Textilien führen und zum Aufbau von sogenannten Biofilmen in der Maschine. Daher wird empfohlen, gelegentlich mit einem Vollwaschmittel bei hohen Temperaturen zu waschen. Manche sogenannte „Vollwaschmittel“ enthalten aber deutlich weniger Bleichkomponenten, insbesondere weniger Bleichaktivator, als noch vor einigen Jahren, so dass Spezialprodukte, sogenannte Stand alone-Produkte oder Additive, mit erhöhtem Bleichmittelgehalt vonnöten sind, um eine gute Bleichleistung zu erzielen. Zudem ist Waschen bei hohen Temperaturen nicht nachhaltig.

Bleichmittel und Bleichaktivatoren weisen zudem aufgrund verschiedener chemisch labiler Inhaltsstoffe oft eine begrenzte Lagerstabilität auf. So kann sich der Gehalt an Persauerstoffverbindung im Laufe der Lagerung dieser enthaltenden Wasch- und Reinigungsmittel signifikant reduzieren; ebenso kann der Gehalt an Bleichaktivator wie zum Beispiel TAED abnehmen. Parallel kann sich durch die Wechselwirkung mit dem Bleichsystem die Aktivität gleichzeitig vorhandener Enzyme reduzieren, und der Gehalt an Parfüm kann abnehmen. In der Regel wird vorgeschlagen, verschiedene Aktivkomponenten, die gleichzeitig nebeneinander in einem Wasch- oder Reinigungsmittel vorliegen sollen, besonders zu schützen, zum Beispiel durch Umhüllen, oder räumlich voneinander zu trennen, zum Beispiel durch den Einsatz mehrerer in verschiedene Kammern eines Mehrkammerbehältnisses aus wasserlöslichem Material aufgeteilter Teilkomponenten.

Aus den internationalen Patentanmeldungen WO 2009/124855 A1 und WO 2012/080088 A1 ist die bleichverstärkende Wirkung von Acylhydrazonen bekannt.

Gegenstand der Erfindung ist eine granulare Zusammensetzung, enthaltend Acylhydrazon der allgemeinen Formel (I),



in der R¹ für eine gegebenenfalls substituierte C₁₋₂₈-Alkyl-, C₂₋₂₈-Alkenyl-, C₂₋₂₂-Alkynyl-, C₃₋₁₂-Cycloalkyl-, C₃₋₁₂-Cycloalkenyl-, Phenyl-, Naphthyl-, C₇₋₉-Aralkyl-, C₃₋₂₀-Heteroalkyl- oder C₃₋₁₂-Cycloheteroalkylgruppe,

R² und R³ unabhängig voneinander für Wasserstoff oder eine gegebenenfalls substituierte C₁₋₂₈-Alkyl-, C₂₋₂₈-Alkenyl-, C₂₋₂₂-Alkynyl-, C₃₋₁₂-Cycloalkyl-, C₃₋₁₂-Cycloalkenyl-, C₇₋₉-Aralkyl-, C₃₋₂₈-Heteroalkyl-, C₃₋₁₂-Cycloheteroalkyl-, C₅₋₁₆-Heteroaralkyl-, Phenyl-, Naphthyl- oder Heteroarylgruppe oder R² und R³ zusammen mit dem sie verbindenden Kohlenstoffatom für einen gegebenenfalls substituierten 5-, 6-, 7-, 8- oder 9-gliedrigen Ring, der gegebenenfalls Heteroatome enthalten kann, und

R⁴ für Wasserstoff oder eine C₁₋₂₈-Alkyl-, C₂₋₂₈-Alkenyl-, C₂₋₂₂-Alkynyl-, C₃₋₁₂-Cycloalkyl-, C₃₋₁₂-Cycloalkenyl-, C₇₋₉-Aralkyl-, C₃₋₂₀-Heteroalkyl-, C₃₋₁₂-Cycloheteroalkyl-, C₅₋₁₆-Heteroaralkylgruppe oder eine gegebenenfalls substituierte Phenyl- oder Naphthyl- oder Heteroarylgruppe stehen,

wasserlösliches schmelzbares Trägermaterial,

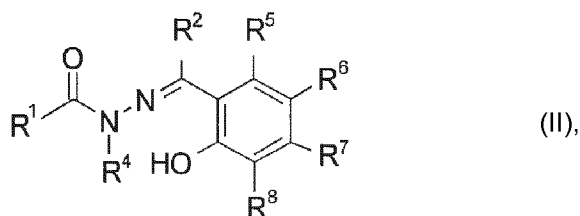
wasserunlösliches Trägermaterial, sowie gegebenenfalls

Duftstoff, Farbstoff und/oder optischen Aufheller.

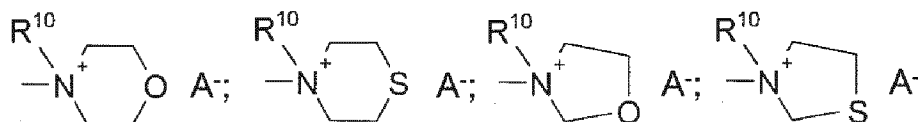
Die Acylhydrazone können in E- oder Z-Konfiguration vorliegen; wenn R² Wasserstoff ist, kann die Verbindung der allgemeinen Formel (I) in einer ihrer tautomeren Formen oder als Mischung aus diesen vorliegen.

In den Verbindungen der allgemeinen Formel (I) ist R² vorzugsweise Wasserstoff. R¹ und/oder R³ ist vorzugsweise eine mit einer elektronenziehenden Gruppe substituierte Methyl-, Phenyl- oder Naphthylgruppe; R¹ ist in einer weiteren bevorzugten Ausführungsform eine CF₃-Gruppe. R⁴ ist vorzugsweise Wasserstoff. Als elektronenziehende Gruppe kommt vorzugsweise eine Ammoniumgruppe in Frage, die gegebenenfalls Alkyl- oder Hydroxyalkylgruppen trägt oder unter Einschluss des eine Alkylgruppe tragenden N-Atoms als gegebenenfalls weitere Heteroatome tragende Heterocyloalkylgruppe ausgebildet ist.

Zu bevorzugten Ausgestaltungen der Verbindungen gemäß allgemeiner Formel (I) gehören solche der allgemeinen Formel (II),



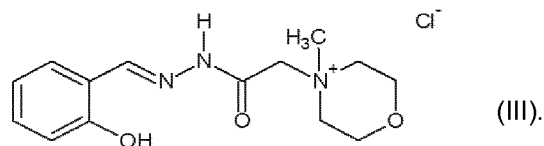
in der R¹ für eine C₁₋₄-Alkylgruppe, die einen Substituenten ausgewählt aus



trägt, in dem R¹⁰ für Wasserstoff oder eine C₁₋₂₈-Alkyl-, C₂₋₂₈-Alkenyl-, C₂₋₂₂-Alkinyl-, C₃₋₁₂-Cycloalkyl-, C₃₋₁₂-Cycloalkenyl-, C₇₋₉-Aralkyl-, C₃₋₂₀-Heteroalkyl-, C₃₋₁₂-Cycloheteroalkyl-, C₅₋₁₆-Heteroaralkylgruppe und A⁻ für das Anion einer organischen oder anorganischen Säure steht, R² und R⁴ die für Formel (I) angegebenen Bedeutung haben und R⁵, R⁶, R⁷ und R⁸ unabhängig voneinander für R¹, Wasserstoff, Halogen, eine Hydroxy-, Amino-, eine gegebenenfalls substituierte N-mono-oder di-C₁₋₄-alkyl- oder C₂₋₄-hydroxyalkyl-amino-, N-Phenyl- oder N-Naphthyl-amino-, C₁₋₂₈-Alkyl-, C₁₋₂₈-Alkoxy-, Phenoxy-, C₂₋₂₈-Alkenyl-, C₂₋₂₂-Alkinyl-, C₃₋₁₂-Cycloalkyl-, C₃₋₁₂-Cycloalkenyl-, C₇₋₉-Aralkyl-, C₃₋₂₀-Heteroalkyl-, C₃₋₁₂-Cycloheteroalkyl-, C₅₋₁₆-Heteroaralkyl-, Phenyl- oder Naphthylgruppe stehen, wobei die Substituenten ausgewählt werden aus C₁₋₄-Alkyl-, C₁₋₄-Alkoxy-, Hydroxy-, Sulfo-, Sulfato-, Halogen-, Cyano-, Nitro-, Carboxy-, Phenyl-, Phenoxy-, Naphthoxy-, Amino-, N-mono-oder di-C₁₋₄-alkyl- oder C₂₋₄-hydroxyalkyl-amino-, N-Phenyl- oder N-Naphthyl-aminogruppen, oder R⁵ und R⁶ oder R⁶ und R⁷ oder R⁷ und R⁸ unter Ausbildung von 1, 2 oder 3 carbocyclischen oder O-, NR¹⁰- oder S-heterocyclischen, gegebenenfalls aromatischen und/oder gegebenenfalls C₁₋₆-alkylsubstituierten Ringen miteinander verbunden sind.

Das Anion A⁻ ist vorzugsweise Carboxylat wie Lactat, Citrat, Tartrat oder Succinat, Perchlorat, Tetrafluorborat, Hexafluorophosphat, Alkylsulfonat, Alkylsulfat, Hydrogensulfat, Sulfat, Dihydrogenphosphat, Hydrogenphosphat, Phosphat, Isocyanat, Rhodanid, Nitrat, Fluorid, Chlorid, Bromid, Hydrogencarbonat oder Carbonat, wobei bei mehrwertigen Anionen der Ladungsausgleich durch die Anwesenheit zusätzlicher Kationen wie Natrium- oder Ammoniumionen erreicht werden kann.

Besonders bevorzugt ist das Acylhydrazon der Formel (III),



Die Leistung von Verbindungen der allgemeinen Formel (I) kann gegebenenfalls durch die Anwesenheit von Mangan-, Titan-, Cobalt-, Nickel- oder Kupferionen, vorzugsweise Mn(II)-(III)-(IV)-(V), Cu(I)-(II)-(III), Fe(I)-(II)-(III)-(IV), Co(I)-(II)-(III), Ni(I)-(II)-(III), Ti(II)-(III)-(IV) und besonders bevorzugt solchen ausgewählt aus Mn(II)-(III)-(IV)-(V), Cu(I)-(II)-(III), Fe(I)-(II)-(III)-(IV) und Co(I)-(II)-(III), weiter verstärkt werden; gewünschtenfalls kann das Acylhydrazon auch in Form von Komplexverbindungen der genannten Metallzentralatome mit Liganden der allgemeinen Formel (I) und insbesondere der allgemeinen Formel (II) oder der Formel (III) eingesetzt werden. Ein bleichverstärkender Komplex, der einen Liganden mit einem Acylhydrazongerüst aufweist, kann den entsprechenden Liganden einmal oder auch mehrfach, insbesondere zweimal, aufweisen. Er kann ein- oder gegebenenfalls zwei- oder mehrkernig sein. Er kann außerdem weitere Neutral-, Anion- oder Kationliganden, wie beispielsweise H_2O , NH_3 , CH_3OH , Acetylaceton, Terpyridin, organische Anionen, wie beispielsweise Citrat, Oxalat, Tartrat, Formiat, ein C_{2-18} -Carboxylat, ein C_{1-18} -Alkylsulfat, insbesondere Methosulfat, oder ein entsprechendes Alkansulfonat, anorganische Anionen, wie beispielsweise Halogenid, insbesondere Chlorid, Perchlorat, Tetrafluoroborat, Hexafluorophosphat, Nitrat, Hydrogensulfat, Hydroxid oder Hydroperoxid. Er kann auch verbrückende Liganden, wie beispielsweise Alkylendiamine, aufweisen.

In der erfindungsgemäßen partikulären Zusammensetzung sind vorzugsweise 1 Gew.-% bis 60 Gew.-%, insbesondere 5 Gew.-% bis 40 Gew.-% des genannten Acylhydrazons enthalten.

Durch die erfindungsgemäßen Partikel wird eine erleichterte Dosierung eines bleichverstärkenden Wirkstoffs für den Konsumenten möglich. Es ergibt sich eine signifikante Erhöhung der Stabilität durch die Trennung des Acylhydrazons und der Parfümkapseln von in Waschmitteln üblichen Alkalikomponenten; eine hohe Bleichleistung und eine gute Parfümübertragung wird schon bei niedrigen Temperaturen ermöglicht. Direkt in die Trommel einer Waschmaschine dosiert steht das Acylhydrazon schneller als bei Verwendung eines gecoateten Granulats des Acylhydrazons in einem Waschkpulver zur Verfügung.

Wasserlösliches schmelzbares Trägermaterial ist vorzugsweise ein bei Raumtemperatur festes, wasserlösliches organisches Material, welches bei Temperaturen unter 130°C schmilzt. Besonders bevorzugt wird es ausgewählt aus der Gruppe umfassend Polyethylenglykole, feste nichtionische Tenside wie zum Beispiel Pluronic, Sorbitanester, Seifen, Zucker, Isomalt, Harnstoff und Harn-

stoffderivate, ionische Flüssigkeiten, andere wasserlösliche Polymere mit ähnlichen thermischen Eigenschaften wie Polyethylenglykole, und deren Mischungen. Unter dem Begriff „wasserlöslich“ soll dabei verstanden werden, dass sich das Material in Wasser bei pH 7 bei Raumtemperatur zu mindestens 0,1 g/l, vorzugsweise zu mindestens 0,4 g/l, rückstandsfrei auflöst. Wasserlösliches schmelzbares Trägermaterial ist in den erfindungsgemäßen partikulären Zusammensetzungen vorzugsweise in Mengen von 20 Gew.-% bis 95 Gew.-%, insbesondere von 50 Gew.-% bis 90 Gew.-% enthalten. Besonders bevorzugt sind Polyethylenglykole mit mittleren Molekulargewichten im Bereich von 1 000 g/mol bis 18 000 g/mol, insbesondere von 1 100 g/mol bis 4 000 g/mol.

Wasserunlösliches Trägermaterial, welches dementsprechend geringer löslich ist als das oben genannte wasserlösliche Material, wird vorzugsweise ausgewählt aus der Gruppe umfassend Bentonite, Zeolithe, Talk, Silikate, Tonerden, Zinkoxid, Titandioxid, Metallsalze, Wachse, Gläser, metallorganische Gerüstverbindungen, Reststoffe wie gemahlene Kokosshalen, Nussschalen, Pflanzenteile, und deren Mischungen. Wasserunlösliches Trägermaterial ist in den erfindungsgemäßen partikulären Zusammensetzungen vorzugsweise in Mengen von 0,5 Gew.-% bis 50 Gew.-%, insbesondere von 1 Gew.-% bis 10 Gew.-% enthalten. Besonders bevorzugt ist Bentonit.

Kombiniert man in der partikulären Zusammensetzung mit dem Acylhydrazon auch Duftstoffe, insbesondere in Form von Parfümkapseln, können diese ebenfalls besser stabilisiert und vollständiger auf das Textil übertragen werden. Duftstoffe sind in den erfindungsgemäßen partikulären Zusammensetzungen vorzugsweise in Mengen von 1 Gew.-% bis 15 Gew.-%, insbesondere von 3 Gew.-% bis 10 Gew.-% enthalten.

Optional kann eine erfindungsgemäße partikuläre Zusammensetzung auch optischer Aufheller und/oder Farbstoffe enthalten, insbesondere sogenannte „Hueing“-Farbstoffe, die auf Textilien aufziehen und den Farbeindruck von Textilien verschieben. Zu den Hueing“-Farbstoffe gehören blaue und violette Triarylmethanfarbstoffe Basic Blue 1, Basic Blue 5, Basic Blue 7, Basic Blue 8, Basic Blue 11, Basic Blue 15, Basic Blue 18, Basic Blue 20, Basic Blue 23, Basic Blue 26, Basic Blue 55, Basic Blue 81, Basic Violet 1, Basic Violet 2, Basic Violet 3, Basic Violet 4, Basic Violet 14, und Basic Violet 23, Methinfarbstoffe Basic Violet 7, Basic Violet 16, und Basic Violet 21, Anthrachinonfarbstoffe Basic Blue 21, Basic Blue 22, Basic Blue 47, Basic Blue 35, und Basic Blue 80, Azofarbstoffe Basic Blue 16, Basic Blue 65, Basic Blue 66, Basic Blue 67, Basic Blue 71, Basic Blue 159, Basic Violet 19, Basic Violet 35, Basic Violet 38, und Basic Violet 48, Oxazinfarbstoffe Basic Blue 3, Basic Blue 75, Basic Blue 95, Basic Blue 122, Basic Blue 124, Basic Blue 141, und Nile Blue A, Xanthenfarbstoff Basic Violet 10, und Mischungen aus diesen. Als optische Aufheller für insbesondere Textilien aus Cellulosefasern (zum Beispiel Baumwolle) können beispielsweise Derivate der Diaminostilbendisulfonsäure beziehungsweise deren Alkalimetallsalze enthalten sein. Geeignet sind zum Beispiel Salze der 4,4'-Bis(2-anilino-4-morpholino-1,3,5-triazin-6-yl-amino)-stilben-2,2'-disulfonsäure oder gleichartig aufgebaute Verbindungen, die anstelle der Morpholinogruppe eine

Diethanolaminogruppe, eine Methylaminogruppe oder eine 2-Methoxyethylaminogruppe tragen. Weiterhin können Aufheller vom Typ des substituierten 4,4'-Distyryl-diphenyl anwesend sein, zum Beispiel 4,4'-Bis-(4-chlor-3-sulfostryl)-diphenyl. Auch Gemische von Aufhellern können verwendet werden. Für Polyamidfasern eignen sich besonders gut Aufheller vom Typ der 1,3-Diaryl-2-pyrazoline, beispielsweise 1-(p-Sulfoamoylphenyl)-3-(p-chlorphenyl)-2-pyrazolin sowie gleichartig aufgebaute Verbindungen. Der Gehalt des Partikels an optischem Aufheller und/oder Farbstoff liegt im allgemeinen nicht über 6 Gew.-% und vorzugsweise im Bereich von 0,001 Gew.-% bis 5 Gew.-%, insbesondere von 0,01 Gew.-% bis 2 Gew.-%.

Die erfindungsgemäßen partikulären Zusammensetzungen können durch beispielsweise durch Aufschmelzen des wasserlöslichen schmelzbaren Trägermaterials, Vermischen mit den weiteren oben genannten Inhaltsstoffen, und Abkühlen der Mischung erhalten werden. Vor dem Abkühlungsschritt oder gleichzeitig mit diesem kann die Mischung durch übliche formgebende Verfahren in eine gewünscht Form gebracht werden. Erfindungsgemäße partikuläre Zusammensetzungen sind bevorzugt in mindestens einer von drei Dimension rund (kreisförmig), in einer zweiten der drei Dimensionen oval oder rund, und in einer dritten Dimension oval, vorzugsweise mit dem gleichen Durchmesser wie in der zweiten Dimension (Pellet- oder Dragee-Form). Vorzugsweise liegen der Durchmesser eines erfindungsgemäßen Partikels in den drei Dimensionen jeweils im Bereich von 10 µm bis 5000 µm, insbesondere von 50 µm bis 1000 µm. Vorzugsweise liegt die Dichte der erfindungsgemäßen Zusammensetzungen im Bereich von 0,85 g/cm³ bis 4,90 g/cm³, insbesondere von 0,91 g/cm³ bis 2,70 g/cm³. Das Volumen eines erfindungsgemäßen Partikels liegt vorzugsweise im Bereich von 0,003 cm³ bis 0,15 cm³, insbesondere 0,009 cm³ bis 0,12 cm³. Das Gewicht eines erfindungsgemäßen Partikels liegt vorzugsweise im Bereich von 0,95 mg bis 2 g, insbesondere von 1,45 mg bis 1,2 g.

Die Dosierung erfindungsgemäßer Partikel erfolgt vorteilhafterweise mittels Ausschütten aus einer Flasche oder einem Behältnis, optional über ein Dosierhilfsmittel wie eine skalierte Kappe.

Ein weiterer Gegenstand der Erfindung ist die Verwendung eines wie oben ausgeführt zusammengesetzten Partikels zur Verstärkung der Bleichleistung von peroxidisches Bleichmittel enthaltenden Wasch- oder Reinigungsmitteln bei deren Anwendung. Dies kann in einfacher Weise durch die Zugabe des Partikels zu einem Waschmittel und die Anwendung der sich so ergebenden Kombination in einem üblichen Wasch- oder Reinigungsverfahren ergeben, oder durch die Zugabe des Partikels zu einer wässrigen Flotte, welche das Wasch- oder Reinigungsmittel enthält. Gewünschtemfalls kann die erfindungsgemäße Zusammensetzung auch in einem Verfahren zur Entfernung von Ansammlungen von Textilien im Sinne eines Vorbehandlungsmittels temporär auch alleine oder vorzugsweise in Gegenwart einer Persauerstoffverbindung in einem wässrigen System auf ein textiles Flächengebilde einwirken, zum Beispiel um besonders hartnäckige Ansammlungen, etwa in einem Einweichschritt, vorab zu entfernen. In diesem Fall schließt sich ein Waschschrift unter Ein-

satz eines Waschmittels an den Vorbehandlungsschritt, in dem die erfindungsgemäße Zusammensetzung zum Einsatz kommt, an. Dabei wird die unter Einsatz des erfindungsgemäßen Partikels und gegebenenfalls der Persauerstoffverbindung erzeugte Vorbehandlungsflotte vor der Anwendung des Waschmittels vorzugsweise nicht oder zumindest nicht vollständig, beispielsweise durch Ausspülen mit Wasser, entfernt. Ein Vorteil der erfindungsgemäßen bleichverstärkenden Zusammensetzung ist, dass der Verbraucher beim Waschen leicht oder normal verschmutzter textiler Flächengebilde ein wenig bleichaktives oder sogar bleichmittelfreies Waschmittel einsetzen kann, und nur wenn die Entfernung bleichbarer Anschmutzungen vorgesehen ist, erfindungsgemäße Partikel zudosiert beziehungsweise zuvor anwendet. Als besonderer Vorteil der erfindungsgemäßen Partikel ist zu werten, dass sich insbesondere bei ihrem Einsatz als Vorbehandlungsmittel insgesamt nicht nur eine erhöhte Bleichleistung ergibt, sondern auch Anschmutzungen, welche sich durch die Einwirkung von Enzymen zumindest anteilig entfernen lassen, besser entfernt werden.

Als Persauerstoffverbindungen kommen insbesondere organische Persäuren beziehungsweise persäure Salze organischer Säuren, wie Phthalimidopercapronsäure, Perbenzoesäure oder Salze der Diperoxododecandisäure, andere Peroxo-Säuren oder peroxo-saure Salze, wie Alkalipersulfate oder -peroxodisulfate oder Caroate, oder Diacylperoxide oder Tetraacyldiperoxide, Wasserstoffperoxid und unter den Waschbedingungen Wasserstoffperoxid freisetzende Substanzen, wie Alkaliperborate, Alkalipercarbonate, Alkalipersilikate und Harnstoffperhydrat, in Betracht. Wasserstoffperoxid kann dabei auch mit Hilfe eines enzymatischen Systems, das heißt einer Oxidase und ihres Substrats, erzeugt werden. Sofern feste Persauerstoffverbindungen eingesetzt werden sollen, können diese in Form von Pulvern oder Granulaten verwendet werden, die auch in im Prinzip bekannter Weise umhüllt sein können. Besonders bevorzugt wird Alkalipercarbonat, Alkaliperborat-Monohydrat, Alkaliperborat-Tetrahydrat oder Wasserstoffperoxid in Form wässriger Lösungen, die 3 Gew.-% bis 10 Gew.-% Wasserstoffperoxid enthalten, eingesetzt.

Im Rahmen der erfindungsgemäßen Verwendung ist bevorzugt, wenn die Konzentration des Acylhydrazons in wässriger Flotte, wie sie beispielsweise in Waschmaschinen oder Geschirrspülmaschinen zum Einsatz kommt, 0,5 µmol/l bis 500 µmol/l, insbesondere 5 µmol/l bis 100 µmol/l beträgt. Obengenannte komplexbildende Metallionen werden vorzugsweise nicht absichtlich hinzugefügt, sie können aber aus möglichen Quellen für derartige Metallionen, zu denen insbesondere das Leitungswasser, die Waschmaschine selbst, Anhaftungen an Textilien und Anschmutzungen auf den Textilien zu rechnen sind, anwesend sein. Gegebenenfalls kommen auch unabsichtlich mit anderen Waschmittelinhaltstoffen eingeschleppte Metallionen in Frage. Bevorzugte Persauerstoffkonzentrationen (berechnet als H_2O_2) in der Flotte liegen im Bereich von 0,001 g/l bis 10 g/l, insbesondere von 0,1 g/l bis 1 g/l und besonders bevorzugt von 0,2 g/l bis 0,5 g/l. Die erfindungsgemäße Verwendung wird vorzugsweise bei Temperaturen im Bereich von 10 °C bis 95 °C, insbesondere 20 °C bis 40 °C und besonders bevorzugt bei Temperaturen unterhalb von 30 °C durchgeführt. Die Wasserhärte des zur Zubereitung der wässrigen Flotte zum Einsatz kommenden Wassers liegt

vorzugsweise im Bereich von 0°dH bis 21°dH, insbesondere 0°dH bis 3°dH. In der Waschflotte liegt die Wasserhärte vorzugsweise im Bereich von 0°dH bis 16°dH, insbesondere 0°dH bis 3°dH, was beispielsweise durch den Einsatz üblicher Buildermaterialien oder Wasserenthärter erreicht werden kann. Die erfindungsgemäße Verwendung wird vorzugsweise bei pH-Werten im Bereich von pH 5 bis pH 12, insbesondere von pH 7 bis pH 11 durchgeführt.

Die erfindungsgemäße Verwendung erfolgt vorzugsweise derart, dass man ein oben genanntes Acylhydrazon-enthaltendes Partikel und ein Waschmittel, welches eine Persauerstoffverbindung enthält, im Rahmen eines maschinellen oder mit der Hand ausgeführten Wasch- oder Reinigungsvorgangs auf ein verunreinigtes Textil oder einen zu reinigenden harten Gegenstand einwirken lässt. Die erfindungsgemäße Verwendung kann auch durch den Einsatz eines Waschmittels, das Persauerstoffverbindung und das genannte Partikel enthält, bei der Wäsche reinigungsbedürftiger Textilien realisiert werden. Analoges gilt für Reinigungsmittel für harte Oberflächen bei der erfindungsgemäßen Verwendung beispielsweise im Rahmen eines Geschirrspülverfahrens.

Ein weiterer Gegenstand der Erfindung ist daher ein Wasch- oder Reinigungsmittel, enthaltend persauerstoffhaltiges Bleichmittel und oben genanntes Acylhydrazon-enthaltendes Partikel. Im Rahmen der Verwendung bevorzugte Ausführungsformen gelten auch für die Kategorie der Wasch- oder Reinigungsmittel; insbesondere kann die Verbindung der Formel (I) auch in der Form eines durch Komplexbildung mit einem genannten Übergangsmetallion aus dieser zugänglichen Bleichkatalysators in dem Mittel enthalten sein.

Erfindungsgemäße oder im Rahmen der erfindungsgemäße Verwendung eingesetzte Waschmittel, die als insbesondere pulverförmige Feststoffe, in nachverdichteter Teilchenform, als homogene Lösungen oder Suspensionen vorliegen können, können im Prinzip alle bekannten und in derartigen Mitteln üblichen Inhaltsstoffe enthalten. Die Mittel können insbesondere Buildersubstanzen, oberflächenaktive Tenside, Bleichmittel, Bleichaktivatoren, wassermischbare organische Lösungsmittel, Enzyme, Sequestrierungsmittel, Elektrolyte, pH-Regulatoren, Polymere mit Spezialeffekten, wie soil release-Polymere, Farbübertragungsinhibitoren, Vergrauungsinhibitoren, knitter-reduzierende polymere Wirkstoffe und formerhaltende polymere Wirkstoffe, und weitere Hilfsstoffe, wie optische Aufheller, Schaumregulatoren, Farb- und Duftstoffe, enthalten.

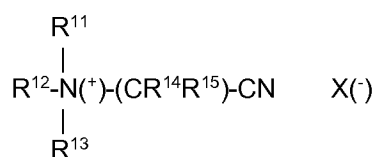
Vorzugsweise sind oben genannte Persauerstoffverbindungen in Mengen von bis zu 50 Gew.-%, insbesondere von 2 Gew.-% bis 45 Gew.-% und besonders bevorzugt von 5 Gew.-% bis 20 Gew.-%, in den Mitteln vorhanden.

In einer weiteren bevorzugten Ausgestaltung der Erfindung wird, insbesondere in Gegenwart von H₂O₂ freisetzender Persauerstoffverbindung, ein üblicher Bleichaktivator zusammen mit dem Acylhydrazon eingesetzt. In Wasch- oder Reinigungsmitteln sind derartige Bleichaktivatoren vorzugs-

weise in Mengen von bis zu 10 Gew.-%, insbesondere von 1,5 Gew.-% bis 5 Gew.-% enthalten. Vorzugsweise werden unter Perhydrolysebedingungen Peroxocarbonsäure ausbildende Verbindung und Acylhydrazon in Molverhältnissen im Bereich von 4:1 bis 100:1, insbesondere von 25:1 bis 50:1 eingesetzt.

Als unter Perhydrolysebedingungen Peroxocarbonsäure-liefernde Verbindung können insbesondere Verbindungen, die unter Perhydrolysebedingungen gegebenenfalls substituierte Perbenzoesäure und/oder aliphatische Peroxocarbonsäuren mit 1 bis 12 C-Atomen, insbesondere 2 bis 4 C-Atomen ergeben, allein oder in Mischungen, eingesetzt werden. Geeignet sind Bleichaktivatoren, die O- und/oder N-Acylgruppen insbesondere der genannten C-Atomzahl und/oder gegebenenfalls substituierte Benzoylgruppen tragen. Bevorzugt sind mehrfach acylierte Alkylendiamine, insbesondere Tetraacetylenhildiamin (TAED), acylierte Glykollurile, insbesondere Tetraacetylglukolluril (TAGU), acylierte Triazinderivate, insbesondere 1,5-Diacetyl-2,4-dioxohexahydro-1,3,5-triazin (DADHT), N-Acylimide, insbesondere N-Nonanoylsuccinimid (NOSI), acylierte Phenolsulfonate oder -carboxylate beziehungsweise die Sulfon- oder Carbonsäuren von diesen, insbesondere Nonanoyl- oder Isononanoyl- oder Lauroyloxybenzolsulfonat (NOBS beziehungsweise iso-NOBS beziehungsweise LOBS) oder Decanoyloxybenzoat (DOBA), deren formale Kohlensäureesterderivate wie 4-(2-Decanoyloxyethoxycarbonyloxy)-benzolsulfonat (DECOBS), acylierte mehrwertige Alkohole, insbesondere Triacetin, Ethylenglykoldiacetat und 2,5-Diacetoxy-2,5-dihydrofuran sowie acetyliertes Sorbitol und Mannitol und deren Mischungen (SORMAN), acylierte Zuckerderivate, insbesondere Pentaacetylglukose (PAG), Pentaacetylfruktose, Tetraacetylxylose und Octaacetylactose, acetyliertes, gegebenenfalls N-alkyliertes Glucamin und Gluconolacton, und/oder N-acylierte Lactame, beispielsweise N-Benzoylcaptoprolactam.

Zusätzlich oder alternativ zu den Verbindungen, die unter Perhydrolysebedingungen Peroxocarbonsäuren bilden, können weitere bleichaktivierende Verbindungen, wie beispielsweise Nitrile, aus denen sich unter Perhydrolysebedingungen Perimidsäuren bilden, vorhanden sein. Dazu gehören insbesondere Aminoacetonitrilderivate mit quaterniertem Stickstoffatom gemäß der Formel



in der R^{11} für -H, -CH₃, einen C₂₋₂₄-Alkyl- oder -Alkenylrest, einen substituierten C₁₋₂₄-Alkyl- oder C₂₋₂₄-Alkenylrest mit mindestens einem Substituenten aus der Gruppe -Cl, -Br, -OH, -NH₂, -CN und -N⁽⁺⁾-CH₂-CN, einen Alkyl- oder Alkenylarylrest mit einer C₁₋₂₄-Alkylgruppe, oder für einen substituierten Alkyl- oder Alkenylarylrest mit mindestens einer, vorzugsweise zwei, gegebenenfalls substituierten C₁₋₂₄-Alkylgruppe(n) und gegebenenfalls weiteren Substituenten am aromatischen Ring

steht, R^{12} und R^{13} unabhängig voneinander ausgewählt sind aus $-\text{CH}_2\text{-CN}$, $-\text{CH}_3$, $-\text{CH}_2\text{-CH}_3$, $-\text{CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_3$, $-\text{CH}(\text{CH}_3)\text{-CH}_3$, $-\text{CH}_2\text{-OH}$, $-\text{CH}_2\text{-CH}_2\text{-OH}$, $-\text{CH}(\text{OH})\text{-CH}_3$, $-\text{CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-OH}$, $-\text{CH}_2\text{-CH}(\text{OH})\text{-CH}_3$, $-\text{CH}(\text{OH})\text{-CH}_2\text{-CH}_3$, $-(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{-O})_n\text{H}$ mit $n = 1, 2, 3, 4, 5$ oder 6 , R^{14} und R^{15} unabhängig voneinander eine voranstehend für R^{11} , R^{12} oder R^{13} angegebene Bedeutung haben, wobei mindestens 2 der genannten Reste, insbesondere R^{12} und R^{13} , auch unter Einschluss des Stickstoffatoms und gegebenenfalls weiterer Heteroatome ringschließend miteinander verknüpft sein können und dann vorzugsweise einen Morpholino-Ring ausbilden, und X ein ladungsausgleichendes Anion, vorzugsweise ausgewählt aus Benzolsulfonat, Toluolsulfonat, Cumolsulfonat, den C_{9-15} -Alkylbenzolsulfonaten, den C_{1-20} -Alkylsulfaten, den C_{8-22} -Carbonsäuremethylestersulfonaten, Sulfat, Hydrogensulfat und deren Gemischen, ist, können eingesetzt werden. Auch sauerstoffübertragende Sulfonylamine können eingesetzt werden.

Die Bleichaktivatoren können zur Vermeidung der Wechselwirkung mit den Persauerstoffverbindungen bei der Lagerung in bekannter Weise mit Hüllsubstanzen überzogen beziehungsweise granuliert worden sein, wobei mit Hilfe von Carboxymethylcellulose granuliertes Tetraacetylen-diamin mit mittleren Korngrößen von 0,01 mm bis 0,8 mm, granuliertes 1,5-Diacetyl-2,4-dioxohexahydro-1,3,5-triazin, und/oder in Teilchenform konfektioniertes Trialkylammoniumacetonitril besonders bevorzugt ist.

Zusätzlich oder gegebenenfalls alternativ können auch übliche die Bleiche aktivierende Übergangsmetallkomplexe eingesetzt werden. Diese werden vorzugsweise unter den Cobalt-, Eisen-, Kupfer-, Titan-, Vanadium-, Mangan- und Rutheniumkomplexen ausgewählt. Als Liganden in derartigen Übergangsmetallkomplexen kommen sowohl anorganische als auch organische Verbindungen in Frage, zu denen neben Carboxylaten insbesondere Verbindungen mit primären, sekundären und/oder tertiären Amin- und/oder Alkohol-Funktionen, wie Pyridin, Pyridazin, Pyrimidin, Pyrazin, Imidazol, Pyrazol, Triazol, 2,2'-Bispyridylamin, Tris-(2-pyridylmethyl)amin, 1,4,7-Triazacyclononan und dessen substituierte Derivate wie 1,4,7-Trimethyl-1,4,7-triazacyclononan, 1,5,9-Triazacyclodecan und dessen substituierte Derivate wie 1,5,9-Trimethyl-1,5,9-triazacyclodecan, 1,4,8,11-Tetraazacyclotetradecan und dessen substituierte Derivate wie 5,5,7,12,12,14-Hexamethyl-1,4,8,11-tetraazacyclotetradecan, 1,5,8,12-Tetraaza-bicyclo[6.6.2]hexadecan und dessen substituierte Derivate wie 5,12-Diethyl-1,5,8,12-tetraaza-bicyclo[6.6.2]hexadecan, (Bis-((1-methylimidazol-2-yl)-methyl))-(2-pyridylmethyl)-amin, N,N'-(Bis-(1-methylimidazol-2-yl)-methyl)-ethyldiamin, N-Bis-(2-benzimidazolylmethyl)-aminoethanol, 2,6-Bis-(bis-(2-benzimidazolylmethyl)aminomethyl)-4-methylphenol, N,N,N',N'-Tetrakis-(2-benzimidazolylmethyl)-2-hydroxy-1,3-diaminopropan, 2,6-Bis-(bis-(2-pyridylmethyl)aminomethyl)-4-methylphenol, 1,3-Bis-(bis-(2-benzimidazolylmethyl)aminomethyl)-benzol, Sorbitol, Mannitol, Erythritol, Adonitol, Inositol, Lactose, und gegebenenfalls substituierte Salene, Porphine und Porphyrine gehören. Zu den anorganischen Neutralliganden gehören insbesondere Ammoniak und Wasser. Falls nicht sämtliche Koordinationsstellen des Übergangsmetallzentralatoms durch Neutralliganden besetzt sind, enthält der

Komplex weitere, vorzugsweise anionische und unter diesen insbesondere ein- oder zweizählige Liganden. Zu diesen gehören insbesondere die Halogenide wie Fluorid, Chlorid, Bromid und Iodid, und die $(\text{NO}_2)^-$ -Gruppe, das heißt ein Nitro-Ligand oder ein Nitrito-Ligand. Die $(\text{NO}_2)^-$ -Gruppe kann an ein Übergangsmetall auch chelatbildend gebunden sein oder sie kann zwei Übergangsmetallatome asymmetrisch oder η^1 -O-verbrücken. Außer den genannten Liganden können die Übergangsmetallkomplexe noch weitere, in der Regel einfacher aufgebaute Liganden, insbesondere ein- oder mehrwertige Anionliganden, tragen. In Frage kommen beispielsweise Nitrat, Actetat, Trifluoracetat, Formiat, Carbonat, Citrat, Oxalat, Perchlorat sowie komplexe Anionen wie Hexafluorophosphat. Die Anionliganden sollen für den Ladungsausgleich zwischen Übergangsmetall-Zentralatom und dem Ligandensystem sorgen. Auch die Anwesenheit von Oxo-Liganden, Peroxo-Liganden und Imino-Liganden ist möglich. Insbesondere derartige Liganden können auch verbrückend wirken, so dass mehrkernige Komplexe entstehen. Im Falle verbrückter, zweikerniger Komplexe müssen nicht beide Metallatome im Komplex gleich sein. Auch der Einsatz zweikerniger Komplexe, in denen die beiden Übergangsmetallzentralatome unterschiedliche Oxidationszahlen aufweisen, ist möglich. Falls Anionliganden fehlen oder die Anwesenheit von Anionliganden nicht zum Ladungsausgleich im Komplex führt, sind in den gemäß der Erfindung zu verwendenden Übergangsmetallkomplex-Verbindungen anionische Gegenionen anwesend, die den kationischen Übergangsmetall-Komplex neutralisieren. Zu diesen anionischen Gegenionen gehören insbesondere Nitrat, Hydroxid, Hexafluorophosphat, Sulfat, Chlorat, Perchlorat, die Halogenide wie Chlorid oder die Anionen von Carbonsäuren wie Formiat, Acetat, Oxalat, Benzoat oder Citrat. Beispiele für einsetzbare Übergangsmetallkomplex-Verbindungen sind $\text{Mn(IV)}_2(\mu\text{-O})_3(1,4,7\text{-trimethyl-1,4,7-triazacyclononan})\text{-di-hexafluorophosphat}$, $[\text{N,N'-Bis}[(2\text{-hydroxy-5-vinylphenyl})\text{-methyl}]\text{-1,2-diaminocyclohexan}]\text{-mangan(III)-chlorid}$, $[\text{N,N'-Bis}[(2\text{-hydroxy-5-nitrophenyl})\text{-methyl}]\text{-1,2-diaminocyclohexan}]\text{-mangan(III)-acetat}$, $[\text{N,N'-Bis}[(2\text{-hydroxyphenyl})\text{-methyl}]\text{-1,2-phenylendiamin}]\text{-mangan(III)-acetat}$, $[\text{N,N'-Bis}[(2\text{-hydroxyphenyl})\text{-methyl}]\text{-1,2-diaminocyclohexan}]\text{-mangan(III)-chlorid}$, $[\text{N,N'-Bis}[(2\text{-hydroxyphenyl})\text{-methyl}]\text{-1,2-diaminoethan}]\text{-mangan(III)-chlorid}$, $[\text{N,N'-Bis}[(2\text{-hydroxy-5-sulfonato-phenyl})\text{-methyl}]\text{-1,2-diaminoethan}]\text{-mangan(III)-chlorid}$, Mangan-oxalatokomplexe, Nitropentammin-cobalt(III)-chlorid, Nitritopentammin-cobalt(III)-chlorid, Hexammincobalt(III)-chlorid, Chloropentammin-cobalt(III)-chlorid sowie der Peroxo-Komplex $[(\text{NH}_3)_5\text{Co-O-O-Co}(\text{NH}_3)_5]\text{Cl}_4$.

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

Geeignete anionische Tenside sind insbesondere Seifen und solche, die Sulfat- oder Sulfonat-Gruppen mit bevorzugt Alkaliionen als Kationen enthalten. Verwendbare Seifen sind bevorzugt die Alkalisalze der gesättigten oder ungesättigten Fettsäuren mit 12 bis 18 C-Atomen. Derartige Fettsäuren können auch in nicht vollständig neutralisierter Form eingesetzt werden. Zu den brauchbaren Tensiden des Sulfat-Typs gehören die Salze der Schwefelsäurehalbester von Fettalkoholen mit 12 bis 18 C-Atomen und die Sulfatierungsprodukte der genannten nichtionischen Tenside mit niedrigem Ethoxylierungsgrad. Zu den verwendbaren Tensiden vom Sulfonat-Typ gehören lineare Alkylbenzolsulfonate mit 9 bis 14 C-Atomen im Alkylteil, Alkansulfonate mit 12 bis 18 C-Atomen, sowie Olefinsulfonate mit 12 bis 18 C-Atomen, die bei der Umsetzung entsprechender Monoolefine mit Schwefeltrioxid entstehen, sowie alpha-Sulfofettsäureester, die bei der Sulfonierung von Fettsäuremethyl- oder -ethylestern entstehen.

Derartige Tenside sind in Waschmitteln in Mengenanteilen von vorzugsweise 5 Gew.-% bis 50 Gew.-%, insbesondere von 8 Gew.-% bis 30 Gew.-%, enthalten,

Ein Waschmittel enthält vorzugsweise mindestens einen wasserlöslichen und/oder wasserunlöslichen, organischen und/oder anorganischen Builder. Zu den wasserlöslichen organischen Buildersubstanzen gehören Polycarbonsäuren, insbesondere Citronensäure und Zuckersäuren, monomere und polymere Aminopolycarbonsäuren, insbesondere Glycindiessigsäure, Methylglycindiessigsäure, Nitrilotriessigsäure, Iminodisuccinate wie Ethylendiamin-N,N'-dibernsteinsäure und Hydroxyiminodisuccinate, Ethylendiamintetraessigsäure sowie Polyasparaginsäure, Polyphosphonsäuren, insbesondere Aminotris(methylenphosphonsäure), Ethylendiamintetakis(methylenphosphonsäure), Lysintetra(methylenphosphonsäure) und 1-Hydroxyethan-1,1-diphosphonsäure, polymere Hydroxyverbindungen wie Dextrin sowie polymere (Poly-)carbonsäuren, insbesondere durch Oxidation von Polysacchariden zugängliche Polycarboxylate, polymere Acrylsäuren, Methacrylsäuren, Maleinsäuren und Mischpolymere aus diesen, die auch geringe Anteile polymerisierbarer Substanzen ohne Carbonsäurefunktionalität einpolymerisiert enthalten können. Die relative mittlere Molekülmasse (hier und im Folgenden: Gewichtsmittel) der Homopolymeren ungesättigter Carbonsäuren liegt im allgemeinen zwischen 5 000 g/mol und 200 000 g/mol, die der Copolymeren zwischen 2 000 g/mol und 200 000 g/mol, vorzugsweise 50 000 g/mol bis 120 000 g/mol, jeweils bezogen auf freie Säure. Ein besonders bevorzugtes Acrylsäure-Maleinsäure-Copolymer weist eine relative mittlere Molekülmasse von 50 000 bis 100 000 auf. Geeignete, wenn auch weniger bevorzugte Verbindungen dieser Klasse sind Copolymere der Acrylsäure oder Methacrylsäure mit Vinylethern, wie Vinylmethylethern, Vinylester, Ethylen, Propylen und Styrol, in denen der Anteil der Säure mindestens 50 Gew.-% beträgt. Als wasserlösliche organische Buildersubstanzen können auch Terpolymere eingesetzt werden, die als Monomere zwei ungesättigte Säuren und/oder deren Salze sowie als drittes Monomer Vinylalkohol und/oder ein Vinylalkohol-Derivat oder ein Kohlenhydrat enthalten. Das erste saure Monomer beziehungsweise dessen Salz leitet sich von einer monoethylenisch ungesättigten C₃-C₈-Carbonsäure und vorzugs-

weise von einer C₃-C₄-Monocarbonsäure, insbesondere von (Meth)-acrylsäure ab. Das zweite saure Monomer beziehungsweise dessen Salz kann ein Derivat einer C₄-C₈-Dicarbonsäure sein, wobei Maleinsäure besonders bevorzugt ist. Die dritte monomere Einheit wird in diesem Fall von Vinylalkohol und/oder vorzugsweise einem veresterten Vinylalkohol gebildet. Insbesondere sind Vinylalkohol-Derivate bevorzugt, welche einen Ester aus kurzkettigen Carbonsäuren, beispielsweise von C₁-C₄-Carbonsäuren, mit Vinylalkohol darstellen. Bevorzugte Polymere enthalten dabei 60 Gew.-% bis 95 Gew.-%, insbesondere 70 Gew.-% bis 90 Gew.-% (Meth)acrylsäure bzw. (Meth)acrylat, besonders bevorzugt Acrylsäure bzw. Acrylat, und Maleinsäure bzw. Maleinat sowie 5 Gew.-% bis 40 Gew.-%, vorzugsweise 10 Gew.-% bis 30 Gew.-% Vinylalkohol und/oder Vinylacetat. Ganz besonders bevorzugt sind dabei Polymere, in denen das Gewichtsverhältnis von (Meth)acrylsäure beziehungsweise (Meth)acrylat zu Maleinsäure beziehungsweise Maleinat zwischen 1:1 und 4:1, vorzugsweise zwischen 2:1 und 3:1 und insbesondere 2:1 und 2,5:1 liegt. Dabei sind sowohl die Mengen als auch die Gewichtsverhältnisse auf die Säuren bezogen. Das zweite saure Monomer beziehungsweise dessen Salz kann auch ein Derivat einer Allylsulfonsäure sein, die in 2-Stellung mit einem Alkylrest, vorzugsweise mit einem C₁-C₄-Alkylrest, oder einem aromatischen Rest, der sich vorzugsweise von Benzol oder Benzol-Derivaten ableitet, substituiert ist. Bevorzugte Terpolymere enthalten dabei 40 Gew.-% bis 60 Gew.-%, insbesondere 45 bis 55 Gew.-% (Meth)acrylsäure beziehungsweise (Meth)acrylat, besonders bevorzugt Acrylsäure beziehungsweise Acrylat, 10 Gew.-% bis 30 Gew.-%, vorzugsweise 15 Gew.-% bis 25 Gew.-% Methallylsulfonsäure bzw. Methallylsulfonat und als drittes Monomer 15 Gew.-% bis 40 Gew.-%, vorzugsweise 20 Gew.-% bis 40 Gew.-% eines Kohlenhydrats. Dieses Kohlenhydrat kann dabei beispielsweise ein Mono-, Di-, Oligo- oder Polysaccharid sein, wobei Mono-, Di- oder Oligosaccharide bevorzugt sind. Besonders bevorzugt ist Saccharose. Durch den Einsatz des dritten Monomers werden vermutlich Sollbruchstellen in das Polymer eingebaut, die für die gute biologische Abbaubarkeit des Polymers verantwortlich sind. Diese Terpolymere weisen im Allgemeinen eine relative mittlere Molekülmasse zwischen 1 000 g/mol und 200 000 g/mol, vorzugsweise zwischen 200 g/mol und 50 000 g/mol auf. Weitere bevorzugte Copolymere sind solche, die als Monomere Acrol- ein und Acrylsäure/Acrylsäuresalze beziehungsweise Vinylacetat aufweisen. Die organischen Buildersubstanzen können, insbesondere zur Herstellung flüssiger Mittel, in Form wässriger Lösungen, vorzugsweise in Form 30- bis 50-gewichtsprozentiger wässriger Lösungen eingesetzt werden. Alle genannten Säuren werden in der Regel in Form ihrer wasserlöslichen Salze, insbesondere ihre Alkalisalze, eingesetzt.

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

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

Zusätzlich oder alternativ zum genannten wasserunlöslichen Alumosilikat und Alkalicarbonat können weitere wasserlösliche anorganische Buildermaterialien enthalten sein. Zu diesen gehören neben den Polyphosphaten wie Natriumtriphosphat insbesondere die wasserlöslichen kristallinen und/oder amorphen Alkalisilikat-Builder. Derartige wasserlösliche anorganische Buildermaterialien sind in den Mitteln vorzugsweise in Mengen von 1 Gew.-% bis 20 Gew.-%, insbesondere von 5 Gew.-% bis 15 Gew.-% enthalten. Die als Buildermaterialien brauchbaren Alkalisilikate weisen vorzugsweise ein molares Verhältnis von Alkalioxid zu SiO₂ unter 0,95, insbesondere von 1:1,1 bis 1:12 auf und können amorph oder kristallin vorliegen. Bevorzugte Alkalisilikate sind die Natriumsilikate, insbesondere die amorphen Natriumsilikate, mit einem molaren Verhältnis Na₂O:SiO₂ von 1:2 bis 1:2,8. Als kristalline Silikate, die allein oder im Gemisch mit amorphen Silikaten vorliegen können, werden vorzugsweise kristalline Schichtsilikate der allgemeinen Formel Na₂Si_xO_{2x+1} · y H₂O eingesetzt, in der x, das sogenannte Modul, eine Zahl von 1,9 bis 4 und y eine Zahl von 0 bis 20 ist und bevorzugte Werte für x 2, 3 oder 4 sind. Bevorzugte kristalline Schichtsilikate sind solche, bei denen x in der genannten allgemeinen Formel die Werte 2 oder 3 annimmt. Insbesondere sind sowohl β- als auch δ-Natriumdisilikate (Na₂Si₂O₅ · y H₂O) bevorzugt. Auch aus amorphen Alkalisilikaten hergestellte, praktisch wasserfreie kristalline Alkalisilikate der obengenannten allgemeinen Formel, in der x eine Zahl von 1,9 bis 2,1 bedeutet, können in den Mitteln eingesetzt werden. In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform wird ein kristallines Natriumschichtsilikat mit einem Modul von 2 bis 3 eingesetzt, wie es aus Sand und Soda hergestellt werden kann. Natriumsilikate mit einem Modul im Bereich von 1,9 bis 3,5 werden in einer weiteren Ausführungsform eingesetzt. In einer bevorzugten Ausgestaltung solcher Mittel setzt man ein granulares Compound aus Alkalisilikat und Alkalicarbonat ein, wie es zum Beispiel unter dem Namen Nabion® 15 im Handel erhältlich ist.

Ein erfindungsgemäßes Mittel enthält vorzugsweise Enzym, ausgewählt aus der Gruppe der Proteasen, Amylasen, Lipasen, Cellulasen, Hemicellulasen, Mannanasen, Tannasen, Xylanasen, Xanthanasen, Xyloglucanasen, β-Glucosidasen, Pektinasen, Carrageenasen, Perhydrolasen, Oxi-

dasen, Oxidoreduktasen und Mischungen aus diesen. Als Proteasen können beispielsweise solche vom Subtilisin-Typ eingesetzt werden. Beispiele hierfür sind die Subtilisine BPN' und Carlsberg, die Protease PB92, die Subtilisine 147 und 309, die Alkalische Protease aus *Bacillus lentus*, Subtilisin DY und die den Subtilasen, nicht mehr jedoch den Subtilisinen im engeren Sinne zuzuordnenden Enzyme Thermitase, Proteinase K und die Proteasen TW3 und TW7. Subtilisin Carlsberg ist in weiterentwickelter Form unter dem Handelsnamen Alcalase® von der Firma Novozymes A/S, Bagsværd, Dänemark, erhältlich. Die Subtilisine 147 und 309 werden unter den Handelsnamen Esperase®, beziehungsweise Savinase® von der Firma Novozymes vertrieben. Von der Protease aus *Bacillus lentus* DSM 5483 leiten sich die unter der Bezeichnung BLAP® geführten Protease-Varianten ab. Weitere brauchbare Proteasen sind beispielsweise die unter den Handelsnamen Durazym®, Relase®, Everlase®, Nafizym®, Natalase® und Kannase® von der Firma Novozymes, die unter den Handelsnamen, Purafect®, Purafect® OxP, Purafect® Prime, Excellase® und Prope-
rase® von der Firma Genencor, das unter dem Handelsnamen Biotouch® ROC 250 L von der Firma AB-Enzymes, Darmstadt, das unter dem Handelsnamen Protosol® von der Firma Advanced Biochemicals Ltd., Thane, Indien, das unter dem Handelsnamen Wuxi® von der Firma Wuxi Snyder Bioproducts Ltd., China, die unter den Handelsnamen Proleather® und Protease P® von der Firma Amano Pharmaceuticals Ltd., Nagoya, Japan, das unter dem Handelsnamen Biogent® 900 G von der Firma Ishaan Bio Private Limited, Ahmedabad, Indien, und das unter der Bezeichnung Proteinase K-16 von der Firma Kao Corp., Tokyo, Japan, erhältlichen Enzyme. Besonders bevorzugt eingesetzt werden auch die Proteasen aus *Bacillus gibsonii* und *Bacillus pumilus*

Als weitere Enzyme einsetzbar sind beispielsweise Lipasen oder Cutinasen, insbesondere wegen ihrer Triglycerid-spaltenden Aktivitäten, aber auch, um aus geeigneten Vorstufen in situ Persäuren zu erzeugen. Hierzu gehören beispielsweise die ursprünglich aus *Humicola lanuginosa* (*Thermomyces lanuginosus*) erhältlichen, beziehungsweise weiterentwickelten Lipasen, insbesondere solche mit dem Aminosäureaustausch D96L. Des Weiteren sind beispielsweise die Cutinasen einsetzbar, die ursprünglich aus *Fusarium solani* pisi und *Humicola insolens* isoliert worden sind. Einsetzbar sind weiterhin Lipasen, beziehungsweise Cutinasen, deren Ausgangsenzyme ursprünglich aus *Pseudomonas mendocina* und *Fusarium solanii* isoliert worden sind.

Die erfindungsgemäßen Mittel können auch Cellulasen oder Hemicellulasen wie Mannanasen, Xanthanlyasen, Pektinlyasen (=Pektinasen), Pektinesterasen, Pektatlyasen, Xyloglucanasen (=Xylanasen), Pullulanasen oder β -Glucanasen enthalten.

Mit besonderem Vorzug enthalten die erfindungsgemäßen Mittel mindestens eine Amylase. Eine Amylase ist ein Enzym wie einleitend beschrieben. Für Amylasen können synonyme Begriffe verwendet werden, beispielsweise 1,4- α -D-Glucan-Glucanohydrolase oder Glycogenase. Erfindungsgemäß bevorzugte Amylasen sind α -Amylasen. Entscheidend dafür, ob ein Enzym eine α -Amylase im Sinne der Erfindung ist, ist deren Fähigkeit zur Hydrolyse von $\alpha(1-4)$ -

Glykosidbindungen in der Amylose der Stärke.

Beispielhafte Amylasen sind die α -Amylasen aus *Bacillus licheniformis*, aus *Bacillus amyloliquefaciens* oder aus *Bacillus stearothermophilus* sowie insbesondere auch deren für den Einsatz in Wasch- oder Reinigungsmitteln verbesserte Weiterentwicklungen. Das Enzym aus *Bacillus licheniformis* ist von dem Unternehmen Novozymes unter dem Namen Termamyl® und von dem Unternehmen Danisco/Genencor unter dem Namen Purastar®ST erhältlich. Weiterentwicklungsprodukte dieser α -Amylase sind von dem Unternehmen Novozymes unter den Handelsnamen Duramyl® und Termamyl®ultra, von dem Unternehmen Danisco/Genencor unter dem Namen Purastar®OxAm und von dem Unternehmen Daiwa Seiko Inc., Tokyo, Japan, als Keistase® erhältlich. Die α -Amylase von *Bacillus amyloliquefaciens* wird von dem Unternehmen Novozymes unter dem Namen BAN® vertrieben, und abgeleitete Varianten von der α -Amylase aus *Bacillus stearothermophilus* unter den Namen BSG® und Novamyl®, ebenfalls von dem Unternehmen Novozymes. Desweiteren sind für diesen Zweck die α -Amylase aus *Bacillus* sp. A 7-7 (DSM 12368) und die Cyclodextrin-Glucanotransferase (CGTase) aus *Bacillus agaradherens* (DSM 9948) hervorzuheben. Ebenso sind Fusionsprodukte aller genannten Moleküle einsetzbar. Darüber hinaus sind die unter den Handelsnamen Fungamyl® von dem Unternehmen Novozymes erhältlichen Weiterentwicklungen der α -Amylase aus *Aspergillus niger* und *A. oryzae* geeignet. Weitere vorteilhaft einsetzbare Handelsprodukte sind beispielsweise die Amylase-LT® und Stainzyme® oder Stainzyme ultra® bzw. Stainzyme plus®, letztere ebenfalls von dem Unternehmen Novozymes. Auch durch Punktmutationen erhältliche Varianten dieser Enzyme können erfindungsgemäß eingesetzt werden.

Der auf aktives Protein bezogene Gewichtsanteil der Enzyme am Gesamtgewicht der Wasch- und Reinigungsmittel beträgt vorzugsweise 0,0005 Gew.-% bis 1,0 Gew.-%, insbesondere 0,001 Gew.-% bis 0,5 Gew.-% und besonders bevorzugt 0,002 Gew.-% bis 0,2 Gew.-%.

Ein Mittel kann zur weiteren Verstärkung der Desinfektionswirkung, beispielsweise gegenüber speziellen Keimen, zusätzlich übliche antimikrobielle Wirkstoffe, wie beispielsweise Alkohole, Aldehyde, Säuren, Carbonsäureester, Säureamide, Phenole und Phenolderivate, Diphenyle, Diphenylalkane, Harnstoffderivate, an organische Gerüste gebundene O-Acetate und O-Formale, Benzamidine, Isothiazoline, Phthalimidderivate, Pyridinderivate, Amine, quaternäre Ammoniumverbindungen, Guanidine, amphotere Verbindungen, Chinoline, Benzimidazole, IPBC, Dithiocarbamate, Metalle und Metallverbindungen, wie zum Beispiel Silber und Silbersalze, Halogene, wie zum Beispiel Chlor, Iod und deren Verbindungen, weitere Oxidationsmittel sowie anorganische Stickstoffverbindungen, enthalten. Derartige antimikrobielle Zusatzstoffe sind vorzugsweise in Mengen bis zu 10 Gew.-%, insbesondere von 0,01 Gew.-% bis 5 Gew.-%, jeweils bezogen auf gesamtes Mittel, enthalten; in bevorzugter Ausgestaltung sind sie jedoch frei von solchen zusätzlichen Desinfektionswirkstoffen.

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

Zu den in Waschmitteln einsetzbaren üblichen Schaumregulatoren gehören beispielsweise Polysiloxan-Kieselsäure-Gemische, wobei die darin enthaltene feinteilige Kieselsäure vorzugsweise silanisiert oder anderweitig hydrophobiert ist. Die Polysiloxane können sowohl aus linearen Verbindungen wie auch aus vernetzten Polysiloxan-Harzen sowie aus deren Gemischen bestehen. Weitere Entschäumer sind Paraffinkohlenwasserstoffe, insbesondere Mikroparaffine und Paraffinwachse, deren Schmelzpunkt oberhalb 40 °C liegt, gesättigte Fettsäuren beziehungsweise Seifen mit insbesondere 20 bis 22 C-Atomen, zum Beispiel Natriumbehenat, und Alkalisalze von Phosphorsäuremono- und/oder -dialkylestern, in denen die Alkylketten jeweils 12 bis 22 C-Atome aufweisen. Unter diesen wird bevorzugt Natriummonoalkylphosphat und/oder -dialkylphosphat mit C₁₆- bis C₁₈-Alkylgruppen eingesetzt. Der Anteil der Schaumregulatoren kann vorzugsweise 0,2 Gew.-% bis 2 Gew.-% betragen.

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

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

Die Herstellung fester Mittel bietet keine Schwierigkeiten und kann in im Prinzip bekannter Weise, zum Beispiel durch Sprühtrocknen oder Granulation, erfolgen, wobei thermisch empfindliche Inhaltsstoffe gegebenenfalls später getrennt zugesetzt werden.

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.

Die 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 bleichaktivierende Wirkstoffe zu rechnen sind, hergestellt werden können. Zur Herstellung von Mitteln mit erhöhtem Schüttgewicht, insbesondere im Bereich von 650 g/l bis 950 g/l, ist ein Extrusionsschritt aufweisendes Verfahren bevorzugt.

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

Beispiele

Beispiel 1: Partikelherstellung

Zur Herstellung der Zusammensetzungen E1 bis E4 mit den in der nachfolgenden Tabelle 1 angegebenen Inhaltsstoffen in den angegebenen Mengen (Angaben in Gew.-%) wurde Polyethylenglykol mit einer mittleren Molmasse von 4000 g/mol (PEG 4000) geschmolzen, in die Schmelze wurden das Acylhydrazon, Parfümkapseln, freies Parfüm, Bentonit und Farbstoff gegeben und die Mischung durch Abkühlen verfestigt.

Tabelle 1: Zusammensetzungen

	E1	E2	E3	E4
PEG 4000	78	71	60	52
Acylhydrazon*	10	15	25	30
Parfümkapseln	4	4	5	5
Nicht verkapseltes Parfüm	2,8	2,75	2,7	2,65
Bentonit	5	7	7	10
Hueing-Farbstoff	0,2	0,25	0,3	0,35

* Morpholinium-4-(2-(2-((2-Hydroxyphenylmethyl)-methylen)-hydrazinyl)-2-oxoethyl)-4-methylchlorid

Die Zusammensetzungen E1 bis E4 zeigten ein sehr gutes Auflösungsverhalten bei Kontakt mit Wasser.

Beispiel 2: Waschversuche

Für die Messung der Primärwaschleistung wurden Baumwollsubstrate, die mit den in der nachfolgenden Tabelle angegebenen standardisierten Anschmutzungen versehen worden waren, bei den ebenfalls in der nachfolgenden Tabelle angegebenen Temperaturen mit einem 12,5 Gew.-% Natriumpercarbonat und 3,5 Gew.-% TAED enthaltenden Waschmittel (V1) oder einem ansonsten gleich zusammengesetzten Mittel (M1), dem man 1 Gew.-% der erfindungsgemäßen Zusammensetzung E3 zugesetzt hatte, unter gleichen Bedingungen bei 40 °C gewaschen. Die behandelten Stoffsubstrate wurden anschließend getrocknet und farbvermessen. In der nachfolgenden Tabelle 2 ist der Helligkeitswert der Baumwollmessstücke als Mittelwert von 6fach-Bestimmungen angegeben.

Tabelle 2 : Bleichleistung [Remissionwerte in %]

Anschmutzung / Mittel	V1	M1
Schokoladenmilch/Ruß	55,2	59,6
Kakao	68,1	71,4
Porridge	72,3	77,4
Trinkschokolade	56,2	60,9
Schokoladencreme	71,6	74,3
„Mole“	67,6	73,1

Man erkennt, dass die Bleichleistung der Waschmittelrezeptur durch den Einsatz der Zusammensetzung E3 signifikant gesteigert wurde.

Beispiel 3: Duftanhaftung

Zum Vergleich der Duftintensität wurde Frotteegewebe einerseits (V2) nur mit einem festen, im Handel erhältlichen Waschmittel sowie andererseits (M2) gemeinsam mit demselben Waschmittel und der festen Zusammensetzung E1 in einer Waschmaschine (Miele Novotronic® W 985) behandelt. Direkt nach der Wäsche und nach hängender Trocknung wurde die Duftintensität durch 7 Personen auf der Skala 0 = schwach bis 4 = stark bewertet; in der nachfolgenden Tabelle 3 sind die Mittelwerte der Benotungen angegeben.

Tabelle 3: Duft

Zusammensetzung / Duftnote	frisch	nach 1 Tag	nach 7 Tagen
V2	1,3	0,9	0,5
M2	2,1	1,6	0,9

Insbesondere an feuchter, frisch gewaschener Wäsche zeigte die feste Zusammensetzung E1 eine deutlich höhere Duftintensität, die zudem langanhaltender war.

Beispiel 4: Gewebeweichmachung

Die wie in Beispiel 3 behandelten Gewebe wurden nach 1 Tag hängender Trocknung von einem Panel bestehend aus 5 Personen abgegriffen und ihre Weichheit auf einer Skala von 0 = hart bis 5 = sehr weich bewertet. Gewebe, die nur mit dem Waschmittel behandelt wurden, erhielten einen Wert von durchschnittlich 2,2 während Gewebe, die auch mit der Zusammensetzung E1 behandelt wurden, einen Wert von durchschnittlich 2,5 erhielten.

Beispiel 5: Stabilitätsuntersuchung

Die in den Beispielen 2 und 3 angegebenen Versuche wurden mit Mitteln, die 8 Wochen bei 30 °C und gelagert worden waren, wiederholt.

Tabelle 4: Bleichleistung [Remissionwerte in %]

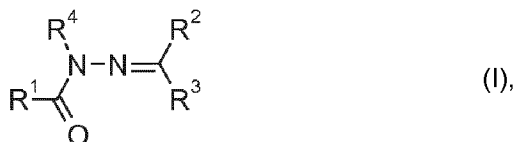
Anschmutzung / Mittel	V1	M1
Schokoladenmilch/Ruß	50,2	53,6
Kakao	63,1	68,4
Porridge	66,3	70,4
Trinkschokolade	50,4	59,4
Schokoladencreme	67,5	72,2
„Mole“	65,4	72,4

Tabelle 5: Duft

Zusammensetzung / Duftnote	frisch	nach 1 Tag	nach 7 Tagen
V2	1,9	1,3	0,7
M2	2,2	1,5	0,8

Patentansprüche

1. Granuläre Zusammensetzung, enthaltend Acylhydrazon der allgemeinen Formel (I),



in der R¹ für eine gegebenenfalls substituierte C₁₋₂₈-Alkyl-, C₂₋₂₈-Alkenyl-, C₂₋₂₂-Alkynyl-, C₃₋₁₂-Cycloalkyl-, C₃₋₁₂-Cycloalkenyl-, Phenyl-, Naphthyl-, C₇₋₉-Aralkyl-, C₃₋₂₀-Heteroalkyl- oder C₃₋₁₂-Cycloheteroalkylgruppe,

R² und R³ unabhängig voneinander für Wasserstoff oder eine gegebenenfalls substituierte C₁₋₂₈-Alkyl-, C₂₋₂₈-Alkenyl-, C₂₋₂₂-Alkynyl-, C₃₋₁₂-Cycloalkyl-, C₃₋₁₂-Cycloalkenyl-, C₇₋₉-Aralkyl-, C₃₋₂₈-Heteroalkyl-, C₃₋₁₂-Cycloheteroalkyl-, C₅₋₁₆-Heteroaralkyl-, Phenyl-, Naphthyl- oder Heteroaralkylgruppe oder R² und R³ zusammen mit dem sie verbindenden Kohlenstoffatom für einen gegebenenfalls substituierten 5-, 6-, 7-, 8- oder 9-gliedrigen Ring, der gegebenenfalls Heteroatome enthalten kann, und

R⁴ für Wasserstoff oder eine C₁₋₂₈-Alkyl-, C₂₋₂₈-Alkenyl-, C₂₋₂₂-Alkynyl-, C₃₋₁₂-Cycloalkyl-, C₃₋₁₂-Cycloalkenyl-, C₇₋₉-Aralkyl-, C₃₋₂₀-Heteroalkyl-, C₃₋₁₂-Cycloheteroalkyl-, C₅₋₁₆-Heteroaralkylgruppe oder eine gegebenenfalls substituierte Phenyl- oder Naphthyl- oder Heteroaralkylgruppe

stehen,

wasserlösliches schmelzbares Trägermaterial,

wasserunlösliches Trägermaterial, sowie gegebenenfalls

Farbstoff, Duftstoff und/oder optischen Aufheller.

2. Zusammensetzung nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass sie 1 Gew.-% bis 60 Gew.-%, insbesondere 5 Gew.-% bis 40 Gew.-% des Acylhydrazons enthält.
3. Zusammensetzung nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass das wasserlösliche Trägermaterial bei Temperaturen unter 130°C schmilzt und es ausgewählt wird aus der Gruppe umfassend Polyethylenglykole, feste nichtionische Tenside wie zum Beispiel Pluronics, Sorbitanester, Seifen, Zucker, Isomalt, Harnstoff und Harnstoffderivate, Ionische Flüssigkeiten, andere wasserlösliche Polymere mit ähnlichen thermischen Eigenschaften wie Polyethylenglykole, und deren Mischungen.
4. Zusammensetzung nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, dass sie wasserlösliches Trägermaterial in Mengen von 20 Gew.-% bis 95 Gew.-%, insbesondere von 50 Gew.-% bis 90 Gew.-% enthält.

5. Zusammensetzung nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, dass das wasserunlösliche Trägermaterial ausgewählt wird aus der Gruppe umfassend Bentonite, Zeolithe, Talk, Silikate, Tonerden, Zinkoxid, Titandioxid, Metallsalze, Wachse, Gläser, metallorganische Gerüstverbindungen, Reststoffe wie gemahlene Kokosshalen, Nussschalen, Pflanzenteile, und deren Mischungen.
6. Zusammensetzung nach einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, dass sie wasserunlösliches Trägermaterial in Mengen von 0,5 Gew.-% bis 50 Gew.-%, insbesondere von 1 Gew.-% bis 10 Gew.-% enthält.
7. Zusammensetzung nach einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, dass sie Duftstoff in Mengen von 1 Gew.-% bis 15 Gew.-%, insbesondere von 3 Gew.-% bis 10 Gew.-% enthält.
8. Zusammensetzung nach einem der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, dass sie optischem Aufheller und/oder Farbstoff in Mengen von nicht über 6 Gew.-% und vorzugsweise im Bereich von 0,001 Gew.-% bis 5 Gew.-%, insbesondere von 0,01 Gew.-% bis 2 Gew.-% enthält.
9. Zusammensetzung nach einem der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, dass der Durchmesser eines Partikels in den drei Dimensionen jeweils im Bereich von 10 μm bis 5000 μm , insbesondere von 50 μm bis 1000 μm , und/oder die Dichte der Partikel im Bereich von 0,85 g/cm^3 bis 4,90 g/cm^3 , insbesondere von 0,91 g/cm^3 bis 2,70 g/cm^3 , und/oder das Volumen eines Partikels im Bereich von 0,003 cm^3 bis 0,15 cm^3 , insbesondere 0,009 cm^3 bis 0,12 cm^3 , und/oder das Gewicht eines Partikels im Bereich von 0,95 mg bis 2 g, insbesondere von 1,45 mg bis 1,2 g liegt.
10. Verwendung einer Zusammensetzung nach einem der Ansprüche 1 bis 9 zur Verstärkung der Bleichleistung von peroxidisches Bleichmittel enthaltenden Wasch- oder Reinigungsmitteln bei deren Anwendung.
11. Wasch- oder Reinigungsmittel, enthaltend persauerstoffhaltiges Bleichmittel und Acylhydrazon-enthaltende Zusammensetzung nach einem der Ansprüche 1 bis 9.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/EP2016/079982

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

INV. C11D3/39 C11D3/40 C11D3/50 C11D3/42
ADD.

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 practicable, 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 2015/169851 A1 (BASF SE [DE]; HENKEL AG & CO KGAA [DE]) 12 November 2015 (2015-11-12)	1-11
Y	claims examples page 4, line 1 - page 6, line 21 page 1, line 36 - page 2, line 9 -----	1-11
Y	WO 2012/080088 A1 (BASF SE [DE]; HENKEL AG & CO KGAA [DE]; ROHWER HAUKE [DE]; WAGNER BARB) 21 June 2012 (2012-06-21) cited in the application claims examples page 24, line 38 - page 26, line 4 ----- -/-	1-11



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 application or patent 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

25 January 2017

Date of mailing of the international search report

01/02/2017

Name and mailing address of the ISA/

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

Authorized officer

Neys, Patricia

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/EP2016/079982

C(Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	WO 2013/104631 A1 (HENKEL AG & CO KGAA [DE]) 18 July 2013 (2013-07-18) claims example page 18, paragraph 4 - last paragraph -----	1-11
Y	EP 1 279 725 A2 (CLARIANT GMBH [DE]) 29 January 2003 (2003-01-29) claims column 4, paragraph 14 -----	1-11
Y	EP 0 835 926 A2 (CLARIANT GMBH [DE]) 15 April 1998 (1998-04-15) claims page 2, line 42 - page 4, last line -----	1-11

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No

PCT/EP2016/079982

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
WO 2015169851	A1	12-11-2015	NONE
WO 2012080088	A1	21-06-2012	AU 2011344415 A1 04-07-2013 BR 112013014591 A2 19-07-2016 CN 103328455 A 25-09-2013 EP 2651907 A1 23-10-2013 EP 2805942 A1 26-11-2014 ES 2524734 T3 11-12-2014 ES 2576504 T3 07-07-2016 JP 5923109 B2 24-05-2016 JP 2014501230 A 20-01-2014 JP 2016166226 A 15-09-2016 KR 20140031853 A 13-03-2014 PL 2805942 T3 30-09-2016 RU 2013132311 A 20-01-2015 US 2013261041 A1 03-10-2013 US 2015225357 A1 13-08-2015 US 2016136627 A1 19-05-2016 WO 2012080088 A1 21-06-2012
WO 2013104631	A1	18-07-2013	DE 102012200333 A1 11-07-2013 EP 2802644 A1 19-11-2014 US 2014323381 A1 30-10-2014 WO 2013104631 A1 18-07-2013
EP 1279725	A2	29-01-2003	DE 10136805 A1 13-02-2003 EP 1279725 A2 29-01-2003 JP 4219632 B2 04-02-2009 JP 2003138299 A 14-05-2003 US 2003045445 A1 06-03-2003
EP 0835926	A2	15-04-1998	AR 008887 A1 23-02-2000 BR 9704995 A 03-11-1998 CA 2216193 A1 10-04-1998 CZ 9703198 A3 15-04-1998 DE 19641708 A1 16-04-1998 EP 0835926 A2 15-04-1998 ES 2276414 T3 16-06-2007 HU 9701617 A2 28-07-1998 JP 4897988 B2 14-03-2012 JP H10152697 A 09-06-1998 PL 322521 A1 14-04-1998 TW 418252 B 11-01-2001 US 6107266 A 22-08-2000 US 6645927 B1 11-11-2003 US 2003207784 A1 06-11-2003

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES INV. C11D3/39 C11D3/40 C11D3/50 C11D3/42 ADD.		
Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPC) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPC		
B. RECHERCHIERTE GEBIETE Recherchierter 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 2015/169851 A1 (BASF SE [DE]; HENKEL AG & CO KGAA [DE]) 12. November 2015 (2015-11-12)	1-11
Y	Ansprüche Beispiele Seite 4, Zeile 1 - Seite 6, Zeile 21 Seite 1, Zeile 36 - Seite 2, Zeile 9 -----	1-11
Y	WO 2012/080088 A1 (BASF SE [DE]; HENKEL AG & CO KGAA [DE]; ROHWER HAUKE [DE]; WAGNER BARB) 21. Juni 2012 (2012-06-21) in der Anmeldung erwähnt Ansprüche Beispiele Seite 24, Zeile 38 - Seite 26, Zeile 4 ----- -/-	1-11
☒ 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" frühere Anmeldung oder Patent, die bzw. 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 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
25. Januar 2017		01/02/2017
Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Fax: (+31-70) 340-3016		Bevollmächtigter Bediensteter Neys, Patricia

C. (Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN		
Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
Y	WO 2013/104631 A1 (HENKEL AG & CO KGAA [DE]) 18. Juli 2013 (2013-07-18) Ansprüche Beispiel Seite 18, Absatz 4 - letzter Absatz -----	1-11
Y	EP 1 279 725 A2 (CLARIANT GMBH [DE]) 29. Januar 2003 (2003-01-29) Ansprüche Spalte 4, Absatz 14 -----	1-11
Y	EP 0 835 926 A2 (CLARIANT GMBH [DE]) 15. April 1998 (1998-04-15) Ansprüche Seite 2, Zeile 42 - Seite 4, letzter Zeile -----	1-11

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2016/079982

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
WO 2015169851	A1	12-11-2015	KEINE
WO 2012080088	A1	21-06-2012	AU 2011344415 A1 04-07-2013 BR 112013014591 A2 19-07-2016 CN 103328455 A 25-09-2013 EP 2651907 A1 23-10-2013 EP 2805942 A1 26-11-2014 ES 2524734 T3 11-12-2014 ES 2576504 T3 07-07-2016 JP 5923109 B2 24-05-2016 JP 2014501230 A 20-01-2014 JP 2016166226 A 15-09-2016 KR 20140031853 A 13-03-2014 PL 2805942 T3 30-09-2016 RU 2013132311 A 20-01-2015 US 2013261041 A1 03-10-2013 US 2015225357 A1 13-08-2015 US 2016136627 A1 19-05-2016 WO 2012080088 A1 21-06-2012
WO 2013104631	A1	18-07-2013	DE 102012200333 A1 11-07-2013 EP 2802644 A1 19-11-2014 US 2014323381 A1 30-10-2014 WO 2013104631 A1 18-07-2013
EP 1279725	A2	29-01-2003	DE 10136805 A1 13-02-2003 EP 1279725 A2 29-01-2003 JP 4219632 B2 04-02-2009 JP 2003138299 A 14-05-2003 US 2003045445 A1 06-03-2003
EP 0835926	A2	15-04-1998	AR 008887 A1 23-02-2000 BR 9704995 A 03-11-1998 CA 2216193 A1 10-04-1998 CZ 9703198 A3 15-04-1998 DE 19641708 A1 16-04-1998 EP 0835926 A2 15-04-1998 ES 2276414 T3 16-06-2007 HU 9701617 A2 28-07-1998 JP 4897988 B2 14-03-2012 JP H10152697 A 09-06-1998 PL 322521 A1 14-04-1998 TW 418252 B 11-01-2001 US 6107266 A 22-08-2000 US 6645927 B1 11-11-2003 US 2003207784 A1 06-11-2003