



(11)

EP 3 030 642 B1

(12)

EUROPÄISCHE PATENTSCHRIFT

(45) Veröffentlichungstag und Bekanntmachung des Hinweises auf die Patenterteilung:
05.09.2018 Patentblatt 2018/36

(51) Int Cl.:
C11D 3/386^(2006.01) C11D 3/39^(2006.01)

(21) Anmeldenummer: **14747907.5**

(86) Internationale Anmeldenummer:
PCT/EP2014/066462

(22) Anmeldetag: **31.07.2014**

(87) Internationale Veröffentlichungsnummer:
WO 2015/018728 (12.02.2015 Gazette 2015/06)

(54) **WASCHMITTEL MIT ERHÖHTER PRIMÄRWASCHKRAFT**

WASHING AGENT HAVING INCREASED PRIMARY WASHING EFFICIENCY

DÉTERGENT PRÉSENTANT UNE PUISSANCE DE LAVAGE PRIMAIRE AUGMENTÉE

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

(30) Priorität: **09.08.2013 DE 102013215810**

(43) Veröffentlichungstag der Anmeldung:
15.06.2016 Patentblatt 2016/24

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

(72) Erfinder:
• **HÄTZELT, André 40591 Düsseldorf (DE)**
• **ZIPFEL, Johannes 40593 Düsseldorf (DE)**
• **KESSLER, Arnd 40789 Monheim am Rhein (DE)**
• **O'CONNELL, Timothy 40547 Düsseldorf (DE)**

(56) Entgegenhaltungen:
WO-A1-2009/124855 WO-A1-2012/080088
DE-A1-102012 200 333 US-A1- 2011 021 407

EP 3 030 642 B1

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

Beschreibung

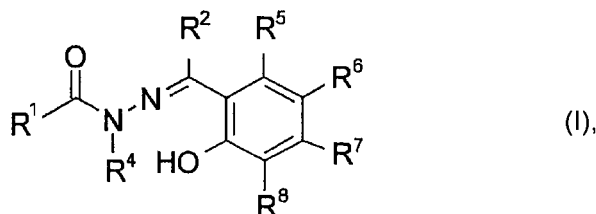
[0001] Die vorliegende Erfindung betrifft die Verwendung einer Kombination aus Lipase und bestimmten Acylhydrazonen zur Verstärkung der Primärwaschkraft von Wasch- oder Reinigungsmitteln beim Waschen von Textilien oder Reinigen harter Oberflächen gegenüber insbesondere bleich- oder enzymesensitiven Anschmutzungen, und Wasch- und Reinigungsmittel, welche eine derartige Kombination enthalten.

[0002] Herkömmliche Bleichmittel auf Basis von Aktivsauerstoff, auch in Gegenwart stöchiometrischer Aktivatoren (wie zum Beispiel TAED, NOBS, DECOBS, DOBA) zeigen eine gute Leistung bei Anwendungstemperaturen von 40°C und darüber. Bei niedrigen Temperaturen ist die Bleichleistung jedoch eingeschränkt.

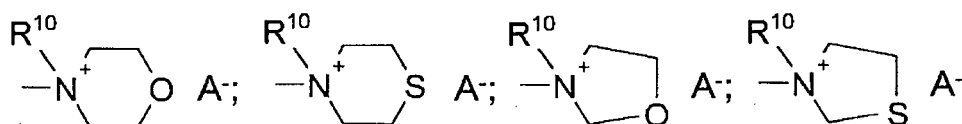
[0003] Eine Erhöhung der Bleichleistung durch Erhöhung der Bleichmittelmenge oder den Einsatz besonders wirksamer Bleichmittel führt häufig zu einer Verminderung der Leistung der eingesetzten Enzyme wie beispielsweise Protease und Lipase, was dann insbesondere zu einer reduzierten Entfernung von protein- und fetthaltigen Anschmutzungen führt.

[0004] Aus der internationalen Patentanmeldung WO 2012/080088 A1 sind bestimmte Acylhydrazone und Wasch- und Reinigungsmittel, welche diese enthalten, bekannt. Die internationale Patentanmeldung WO 2009/124855 A1 betrifft die Verwendung von Metallkomplexen mit Acylhydrazon-Liganden als Katalysatoren für Oxidationsreaktionen und Wasch- und Reinigungsmittel, welche solche Komplexe oder derartige Liganden enthalten. Aus der Patentanmeldung DE 10 2012 200 333 A1 ist die Wirkungsverstärkung von Wasch- und Reinigungsmitteln gegenüber Anschmutzungen aus polysaccharidhaltigen Nahrungsmitteln durch peroxidisches Bleichmittel und bestimmten Acylhydrazonen bekannt.

[0005] Gegenstand der Erfindung ist die Verwendung einer Kombination aus Lipase mit einem Acylhydrazon der allgemeinen Formel (I),



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-Alkynyl-, 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 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,

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,

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-Alkynyl-, C₃₋₁₂-Cycloalkyl-, C₈₋₁₂-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-Naphthylaminogruppen, 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, stehen,

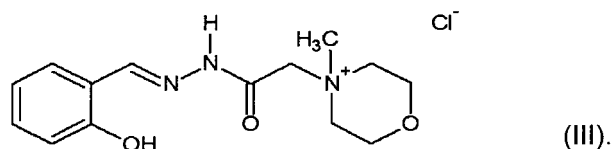
zur Verstärkung der Primärwaschkraft von persauerstoffhaltigen Wasch- und Reinigungsmitteln.

[0006] 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.

[0007] In den Verbindungen der allgemeinen Formel (I) ist R² vorzugsweise Wasserstoff. R⁴ ist vorzugsweise Wasserstoff.

[0008] Das Anion A⁻ ist vorzugsweise Carboxylat wie Lactat, Citrat, Tartrat oder Succinat, Perchlorat, Tetrafluoroborat, 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.

[0009] Besonders bevorzugt ist das Acylhydrazon der Formel (II),



[0010] Eine Lipase ist ein Enzym, das die Hydrolyse von Esterbindungen in Lipid-Substraten, insbesondere in Fetten und Ölen, katalysiert. Lipasen stellen daher eine Untergruppe der Esterasen dar. Lipasen sind im Allgemeinen vielseitige Enzyme, die eine Vielzahl an Substraten akzeptieren, beispielsweise aliphatische, alizyklische, bizyklische und aromatische Ester, Thioester und aktivierte Amine. Lipasen wirken gegen Fettrückstände in der Wäsche, indem sie deren Hydrolyse (Lipolyse) katalysieren. Lipasen mit breiten Substratspektren werden insbesondere dort verwendet, wo inhomogene Rohstoffe oder Substratgemische umgesetzt werden müssen, also beispielsweise in Wasch- und Reinigungsmitteln, da Verschmutzungen in der Regel aus unterschiedlich aufgebauten Fetten und Ölen bestehen. Die aus dem Stand der Technik bekannten Lipasen sind üblicherweise mikrobiellen Ursprungs und stammen in der Regel aus Bakterien oder Pilzen, beispielsweise der Gattungen Bacillus, Pseudomonas, Acinetobacter, Micrococcus, Humicola (Thermomyces), Trichoderma oder Trichosporon. Lipasen werden üblicherweise nach an sich bekannten biotechnologischen Verfahren durch geeignete Mikroorganismen produziert, beispielsweise durch transgene Expressionswirte der Gattungen Bacillus oder durch filamentöse Pilze. Im Rahmen der vorliegenden Erfindung bevorzugte Lipasen leiten sich von dem Pilz Humicola lanuginosa ab, wie beispielsweise die kommerziell erhältlichen Lipasen Lipolase®, Lipolase Ultra®, und insbesondere Lipex®.

[0011] Die reinigungsaktiven Effekte der Lipase bleiben in Gegenwart gleichzeitig anwesenden Acylhydrazons erhalten. Ebenso bleiben die reinigungsaktiven Effekte des Acylhydrazons in Gegenwart gleichzeitig anwesender Lipase erhalten. Der kombinierte Einsatz von Lipase und Acylhydrazone resultiert in einer größeren Anzahl verbessert entfernter Anschmutzungen als die Summe verbessert entfernter Anschmutzungen bei Einsatz der beiden Wirkstoffe einzeln, insbesondere bei niedrigen Waschttemperaturen von zum Beispiel 40 °C und darunter, und schon bei Raumtemperatur.

[0012] 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 Acylhydrazone auch in Form von Komplexverbindungen der genannten Metallzentralatome mit Liganden der allgemeinen Formel (I) und insbesondere der allgemeinen Formel (II) eingesetzt werden. Ein bleichverstärkender Komplex, der einen Liganden mit einem Gerüst gemäß Formel (I) 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 H₂O, NH₃, CH₃OH, Acetylaceton, Terpyridin, organische Anionen, wie beispielsweise Citrat, Oxalat, Tartrat, Formiat, ein C₂₋₁₈-Carboxylat, ein C₁₋₁₈-Alkylsulfat, insbesondere Methosulfat, oder ein entsprechendes Alkylsulfonat, anorganische Anionen, wie beispielsweise Halogenid, insbesondere Chlorid, Perchlorat, Tetrafluoroborat, Hexafluorophosphat, Nitrat, Hydrogensulfat, Hydroxid oder Hydroperoxid. Er kann auch verbrückende Liganden, wie beispielsweise Alkylendiamine, aufweisen.

[0013] Im Rahmen der erfindungsgemäßen Verwendung ist bevorzugt, wenn die Konzentration der Verbindung gemäß Formel (I) 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 Waschmittelinhaltsstoffen eingeschleppte Metallionen in Frage. Bevorzugte Persauerstoffkonzentrationen (berechnet als H₂O₂) 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 vor-

zugsweise 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.

5 **[0014]** Die erfindungsgemäße Verwendung erfolgt vorzugsweise derart, dass man eine Persauerstoffverbindung und ein Waschmittel, welches ein Acylhydrazon der allgemeinen Formel (I) und Lipase enthält, im Rahmen eines maschinellen oder mit der Hand ausgeführten Waschvorgangs auf ein verunreinigtes Textil einwirken lässt. Die erfindungsgemäße Verwendung kann besonders einfach durch den Einsatz eines Waschmittels, das Persauerstoffverbindung, Lipase und eine Verbindung der Formel (I) oder einen durch Komplexbildung mit einem genannten Übergangsmetallion aus dieser zugänglichen Bleichkatalysator enthält, bei der Wäsche reinigungsbedürftiger Textilien realisiert werden. Alternativ kann die Persauerstoffverbindung und/oder die Verbindung der Formel (I) und/oder ein aus dieser zugänglicher Komplex und/oder die Lipase auch separat zu einer Waschflotte, welche ein Waschmittel ohne den jeweils genannten Inhaltstoff aufweist, zugesetzt werden. Analoges gilt für Reinigungsmittel für harte Oberflächen bei der erfindungsgemäßen Verwendung beispielsweise im Rahmen eines Geschirrspülverfahrens.

15 **[0015]** Ein weiterer Gegenstand der Erfindung ist ein Wasch- oder Reinigungsmittel, enthaltend ein persauerstoffhaltiges Bleichmittel und eine Kombination aus Lipase und einer Verbindung der Formel (I). 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.

20 **[0016]** Lipase ist in erfindungsgemäßen Mitteln vorzugsweise in Mengen von 0,0005 Gew.-% bis 0,025 Gew.-%, insbesondere 0,0025 Gew.-% bis 0,01 Gew.-%, jeweils bezogen auf aktives Protein, enthalten.

[0017] Vorzugsweise ist in Wasch- oder Reinigungsmitteln 0,001 Gew.-% bis 5 Gew.-%, insbesondere 0,05 Gew.-% bis 0,15 Gew.-% und besonders bevorzugt 0,03 Gew.-% bis 0,09 Gew.-% der Verbindung gemäß Formel (I) enthalten. Insbesondere wenn eine Verbindung der Formel (I) enthalten ist, ist bevorzugt, dass das Mittel zusätzlich ein Mangan-, Titan-, Cobalt-, Nickel- oder Kupfer-Salz und/oder einen Mangan-, Titan-, Cobalt-, Nickel- oder Kupfer-Komplex ohne einen Liganden, welcher einer Verbindung gemäß Formel (I) entspricht, enthält. Dann liegt das Molverhältnis des genannten Übergangsmetalls oder der Summe der genannten Übergangsmetalle zu der Verbindung gemäß Formel (I) vorzugsweise im Bereich von 0,001:1 bis 2:1, insbesondere 0,01:1 bis 1:1. In einer weiteren bevorzugten Ausgestaltung der Mittel sind in diesen 0,05 Gew.-% bis 1 Gew.-%, insbesondere 0,1 Gew.-% bis 0,5 Gew.-% an bleichverstärkendem Komplex, der einen Liganden gemäß Formel (I) aufweist, enthalten. Bevorzugtes Übergangsmetall ist Mn.

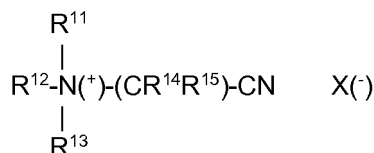
25 **[0018]** Als in den Mitteln enthaltene Persauerstoffverbindungen kommen insbesondere organische Persäuren beziehungsweise persäure Salze organischer Säuren, wie Phthalimidopercapronsäure, Perbenzoesäure oder Salze der Diperoxododecandisäure, andere Peroxo-Säuren oder peroxosaure Salze, wie Alkalipersulfate 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. Vorzugsweise sind 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.

30 **[0019]** In einer weiteren bevorzugten Ausgestaltung der Erfindung wird, insbesondere in Gegenwart von H₂O₂ freisetzender Persauerstoffverbindung, ein üblicher Bleichaktivator zusammen mit dem Acylhydrazon der allgemeinen Formel (I), der allgemeinen Formel (II) und insbesondere der Formel (III) eingesetzt. In Waschmitteln sind derartige Bleichaktivatoren vorzugsweise 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.

35 **[0020]** 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 Tetraacetylethylendiamin (TAED), acylierte Glykolorile, insbesondere Tetraacetylglykoloril (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), Pentaacetylfructose, Tetraacetylxylose und Octaacetylactose, acetyliertes, gegebenenfalls N-alkyliertes Glucamin und Gluconolacton, und/oder N-acylierte Lactame, beispielsweise N-Benzoylcaprolactam.

[0021] 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 quartärem Stickstoffatom gemäß der Formel



in der R¹¹ 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 Alkenylrest mit einer C₁₋₂₄-Alkylgruppe, oder für einen substituierten Alkyl- oder Alkenylrest mit mindestens einer, vorzugsweise zwei, gegebenenfalls substituierten C₁₋₂₄-Alkylgruppe(n) und gegebenenfalls weiteren Substituenten am aromatischen Ring steht, R¹² und R¹³ unabhängig voneinander ausgewählt sind aus -CH₂-CN, -CH₃, -CH₂-CH₃, -CH₂-CH₂-CH₃, -CH(CH₃)-CH₃, -CH₂-OH, -CH₂-CH₂-OH, -CH(OH)-CH₃, -CH₂-CH₂-CH₂-OH, -CH₂-CH(OH)-CH₃, -CH(OH)-CH₂-CH₃, -(CH₂CH₂-O)_nH mit n = 1, 2, 3, 4, 5 oder 6, R¹⁴ und R¹⁵ unabhängig voneinander eine voranstehend für R¹¹, R¹² oder R¹³ angegebene Bedeutung haben, wobei mindestens 2 der genannten Reste, insbesondere R¹² und R¹³, 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 C₉₋₁₅-Alkylbenzolsulfonaten, den C₁₋₂₀-Alkylsulfaten, den C₈₋₂₂-Carbonsäuremethylestersulfonaten, Sulfat, Hydrogensulfat und deren Gemischen, ist, können eingesetzt werden. Auch sauerstoffübertragende Sulfonylamine können eingesetzt werden.

[0022] 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 Tetraacetylthyldiamin mit mittleren Korngrößen von 0,01 mm bis 0,8 mm, granuliertes 1,5-Diacetyl-2,4-dioxo-hexahydro-1,3,5-triazin, und/oder in Teilchenform konfektioniertes Trialkylammoniumacetonitril besonders bevorzugt ist.

[0023] Zusätzlich zu der erfindungsgemäß zu verwendenden Kombination 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-Triazacyclododecan und dessen substituierte Derivate wie 1,5,9-Trimethyl-1,5,9-triazacyclododecan, 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-Tetraazabicyclo[6.6.2]hexadecan und dessen substituierte Derivate wie 5,12-Diethyl-1,5,8,12-tetraazabicyclo[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 (NO₂)-Gruppe, das heißt ein Nitro-Ligand oder ein Nitrito-Ligand. Die (NO₂)-Gruppe kann an ein Übergangsmetall auch chelatbildend gebunden sein oder sie kann zwei Übergangsmetallatome asymmetrisch oder η¹-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, Acetat, Trifluoroacetat, Formiat, Carbonat, Citrat, Oxalat, Perchlorat sowie komplexe Anionen wie Hexafluorophosphat. Die Anionliganden sollen für den Ladungsausgleich zwischen Über-

gangsmetall-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 $Mn(IV)_2(\mu-O)_3(1,4,7\text{-trimethyl-}1,4,7\text{-triazacyclononan})\text{-di-hexafluorophosphat}$, $[N,N'\text{-Bis}[(2\text{-hydroxy-}5\text{-vinylphenyl})\text{-methylen}]\text{-}1,2\text{-diaminocyclohexan}]\text{-mangan(III)-chlorid}$, $[N,N'\text{-Bis}[(2\text{-hydroxy-}5\text{-nitrophenyl})\text{-methylen}]\text{-}1,2\text{-diaminocyclohexan}]\text{-mangan(III)-acetat}$, $[N,N'\text{-Bis}[(2\text{-hydroxyphenyl})\text{-methylen}]\text{-}1,2\text{-phenylendiamin}]\text{-mangan(III)-acetat}$, $[N,N'\text{-Bis}[(2\text{-hydroxyphenyl})\text{-methylen}]\text{-}1,2\text{-diaminocyclohexan}]\text{-mangan(III)-chlorid}$, $[N,N'\text{-Bis}[(2\text{-hydroxyphenyl})\text{-methylen}]\text{-}1,2\text{-diaminoethan}]\text{-mangan(III)-chlorid}$, $[N,N'\text{-Bis}[(2\text{-hydroxy-}5\text{-sulfonatophenyl})\text{-methylen}]\text{-}1,2\text{-diaminoethan}]\text{-mangan(III)-chlorid}$, Mangan-oxalatokomplexe, Nitropentammin-cobalt(III)-chlorid, Nitritopentammin-cobalt(III)-chlorid, Hexammincobalt(III)-chlorid, Chloropentammin-cobalt(III)-chlorid sowie der Peroxo-Komplex $[(NH_3)_5Co-O-O-Co(NH_3)_5]Cl_4$.

[0024] Waschmittel, die als insbesondere pulverförmige Feststoffe, in nachverdichteter Teilchenform, als homogene Lösungen oder Suspensionen vorliegen können, können außer der erfindungsgemäß zu verwendenden Kombination aus Lipase und Verbindung gemäß Formel (I) sowie gegebenenfalls den genannten Bleichaktivatoren und -katalysatoren im Prinzip alle bekannten und in derartigen Mitteln üblichen Inhaltsstoffe enthalten. Die Mittel können insbesondere Buildersubstanzen, oberflächenaktive Tenside, wassermischbare organische Lösungsmittel, weitere Enzyme, Sequestrierungsmittel, Elektrolyte, pH-Regulatoren, Polymere mit Spezialeffekten, wie soil release-Polymere, Farbübertragungsinhibitoren, Vergrauungsinhibitoren, knitterreduzierende polymere Wirkstoffe und formerhaltende polymere Wirkstoffe, und weitere Hilfsstoffe, wie optische Aufheller, Schaumregulatoren, Farb- und Duftstoffe, enthalten.

[0025] 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, Phthalimiderivate, 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.

[0026] 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.

[0027] Geeignete anionische Tenside sind insbesondere Seifen und solche, die Sulfat- oder Sulfonatgruppen mit bevorzugt Alkaliionen als Kationen enthalten. Verwendbare Seifen sind bevorzugt die Alkalisalze der gesättigten oder ungesättigten Fettsäuren mit 12 bis 18 C-Atomen. Derartige Fettsäuren können auch in nicht vollständig neutralisierter Form eingesetzt werden. Zu den brauchbaren Tensiden des Sulfat-Typs gehören die Salze der Schwefelsäurehalbester von Fettalkoholen mit 12 bis 18 C-Atomen und die Sulfatierungsprodukte der genannten nichtionischen Tenside mit niedrigem Ethoxylierungsgrad. Zu den verwendbaren Tensiden vom Sulfonat-Typ gehören lineare Alkylbenzolsulfonate mit 9 bis 14 C-Atomen im Alkylteil, Alkylsulfonate 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.

[0028] Derartige Tenside sind in Waschmitteln in Mengenanteilen von vorzugsweise 5 Gew.-% bis 50 Gew.-%, insbesondere von 8 Gew.-% bis 30 Gew.-%, enthalten,

[0029] 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'-di-

bernsteinsäure und Hydroxyiminodisuccinate, Ethylendiamintetraessigsäure sowie Polyasparaginsäure, Polyphosphonsäuren, insbesondere Aminotris(methylenphosphonsäure), Ethylendiamintetrakis(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 vorzugsweise 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 Acrolein und Acrylsäure/Acrylsäuresalze beziehungsweise Vinylacetat aufweisen. Die organischen Buildersubstanzen können, insbesondere zur Herstellung flüssiger Mittel, in Form wässriger Lösungen, vorzugsweise in Form 30- bis 50-gewichtsprozentiger wässriger Lösungen eingesetzt werden. Alle genannten Säuren werden in der Regel in Form ihrer wasserlöslichen Salze, insbesondere ihre Alkalisalze, eingesetzt.

[0030] 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.

[0031] 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.

[0032] 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 SiO_2 unter 0,95, insbesondere von 1:1,1 bis 1:12 auf und können amorph oder kristallin vorliegen. Bevorzugte Alkalisilikate sind die Natriumsilikate, insbesondere die amorphen Natriumsilikate, mit einem molaren Verhältnis $\text{Na}_2\text{O}:\text{SiO}_2$ von 1:2 bis 1:2,8. Als kristalline Silikate, die allein oder im Gemisch mit amorphen Silikaten vorliegen können, werden vorzugsweise kristalline Schichtsilikate der allgemeinen Formel $\text{Na}_2\text{Si}_x\text{O}_{2x+1}\cdot y\text{H}_2\text{O}$ eingesetzt, in der x, das sogenannte Modul, eine Zahl von 1,9 bis 4 und y eine Zahl von 0 bis 20 ist und bevorzugte Werte für x 2, 3 oder 4 sind. Bevorzugte kristalline Schichtsilikate sind solche, bei denen x in der genannten allgemeinen Formel die Werte 2 oder 3 annimmt. Insbesondere sind sowohl β - als auch δ -Natriumdisilikate ($\text{Na}_2\text{Si}_2\text{O}_5\cdot y\text{H}_2\text{O}$) bevorzugt. Auch aus amorphen Alkalisilikaten hergestellte, praktisch wasserfreie kristalline Alkalisilikate der obengenannten allgemeinen Formel, in der x eine Zahl von 1,9 bis 2,1 bedeutet, können in 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.

[0033] Als in den Waschmitteln gegebenenfalls enthaltene Enzyme kommen insbesondere solche aus der Klasse der Proteasen, Cutinasen, Amylasen, Pullulasen, Xylanasen, Hemicellulasen, Cellulasen, Peroxidasen sowie Oxidasen beziehungsweise deren Gemische in Frage, wobei der Einsatz von Protease, Amylase und/oder Cellulase besonders bevorzugt ist. Der Anteil beträgt vorzugsweise 0,2 Gew.-% bis 1,5 Gew.-%, insbesondere 0,5 Gew.-% bis 1 Gew.-%. Die Enzyme können in üblicher Weise an Trägerstoffen adsorbiert und/oder in Hüllsubstanzen eingebettet sein oder als konzentrierte, möglichst wasserfreie Flüssigformulierungen eingearbeitet werden.

[0034] 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.-%.

[0035] Als optische Aufheller für insbesondere Textilien aus Cellulosefasern (zum Beispiel Baumwolle) können in Waschmitteln 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 Mittels an optischen Aufhellern beziehungsweise Aufhellergemischen liegt im allgemeinen nicht über 1 Gew.-% und vorzugsweise im Bereich von 0,05 Gew.-% bis 0,5 Gew.-%.

[0036] Zu den in Waschmitteln einsetzbaren üblichen Schaumregulatoren gehören beispielsweise Polysiloxan-Kieselsäure-Gemische, wobei die darin enthaltene feinteilige Kieselsäure vorzugsweise silaniert oder anderweitig hydrophobiert ist. Die Polysiloxane können sowohl aus linearen Verbindungen wie auch aus vernetzten Polysiloxan-Harzen sowie aus deren Gemischen bestehen. Weitere Entschäumer sind Paraffinkohlenwasserstoffe, insbesondere Mikroparaffine und Paraffinwaxse, deren Schmelzpunkt oberhalb 40 °C liegt, gesättigte Fettsäuren beziehungsweise Seifen mit insbesondere 20 bis 22 C-Atomen, zum Beispiel Natriumbehenat, und Alkalisalze von Phosphorsäuremono- und/oder -dialkylestern, in denen die Alkylketten jeweils 12 bis 22 C-Atome aufweisen. Unter diesen wird bevorzugt Natriummonoalkylphosphat und/oder -dialkylphosphat mit C_{16} - bis C_{18} -Alkylgruppen eingesetzt. Der Anteil der Schaumregulatoren kann vorzugsweise 0,2 Gew.-% bis 2 Gew.-% betragen.

[0037] 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, Diöle 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.

[0038] 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.

[0039] 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.

[0040] 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.

[0041] 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.

[0042] 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

[0043] Ein lipase- und acylhydrazon-freies pulverförmiges Waschmittel V1, ein ansonsten identisches lipase-haltiges Waschmittel V2, ein ansonsten mit V1 identisches acylhydrazon-haltiges Waschmittel V2, und ein lipase- und acylhydrazon-haltiges Waschmittel E1 mit der in der nachfolgenden Tabelle 1 angegebenen Zusammensetzung (Inhaltsstoffe in Gew.-%) wurden bei 20 °C in Waschversuchen bei einer Dosierung von 80 g pro 17 l Wasser in einer Miele® Waschmaschine getestet.

Tabelle 1: Waschmittelzusammensetzungen

Inhaltsstoff	V1	V2	V3	E1
LAS - Na	10,6	10,6	10,6	10,6
FA 7 EO	3	3	3	3
C _{16/18} -Na-Seife	1,2	1,2	1,2	1,2
HEDP-Na ₄	0,81	0,81	0,81	0,81
Polyacrylat	2,2	2,2	2,2	2,2
Natriumsilikat 2.1	5,7	5,7	5,7	5,7
Natriumcarbonat	22	22	22	22
Natriumpercarbonat	10	10	10	10
TAED	3	3	3	3
Acylhydrazon ¹⁾	-	-	0,09	0,09
Carboxymethylcellulose	2,5	2,5	2,5	2,5
Entschäumer	0,046	0,046	0,046	0,046
Protease/Amylase/Cellulase	0,61	0,61	0,61	0,61
Lipase (Lipex®)	-	0,005	-	0,005
Optischer Aufheller	0,183	0,183	0,183	0,183
Parfum	0,3	0,3	0,3	0,3
Natriumsulfat	auf 100			
¹⁾ Morpholinium-4-(2-(2-((2-Hydroxyphenylmethyl)-methylene)-hydrazinyl)-2-oxoethyl)-4-methylchlorid				

EP 3 030 642 B1

[0044] Neben sauberer Füllwäsche kamen die folgenden standardisierten Anschmutzungen zum Einsatz:

Tabelle 2: Anschmutzungen

Anschmutzung	Herkunft/Art	Textil ^{a)}
5 Apfel-Banane-Brei	Hipp, Milder Früchtebrei	CO
Heidelbeersaft	Rabenhorst	CO
Kirschsaft	Odenwald	CO
10 Currysauce	Kühne fruchtig-exotisch	CO
Espresso	Espresso Senseo	CO
Gras	Gras	CO
15 Tomatenketchup	Heinz	CO
Rotwein	Bordeaux	CO
Spinat	Spinat SPAR	CO
Tee	Messner, Assam Ceylon 10	CO
20 Schokoladenpudding, Pulver	Dr. Oetker	CO
Kakao	Bensdorp Premiumqualität mit Milch	CO
Mousse au chocolat, kalt	Dr. Oetker, mit Wasser gemischt	CO
25 Mousse au chocolat, Pulver	Dr. Oetker	CO
Schafblut	Blut	CO
Spaghettisauce	Barilla, Base per Bolognese	PES
Tomatensauce	Knorr, Tomato al Gusto	PES
30 Schokoladen-Eiscreme	Lagnese Cremissimo	PES
Konfitüre	Classic, wildberries	PES
Salatdressing	Kühne, Balsamico	PES
35 Maschinenöl, gebraucht	Henkels Autowerkstatt	PES
Frittierfett, gebraucht	Henkels Küche	PES
Gartenerde	WFK	PES
Bratensaft	Knorr	PES
40 Schweineschmalz, gebraucht	Lard	PES
Lippenstift, 453 rose	L'Öreal	PES
Lippenstift, Sweet Nectarine 83	Jade	PES
45 Make up, Lóreal K3 Rose Beige	L'OREAL, le teint Perfect Match	PES
Make up, Sans Soucis	Nr. 40 Bronze Rose	PES
Olivenöl	Bertolli, Extra-Vergine	PES
50 Spaghettisauce	Barilla , Base per Bolognese	CO
Tomatensauce	Knorr , Tomato al Gusto	CO
Schokoladen-Eiscreme	Lagnese Cremissimo	CO
Konfitüre	Classic, wildberries	CO
55 Salatdressing	Kühne ,Balsamico	CO
Maschinenöl, gebraucht	Henkels Werkstatt	CO
Frittierfett, gebraucht	Henkels Küche	CO

EP 3 030 642 B1

(fortgesetzt)

5
10
15
20
25
30
35
40
45
50
55

Anschmutzung	Herkunft/Art	Textil ^{a)}
Gartenerde	WFK	CO
Bratensaft	Knorr	CO
Schweineschmalz, gebraucht	Lard	CO
Lippenstift, 453 rose	L'Öreal	CO
Lippenstift, Sweet Nectarine 83	Jade	CO
Make up, Lóreal K3 Rose Beige	L'Öreal L, le teint Perfect Match	CO
Make up, Sans Soucis	Nr. 40 Bronze Rose	CO
Olivenöl	Bertolli, Extra-Vergine	CO
CFT C03	Schokoladenmilch/Ruß	CO
CFT C05	Blut/Milch/Tusche	CO
CFT CS02	Kakao	CO
CFT CS29	Tapioca-Stärke, gefärbt	CO
EMPA 111	Blut	CO
EMPA 112	Kakao	CO
EMPA 117	Blut/Milch/Tusche	PES/CO
EMPA 160	Schokoladencreme	CO
EMPA 162	Mais-Stärke, gefärbt	PES/CO
EMPA 163	Porridge	CO
EMPA 165	Schokoladenpudding	CO
H-MR-B	Milch/Ruß	CO
WFK 10EG	Eigelb	CO
WFK 10N	Ei/Pigment	CO
WFK 10R	Mais-Stärke/Pigment	CO
CFT BC1	Tee für mittlere und hohe Temperatur	CO
CFT CBC05	Rote Beete	CO
CFT CS03	Rotwein, gealtert	CO
EMPA 167	Tee	CO
H-K-B	Kaffee	CO
H-T-B	Tee	CO
WFK 10BB	Brombeersaft	CO
WFK 10JB	Schwarze-Johannisbeere-Saft	CO
WFK 10U	Curry	CO
WFK 10WB	Heidelbeersaft	CO
CFT BC2	Kaffee	CO
CFT BC3	Tee für niedrige Temperatur	CO
CFT CS08	Gras	CO
CFT CS103	Rotwein, frisch	CO
CFT CS12	Schwarze Johannisbeere	CO

EP 3 030 642 B1

(fortgesetzt)

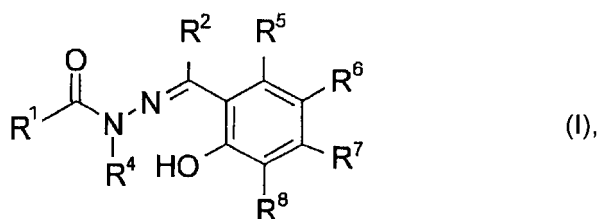
Anschmutzung	Herkunft/Art	Textil ^{a)}
CFT CS15	Heidelbeersaft	CO
CFT CS06	Salatdressing/Naturschwärze	CO
CFT CS26	Mais-Stärke, gefärbt	CO
CFT CS28	Reis-Stärke, gefärbt	CO
CFT CS37	Ei/Pigment	CO
CFT CS44	Schokoladengetränk	CO
CFT C01	Ruß/Mineralöl	CO
CFT C02	Olivenöl/Ruß	CO
CFT C09	Pigment/Öl	CO
CFT CS05S	Mayonnaise/Ruß	CO
CFT CS17	Make-up	CO
CFT CS216	Lippenstift red	CO
CFT CS32	Sebum/Ruß	CO
CFT PCS16	Lippenstift, rosa	PES/CO
WFK 20D	Pigment/Sebum	PES/CO
a) CO = Baumwolle; PES = Polyester; PES/CO = Polyester-Baumwolle-Mischgewebe		

[0045] Beim direkten Vergleich der Mittel V1 und V2 wies V2 an 4 Anschmutzungen eine höhere Waschleistung auf und war an 86 Anschmutzungen im Rahmen der Messgenauigkeit (hier und im Folgenden: 6-fach Bestimmung) gleich. Im direkten Vergleich der Mittel V1 und V3 wies V3 an 21 Anschmutzungen eine höhere Waschleistung auf und war an 69 Anschmutzungen im Rahmen der Messgenauigkeit gleich. Im direkten Vergleich der Mittel V1 und E1 wies E1 an 27 Anschmutzungen eine höhere Waschleistung auf und war an 63 Anschmutzungen im Rahmen der Messgenauigkeit gleich. Der gleichzeitige Einsatz beider Inhaltstoffe zeigte überraschenderweise eine größere Zahl an Vorteilen (27) als die Summe der einzeln eingesetzten Inhaltstoffe (21+4). Insbesondere an den Anschmutzungen Blut/Milch/Tusche und Olivenöl/Ruß war die Überlegenheit des Mittels E1 stark ausgeprägt.

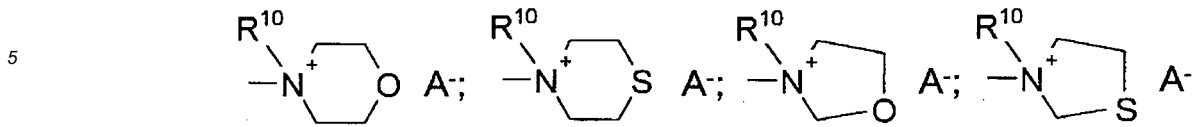
[0046] Die Durchführung der Waschversuche unter ansonsten gleichen Bedingungen bei 40 °C wies V2 im direkten Vergleich der Mittel V1 und V2 an 6 Anschmutzungen eine höhere und an 1 Anschmutzung eine niedrigere Waschleistung auf und war an 83 Anschmutzungen im Rahmen der Messgenauigkeit gleich. Im direkten Vergleich der Mittel V1 und V3 wies V3 an 10 Anschmutzungen eine höhere Waschleistung auf und war an 80 Anschmutzungen im Rahmen der Messgenauigkeit gleich. Im direkten Vergleich der Mittel V1 und E1 wies E1 an 19 Anschmutzungen eine höhere Waschleistung auf und war an 71 Anschmutzungen im Rahmen der Messgenauigkeit gleich. Der gleichzeitige Einsatz beider Inhaltstoffe zeigte überraschenderweise eine größere Zahl an Vorteilen (19) als die Summe der einzeln eingesetzten Inhaltstoffe (10+6(-1)). Insbesondere an den Anschmutzungen Currysaucen, Blut/Milch/Tusche, Curry und Olivenöl/Ruß war die Überlegenheit des Mittels E1 stark ausgeprägt.

Patentansprüche

1. Verwendung einer Kombination aus Lipase mit einem Acylhydrazon der allgemeinen Formel (I),



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



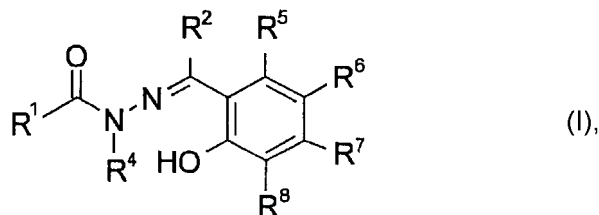
trägt, in dem R¹⁰ für Wasserstoff oder eine C₁₋₂₈-Alkyl-, C₂₋₂₈-Alkenyl-, C₂₋₂₂-Alkinyl-, C₃₋₁₂-Cycloalkyl-, C₃₋₁₂-Cycloalkenyl-, C₇₋₉-Aralkyl-, C₃₋₂₀-Heteroalkyl-, C₃₋₁₂-Cycloheteroalkyl-, C₅₋₁₆-Heteroaralkylgruppe und A⁻ für das Anion einer organischen oder anorganischen Säure steht,

R² für Wasserstoff oder eine gegebenenfalls substituierte C₁₋₂₈-Alkyl-, C₂₋₂₈-Alkenyl-, C₂₋₂₂-Alkinyl-, C₃₋₁₂-Cycloalkyl-, C₃₋₁₂-Cycloalkenyl-, C₇₋₉-Aralkyl-, C₃₋₂₈-Heteroalkyl-, C₃₋₁₂-Cycloheteroalkyl-, C₅₋₁₆-Heteroaralkyl-, Phenyl-, Naphthyl- oder Heteroarylgruppe,

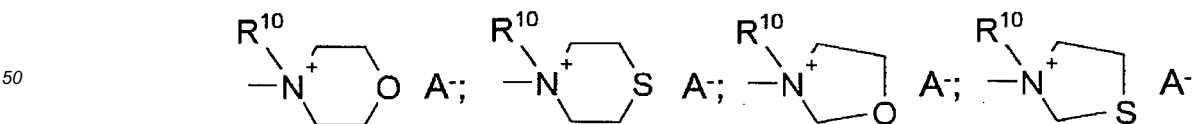
R⁴ für Wasserstoff oder eine C₁₋₂₈-Alkyl-, C₂₋₂₈-Alkenyl-, C₂₋₂₂-Alkinyl-, C₃₋₁₂-Cycloalkyl-, C₃₋₁₂-Cycloalkenyl-, C₇₋₉-Aralkyl-, C₃₋₂₀-Heteroalkyl-, C₃₋₁₂-Cycloheteroalkyl-, C₅₋₁₆-Heteroaralkylgruppe oder eine gegebenenfalls substituierte Phenyl- oder Naphthyl- oder Heteroarylgruppe,

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 C_{2,4}-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 C_{2,4}-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, stehen, zur Verstärkung der Primärwaschkraft von persauerstoffhaltigen Wasch- und Reinigungsmitteln.

2. Verwendung nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet, dass** die Konzentration der Verbindung gemäß Formel (I) in wässriger Flotte 0,5 µmol/l bis 500 µmol/l, insbesondere 5 µmol/l bis 100 µmol/l beträgt.
3. Verwendung nach Anspruch 1 oder 2, **dadurch gekennzeichnet, dass** die Persauerstoffkonzentration (berechnet als H₂O₂) in der Flotte im Bereich von 0,001 g/l bis 10 g/l, insbesondere von 0,1 g/l bis 1 g/l liegt.
4. Wasch- oder Reinigungsmittel, enthaltend ein persauerstoffhaltiges Bleichmittel und eine Kombination aus Lipase und einer Verbindung der Formel (I),



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

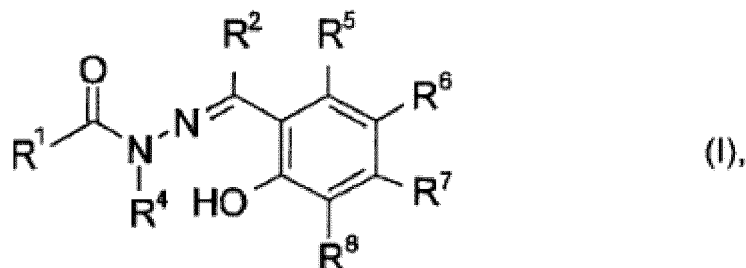
R⁴ für Wasserstoff oder eine C₁₋₂₈-Alkyl-, C₂₋₂₈-Alkenyl-, C₂₋₂₂-Alkynyl-, C₃₋₁₂-Cycloalkyl-, C₃₋₁₂-Cycloalkenyl-, C₇₋₉-Aralkyl-, C₃₋₂₀-Heteroalkyl-, C₃₋₁₂-Cycloheteroalkyl-, C₅₋₁₆-Heteroaralkylgruppe oder eine gegebenenfalls substituierte Phenyl- oder Naphthyl- oder Heteroarylgruppe,

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-Alkynyl-, C₃₋₁₂-Cycloalkyl-, C₃₋₁₂-Cycloalkenyl-, C₇₋₉-Aralkyl-, C₃₋₂₀-Heteroalkyl-, C₃₋₁₂-Cycloheteroalkyl-, C₅₋₁₀-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, stehen.

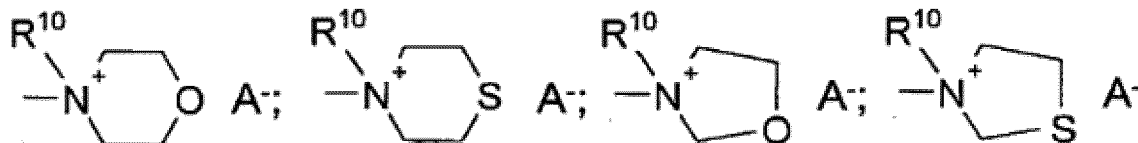
- 5
15
20
25
- Mittel nach Anspruch 4, **dadurch gekennzeichnet, dass** es 0,001 Gew.-% bis 5 Gew.-%, insbesondere 0,05 Gew.-% bis 0,15 Gew.-% der Verbindung gemäß Formel (I) enthält.
 - Mittel nach Anspruch 4 oder 5, **dadurch gekennzeichnet, dass** es Lipase, insbesondere sich von dem Pilz *Humicola lanuginosa* ableitende Lipase, in Mengen von 0,0005 Gew.-% bis 0,025 Gew.-%, insbesondere 0,0025 Gew.-% bis 0,01 Gew.-%, jeweils bezogen auf aktives Protein, enthält.
 - Mittel nach einem der Ansprüche 4 bis 6, **dadurch gekennzeichnet, dass** es Persauerstoffverbindungen in Mengen von bis zu 50 Gew.-%, insbesondere von 2 Gew.-% bis 45 Gew.-% enthält.
 - Mittel nach einem der Ansprüche 4 bis 7, **dadurch gekennzeichnet, dass** es Bleichaktivatoren in Mengen von bis zu 10 Gew.-%, insbesondere von 1,5 Gew.-% bis 5 Gew.-% enthält.

Claims

- 30 1. The use of a combination of lipase and an acyl hydrazone of general formula (I),



in which R¹ is a C₁₋₄ alkyl group that bears a substituent selected from,



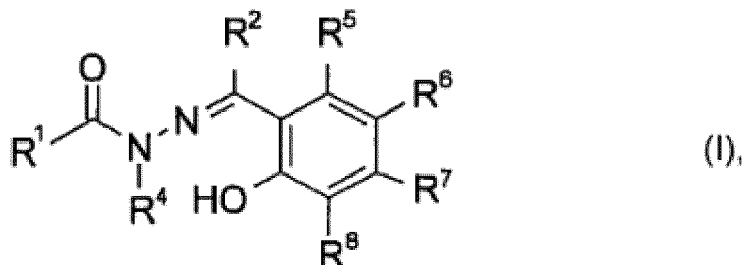
50 in which R¹⁰ is hydrogen or a C₁₋₂₈ alkyl, C₂₋₂₈ alkenyl, C₂₋₂₂ alkynyl, C₃₋₁₂ cycloalkyl, C₃₋₁₂ cycloalkenyl, C₇₋₉ aralkyl, C₃₋₂₀ heteroalkyl, C₃₋₁₂ cycloheteroalkyl, C₅₋₁₆ heteroaralkyl group and A⁻ is the anion of an organic or inorganic acid,

R² is hydrogen or an optionally substituted 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 or heteroaryl group, R⁴ is hydrogen or a 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 heteroaralkyl group or an optionally substituted phenyl or naphthyl or heteroaryl group,

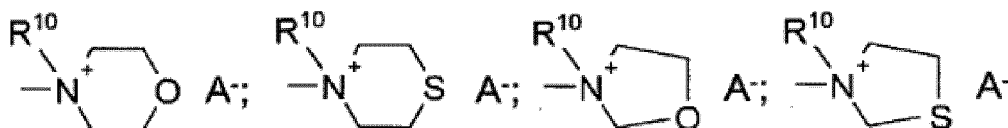
R⁵, R⁶, R⁷ and R⁸ are, independently of one another, R¹, hydrogen, halogen, a hydroxy, amino, an optionally

substituted N-mono or di-C₁₋₄ alkyl or C₂₋₄ hydroxyalkyl amino, N-phenyl or N-naphthyl amino, C₁₋₂₈ alkyl, C₁₋₂₈ alkoxy, phenoxy, C₂₋₂₈ alkenyl, C₂₋₂₂ alkynyl, C₃₋₁₂ cycloalkyl, C₃₋₁₂ cycloalkenyl, C₇₋₉ aralkyl, C₃₋₂₀ heteroalkyl, C₃₋₁₂ cycloheteroalkyl, C₅₋₁₆ heteroaralkyl, phenyl or naphthyl group, wherein the substituents are selected from C₁₋₄ alkyl, C₁₋₄ alkoxy, hydroxy, sulfo, sulfato, halogen, cyano, nitro, carboxy, phenyl, phenoxy, naphthoxy, amino, N-mono or di-C₁₋₄ alkyl or C₂₋₄ hydroxyalkyl amino, N-phenyl or N-naphthyl amino groups, or R⁵ and R⁶ or R⁶ and R⁷ or R⁷ and R⁸ are interconnected so as to form 1, 2 or 3 carbocyclic or O-, NR¹⁰- or S-heterocyclic, optionally aromatic and/or optionally C₁₋₆ alkyl-substituted rings, in order to enhance the primary detergency of peroxygenated washing and cleaning agents.

2. The use according to claim 1, **characterized in that** the concentration of the compound according to formula (I) in aqueous liquor is 0.5 μmol/l to 500 μmol/l, in particular 5 μmol/l to 100 μmol/l.
3. The use according to claim 1 or 2, **characterized in that** the peroxygen concentration (calculated as H₂O₂) in the liquor is in the range of from 0.001 g/l to 10 g/l, in particular from 0.1 g/l to 1 g/l.
4. A washing or cleaning agent, containing a peroxygenated bleaching agent and a combination of lipase and a compound of formula (I),



in which R¹ is a C₁₋₄ alkyl group that bears a substituent selected from



in which R¹⁰ is hydrogen or a 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 heteroaralkyl group and A⁻ is the anion of an organic or inorganic acid,

R² is hydrogen or an optionally substituted 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 or heteroaryl group,

R⁴ is hydrogen or a 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 heteroaralkyl group or an optionally substituted phenyl or naphthyl or heteroaryl group,

R⁵, R⁶, R⁷ and R⁸ are, independently of one another, R¹, hydrogen, halogen, a hydroxy, amino, an optionally substituted N-mono or di-C₁₋₄ alkyl or C₂₋₄ hydroxyalkyl amino, N-phenyl or N-naphthyl amino, C₁₋₂₈ alkyl, C₁₋₂₈ alkoxy, phenoxy, C₂₋₂₈ alkenyl, C₂₋₂₂ alkynyl, C₃₋₁₂ cycloalkyl, C₃₋₁₂ cycloalkenyl, C₇₋₉ aralkyl, C₃₋₂₀ heteroalkyl, C₃₋₁₂ cycloheteroalkyl, C₅₋₁₆ heteroaralkyl, phenyl or naphthyl group, wherein the substituents are selected from C₁₋₄ alkyl, C₁₋₄ alkoxy, hydroxy, sulfo, sulfato, halogen, cyano, nitro, carboxy, phenyl, phenoxy, naphthoxy, amino, N-mono or di-C₁₋₄ alkyl or C₂₋₄ hydroxyalkyl amino, N-phenyl or N-naphthyl amino groups, or R⁵ and R⁶ or R⁶ and R⁷ or R⁷ and R⁸ are interconnected so as to form 1, 2 or 3 carbocyclic or O-, NR¹⁰- or S-heterocyclic, optionally aromatic and/or optionally C₁₋₆ alkyl-substituted rings.

5. The agent according to claim 4, **characterized in that** it contains 0.001 wt.% to 5 wt.%, in particular 0.05 wt.% to 0.15 wt.% of the compound according to formula (I).
6. The agent according to claim 4 or 5, **characterized in that** it contains lipase, in particular lipase derived from the

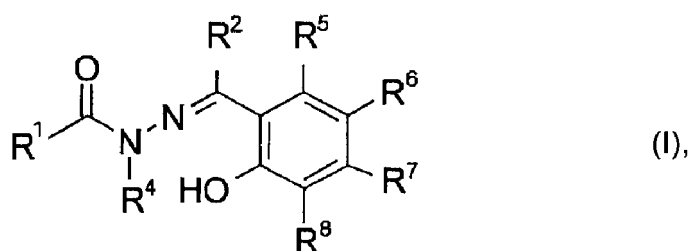
fungus *Humicola lanuginosa*, in amounts of from 0.0005 wt.% to 0.025 wt.%, in particular from 0.0025 wt.% to 0.01 wt.%, based on active protein in each case.

7. The agent according to one of claims 4 to 6, **characterized in that** it contains peroxygen compounds in amounts of up to 50 wt.%, in particular from 2 wt.% to 45 wt.%.

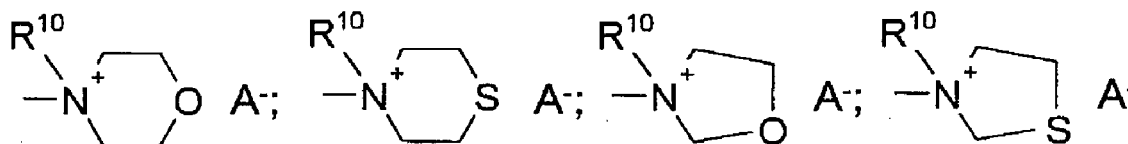
8. The agent according to one of claims 4 to 7, **characterized in that** it contains bleach activators in amounts of up to 10 wt.%, in particular from 1.5 wt.% to 5 wt.%.

Revendications

1. Utilisation d'une combinaison de lipase avec une acylhydrazone de la formule générale (I),



dans laquelle R¹ représente un groupe alkyle en C₁₋₄, qui porte un substituant sélectionné parmi



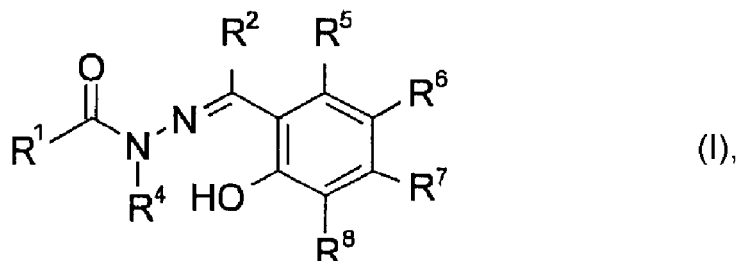
dans lequel R¹⁰ représente de l'hydrogène ou un groupe alkyle en C₁₋₂₈, un groupe alcényle en C₂₋₂₈, un groupe alcynyle en C₂₋₂₂, un groupe cycloalkyle en C₃₋₁₂, un groupe cycloalcényle en C₃₋₁₂, un groupe aralkyle en C₇₋₉, un groupe hétéroalkyle en C₃₋₂₀, un groupe cyclohétéroalkyle en C₃₋₁₂, un groupe hétéroaralkyle en C₅₋₁₆ et A⁻ représente l'anion d'un acide organique ou inorganique,

R² représente de l'hydrogène ou un groupe alkyle en C₁₋₂₈, un groupe alcényle en C₂₋₂₈, un groupe alcynyle en C₂₋₂₂, un groupe cycloalkyle en C₃₋₁₂, un groupe cycloalcényle en C₃₋₁₂, un groupe aralkyle en C₇₋₉, un groupe hétéroalkyle en C₃₋₂₈, un groupe cyclohétéroalkyle en C₃₋₁₂, un groupe hétéroalkyle en C₅₋₁₆, un groupe phényle, un groupe naphthyle ou un groupe hétéroaryle, le cas échéant substitué, R⁴ représente de l'hydrogène ou un groupe alkyle en C₁₋₂₈, un groupe alcényle en C₂₋₂₈, un groupe alcynyle en C₂₋₂₂, un groupe cycloalkyle en C₃₋₁₂, un groupe cycloalcényle en C₃₋₁₂, un groupe aralkyle en C₇₋₉, un groupe hétéroalkyle en C₃₋₂₀, un groupe cyclohétéroalkyle en C₃₋₁₂, un groupe hétéroaralkyle en C₅₋₁₆ ou un groupe phényle ou naphthyle ou hétéroaryle le cas échéant substitué, R⁵, R⁶, R⁷ et R⁸ représentent indépendamment l'un de l'autre R¹, de l'hydrogène, de l'halogène, un groupe hydroxy, un groupe amino, un groupe n-mono-alkyle en C₁₋₄ le cas échéant substitué ou un groupe n-di-alkyle en C₁₋₄ le cas échéant substitué ou un groupe amino-hydroxyalkyle en C₂₋₄, un groupe n-phényle ou un groupe n-amino-naphthyle, un groupe alkyle en C₁₋₂₈, un groupe alcoxy en C₁₋₂₈, un groupe phénoxy, un groupe alcényle en C₂₋₂₈, un groupe alcynyle en C₂₋₂₂, un groupe cycloalkyle en C₃₋₁₂, un groupe cycloalcényle en C₃₋₁₂, un groupe aralkyle en C₇₋₉, un groupe hétéroalkyle en C₃₋₂₀, un groupe cyclohétéroalkyle en C₃₋₁₂, un groupe hétéroaralkyle en C₅₋₁₆, un groupe phényle ou un groupe naphthyle, les substituants étant sélectionnés parmi les groupes alkyle en C₁₋₄, les groupes alcoxy en C₁₋₄, les groupes hydroxy, les groupes sulfo, les groupes sulfato, les groupes halogènes, les groupes cyano, les groupes nitro, les groupes carboxy, les groupes phényles, les groupes phénoxy, les groupes naphtoxy, les groupes amino, les groupes n-mono-alkyle en C₁₋₄ ou les groupes n-di-alkyle en C₁₋₄ ou les groupes amino-hydroxyalkyle en C₂₋₄, les groupes n-phényle ou les groupes n-amino-naphthyle, ou R⁵ et R⁶ ou R⁶ et R⁷ ou R⁷ et R⁸ sont reliés l'un à l'autre en formant 1, 2 ou 3 cycles carbocycliques ou cycles hétérocycliques O, NR¹⁰ ou S, le cas échéant aromatiques et/ou le cas échéant substitués d'alkyle en C₁₋₆, afin de renforcer le pouvoir nettoyant primaire d'agents nettoyants et d'agents détergents contenant du peroxygène.

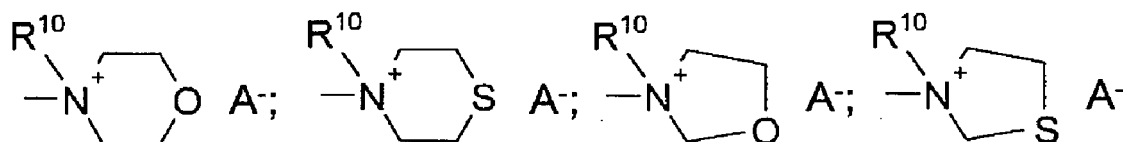
2. Utilisation selon la revendication 1, **caractérisée en ce que** la concentration du composé selon la formule (I) dans

une matière tinctoriale aqueuse vaut de 0,5 $\mu\text{mol/l}$ à 500 $\mu\text{mol/l}$, en particulier de 5 $\mu\text{mol/l}$ à 100 $\mu\text{mol/l}$.

3. Utilisation selon la revendication 1 ou 2, **caractérisée en ce que** la concentration en peroxygène (calculée en tant que H_2O_2) dans la matière tinctoriale est comprise dans la plage allant de 0,001 g/l à 10 g/l, en particulier de 0,1 g/l à 1 g/l.
4. Agent de nettoyage ou agent détergent, contenant un agent de blanchiment contenant du peroxygène et une combinaison de lipase et d'un composé de la formule (I),



dans laquelle R^1 représente un groupe alkyle en C_{1-4} , qui porte un substituant sélectionné parmi



lequel R^{10} représente de l'hydrogène ou un groupe alkyle en C_{1-28} , un groupe alcényle en C_{2-28} , un groupe alcynyle en C_{2-22} , un groupe cycloalkyle en C_{3-12} , un groupe cycloalcényle en C_{3-12} , un groupe aralkyle en C_{7-9} , un groupe hétéroalkyle en C_{3-20} , un groupe cyclohétéroalkyle en C_{3-12} , un groupe hétéroalkyle en C_{5-16} et A^- représente l'anion d'un acide organique ou inorganique,

R^2 représente de l'hydrogène ou un groupe alkyle en C_{1-28} , un groupe alcényle en C_{2-28} , un groupe alcynyle en C_{2-22} , un groupe cycloalkyle en C_{3-12} , un groupe cycloalcényle en C_{3-12} , un groupe aralkyle en C_{7-9} , un groupe hétéroalkyle en C_{3-28} , un groupe cyclohétéroalkyle en C_{3-12} , un groupe hétéroalkyle en C_{5-16} , un groupe phényle, un groupe naphthyle ou un groupe hétéroaryle, le cas échéant substitué, R^4 représente de l'hydrogène ou un groupe alkyle en C_{1-28} , un groupe alcényle en C_{2-28} , un groupe alcynyle en C_{2-22} , un groupe cycloalkyle en C_{3-12} , un groupe cycloalcényle en C_{3-12} , un groupe aralkyle en C_{7-9} , un groupe hétéroalkyle en C_{3-20} , un groupe cyclohétéroalkyle en C_{3-12} , un groupe hétéroalkyle en C_{5-16} ou un groupe phényle ou naphthyle ou hétéroaryle le cas échéant substitué, R^5 , R^6 , R^7 et R^8 représentent indépendamment l'un de l'autre R^1 , de l'hydrogène, de l'halogène, un groupe hydroxy, un groupe amino, un groupe n-mono-alkyle en C_{1-4} le cas échéant substitué ou un groupe n-di-alkyle en C_{1-4} le cas échéant substitué ou un groupe amino-hydroxyalkyle en C_{2-4} , un groupe n-phényle ou un groupe n-amino-naphthyle, un groupe alkyle en C_{1-28} , un groupe alcoxy en C_{1-28} , un groupe phénoxy, un groupe alcényle en C_{2-28} , un groupe alcynyle en C_{2-22} , un groupe cycloalkyle en C_{3-12} , un groupe cycloalcényle en C_{3-12} , un groupe aralkyle en C_{7-9} , un groupe hétéroalkyle en C_{3-20} , un groupe cyclohétéroalkyle en C_{3-12} , un groupe hétéroalkyle en C_{5-16} , un groupe phényle ou un groupe naphthyle, les substituants étant sélectionnés parmi les groupes alkyle en C_{1-4} , les groupes alcoxy en C_{1-4} , les groupes hydroxy, les groupes sulfo, les groupes sulfato, les groupes halogènes, les groupes cyano, les groupes nitro, les groupes carboxy, les groupes phényles, les groupes phénoxy, les groupes naphtoxy, les groupes amino, les groupes n-mono-alkyle en C_{1-4} ou les groupes n-di-alkyle en C_{1-4} ou les groupes amino-hydroxyalkyle en C_{2-4} , les groupes n-phényle ou les groupes n-amino-naphthyle, ou R^5 et R^6 ou R^6 et R^7 ou R^7 et R^8 sont reliés l'un à l'autre en formant 1, 2 ou 3 cycles carbocycliques ou cycles hétérocycliques O, NR¹⁰ ou S, le cas échéant aromatiques et/ou le cas échéant substitués d'alkyle en C_{1-6} .

5. Agent selon la revendication 4, **caractérisé en ce qu'il** contient de 0,001 % en poids à 5 % en poids, en particulier de 0,05 % en poids à 0,15 % en poids en composé selon la formule (I).
6. Agent selon la revendication 4 ou 5, **caractérisé en ce qu'il** contient de la lipase, en particulier de la lipase dérivée du champignon *Humicola lanuginosa*, dans des quantités allant de 0,0005 % en poids à 0,025 % en poids, en particulier de 0,0025 % en poids à 0,01 % en poids, respectivement rapporté à la protéine active.

EP 3 030 642 B1

7. Agent selon l'une des revendications 4 à 6, **caractérisé en ce qu'il** contient des composés de peroxygène dans des quantités allant jusqu'à 50 % en poids, en particulier allant de 2 % en poids à 45 % en poids.
8. Agent selon l'une des revendications 4 à 7, **caractérisé en ce qu'il** contient des activateurs de blanchiment dans des quantités allant jusqu'à 10 % en poids, en particulier allant de 1,5 % en poids à 5 % en poids.

5

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55

IN DER BESCHREIBUNG AUFGEFÜHRTE DOKUMENTE

Diese Liste der vom Anmelder aufgeführten Dokumente wurde ausschließlich zur Information des Lesers aufgenommen und ist nicht Bestandteil des europäischen Patentdokumentes. Sie wurde mit größter Sorgfalt zusammengestellt; das EPA übernimmt jedoch keinerlei Haftung für etwaige Fehler oder Auslassungen.

In der Beschreibung aufgeführte Patentdokumente

- WO 2012080088 A1 [0004]
- WO 2009124855 A1 [0004]
- DE 102012200333 A1 [0004]