

(19)



(11)

EP 1 557 457 B1

(12)

EUROPÄISCHE PATENTSCHRIFT

(45) Veröffentlichungstag und Bekanntmachung des Hinweises auf die Patenterteilung:
14.11.2007 Patentblatt 2007/46

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

(21) Anmeldenummer: **05000385.4**

(22) Anmeldetag: **11.01.2005**

(54) **Verwendung von Übergangsmetallkomplexen als Bleichkatalysatoren in Wasch- und Reinigungsmitteln**

Use of transition metal complexes as bleach catalysts in washing and cleaning agents

Utilisation de complexes de métaux de transition comme catalyseurs de blanchiment dans des agents de lavage et de nettoyage

(84) Benannte Vertragsstaaten:
BE CH DE ES FR GB IT LI

(30) Priorität: **24.01.2004 DE 102004003710**

(43) Veröffentlichungstag der Anmeldung:
27.07.2005 Patentblatt 2005/30

(73) Patentinhaber: **Clariant Produkte (Deutschland) GmbH**
65929 Frankfurt am Main (DE)

(72) Erfinder:
• **Reinhardt, Gerd, Dr.**
65779 Kelkheim (DE)

• **Jonas, Ekaterina, Dr.**
65812 Bad Soden (DE)

(56) Entgegenhaltungen:
WO-A-20/04000985 DE-A1- 4 416 438
US-A1- 2003 017 941 US-B1- 6 340 661

• **HAZENKAMP M F ET AL: "OXIDATION CATALYSTS FOR DYE TRANSFER INHIBITION" TENSIDE, SURFACTANTS, DETERGENTS, HANSER, MUNCHEN, DE, Bd. 36, Nr. 6, November 1999 (1999-11), Seiten 393-398, XP000877843 ISSN: 0932-3414**

EP 1 557 457 B1

Anmerkung: Innerhalb von neun Monaten nach der Bekanntmachung des Hinweises auf die Erteilung des europäischen Patents kann jedermann beim Europäischen Patentamt gegen das erteilte europäische Patent Einspruch einlegen. Der Einspruch ist schriftlich einzureichen und zu begründen. Er gilt erst als eingelegt, wenn die Einspruchsgebühr entrichtet worden ist. (Art. 99(1) Europäisches Patentübereinkommen).

Beschreibung

[0001] Die vorliegende Erfindung betrifft die Verwendung bestimmter macrocyclischer, nicht überbrückter Cyclam-Liganden sowie deren Übergangsmetallkomplexe beim Bleichen von farbigen Anschmutzungen sowohl an Textilien wie auch an harten Oberflächen, sowie Wasch- und Reinigungsmittel, welche derartige Komplexverbindungen enthalten.

[0002] Anorganische Persauerstoffverbindungen, insbesondere Wasserstoffperoxid und feste Persauerstoffverbindungen, die sich in Wasser unter Freisetzung von Wasserstoffperoxid lösen, wie Natriumperborat und Natriumcarbonat-Perhydrat, werden seit langem als Oxidationsmittel zu Desinfektions- und Bleichzwecken verwendet. Die Oxidationswirkung dieser Substanzen hängt in verdünnten Lösungen stark von der Temperatur ab; so erzielt man beispielsweise mit H_2O_2 oder Perborat in alkalischen Bleichflotten erst bei Temperaturen oberhalb von etwa $80^\circ C$ eine ausreichend schnelle Bleiche verschmutzter Textilien.

[0003] Bei niedrigeren Temperaturen kann die Oxidationswirkung der anorganischen Persauerstoffverbindungen durch Zusatz sogenannter Bleichaktivatoren verbessert werden. Hierfür wurden in der Vergangenheit zahlreiche Vorschläge erarbeitet, vor allem aus den Stoffklassen der N- oder O-Acylverbindungen, beispielsweise mehrfach acylierte Alkyldiamine, insbesondere Tetraacetylglukoluril, N-acylierte Caprolactame wie Benzoylcaprolactam, Acetylcaprolactam oder Nonanoylcaprolactam, Hydantoine, Hydrazide, Triazole, Hydrotriazine, Urazole, Diketopiperazine, Sulfonylamide und Cyanurate, außerdem Carbonsäureanhydride, insbesondere Phthalsäureanhydrid und substituierte Maleinsäureanhydride, Carbonsäureester, insbesondere Natrium-nonanoyloxy-benzolsulfonat (NOBS), Natrium-isononanoyloxy-benzolsulfonat (ISONOBS) und acylierte Zuckerderivate, wie Pentaacetylglukose. Durch Zusatz dieser Substanzen kann die Bleichwirkung wässriger Peroxidlösungen so weit gesteigert werden, dass bereits bei Temperaturen um $60^\circ C$ im wesentlichen die gleichen Wirkungen wie mit der Peroxidlösung allein bei $95^\circ C$ eintreten.

[0004] Im Bemühen um energiesparende Wasch- und Bleichverfahren gewinnen in den letzten Jahren Anwendungstemperaturen deutlich unterhalb $60^\circ C$, insbesondere unterhalb $45^\circ C$ bis herunter zur Kaltwassertemperatur an Bedeutung.

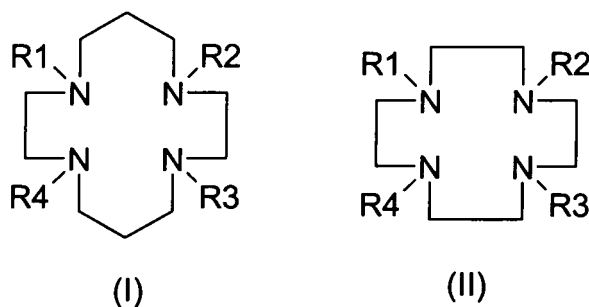
Bei diesen niedrigen Temperaturen lässt die Wirkung der bisher bekannten Aktivatorverbindungen in der Regel erkennbar nach. Es hat deshalb nicht an Bestrebungen gefehlt, für diesen Temperaturbereich wirksamere Bleichsysteme zu entwickeln, ohne dass bis heute ein überzeugender Erfolg zu verzeichnen gewesen wäre.

[0005] Ein Ansatzpunkt dazu ergibt sich durch den Einsatz von Übergangsmetallsalzen und deren Komplexverbindungen, wie sie zum Beispiel in EP 0 237 111, EP 0 272 030, EP 0 306 089, EP 0 392 592 oder EP 0 443 651 beschrieben sind. Weiterhin werden in WO 97/07191 Komplexe des Mangans, Eisens, Kobalts, Rutheniums und des Molybdäns mit Liganden vom Salen-Typ als Katalysatoren für Persauerstoffverbindungen in Reinigungslösungen für harte Oberflächen vorgeschlagen.

[0006] Eine Vielzahl von Komplexen mit macrocyclischen N-haltigen Liganden sind in den letzten Jahren in der Literatur als Bleichkatalysatoren beschrieben worden. So werden in EP 0 439 387 binucleare Metallkomplexe mit Liganden, erhalten durch Umsetzung eines Dialdehyds mit primären Polyaminen, als Sauerstoffcarrier beansprucht.

EP 0 458 397 und '398 beschreiben die Verwendung von Mangankomplexen der allgemeinen Form $[L_n Mn_m X_p]^z Y_q$, wobei L macrocyclische, N-haltige Liganden umfasst. Beschrieben werden insbesondere Liganden auf Basis 1,4,7-Trimethyl-1,4,7-triazacyclononan (Me_3TACN) und deren Derivate. Verbindungen des Typs $[LMn(OR)_3] Y$ werden in EP 0 544 519 beschrieben, wobei als Liganden insbesondere TACN, Me_3TACN , 1,5,9-Trimethyl-1,5,9-triazacyclodecan in Betracht kommen. Übergangsmetallkomplexe mit starren Liganden, insbesondere starr überbrückte N-haltige Macrocyklen mit mindestens 3 Donoratomen, von denen 2 einen Brückenkopf bilden, werden ausführlich in WO 1998/039 098 als Oxidationskatalysatoren beschrieben. Beispiele für die Liganden sind 5,12-Dimethyl-1,5,8,12-tetraaza-bicyclo[6.6.2]hexadecan (Bcyclam) und 5-N-Octyl-12-methyl-1,5,8,12-tetraaza-bicyclo[6.6.2]hexadecan. In WO 2001/048 298 werden entsprechende überbrückte Liganden für die Bleiche mit Luftsauerstoff beschrieben. Problematisch bei diesen Liganden ist jedoch deren aufwendige Herstellung, die insbesondere von der Einführung der Brücke in das Molekül herrührt. Infolgedessen sind die Gesamtausbeuten der Synthesen nicht sehr hoch.

[0007] Ähnliche Metallkomplexe basierend auf unverbrückten macrocyclischen Liganden werden in WO 2000/012 808 als "aerial bleaching systems" zum Einsatz in Wasch- und Reinigungsmitteln beansprucht. In der Vielzahl der aufgezählten potentiellen Liganden finden sich auch Cyclam-Liganden und Cyclen-Liganden der allgemeinen Formeln (I) und (II):



wobei die Gruppen R1-R4 Wasserstoff, Alkyl-, Aryl- oder Heteroarylgruppen bzw. über- bzw. verbrückende Gruppen darstellen können. Näher wird auf diese Verbindungsklasse weder in der Beschreibung noch in den Beispielen eingegangen.

15 **[0008]** Entsprechend den dortigen Angaben werden diese Verbindungen ausdrücklich nur in solchen Wasch- und Reinigungsmitteln eingesetzt, die frei sind von Wasserstoffperoxid und anderen Peroxyverbindungen.

[0009] Überraschenderweise wurde nun gefunden, dass bestimmte Verbindungen innerhalb der Gruppen der Cyclame und Cyclene (I) und (II) auch in Wasserstoffperoxid und andere Peroxyverbindungen enthaltende Wasch- und Reinigungsmitteln eingesetzt werden können und deutliche Vorteile hinsichtlich des Bleichvermögens aufweisen.

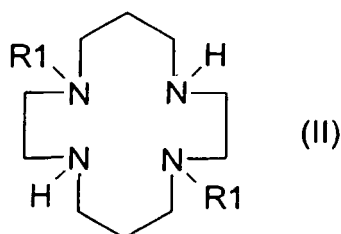
20 **[0010]** Die vorliegende Erfindung hat die Verbesserung der Oxidations- und Bleichwirkung von Wasch- und Reinigungsmitteln bei niedrigen Temperaturen unterhalb von 80°C, insbesondere im Temperaturbereich von ca. 20°C bis 45°C, zum Ziel.

[0011] Gegenstand der Erfindung ist die Verwendung von Übergangsmetallkomplexen der Formel (I)



wobei

30 M ein Metallatom aus der Gruppe Mn und Fe,
L ein Ligand der allgemeinen Formel (II)



wobei R1 eine Methyl-, Ethyl-, Propyl-, Butyl- oder Benzylgruppe darstellt,

45 X und Y ein Neutral- oder Anionligand aus der Gruppe CH₃CN, Chlorid, Bromid, Nitrat, Perchlorat, Sulfat, Citrat, Hexafluorophosphat, Trifluormethansulfonat, Tetrafluoroborat, Tetraphenylborat, oder Anionen organischer Säuren mit C₁-C₂₂ Kohlenstoffatomen,

n und m eine Zahl von 0 bis 4 bedeuten, als Bleichkatalysator in Wasch- und Reinigungsmitteln.

[0012] Bevorzugt werden Komplexe mit Übergangsmetallzentralatomen in den Oxidationsstufen +2, +3 oder +4 verwendet.

50 **[0013]** Diese Übergangsmetallkomplexe der Formel (I) werden in Wasch- und Reinigungsmitteln, insbesondere in der Textilwäsche und in Reinigungsmitteln für harte Oberflächen, insbesondere für Geschirr, und in Lösungen zum Bleichen von farbigen Ansammlungen eingesetzt. Dies geschieht zum einen in Gegenwart von Wasserstoffperoxid, Wasserstoffperoxid-freisetzenden Verbindungen oder einer Persauerstoffverbindung. Zum anderen können die Komplexe aber auch durch den Sauerstoff der Luft aktiviert werden, ohne dass der Zusatz einer Peroxoverbindung notwendig ist.

55 **[0014]** Erfindungsgemäße Eisen- oder Mangankomplexe von Cyclam oder Tetraalkylcyclam sind bereits in der Literatur beschrieben. So sind cis-(1,4,8,11-Tetraazacyclotetradecan)dichloro-eisen (III) chlorid und trans-(1,4,8,11-Tetraazacyclotetradecan)dichloro-eisen (III) chlorid in J.Chem. Soc. Dalton Trans., 1997, 3459-3463 charakterisiert. Mangan-Derivate des Tetramethylcyclams (tmc) werden z.B. in Inorg. Chem. 2001, 40, 5722-5726 beschrieben. Fe(tcm)(OTf)₂ wird

in Science, 2003, 299, 1037-1039 als Vorstufe zu $[\text{FeO}(\text{tmc})(\text{NCCH}_3)](\text{OTf})_2$ verwendet. Die Synthese von Cyclam wird u.a. in WO 1997/049691 beschrieben. Keine dieser Literaturstellen gibt Hinweise zum Einsatz dieser Verbindungen als Bleichmittel in Wasch- und Reinigungsmitteln.

[0015] Besonders bevorzugt sind Komplexe mit folgenden Liganden: 1,8-Dimethylcyclam, 1,8-Diethylcyclam und 1,8-Dibenzylcyclam.

[0016] Die Liganden (IV) und (V) können hergestellt werden nach J. Kotter et.al., Collect. Czech. Chem. Commun., 2000, 65, 243-266, oder R. Tripiet et.al., Chem. Commun., 2001, 2728-2729.

[0017] Zur Aktivierung der Komplexe kommen Persauerstoffverbindungen oder Luftsauerstoff in Frage. Als Persauerstoffverbindung kommen in erster Linie Wasserstoffperoxid, Alkaliperborat-mono beziehungsweise -tetrahydrate und/oder Alkalipercarbonate, wobei Natrium das bevorzugte Alkalimetall ist, in Betracht. Daneben können aber auch Alkalimetall- oder Ammoniumperoxosulfate, wie z.B. Kaliumperoxomonosulfat (technisch: Caroat® oder Oxone®) verwendet werden. Die Konzentration der anorganischen Oxidationsmittel an der Gesamtformulierung der Wasch- und Reinigungsmittel beträgt 2 - 90 %, vorzugsweise 5 - 60 %.

[0018] Als Persauerstoffverbindungen kommen auch Oxidationsmittel auf organischer Basis in Frage. Hierzu zählen alle bekannten Peroxycarbonsäuren, z.B. Monoperoxyphthalsäure, Peressigsäure, Dodecandiperoxyssäure, Phthalimidoperoxy-carbonsäuren wie PAP und verwandte Systeme oder Amidopersäuren.

[0019] Die Einsatzmengen an Persauerstoffverbindungen werden im allgemeinen so gewählt, dass in den Lösungen der Wasch- und Reinigungsmittel zwischen 10 ppm und 10 % Aktivsauerstoff, vorzugsweise zwischen 50 ppm und 5000 ppm Aktivsauerstoff vorhanden sind. Auch die verwendete Menge an bleichverstärkender Komplexverbindung hängt vom Anwendungszweck ab. Je nach gewünschtem Aktivierungsgrad wird sie in einer Menge von 0,01 mmol bis 25 mmol, vorzugsweise 0,1 mmol bis 2 mmol Komplex pro Mol Persauerstoffverbindung verwendet, doch können in besonderen Fällen diese Grenzen auch über- oder unterschritten werden. In Wasch- und Reinigungsmitteln sind vorzugsweise 0,0025 bis 1 Gew.-%, insbesondere 0,01 bis 0,5 Gew.-% an der oben definierten bleichverstärkenden Komplexverbindung enthalten.

[0020] Neben den erfindungsgemäßen Eisen- oder Mangankomplexen, Wasserstoffperoxid und Persalzen können weitere Bleichkatalysatoren oder Bleichaktivatoren eingesetzt werden, um das Wirkspektrum der erfindungsgemäßen Bleichsysteme zu verbreitern und die Effizienz insbesondere hinsichtlich der keimabtötenden Wirkung (Desinfektion) zu steigern.

Zusätzlich zu den erfindungsgemäß eingesetzten Komplexverbindungen können konventionelle Bleichaktivatoren, das heißt Verbindungen, die unter Perhydrolysebedingungen Peroxocarbonsäuren freisetzen, eingesetzt werden. Geeignet sind die üblichen Bleichaktivatoren, die O- und/oder N-Acylgruppen enthalten. Bevorzugt sind mehrfach acylierte Alkylendiamine, insbesondere Tetraacetylenylendianim (TAED), acylierte Glykolorile, insbesondere Tetraacetyl-glykoloril (TAGU), acylierte Triazinderivate- insbesondere 1,5-Diacetyl-2,4-dioxohexahydro-1,3,5-triazin (DADHT), acylierte Phenylsulfonate, insbesondere Nonanoyl- oder Isononanoyloxybenzolsulfonat (NOBS bzw. ISONOBS) oder deren Amidoderivate, acylierte mehrwertige Alkohole, insbesondere Triacetin, Ethylenglykoldiacetat und 2,5-Diacetoxy-2,5-dihydrofuran sowie acetyliertes Sorbit und Mannit, und acylierte Zuckerderivate, insbesondere Pentaacetylglukose (PAG), Pentaacetylfructose, Tetraacetylxylose und Octaacetylactose sowie acetyliertes, gegebenenfalls N-alkyliertes Glucamin und Gluconolacton. Weiterhin sind offenkettige oder cyclische Nitrilquats für diesen Einsatzzweck geeignet. Auch die aus der deutschen Patentanmeldung DE 44 43 177 bekannten Kombinationen konventioneller Bleichaktivatoren können eingesetzt werden. Weiterhin können Benzoylcaprolactam oder Acetylcaprolactam zur Anwendung kommen. Zusätzlich sind auch Kombinationen der erfindungsgemäßen Komplexe mit anderen Metallkomplexen einsetzbar.

[0021] Der Begriff der Bleiche umfasst hier sowohl das Bleichen von auf der Textiloberfläche befindendem Schmutz als auch das Bleichen von in der Waschflotte befindlichem, von der textilen Oberfläche abgelöstem Schmutz. Für das Bleichen von Anschmutzungen auf harten Oberflächen gilt sinngemäß das gleiche. Weitere potentielle Anwendungen finden sich im Personal Care Bereich z.B. bei der Bleiche von Haaren und zur Verbesserung der Wirksamkeit von Gebissreinigern. Des weiteren finden die beschriebenen Metallkomplexe Verwendung in gewerblichen Wäschereien, bei der Holz- und Papierbleiche, der Bleiche von Baumwolle und in Desinfektionsmitteln.

[0022] Weiterhin betrifft die Erfindung ein Verfahren zur Reinigung von Textilien wie auch von harten Oberflächen, insbesondere von Geschirr, unter Einsatz der genannten Komplexverbindungen zusammen mit Persauerstoffverbindungen in wässriger, gegebenenfalls weitere Wasch- beziehungsweise Reinigungsmittelbestandteile enthaltender Lösung, sowie Waschmittel und Reinigungsmittel für harte Oberflächen, insbesondere Reinigungsmittel für Geschirr, wobei solche für den Einsatz in maschinellen Verfahren bevorzugt sind, die derartige Komplexverbindungen enthalten.

[0023] Die erfindungsgemäße Verwendung besteht im wesentlichen darin, bei mit farbigen Anschmutzungen verunreinigten harten Oberflächen beziehungsweise bei verschmutzten Textilien Bedingungen zu schaffen, unter denen ein peroxidisches Oxidationsmittel und die Komplexverbindung miteinander reagieren können, mit dem Ziel, stärker oxidierend wirkende Folgeprodukte zu erhalten. Solche Bedingungen liegen insbesondere dann vor, wenn die Reaktionspartner in wässriger Lösung aufeinander treffen. Dies kann durch separate Zugabe der Persauerstoffverbindung und des Komplexes zu der wässrigen Lösung des Wasch- und Reinigungsmittels geschehen. Besonders vorteilhaft wird das erfin-

dungsgemäße Verfahren jedoch unter Verwendung eines Waschmittels beziehungsweise Reinigungsmittels für harte Oberflächen, das die Komplexverbindung und gegebenenfalls ein persauerstoffhaltiges Oxidationsmittel enthält, durchgeführt. Die Persauerstoffverbindung kann auch separat in Substanz oder als vorzugsweise wässrige Lösung oder Suspension zur Lösung zugegeben werden, wenn ein persauerstofffreies Wasch- oder Reinigungsmittel verwendet wird.

[0024] Die Wasch- und Reinigungsmittel, die als Granulate, pulver- oder tablettförmige Feststoffe, als sonstige Formkörper, homogene Lösungen oder Suspensionen vorliegen können, können außer dem genannten bleichverstärkenden Metallkomplex im Prinzip alle bekannten und in derartigen Mitteln üblichen Inhaltsstoffe enthalten. Die Mittel können insbesondere Buildersubstanzen, oberflächenaktive Tenside, Persauerstoffverbindungen, zusätzliche Persauerstoff-Aktivatoren oder organische Persäuren, wassermischbare organische Lösungsmittel, Sequestrierungsmittel, Enzyme, sowie spezielle Additive mit farb- oder faserschonender Wirkung enthalten.

[0025] Weitere Hilfsstoffe wie Elektrolyte, pH-Regulatoren, Silberkorrosionsinhibitoren, Schaumregulatoren sowie Farb- und Duftstoffe sind möglich.

[0026] Ein erfindungsgemäßes Reinigungsmittel für harte Oberflächen kann darüber hinaus abrasiv wirkende Bestandteile, insbesondere Quarzmehle, Holzmehle, Kunststoffmehle, Kreiden und Mikroglasskugeln sowie deren Gemische enthalten. Abrasivstoffe sind in den Reinigungsmitteln vorzugsweise nicht über 20 Gew.-%, insbesondere von 5 bis 15 Gew.-%, enthalten.

[0027] Die Wasch- und Reinigungsmittel können ein oder mehrere Tenside enthalten, wobei insbesondere anionische Tenside, nichtionische Tenside und deren Gemische, aber auch kationische, zwitterionische und amphotere Tenside in Frage kommen. Derartige Tenside sind in erfindungsgemäßen Waschmitteln in Mengenanteilen von vorzugsweise 1 bis 50 Gew.-%, insbesondere von 3 bis 30 Gew.-%, enthalten, wohingegen in Reinigungsmitteln für harte Oberflächen normalerweise geringere Anteile, das heißt Mengen bis zu 20 Gew.-%, insbesondere bis zu 10 Gew.-% und vorzugsweise im Bereich von 0,5 bis 5 Gew.-% enthalten sind. In Reinigungsmitteln für den Einsatz in maschinellen Geschirrspülverfahren werden normalerweise schaumarme Verbindungen eingesetzt.

[0028] Geeignete anionische Tenside sind insbesondere Seifen und solche, die Sulfat- oder Sulfonatgruppen enthalten. Als Tenside vom Sulfonat-Typ kommen vorzugsweise C₉-C₁₃-Alkylbenzolsulfonate, Olefinsulfonate, das heißt Gemische aus Alken- und Hydroxyalkansulfonaten sowie Disulfonaten, wie man sie beispielsweise aus Monoolefinen mit end- oder innenständiger Doppelbindung durch Sulfonieren mit gasförmigem Schwefeltrioxid und anschließende alkalische oder saure Hydrolyse der Sulfonierungsprodukte erhält, in Betracht. Geeignet sind auch Alkansulfonate, die aus C₁₂-C₁₈-Alkanen beispielsweise durch Sulfochlorierung oder Sulfoxidation mit anschließender Hydrolyse beziehungsweise Neutralisation gewonnen werden. Geeignet sind auch die Ester von alpha-Sulfofettsäuren (Estersulfonate), zum Beispiel die alpha-sulfonierten Methylester der hydrierten Kokos-, Palmkern- oder Talgfettsäuren, die durch Sulfonierung der Methylester von Fettsäuren pflanzlichen und/oder tierischen Ursprungs mit 8 bis 20 C-Atomen im Fettsäuremolekül und nachfolgende Neutralisation zu wasserlöslichen Mono-Salzen hergestellt werden.

[0029] Weitere geeignete Anionentenside sind sulfierte Fettsäureglycerinester, welche Mono-, Di- und Triester sowie deren Gemische darstellen. Als Alk(en)ylsulfate werden die Alkali- und insbesondere die Natriumsalze der Schwefelsäurehalbester der C₁₂-C₁₈-Fettalkohole beispielsweise aus Kokosfettalkohol, Talgfettalkohol, Lauryl-, Myristyl-, Cetyl- oder Stearylalkohol oder der C₈-C₂₀-Oxoalkohole und diejenigen Halbester sekundärer Alkohole dieser Kettenlänge bevorzugt. Weiterhin bevorzugt sind Alk(en)ylsulfate der genannten Kettenlänge, welche einen synthetischen, auf petrochemischer Basis hergestellten geradkettigen Alkylrest enthalten. Auch 2,3-Alkylsulfate, sind geeignete Anionentenside. Geeignet sind auch die Schwefelsäuremonoester der mit 1 bis 6 Mol Ethylenoxid ethoxylierten geradkettigen oder verzweigten Alkohole, wie 2-Methylverzweigte C₉-C₁₁-Alkohole mit im Durchschnitt 3,5 Mol Ethylenoxid (EO) oder C₁₂-C₁₈-Fettalkohole mit 1 bis 4 EO.

[0030] Zu den bevorzugten Anionentensiden gehören auch die Salze der Alkylsulfobornsteinsäure, die auch als Sulfo-succinate oder als Sulfobornsteinsäureester bezeichnet werden, und die Monoester und/oder Diester der Sulfobornsteinsäure mit Alkoholen, vorzugsweise mit Fettalkoholen und insbesondere mit ethoxylierten Fettalkoholen darstellen. Bevorzugte Sulfo-succinate enthalten C₈-C₁₈-Fettalkoholreste oder Mischungen aus diesen. Als weitere anionische Tenside kommen Fettsäurederivate von Aminosäuren, beispielsweise von N-Methyltaurin (Tauride) und/oder von N-Methylglycin (Sarkosinate) in Betracht. Als weitere anionische Tenside kommen insbesondere Seifen, beispielsweise in Mengen von 0,2 bis 5 Gew.-%, in Betracht. Geeignet sind insbesondere gesättigte Fettsäureseifen, wie die Salze der Laurinsäure, Myristinsäure, Palmitinsäure, Stearinsäure, hydrierten Erucasäure und Behensäure sowie insbesondere aus natürlichen Fettsäuren, zum Beispiel Kokos-, Palmkern- oder Talgfettsäuren, abgeleitete Seifengemische.

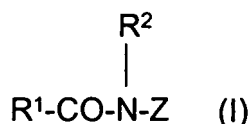
[0031] Die anionischen Tenside, einschließlich der Seifen, können in Form ihrer Natrium-, Kalium- oder Ammoniumsalze sowie als lösliche Salze organischer Basen, wie Mono-, Di- oder Triethanolamin, vorliegen. Vorzugsweise liegen die anionischen Tenside in Form ihrer Natrium- oder Kaliumsalze, insbesondere in Form der Natriumsalze vor. Anionische Tenside sind in erfindungsgemäßen Waschmitteln vorzugsweise in Mengen von 0,5 bis 10 Gew.-% und insbesondere in Mengen von 5 bis 25 Gew.-% enthalten.

[0032] Als nichtionische Tenside werden vorzugsweise alkoxylierte, vorteilhafterweise ethoxylierte, insbesondere primäre Alkohole mit vorzugsweise 8 bis 18 C-Atomen und durchschnittlich 1 bis 12 Mol Ethylenoxid (EO) pro Mol Alkohol

eingesetzt, in denen der Alkoholrest linear oder bevorzugt in 2-Stellung methylverzweigt sein kann, beziehungsweise lineare und methylverzweigte Reste im Gemisch enthalten kann, so wie sie üblicherweise in Oxoalkoholresten vorliegen. Insbesondere sind jedoch Alkoholethoxylate mit linearen Resten aus Alkoholen nativen Ursprungs mit 12 bis 18 C-Atomen, z. B. aus Kokos-, Palm, Talgfett- oder Oleylalkohol, und durchschnittlich 2 bis 8 EO pro Mol Alkohol bevorzugt.

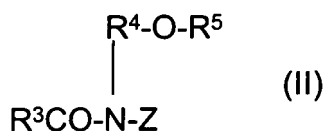
Zu den bevorzugten ethoxylierten Alkoholen gehören beispielsweise C₁₂-C₁₄-Alkohole mit 3 EO oder 4 EO, C₉-C₁₁-Alkohole mit 7 EO, C₁₃-C₁₅-Alkohole mit 3 EO, 5 EO, 7 EO oder 8 EO, C₁₂-C₁₈-Alkohole mit 3 EO, 5 EO oder 7 EO und Mischungen aus diesen, wie Mischungen aus C₁₂-C₁₄-Alkohol mit 3 EO und C₁₂-C₁₈-Alkohol mit 7 EO. Die angegebenen Ethoxylierungsgrade stellen statistische Mittelwerte dar, die für ein spezielles Produkt eine ganze oder eine gebrochene Zahl sein können. Bevorzugte Alkoholethoxylate weisen eine eingeeengte Homologenverteilung auf (narrow range ethoxylates, NRE). Zusätzlich zu diesen nichtionischen Tensiden können auch Fettalkohole mit mehr als 12 EO eingesetzt werden. Beispiele hierfür sind (Talg-) Fettalkohole mit 14 EO, 16 EO, 20 EO, 25 EO, 30 EO oder 40 EO.

[0033] Zu den nichtionischen Tensiden zählen auch Alkylglykoside der allgemeinen Formel RO(G)_x, in der R einen primären geradkettigen oder methylverzweigten, insbesondere in 2-Stellung methylverzweigten aliphatischen Rest mit 8 bis 22, vorzugsweise 12 bis 18 C-Atomen bedeutet und G für eine Glykoseeinheit mit 5 oder 6 C-Atomen, vorzugsweise für Glucose, steht. Der Oligomerisierungsgrad x, der die Verteilung von Monoglykosiden und Oligoglykosiden angibt, ist eine beliebige Zahl - die als analytisch zu bestimmende Größe auch gebrochene Werte annehmen kann - zwischen 1 und 10; vorzugsweise liegt x bei 1,2 bis 1,4. Ebenfalls geeignet sind Polyhydroxyfettsäureamide der Formel (I),



in der Rest R¹ CO für einen aliphatischen Acylrest mit 6 bis 22 Kohlenstoffatomen, R² für Wasserstoff, einen Alkyl- oder Hydroxyalkylrest mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen und [Z] für einen linearen oder verzweigten Polyhydroxyalkylrest mit 3 bis 10 Kohlenstoffatomen und 3 bis 10 Hydroxylgruppen steht. Vorzugsweise leiten sich die Polyhydroxyfettsäureamide von reduzierenden Zuckern mit 5 oder 6 Kohlenstoffatomen, insbesondere von der Glucose ab.

Zur Gruppe der Polyhydroxyfettsäureamide gehören auch Verbindungen der Formel (II)

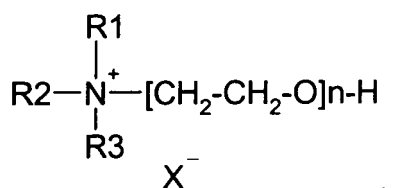


in der R³ einen linearen oder verzweigten Alkyl- oder Alkenylrest mit 7 bis 21 Kohlenstoffatomen, R⁴ einen linearen, verzweigten oder cyclischen Alkylrest oder einen Arylenrest mit 6 bis 8 Kohlenstoffatomen und R⁵ einen linearen, verzweigten oder cyclischen Alkylrest oder einen Arylrest oder einen Oxy-Alkylrest mit 1 bis 8 Kohlenstoffatomen bedeutet, wobei C₁-C₄-Alkyl- oder Phenylreste bevorzugt sind, und [Z] für einen linearen Polyhydroxyalkylrest, dessen Alkylkette mit mindestens zwei Hydroxylgruppen substituiert ist, oder alkoxylierte, vorzugsweise ethoxylierte oder propoxylierte Derivate dieses Restes steht. [Z] wird auch hier vorzugsweise durch reduktive Aminierung eines Zuckers wie Glucose, Fructose, Maltose, Lactose, Galactose, Mannose oder Xylose erhalten. Die N-Alkoxy- oder N-Alyloxysubstituierten Verbindungen können dann beispielsweise durch Umsetzung mit Fettsäuremethylestern in Gegenwart eines Alkoxids als Katalysator in die gewünschten Polyhydroxyfettsäureamide überführt werden.

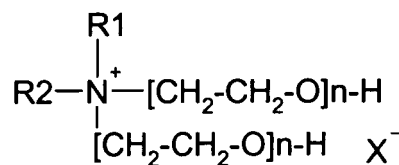
[0034] Eine weitere Klasse bevorzugt eingesetzter nichtionischer Tenside, die entweder als alleiniges nichtionisches Tensid oder in Kombination mit anderen nichtionischen Tensiden, insbesondere zusammen mit alkoxylierten Fettalkoholen und/oder Alkylglykosiden, eingesetzt werden, sind alkoxylierte, vorzugsweise ethoxylierte oder propoxylierte Fettsäurealkylester, vorzugsweise mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen in der Alkylkette, insbesondere Fettsäuremethylester.

[0035] Auch nichtionische Tenside vom Typ der Aminoxide, beispielsweise N-Kokosalkyl-N,N-dimethylaminoxid und N-Talgalkyl-N,N-dihydroxyethylaminoxid und der Fettsäurealkanolamide können geeignet sein.

[0036] Aus der großen Gruppe der kationischen Tenside sind insbesondere Hydroxyalkylquats der allgemeinen Strukturen (III) und (IV) bevorzugt.



(III)



(IV)

mit den Resten R1, R2, R3 = C₁-C₂₂ Alkyl, und n = 1 bis 5.

[0037] Als weitere Tenside kommen sogenannte Gemini-Tenside in Betracht. Hierunter werden im allgemeinen solche Verbindungen verstanden, die zwei hydrophile Gruppen pro Molekül besitzen. Diese Gruppen sind in der Regel durch einen sogenannten "Spacer" voneinander getrennt. Dieser Spacer ist in der Regel eine Kohlenstoffkette, die lang genug sein sollte, dass die hydrophilen Gruppen einen ausreichenden Abstand haben, damit sie unabhängig voneinander agieren können. Derartige Tenside zeichnen sich allgemeinen durch eine ungewöhnlich geringe kritische Micellkonzentration und die Fähigkeit, die Oberflächenspannung des Wassers stark zu reduzieren, aus. Eingesetzt werden können aber auch Gemini-Polyhydroxyfettsäureamide oder Poly-Polyhydroxyfettsäureamide. Weitere Tensidtypen können dendrimere Strukturen aufweisen.

[0038] Ein erfindungsgemäßes Waschmittel enthält vorzugsweise mindestens einen wasserlöslichen und/oder wasserunlöslichen, organischen und/oder anorganischen Builder.

[0039] Als wasserlösliche anorganische Buildersmaterialien kommen insbesondere Alkalisilikate und polymere Alkaliphosphate, die in Form ihrer alkalischen, neutralen oder sauren Natrium- oder Kaliumsalze vorliegen können, in Betracht. Beispiele hierfür sind Trinatriumphosphat, Tetranatriumdiphosphat, Dinatriumdihydrogendiphosphat, Pentanatriumtriphosphat, sogenanntes Natriumhexametaphosphat sowie die entsprechenden Kaliumsalze beziehungsweise Gemische aus Natrium- und Kaliumsalzen. Als wasserunlösliche, wasserdispergierbare anorganische Buildersmaterialien werden insbesondere kristalline oder amorphe Alkalialumosilikate, in Mengen von bis zu 50 Gew.-% eingesetzt. Unter diesen sind die kristallinen Natriumalumosilikate in Waschmittelqualität, insbesondere Zeolith A, P und gegebenenfalls X, allein oder in Mischungen, beispielsweise in Form eines Co-Kristallisats aus den Zeolithen A und X bevorzugt. Ihr Calciumbindevermögen, das nach den Angaben der deutschen Patentschrift DE 24 12 837 bestimmt werden kann, liegt in der Regel im Bereich von 100 bis 200 mg CaO pro Gramm. Geeignete Buildersubstanzen sind weiterhin kristalline Alkalisilikate, die allein oder im Gemisch mit amorphen Silikaten vorliegen können. Die als Gerüststoffe 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 Na₂ : SiO₂, von 1 : 2 bis 1 : 2,8. Solche Silikate können nach dem Verfahren der europäischen Patentanmeldung EP 0 425 427 hergestellt werden. 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 so genannte 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. Kristalline Schichtsilikate, die unter diese allgemeine Formel fallen, werden beispielsweise in der europäischen Patentanmeldung EP 0 164 514 beschrieben. Bevorzugte kristalline Schichtsilikate sind solche, bei denen x in der genannten allgemeinen Formel die Werte 2 oder 3 annimmt. Insbesondere sind sowohl α- als auch β-Natriumdisilikate (Na₂Si₂O₅ · y H₂O) bevorzugt, wobei β-Natriumdisilikat beispielsweise nach dem Verfahren erhalten werden kann, das in WO 91/08171 beschrieben ist. β-Natriumsilikate mit einem Modul zwischen 1,9 und 3,2 können gemäß den japanischen Patentanmeldungen JP 04/238 809 oder JP 04/260 6 10 hergestellt werden. Auch aus amorphen Silikaten hergestellte, praktisch wasserfreie kristalline Alkalisilikate der obengenannten allgemeinen Formel, in der x eine Zahl von 1,9 bis 2,1 bedeutet, können eingesetzt werden. In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform derartiger Mittel wird ein kristallines Natriumschichtsilikat mit einem Modul von 2 bis 3 eingesetzt. Kristalline Natriumsilikate mit einem Modul im Bereich von 1,9 bis 3,5, werden in einer weiteren bevorzugten Ausführungsform eingesetzt. In einer bevorzugten Ausgestaltung setzt man ein granulares Compound aus Alkalisilikat und Alkalicarbonat ein, wie es beispielsweise unter dem Namen Nabion® im Handel erhältlich ist. Falls als zusätzliche Buildersubstanz auch Alkalialumosilikat, insbesondere Zeolith, vorhanden ist, beträgt das Gewichtsverhältnis Alumosilikat zu Silikat, jeweils bezogen auf wasserfreie Aktivsubstanzen, vorzugsweise 1 : 10 bis 10 : 1. In Mitteln, die sowohl amorphe als auch kristalline Alkalisilikate enthalten, beträgt das Gewichtsverhältnis von amorphem Alkalisilikat zu kristallinem Alkalisilikat vorzugsweise 1 : 2 bis 2 : 1 und insbesondere 1 : 1 bis 2 : 1.

Derartige Buildersubstanzen sind in erfindungsgemäßen Mitteln vorzugsweise in Mengen bis zu 60 Gew.-%, insbesondere von 5 bis 40 Gew.-%, enthalten.

[0040] Zu den wasserlöslichen organischen Buildersubstanzen gehören Polycarbonsäuren, insbesondere Zitronensäure und Zuckersäuren, Aminopolycarbonsäuren, insbesondere Methylglycindiessigsäure, Nitrilotriessigsäure und

Ethylendiamintetraessigsäure sowie Polyasparaginsäure.

[0041] Polyphosphonsäuren, insbesondere Aminotris(methylenphosphonsäure), Ethylendiamintetrakis(methylenphosphonsäure) und 1-Hydroxyethan-1,1-diphosphonsäure können ebenfalls eingesetzt werden. Bevorzugt sind auch polymere (Poly-)carbonsäuren, insbesondere die durch Oxidation von Polysacchariden beziehungsweise Dextrinen zugänglichen Polycarboxylate der internationalen Patentanmeldung WO 93/161 10 beziehungsweise der internationalen Patentanmeldung WO 92/18542 oder der europäischen Patentschrift EP 0 232 202, polymere Acrylsäuren, Methacrylsäuren, Maleinsäuren und Mischpolymere aus diesen, die auch geringe Anteile polymerisierbarer Substanzen ohne Carbonsäurefunktionalität einpolymerisiert enthalten können. Die relative Molekülmasse der Homopolymeren ungesättigter Carbonsäuren liegt im allgemeinen zwischen 5000 und 200 000, die der Copolymeren zwischen 2000 und 200 000, vorzugsweise 50 000 bis 120 000, jeweils bezogen auf freie Säure. Ein besonders bevorzugtes Acrylsäure-Maleinsäure-Copolymer weist eine relative Molekülmasse von 50 000 bis 100 000 auf. Handelsübliche Produkte sind zum Beispiel Sokalan® CP 5, CP 10 und PA 30 der Firma BASF. Geeignet sind weiterhin 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 einem veresterten Vinylalkohol 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, wobei Maleinsäure besonders bevorzugt ist, und/oder ein Derivat einer Allylsulfonsäure, die in 2-Stellung mit einem Alkyl- oder Arylrest substituiert ist, sein. Derartige Polymere lassen sich insbesondere nach Verfahren herstellen, die in den deutschen Patentschriften DE 42 21 381 und DE 43 00 772 beschrieben sind, und weisen im allgemeinen eine relative Molekülmasse zwischen 1000 und 200 000 auf. Weitere bevorzugte Copolymere sind solche, die in den deutschen Patentanmeldungen DE 43 03 320 und DE 44 17 734 beschrieben werden und als Monomere vorzugsweise Acrolein und Acrylsäure/Acrylsäuresalze beziehungsweise Vinylacetat aufweisen.

[0042] Die organischen Buildersubstanzen können, insbesondere zur Herstellung flüssiger Mittel, in Form wässriger Lösungen, vorzugsweise in Form 30 bis 50 gew.-%iger wässriger Lösungen eingesetzt werden. Alle genannten Säuren werden in der Regel in Form ihrer wasserlöslichen Salze, insbesondere ihre Alkalisalze, eingesetzt.

[0043] Derartige organische Buildersubstanzen können gewünschtenfalls in Mengen bis zu 40 Gew.-%, insbesondere bis zu 25 Gew.-% und vorzugsweise von 1 bis 8 Gew.-% enthalten sein. Mengen nahe der genannten Obergrenze werden vorzugsweise in pastenförmigen oder flüssigen, insbesondere wasserhaltigen Mitteln eingesetzt.

[0044] Als wasserlösliche Builderkomponenten in erfindungsgemäßen Reinigungsmitteln für harte Oberflächen kommen prinzipiell alle in Mitteln für die maschinelle Reinigung von Geschirr üblicherweise eingesetzten Builder in Frage, zum Beispiel die obengenannten Alkaliphosphate. Ihre Mengen können im Bereich von bis zu etwa 60 Gew.-%, insbesondere 5 bis 20 Gew.-%, bezogen auf das gesamte Mittel liegen. Weitere mögliche wasserlösliche Builder-Komponenten sind neben Polyphosphonaten und Phosphonatalkylcarboxylaten zum Beispiel organische Polymere nativen oder synthetischen Ursprungs vom oben aufgeführten Typ der Polycarboxylate, die insbesondere in Hartwasserregionen als Co-Builder wirken, und natürlich vorkommende Hydroxycarbonsäuren wie zum Beispiel Mono-, Dihydroxybernsteinsäure, alpha-Hydroxypropionsäure und Gluconsäure. Zu den bevorzugten organischen Builder-Komponenten gehören die Salze der Zitronensäure, insbesondere Natriumcitrat. Als Natriumcitrat kommen wasserfreies Triatriumcitrat und vorzugsweise Trinatriumcitratdihydrat in Betracht. Trinatriumcitratdihydrat kann als fein- oder grobkristallines Pulver eingesetzt werden. In Abhängigkeit vom letztlich in den erfindungsgemäßen Reinigungsmitteln eingestellten pH-Wert können auch die zu den genannten Co-Builder-Salzen korrespondierenden Säuren vorliegen.

[0045] Zu den in erfindungsgemäßen Mitteln gegebenenfalls enthaltenen Enzymen gehören Proteasen, Amylasen, Pullulanasen, Cellulasen, Cutinasen und/oder Lipasen, beispielsweise Proteasen wie BLAP®, Optimase®, Opticlean®, Maxacal®, Maxapem®, Durazym®, Purafect® OxP, Esperase® und/oder Savinase®, Amylasen wie Termamy®, Amylase-LT, Maxamyl®, Duramyl®, Purafectel OxAm, Cellulasen wie Celluzyme®, Carezyme®, K-AC® und/oder die aus den internationalen Patentanmeldungen WO 96/34108 und WO 96/34092 bekannten Cellulasen und/oder Lipasen wie Lipolase®, Lipomax®, Lumafast® und/oder Lipozym®. Die verwendeten Enzyme können, wie zum Beispiel in den internationalen Patentanmeldungen WO 92/111347 oder WO 94/23005 beschrieben, an Trägerstoffen adsorbiert und/oder in Hüllsubstanzen eingebettet sein, um sie gegen vorzeitige Inaktivierung zu schützen. Sie sind in erfindungsgemäßen Wasch- und Reinigungsmitteln vorzugsweise in Mengen bis zu 10 Gew.-%, insbesondere von 0,05 bis 5 Gew.-%, enthalten, wobei besonders bevorzugt gegen oxidativen Abbau stabilisierte Enzyme, eingesetzt werden.

[0046] Vorzugsweise enthalten erfindungsgemäße maschinelle Geschirrrreinigungsmittel die üblichen Alkaliträger wie zum Beispiel Alkalisilikate, Alkalicarbonate und/oder Alkalihydrogencarbonate. Zu den üblicherweise eingesetzten Alkaliträgern zählen Carbonate, Hydrogencarbonate und Alkalisilikate mit einem Molverhältnis SiO₂/M₂O (M = Alkaliatom) von 1 : 1 bis 2,5 : 1. Alkalisilikate können dabei in Mengen von bis zu 40 Gew.-%, insbesondere 3 bis 30 Gew.-%, bezogen auf das gesamte Mittel, enthalten sein. Das in erfindungsgemäßen Reinigungsmitteln bevorzugt eingesetzte

Alkaliträgersystem ist ein Gemisch aus Carbonat und Hydrogencarbonat, vorzugsweise Natriumcarbonat und -hydrogencarbonat, das in einer Menge von bis zu 50 Gew.-%, vorzugsweise 5 bis 40 Gew.-%, enthalten sein kann.

[0047] Ein weiterer Erfindungsgegenstand ist ein Mittel zum maschinellen Reinigen von Geschirr, enthaltend 15 bis 65 Gew.-%, insbesondere 20 bis 60 Gew.-% wasserlösliche Builderkomponente, 5 bis 25 Gew.-%, insbesondere 8 bis 17 Gew.-% Bleichmittel auf Sauerstoffbasis, jeweils bezogen auf das gesamte Mittel, und 0,1 bis 1 Gew.-% einer oder mehrerer der oben definierten Metallkomplexe. Ein derartiges Mittel ist vorzugsweise niederalkalisch, d.h. seine Lösung weist einen pH-Wert von 8 bis 11,5, insbesondere 9 bis 11 auf.

[0048] In einer weiteren Ausführungsform erfindungsgemäßer Mittel zur automatischen Reinigung von Geschirr sind 20 bis 60 Gew.-% wasserlöslicher organischer Builder, insbesondere Alkalicitrat, 3 bis 20 Gew.-% Alkalicarbonat und 3 bis 40 Gew.-% Alkalidisilikat enthalten.

[0049] Um einen Silberkorrosionsschutz zu bewirken, können in erfindungsgemäßen Reinigungsmitteln für Geschirr Silberkorrosionsinhibitoren eingesetzt werden. Bevorzugte Silberkorrosionsschutzmittel sind organische Sulfide wie Cystin und Cystein, zwei- oder dreiwertige Phenole, gegebenenfalls alkyl- oder arylsubstituierte Triazole wie Benzotriazol, Isocyanursäure, Titan-, Zirkonium-, Hafnium-, Molybdän-, Vanadium- oder Cersalze und/oder -komplexe, sowie Salze und/oder Komplexe der in den erfindungsgemäß geeigneten Komplexen enthaltenen Metalle mit anderen als in Formel (I) vorgebenen Liganden.

[0050] Sofern die Mittel bei der Anwendung zu stark schäumen, können ihnen noch bis zu 6 Gew.-%, vorzugsweise etwa 0,5 bis 4 Gew.-% einer schaumregulierenden Verbindung, vorzugsweise aus der Gruppe umfassend Silikone, Paraffine, Paraffin-Alkohol-Kombinationen, hydrophobierte Kieselsäuren, Bisfettsäureamide sowie deren Gemische und sonstige bekannte im Handel erhältliche Schauminhibitoren zugesetzt werden. Vorzugsweise sind die Schauminhibitoren, insbesondere Silikon- und/oder paraffinhaltige Schauminhibitoren, an eine granulare, in Wasser lösliche beziehungsweise dispergierbare Trägersubstanz gebunden. Insbesondere sind dabei Mischungen aus Paraffinen und Bistearylethylendiamid bevorzugt. Weitere fakultative Inhaltsstoffe in den erfindungsgemäßen Mitteln sind zum Beispiel Parfümöle.

[0051] Zu den in den erfindungsgemäßen Mitteln, insbesondere wenn sie in flüssiger oder pastöser Form vorliegen, verwendbaren organischen Lösungsmitteln gehören Alkohole mit 1 bis 4 C-Atomen, insbesondere Methanol, Ethanol, Isopropanol und tert-Butanol, Diöle mit 2 bis 4 C-Atomen, insbesondere Ethylenglykol und Propylenglykol, sowie deren Gemische und die aus den genannten Verbindungsklassen ableitbaren Ether. Derartige wassermischbare Lösungsmittel sind in den erfindungsgemäßen Reinigungsmitteln vorzugsweise nicht über 20 Gew.-%, insbesondere von 1 bis 15 Gew.-%, vorhanden.

[0052] Zur Einstellung eines gewünschten, sich durch die Mischung der übrigen Komponenten nicht von selbst ergebenden pH-Werts können die erfindungsgemäßen Mittel System- und umweltverträgliche Säuren, insbesondere Zitronensäure, Essigsäure, Weinsäure, Äpfelsäure, Milchsäure, Glykolsäure, Bernsteinsäure, Glutarsäure und/oder Adipinsäure, aber auch Mineralsäuren, insbesondere Schwefelsäure oder Alkalihydrogensulfate, oder Basen, insbesondere Ammonium- oder Alkalihydroxide, enthalten. Derartige pH-Regulatoren sind in den erfindungsgemäßen Mitteln vorzugsweise nicht über 10 Gew.-%, insbesondere von 0,5 bis 6 Gew.-%, enthalten.

[0053] Die erfindungsgemäßen Mittel liegen als pulverförmige, granulare oder tablettenförmige Präparate vor, die in an sich bekannter Weise, beispielsweise durch Mischen, Granulieren, Walzenkompaktieren und/oder durch Sprühtrocknung der thermisch belastbaren Komponenten und Zumischen der empfindlicheren Komponenten, zu denen insbesondere Enzyme, Bleichmittel und der Bleichkatalysator zu rechnen sind, hergestellt werden können. Erfindungsgemäße Mittel in Form wässriger oder sonstige übliche Lösungsmittel enthaltender Lösungen werden besonders vorteilhaft durch einfaches Mischen der Inhaltsstoffe, die in Substanz oder als Lösung in einen automatischen Mischer gegeben werden können, hergestellt.

[0054] Zur Herstellung von teilchenförmigen Mitteln mit erhöhtem Schüttgewicht, insbesondere im Bereich von 650 g/l bis 950 g/l, ist ein aus der europäischen Patentschrift EP 0 486 592 bekanntes, einen Extrusionsschritt aufweisendes Verfahren bevorzugt. Eine weitere bevorzugte Herstellung mit Hilfe eines Granulationsverfahrens ist in der europäischen Patentschrift EP 0 642 576 beschrieben. Die Herstellung erfindungsgemäßer Mittel in Form von nicht staubenden, lagerstabil rieselfähigen Pulvern und/oder Granulaten mit hohen Schüttdichten im Bereich von 800 bis 1000 g/l kann auch dadurch erfolgen, dass man in einer ersten Verfahrensstufe die Builder-Komponenten mit wenigstens einem Anteil flüssiger Mischungskomponenten unter Erhöhung der Schüttdichte dieses Vorgemisches vermischt und nachfolgend - gewünschtenfalls nach einer Zwischentrocknung - die weiteren Bestandteile des Mittels, darunter den Bleichkatalysator, mit dem so gewonnenen Vorgemisch vereinigt.

[0055] Zur Herstellung von erfindungsgemäßen Mitteln in Tablettenform geht man vorzugsweise derart vor, dass man alle Bestandteile in einem Mischer miteinander vermischt und das Gemisch mittels herkömmlicher Tablettenpressen, beispielsweise Exzenterpressen oder Rundläuferpressen, mit Pressdrücken im Bereich von $200 \cdot 10^5$ Pa bis $1500 \cdot 10^5$ Pa verpresst. Man erhält so problemlos bruchfeste und dennoch unter Anwendungsbedingungen ausreichend schnell lösliche Tabletten mit Biegefestigkeiten von normalerweise über 150 N. Vorzugsweise weist eine derart hergestellte Tablette ein Gewicht von 1-5 g bis 40 g, insbesondere von 20 g bis 30 g auf, bei einem Durchmesser von 3-5 mm bis 40 mm.

EP 1 557 457 B1

[0056] In flüssigen oder pastösen Anwendungen kommen die erfindungsgemäßen Komplexe vorzugsweise als wässrige Lösung oder in mikroverkapselter Form zum Einsatz. Werden sie zum Zwecke der Nutzung von Luftsauerstoff eingesetzt (aerial bleaching) kann auf den Einsatz von Peroxoverbindungen verzichtet werden. Sollen sie jedoch in Kombination mit einer Peroxoverbindung, z.B. Wasserstoffperoxid zum Einsatz kommen, empfiehlt sich die Verwendung eines Mehrkammerbehälters.

Beispiele

Beispiel 1

Synthese von 1,8-Diethyl-1,4,8,11-Tetraazacyclotetradecan-mangan(II)chlorid (Cat 1)

[0057] 12,6 g (0,1 mol) Mangan(II)chlorid wurden in 100 ml DMAC gelöst. Die Lösung wurde mit 25,6 g (0,1 mol) 1,8-Diethyl-1,4,8,11-Tetraazacyclotetradecan versetzt. Das Reaktionsgemisch wurde 5 Stunden auf 100°C erwärmt. Die erhaltene Suspension wurde auf Raumtemperatur abgekühlt, der entstandene Feststoff abfiltriert, mit 50 ml DMAC gewaschen und anschließend bei 80°C im Vakuum getrocknet. Es wurden 37,1 g des hellgrauen Komplexes erhalten, was einer Ausbeute von 97,0 % entspricht.

Analytische Daten:

Elementaranalyse für $C_{14}H_{32}N_4Cl_2Mn$ (382,2 g/mol):

berechnet	C 43,9 %	H 8,4 %	N 14,6 %	Cl 18,6 %	Mn 14,6 %
gefunden	C 44,1 %	H 8,8 %	N 14,6 %	Cl 18,7 %	Mn 13,7 %

Beispiel 2

Synthese von 1,8-Diethyl-1,4,8,11-Tetraazacyclotetradecan-eisen(II)chlorid (Cat 2)

[0058] 12,7 g (0,1 mol) Eisen(II)chlorid wurden in 100 ml DMAC vorgelegt und anschließend mit 25,6 g (0,1 mol) 1,8-Diethyl-1,4,8,11-Tetraazacyclotetradecan versetzt. Das Reaktionsgemisch wurde 5 Stunden auf 100°C erwärmt. Die erhaltene Suspension wurde auf Raumtemperatur abgekühlt, der entstandene Feststoff abfiltriert, mit 50ml DMAC gewaschen und anschließend bei 80°C im Vakuum getrocknet. Es wurden 34,9 g des beige-hellbraunen Komplexes erhalten, was einer Ausbeute von 91,0 % entspricht.

Analytische Daten:

Elementaranalyse für $C_{14}H_{32}N_4Cl_2Fe$ (383,1 g/mol):

berechnet	C 43,8 %	H 8,4 %	N 14,6 %	Cl 18,5 %	Fe 14,7 %
gefunden	C 43,9 %	H 8,8 %	N 14,5 %	Cl 18,6 %	Fe 14,4 %

Beispiel 3 (Vergleich)

Synthese von 1,4,8,11-Tetraazacyclotetradecan-mangan(II)chlorid (Cat 3)

[0059] Unter Stickstoff wurden 9,0 g (0,072mol) Mangan(II)chlorid in 100ml DMAC gelöst. Die Lösung wurde mit 14,4 g (0,072mol) 1,4,8,11-Tetraaza-cyclotetradecan versetzt. Das Reaktionsgemisch wurde 5 Stunden auf 100°C erwärmt, anschließend auf Raumtemperatur abgekühlt. Der entstandene Niederschlag wurde abfiltriert, mit 50 ml DMAC gewaschen und anschließend bei 80°C im Vakuum getrocknet. Es wurden 22,9 g des hellgrauen Komplexes erhalten, was einer Ausbeute von 97,5 % entspricht.

Analytische Daten:

Elementaranalyse für $C_{10}H_{24}N_4MnCl_2$ (326,0 g/mol):

berechnet	C 36,8 %	H 7,4 %	N 17,2 %	Cl 21,8 %	Mn 16,8 %
gefunden	C 37,1 %	H 7,4 %	N 16,5 %	Cl 20,7 %	Mn 16,1 %

EP 1 557 457 B1

Beispiel 4

Synthese von 1,8-Dimethyl-1,4,8,11-Tetraazacyclotetradecan-mangan(II)chlorid tetraphenylborat (Cat 4)

5 **[0060]** Unter Stickstoff wurden 2,5 g (0,02 mol) Mangan(II)chlorid in 100 ml Methanol gelöst. Die Lösung wurde mit 4,5 g (0,02 mol) 1,8-Dimethyl-1,4,8,11-Tetraazacyclotetradecan versetzt. Das Reaktionsgemisch wurde 2 Stunden bei Raumtemperatur gerührt und danach mit 16,4 g (0,048 mol) Natriumtetraphenylborat versetzt. Nachdem die Reaktion weitere 30 min bei Raumtemperatur gerührt wurde, wurde der entstandene Niederschlag abfiltriert, mehrmals mit Methanol gewaschen und getrocknet. Es wurden 11,3 g des hellgrauen Komplexes erhalten, was einer Ausbeute von 88,6 % entspricht.

Beispiel 5

Synthese von 1,8-Diethyl-1,4,8,11-Tetraazacyclotetradecan-mangan(II)chlorid tetraphenylborat (Cat 5)

15 **[0061]** Unter Stickstoff wurden 2,5 g (0,02mol) Mangan(II)chlorid in 100 ml Methanol gelöst. Die Lösung wurde mit 5,1 g (0,02mol) 1,8-Diethyl-1,4,8,11-Tetraazacyclotetradecan versetzt. Das Reaktionsgemisch wurde 2 Stunden bei Raumtemperatur gerührt und danach mit 16,4 g (0,048mol) Natriumtetraphenylborat versetzt. Nachdem die Reaktion weitere 30 min bei Raumtemperatur gerührt wurde, wurde der entstandene Niederschlag abfiltriert, mehrmals mit Methanol gewaschen und getrocknet. Es wurden 6,4 g des hellbeigen Komplexes erhalten, was einer Ausbeute von 48,0% entspricht.

Beispiel 6

25 Bleichleistung von Cat 1, Cat 2 und Cat 3 in Gegenwart von Peroxiden

[0062] Die Bleichleistung der erfindungsgemäßen Verbindungen Cat 1 und Cat 2 wurde im Vergleich zum Bleichaktivator TAED ausgeprüft. Hierzu wurden 10 mg/l Cat 1, Cat 2 bzw. Cat 3 in einer Waschlauge, hergestellt durch Auflösen von 2 g/l eines bleichmittelfreien Grundwaschmittels (WMP, WFK, Krefeld), gelöst. Nach Zugabe von 1 g/l Natriumpercarbonat (Fa. Degussa) wurden die Waschversuche in einem Linitest-Gerät (Fa. Heraus) bei 40°C durchgeführt. Die Waschzeit betrug 30 min, Wasserhärte 18°dH. Als Bleichtestgewebe dienten zwei Teeanschmutzungen auf Baumwolle (BC-1 und BC3, WFK, Krefeld). Als Bleichergebnis wurde die Remissionsdifferenz, gemessen mit einem Elrepho-Gerät, nach der Wäsche im Vergleich zum ungewaschenen Gewebe gewertet. Als Vergleichsversuch (V1) wurden statt der erfindungsgemäßen 10 mg/l der Verbindungen (Cat 1 bis Cat 3) 250 mg/l TAED eingesetzt.

35

Verbindung	Remissionsdifferenz (ddR%)	
	BC1	BC3
Cat 1	7,1	10,6
Cat 2	1,6	2,0
Cat 3	7,2	8,1
TAED (V1)	3,1	3,2

40

[0063] Man erkennt, dass durch die erfindungsgemäßen Verbindungen (Cat 1 und Cat 2) eine signifikante Bleichwirkung erreicht werden kann. Insbesondere Cat 1 zeigt auch deutliche Vorteile gegenüber dem konventionellen Bleichaktivator TAED, der in wesentlich höherer Konzentration eingesetzt wurde (V1).

45

Im wesentlichen gleiche Ergebnisse wurden erhalten, wenn man das Natriumpercarbonat durch Natriumperborat ersetzte.

Beispiel 7

50

Bleichleistung in Kombination mit einem Aktivator

[0064] Die Bleichleistung der erfindungsgemäßen Verbindung Cat 1 wurde in Kombination mit dem Bleichaktivator TAED ausgeprüft. Hierzu wurden 10 mg/l Cat 1 und 200 mg/l TAED in einer Waschlauge, hergestellt durch Auflösen von 2 g/l eines bleichmittelfreien Grundwaschmittels (WMP, WFK, Krefeld), gelöst. Nach Zugabe von 1 g/l Natriumpercarbonat (Fa. Degussa) wurden die Waschversuche in einem Linitest-Gerät (Fa. Heraus) bei 40°C durchgeführt. Die Waschzeit betrug 30 min, Wasserhärte 18°dH. Als Bleichtestgewebe dienten zwei Teeanschmutzungen auf Baumwolle

55

EP 1 557 457 B1

(BC-1 und BC3, WFK, Krefeld). Als Bleichergebnis wurde die Remissionsdifferenz, gemessen mit einem Elrepho-Gerät, nach der Wäsche im Vergleich zum ungewaschenen Gewebe gewertet. Als Vergleichsversuch (V2) wurden 250 mg/l TAED eingesetzt.

5	Verbindung	Remissionsdifferenz (ddR%)	
		BC1	BC3
	Cat 1+TAED	8,8	10,2
	TAED (V2)	3,0	3,1

10 **[0065]** Man erkennt, dass durch die erfindungsgemäße Verbindung Cat 1 eine signifikante Bleichwirkung erreicht werden kann. Im wesentlichen gleiche Ergebnisse wurden erhalten, wenn man das Natriumpercarbonat durch Natriumperborat ersetzt.

15 Beispiel 8

Bleiche in Gegenwart von Luftsauerstoff

20 **[0066]** Die Bleichleistung der erfindungsgemäßen Verbindungen Cat 1 und Cat 2 wurde ohne Zugabe von Peroxiden ausgeprüft. Hierzu wurden 10 mg/l Cat 1 bzw. Cat 2 in einer Waschlauge, hergestellt durch Auflösen von 2 g/l eines bleichmittelfreien Grundwaschmittels (WMP, WFK, Krefeld), gelöst. Die Waschversuche wurden in einem Linitest-Gerät (Fa. Heräus) bei 20 und 40°C durchgeführt. Die Waschzeit betrug 30 min, Wasserhärte 18°dH. Nach der Wäsche wurde das Gewebe getrocknet und gebügelt. Als Bleichtestgewebe dienten zwei selbst hergestellte ölhaltige Anschmutzungen auf Baumwolle (Ketchup/Öl und Curry/Öl, hergestellt durch auskochen von Ketchup bzw. Curry-Pulver mit Sonnenblumenöl). Als Bleichergebnis wurde die Remissionsdifferenz, gemessen mit einem Elrepho-Gerät, nach der Wäsche im Vergleich zum ungewaschenen Gewebe gewertet. Als Vergleichsversuch (V1) wurde das Waschmittel ohne Komplexzusatz verwendet.

Ergebnisse der Wäsche bei 20°C

30 **[0067]**

35	Verbindung	Remissionsdifferenz (dR%)	
		Ketchup/Öl	Curry/Öl
	Cat 1	66,5	38,1
	Cat 2	59,9	36,2
	Cat 3	48,4	30,8
	WMP	43,9	25,9

40 Ergebnisse der Wäsche bei 40°C

[0068]

45	Verbindung	Remissionsdifferenz (dR%)	
		Ketchup/Öl	Curry/Öl
	Cat 1	75,6	57,8
	Cat 2	67,0	54,2
50	WMP	42,8	35,2

[0069] Man erkennt, dass die erfindungsgemäßen Verbindungen Cat 1 und 2, die eine signifikante Bleichwirkung bewirken.

55

EP 1 557 457 B1

Beispiel 9

Bleichleistung von Cat 4 und Cat 5 in Gegenwart von Peroxiden

5 **[0070]** Die Versuche wurden analog Beispiel 6 durchgeführt. Als Waschtemperaturen wurden 20 und 40°C gewählt.

	Verbindung	Remissionsdifferenz (ddR%)			
		20°C		40°C	
10		BC1	BC3	BC1	BC3
	Cat 4	0,7	0,4	1,5	3,2
	Cat 5	1,4	1,3	5,9	9,0
	TAED (V1)	1,3	1,3	3,0	3,1

15 Beispiel 10

Bleichleistung der Katalysatoren Cat 4 und Cat 5 in Gegenwart von Luftsauerstoff

20 **[0071]** Die Versuche wurden analog Beispiel 8 bei 20°C an Curry/Ölanschmutzung durchgeführt.

Ergebnisse

[0072]

	Verbindung	Remissionsdifferenz (dR%)	
		Curry/Öl	
25	Cat 4		24,9
	Cat 5		30,5
30	WMP		21,0

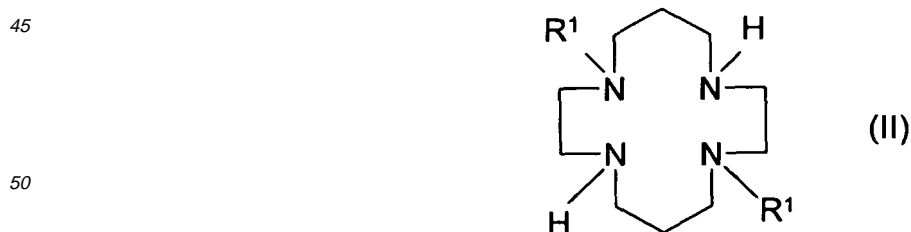
Patentansprüche

35 **1.** Verwendung von Übergangsmetallkomplexen der Formel (I)



wobei

40 M ein Metallatom aus der Gruppe Mn und Fe,
L ein Ligand der allgemeinen Formel (II)



55 wobei R¹ eine Methyl-, Ethyl-, Propyl-, Butyl- oder Benzylgruppe darstellt
X und Y ein Neutral- oder Anionligand aus der Gruppe CH₃CN, Chlorid, Bromid, Nitrat, Perchlorat, Sulfat, Citrat, Hexafluorophosphat, Trifluormethansulfonat, Tetrafluoroborat, Tetraphenylborat oder ein Anion organischer Säuren mit C₁-C₂₂ Kohlenstoffatomen,

EP 1 557 457 B1

n und m eine Zahl von 0 bis 4 bedeuten, als Bleichkatalysator in Wasch- und Reinigungsmitteln.

2. Verwendung nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet, dass** die Übergangsmetallkomplexe der Formel I mit Persauerstoffverbindungen und/oder in Kombination mit Luftsauerstoff eingesetzt werden.
3. Verwendung nach Anspruch 1 in wässrigen Lösungen zur Textilwäsche, in wässrigen Reinigungslösungen für harte Oberflächen und zum Bleichen von farbigen Ansammlungen.
4. Verwendung nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet, dass** die Übergangsmetallkomplexe der Formel I mit einer unter Perhydrolysebedingungen Peroxocarbonsäure abspaltenden Verbindung eingesetzt werden.
5. Feste, flüssige oder pastöse Wasch-, Bleich- und Reinigungsmittel enthaltend einen Übergangsmetallkomplex der Formel I gemäß Anspruch 1.
6. Mittel nach Anspruch 5, **dadurch gekennzeichnet, dass** es 0,0025 Gew.-% bis 1 Gew.-%, insbesondere 0,01 Gew.-% bis 0,1 Gew.-% der Übergangsmetallkomplexverbindung enthält.

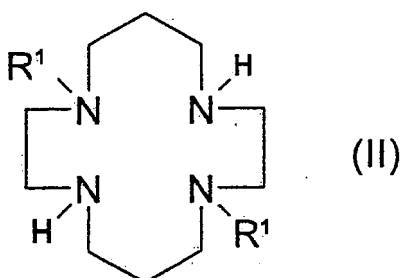
Claims

1. The use of transition metal complexes of the formula (I)



where

M is a metal atom from the group of Mn and Fe,
L is a ligand of the general formula (II)



where R¹ is a methyl, ethyl, propyl, butyl or benzyl group,
X and Y are each an uncharged or anionic ligand from the group of CH₃CN, chloride, bromide, nitrate, perchlorate, sulfate, citrate, hexafluorophosphate, trifluoromethanesulfonate, tetrafluoroborate, tetraphenylborate or an anion of organic acids having C₁-C₂₂ carbon atoms,
n and m are each a number from 0 to 4 as bleach catalysts in laundry detergents and cleaning compositions.

2. The use as claimed in claim 1, wherein the transition metal complexes of the formula I are used with peroxygen compounds and/or in combination with atmospheric oxygen.
3. The use as claimed in claim 1 in aqueous solutions for textile washing, in aqueous cleaning solutions for hard surfaces and for the bleaching of colored stains.
4. The use as claimed in claim 1, wherein the transition metal complexes of the formula I are used with a compound which eliminates peroxocarbonylic acid under perhydrolysis conditions.
5. A solid, liquid or pasty laundry, bleaching and cleaning composition comprising a transition metal complex of the formula I as claimed in claim 1.

6. The composition as claimed in claim 5, which contains from 0.0025% by weight to 1% by weight, in particular from 0.01% by weight to 0.1 % by weight, of the transition metal complex.

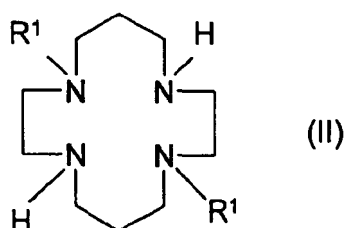
5 **Revendications**

1. Utilisation de complexes de métaux de transition de formule (I)



dans laquelle

M est un atome de métal du groupe Mn et Fe,
L est un ligand de formule générale (II)



dans laquelle R¹ est un groupe méthyle, éthyle, propyle, butyle ou benzyle,
X et Y sont un ligand neutre ou anionique du groupe constitué par CH₃CN, un anion de chlorure, un anion de bromure, le nitrate, le perchlorate, le sulfate, le citrate, l'hexafluorophosphate, le trifluorométhanesulfonate, le tétrafluoroborate, le tétraphénylborate ou un anion d'acides organiques comportant des atomes de carbone en C₁ à C₂₂,
n et m sont un nombre de 0 à 4, comme catalyseur de blanchiment dans les produits de lavage et de nettoyage.

2. Utilisation selon la revendication 1, **caractérisé en ce que** les complexes de métaux de transition de formule I sont utilisés avec des composés peroxygénés et/ou en combinaison avec l'oxygène atmosphérique.
3. Utilisation selon la revendication 1 dans des solutions aqueuses pour le lavage de textile, dans des solutions de nettoyage aqueuses pour les surfaces dures et pour le blanchiment de taches colorées.
4. Utilisation selon la revendication 1, **caractérisée en ce que** le complexe de métaux de transition de formule I est utilisé avec un composé se décomposant avec de l'acide peroxycarbonique dans des conditions de per-hydrolyse.
5. Agent de lavage, de blanchiment et de nettoyage solide, liquide ou en pâte contenant un complexe de métaux de transition de formule I selon la revendication 1.
6. Agent selon la revendication 5, **caractérisé en ce qu'il** contient 0,0025 % en poids à 1 % en poids, en particulier 0,01 % en poids à 0,1 % en poids du composé de métaux de transition.

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

- EP 0237111 A [0005]
- EP 0272030 A [0005]
- EP 0306089 A [0005]
- EP 0392592 A [0005]
- EP 0443651 A [0005]
- WO 9707191 A [0005]
- EP 0439387 A [0006]
- EP 0458397 A [0006]
- EP 0544519 A [0006]
- WO 1998039098 A [0006]
- WO 2001048298 A [0006]
- WO 2000012808 A [0007]
- WO 1997049691 A [0014]
- DE 4443177 [0020]
- DE 2412837 [0039]
- EP 0425427 A [0039]
- EP 0164514 A [0039]
- WO 9108171 A [0039]
- JP 4238809 A [0039]
- JP 4260610 A [0039]
- WO 9316110 A [0041]
- WO 9218542 A [0041]
- EP 0232202 A [0041]
- DE 4221381 [0041]
- DE 4300772 [0041]
- DE 4303320 [0041]
- DE 4417734 [0041]
- WO 9634108 A [0045]
- WO 9634092 A [0045]
- WO 92111347 A [0045]
- WO 9423005 A [0045]
- EP 0486592 A [0054]
- EP 0642576 A [0054]

In der Beschreibung aufgeführte Nicht-Patentliteratur

- *J.Chem. Soc. Dalton Trans.*, 1997, 3459-3463 [0014]
- *Inorg. Chem.*, 2001, vol. 40, 5722-5726 [0014]
- *Science*, 2003, vol. 299, 1037-1039 [0014]
- **J. KOTTER.** *Collect. Czech. Chem. Commun.*, 2000, vol. 65, 243-266 [0016]
- **R. TRIPIER.** *Chem. Commun.*, 2001, 2728-2729 [0016]