

PCT
 WELTORGANISATION FÜR GEISTIGES EIGENTUM
 Internationales Büro
 INTERNATIONALE ANMELDUNG VERÖFFENTLICHT NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE
 INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT)

(51) Internationale Patentklassifikation ⁶ : C11D 3/395, 3/386	A1	(11) Internationale Veröffentlichungsnummer: WO 98/45398 (43) Internationales Veröffentlichungsdatum: 15. Oktober 1998 (15.10.98)		
<table style="width: 100%; border: none;"> <tr> <td style="width: 50%; vertical-align: top; padding: 5px;"> (21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP98/01804 (22) Internationales Anmeldedatum: 26. März 1998 (26.03.98) (30) Prioritätsdaten: 197 13 852.7 4. April 1997 (04.04.97) DE (71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten ausser US): HENKEL KOMMANDITGESELLSCHAFT AUF AKTIEN [DE/DE]; Henkelstrasse 67, D-40589 Düsseldorf (DE). (72) Erfinder; und (75) Erfinder/Anmelder (nur für US): GROTHUS, Marita [DE/DE]; Sandgasse 1, D-61169 Friedberg (DE). WEISS, Albrecht [DE/DE]; Forellenweg 37, D-40764 Langen- feld (DE). KOTTWITZ, Beatrix [DE/DE]; Urdenbacher Allee 51, D-40593 Düsseldorf (DE). PEGELOW, Ulrich [DE/DE]; Benrodestrasse 33, D-40597 Düsseldorf (DE). UPHUES, Günter [DE/DE]; Robert-Koch-Strasse 45, D-40789 Monheim (DE). PRÜSER, Inken [DE/DE]; Memeler Strasse 13, D-40231 Düsseldorf (DE). </td> <td style="width: 50%; vertical-align: top; padding: 5px;"> (81) Bestimmungsstaaten: JP, US, europäisches Patent (AT, BE, CH, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE). Veröffentlicht <i>Mit internationalem Recherchenbericht. Vor Ablauf der für Änderungen der Ansprüche zugelassenen Frist; Veröffentlichung wird wiederholt falls Änderungen eintreffen.</i> </td> </tr> </table>			(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP98/01804 (22) Internationales Anmeldedatum: 26. März 1998 (26.03.98) (30) Prioritätsdaten: 197 13 852.7 4. April 1997 (04.04.97) DE (71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten ausser US): HENKEL KOMMANDITGESELLSCHAFT AUF AKTIEN [DE/DE]; Henkelstrasse 67, D-40589 Düsseldorf (DE). (72) Erfinder; und (75) Erfinder/Anmelder (nur für US): GROTHUS, Marita [DE/DE]; Sandgasse 1, D-61169 Friedberg (DE). WEISS, Albrecht [DE/DE]; Forellenweg 37, D-40764 Langen- feld (DE). KOTTWITZ, Beatrix [DE/DE]; Urdenbacher Allee 51, D-40593 Düsseldorf (DE). PEGELOW, Ulrich [DE/DE]; Benrodestrasse 33, D-40597 Düsseldorf (DE). UPHUES, Günter [DE/DE]; Robert-Koch-Strasse 45, D-40789 Monheim (DE). PRÜSER, Inken [DE/DE]; Memeler Strasse 13, D-40231 Düsseldorf (DE).	(81) Bestimmungsstaaten: JP, US, europäisches Patent (AT, BE, CH, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE). Veröffentlicht <i>Mit internationalem Recherchenbericht. Vor Ablauf der für Änderungen der Ansprüche zugelassenen Frist; Veröffentlichung wird wiederholt falls Änderungen eintreffen.</i>
(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP98/01804 (22) Internationales Anmeldedatum: 26. März 1998 (26.03.98) (30) Prioritätsdaten: 197 13 852.7 4. April 1997 (04.04.97) DE (71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten ausser US): HENKEL KOMMANDITGESELLSCHAFT AUF AKTIEN [DE/DE]; Henkelstrasse 67, D-40589 Düsseldorf (DE). (72) Erfinder; und (75) Erfinder/Anmelder (nur für US): GROTHUS, Marita [DE/DE]; Sandgasse 1, D-61169 Friedberg (DE). WEISS, Albrecht [DE/DE]; Forellenweg 37, D-40764 Langen- feld (DE). KOTTWITZ, Beatrix [DE/DE]; Urdenbacher Allee 51, D-40593 Düsseldorf (DE). PEGELOW, Ulrich [DE/DE]; Benrodestrasse 33, D-40597 Düsseldorf (DE). UPHUES, Günter [DE/DE]; Robert-Koch-Strasse 45, D-40789 Monheim (DE). PRÜSER, Inken [DE/DE]; Memeler Strasse 13, D-40231 Düsseldorf (DE).	(81) Bestimmungsstaaten: JP, US, europäisches Patent (AT, BE, CH, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE). Veröffentlicht <i>Mit internationalem Recherchenbericht. Vor Ablauf der für Änderungen der Ansprüche zugelassenen Frist; Veröffentlichung wird wiederholt falls Änderungen eintreffen.</i>			
(54) Title: ACTIVATORS FOR PEROXIDE COMPOUNDS IN DETERGENTS AND CLEANING AGENTS (54) Bezeichnung: AKTIVATOREN FÜR PERSAUERSTOFFVERBINDUNGEN IN WASCH- UND REINIGUNGSMITTELN (57) Abstract The invention aims to increase oxidation of peroxide compounds in oxidation, bleaching, detergent, cleaning and/or disinfectant solutions. This is chiefly accomplished by using compounds cleaving percarboxylic acids and involving perhydrolysis, during which said compounds release a leaving group which can serve as a substrate for enzymes, specially redox active enzymes. (57) Zusammenfassung Die Oxidationskraft von Persauerstoffverbindungen in Oxidations-, Bleich-, Wasch-, Reinigungs- oder Desinfektionslösungen sollte verstärkt werden. Dies gelang im wesentlichen durch den Einsatz von unter Perhydrolysebedingungen Percarbonsäuren abspaltenden Verbindungen, die bei der Perhydrolyse eine Abgangsgruppe freisetzen, welche als Substrat für Enzyme, insbesondere redoxaktive Enzyme, dienen kann.				

LEDIGLICH ZUR INFORMATION

Codes zur Identifizierung von PCT-Vertragsstaaten auf den Kopfbögen der Schriften, die internationale Anmeldungen gemäss dem PCT veröffentlichen.

AL	Albanien	ES	Spanien	LS	Lesotho	SI	Slowenien
AM	Armenien	FI	Finnland	LT	Litauen	SK	Slowakei
AT	Österreich	FR	Frankreich	LU	Luxemburg	SN	Senegal
AU	Australien	GA	Gabun	LV	Lettland	SZ	Swasiland
AZ	Aserbaidshen	GB	Vereinigtes Königreich	MC	Monaco	TD	Tschad
BA	Bosnien-Herzegowina	GE	Georgien	MD	Republik Moldau	TG	Togo
BB	Barbados	GH	Ghana	MG	Madagaskar	TJ	Tadschikistan
BE	Belgien	GN	Guinea	MK	Die ehemalige jugoslawische Republik Mazedonien	TM	Turkmenistan
BG	Burkina Faso	GR	Griechenland	ML	Mali	TR	Türkei
BJ	Benin	HU	Ungarn	MN	Mongolei	TT	Trinidad und Tobago
BR	Brasilien	IE	Irland	MR	Mauretanien	UA	Ukraine
BY	Belarus	IL	Israel	MW	Malawi	UG	Uganda
CA	Kanada	IS	Island	MX	Mexiko	US	Vereinigte Staaten von Amerika
CF	Zentralafrikanische Republik	IT	Italien	NE	Niger	UZ	Usbekistan
CG	Kongo	JP	Japan	NL	Niederlande	VN	Vietnam
CH	Schweiz	KE	Kenia	NO	Norwegen	YU	Jugoslawien
CI	Côte d'Ivoire	KG	Kirgisistan	NZ	Neuseeland	ZW	Zimbabwe
CM	Kamerun	KP	Demokratische Volksrepublik Korea	PL	Polen		
CN	China			PT	Portugal		
CU	Kuba	KR	Republik Korea	RO	Rumänien		
CZ	Tschechische Republik	KZ	Kasachstan	RU	Russische Föderation		
DE	Deutschland	LC	St. Lucia	SD	Sudan		
DK	Dänemark	LI	Liechtenstein	SE	Schweden		
EE	Estland	LK	Sri Lanka	SG	Singapur		
		LR	Liberia				

Aktivatoren für Persauerstoffverbindungen in Wasch- und Reinigungsmitteln

Die vorliegende Erfindung betrifft die Verwendung von Aktivatoren, die bei der Perhydrolyse eine Percarbonsäure unter Abspaltung einer Abgangsgruppe freisetzen, welche als Substrat für Enzyme, insbesondere redoxaktive Enzyme, in Frage kommt, zur Verstärkung der Bleichwirkung insbesondere anorganischer Persauerstoffverbindungen und Wasch-, Reinigungs- und Desinfektionsmittel, die derartige Aktivatoren und eine Persauerstoffverbindung enthalten.

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 °C eine ausreichend schnelle Bleiche verschmutzter Textilien. Bei niedrigeren Temperaturen kann die Oxidationswirkung der anorganischen Persauerstoffverbindungen durch Zusatz sogenannter Aktivatoren verbessert werden, für die zahlreiche Vorschläge, vor allem aus den Stoffklassen der N- oder O-Acylverbindungen, beispielsweise mehrfach acylierte Alkylendiamine, insbesondere Tetraacetylethylendiamin, acylierte Glykolorile, insbesondere Tetraacetylglykoloril, N-acylierte Hydantoine, Hydrazide, Triazole, Hydrotriazine, Urazole, Diketopiperazine, Sulfurylamide und Cyanurate, außerdem Carbonsäureanhydride, insbesondere Phthalsäureanhydrid, Carbonsäureester, insbesondere Natrium-nonanoyloxy-benzolsulfonat, Natrium-isononanoyloxy-benzolsulfonat und acylierte Zuckerderivate, wie Pentaacetylglukose, in der Literatur bekannt geworden sind. Durch Zusatz dieser Substanzen kann die Bleichwirkung wässriger Peroxidflotten so weit gesteigert werden, daß bereits bei Temperaturen um 60 °C im wesentlichen die gleichen Wirkungen wie mit der Peroxidflotte allein bei 95 °C eintreten. Die bleichverstärkende Wirksamkeit derartiger Substanzen beruht im wesentlichen darauf, daß sich aus ihnen in Anwesenheit von Persauerstoffverbindungen, das

heißt unter Perhydrolysebedingungen, unter Abspaltung des Restmoleküls, der sogenannten Abgangsgruppe, Percarbonsäuren bilden, welche eine in der Regel stärkere Oxidations- oder Bleichwirkung aufweisen als die eingesetzte Persauerstoffverbindung.

Im Bemühen um energiesparende Wasch- und Bleichverfahren gewinnen in den letzten Jahren Anwendungstemperaturen deutlich unterhalb 60 °C, insbesondere unterhalb 45 °C bis herunter zur Kaltwassertemperatur an Bedeutung.

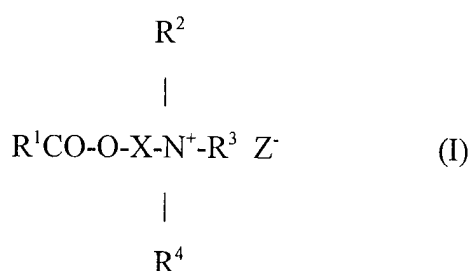
Bei diesen niedrigen Temperaturen läßt die Wirkung der bisher bekannten Aktivatorverbindungen in der Regel deutlich nach. Es hat deshalb nicht an Bestrebungen gefehlt, für diesen Temperaturbereich wirksamere Aktivatoren zu entwickeln, ohne daß bis heute ein überzeugender Erfolg zu verzeichnen gewesen wäre. Auch die vorliegende Erfindung hat die Verbesserung der Oxidations- und Bleichwirkung anorganischer Persauerstoffverbindungen bei niedrigen Temperaturen unterhalb von 80 °C, insbesondere im Temperaturbereich von ca. 15 °C bis 45 °C, zum Ziel.

Es wurde nun gefunden, daß bei Verwendung von unter Perhydrolysebedingungen Percarbonsäuren abspaltenden Verbindungen des oben genannten Typs als Aktivatoren insbesondere in diesem Temperaturbereich dann eine außerordentliche Steigerung der Oxidations- und Bleichwirkung insbesondere anorganischer Persauerstoffverbindungen in Oxidations-, Bleich-, Wasch-, Reinigungs- oder Desinfektionslösungen erreicht wird, wenn diese bei der Perhydrolyse eine Abgangsgruppe freisetzen, die als Substrat für Enzyme, insbesondere redoxaktive Enzyme, dienen kann.

Zu den bevorzugten Bleichaktivatoren, die unter Perhydrolysebedingungen eine derartige Enzymsubstrat-Abgangsgruppe freisetzen, gehören quaternierte Carbonsäurealkanolaminester, sogenannte Esterquats. Esterquats stellen eine bekannte Gruppe kationischer Tenside dar, die üblicherweise durch Veresterung von Alkanolaminen wie Triethanolamin beziehungsweise Triethanolaminpolyglycolethern mit Carbonsäuren und nachfolgende Quaternierung in organischen Lösungsmitteln erhalten werden. Sie werden bisher im wesentlichen wegen ihrer textilweichmachenden Wirkung in Waschmitteln und insbesondere Wäschennachbehand-

lungsmitteln eingesetzt. Herstellung und Eigenschaften der Esterquats sind beispielsweise in der internationalen Patentanmeldung WO 91/01295 sowie den Übersichtsartikeln von O. Ponsati in C.R. CED-Kongress, Barcelona, 167 (1992) und R. Puchta in C.R. CED-Kongress, Sitges, 59 (1993) beschrieben.

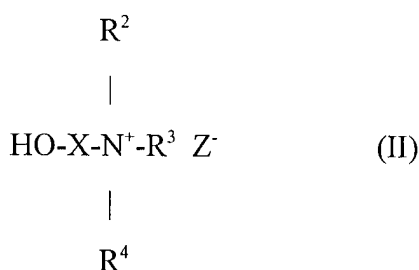
Im Sinne der Erfindung sollen unter Esterquats quaternierte Carbonsäuremono-, -di- oder -triester der allgemeinen Formel (I) verstanden werden,



in der R^1CO- für einen gesättigten und/oder ungesättigten Acylrest mit 2 bis 22 C-Atomen, insbesondere 2 bis 12 C-Atomen und vorzugsweise 8 bis 10 C-Atomen steht, R^2 für einen gegebenenfalls substituierten geradkettigen oder verzweigten Alkyl-, Alkenyl- oder Arylrest mit 1 bis 22 C-Atomen, insbesondere 1 bis 3 C-Atomen, oder für den Rest $-X-OH$ steht, R^3 und R^4 unabhängig voneinander für R^2 oder $R^1CO-O-X-$ stehen, X für einen gegebenenfalls durch 1 bis 10 Sauerstoffatome unterbrochenen geradkettigen oder verzweigten Alkylrest mit 2 bis 22 C-Atomen steht, und Z^- für ein ladungsausgleichendes Anion, insbesondere Halogenid, Metho- oder Ethosulfat steht.

Zu den bevorzugten Verbindungen gemäß Formel (I) gehören solche, bei denen mindestens einer der Substituenten des quaternierten Stickstoffatoms eine von Sauerstoffatomen unterbrochene Alkylengruppe (X in Formel I) aufweist. Vorzugsweise ist die Gruppierung $O-X$ eine gegebenenfalls oligomere Ethylenoxy- und/oder Propylenoxygruppe, wobei die Oligomerisierungsgrade in diesen Gruppen vorzugsweise 2 bis 5 betragen. Die Anzahl der Reste R^1CO in den Verbindungen gemäß Formel (I) beträgt 1 bis 3. Vorzugsweise werden Quaternierungsprodukte technischer Mono-/Di-/Triester-Gemische eingesetzt, bei denen der Veresterungsgrad, das heißt die mittlere Anzahl von Resten R^1CO pro Molekül, im Bereich von 1,2 bis 2,2,

vorzugsweise 1,5 bis 1,9 liegt. Eingesetzt werden können auch Derivate von Estern, die sich von technischen $C_{12/18}$ - bzw. $C_{16/18}$ - Fettsäuren, wie beispielsweise Palmfettsäure, Kokosfettsäure oder Talgfettsäure ableiten und eine Iodzahl im Bereich zwischen 0 und 40 aufweisen können. Derartige Esterquats werden in Gegenwart von Wasserstoffperoxid perhydrolysiert unter Spaltung der Esterbindungen und Freisetzung der Percarbonsäure R^1COOOH . Aus der Abgangsgruppe entsteht dabei eine Verbindung der allgemeinen Formel II,



in der X, R^2 , R^3 , R^4 und Z die für Formel (I) angegebene Bedeutung haben.

Oben angesprochene Substituenten im Rest R^2 können beispielsweise Halogene wie Chlor, Fluor und Jod, aber auch ionische Gruppen wie Sulfat, Sulfonat, Carboxylat, Phosphat oder Phosphonat beziehungsweise die diesen zugrundeliegenden Säuregruppen sein. In den letztgenannten Fällen kann das Anion (Z^- in Formel I) auch fehlen.

Der Bleichaktivator mit Enzymsubstrat-Abgangsgruppe, vorzugsweise ein Esterquat gemäß Formel (I), wird vorzugsweise zum Bleichen von Farbanschmutzungen beim Waschen von Textilien, insbesondere in wäßriger, tensidhaltiger Flotte, verwendet. Die Formulierung "Bleichen von Farbanschmutzungen" ist dabei in ihrer weitesten Bedeutung zu verstehen und umfaßt sowohl das Bleichen von sich auf dem Textil befindendem Schmutz, das Bleichen von in der Waschflotte befindlichem, vom Textil abgelösten Schmutz als auch die Inhibierung der Farbübertragung, das heißt das oxidative Zerstören von sich in der Waschflotte befindenden Textilfarben, die sich unter den Waschbedingungen von Textilien ablösen, bevor sie auf andersfarbige Textilien aufziehen können. Im Rahmen dieser Verwendung können beim

Einsatz von Esterquats als weiterer Vorteil der Erfindung auch die textilweichmachenden Eigenschaften des Esterquats zusätzlich zum Tragen kommen, falls nicht sämtliches Esterquat perhydrolytisch zersetzt wird.

Eine weitere, wenn auch weniger bevorzugte Anwendungsform gemäß der Erfindung ist die Verwendung des Bleichaktivators mit Enzymsubstrat-Abgangsgruppe, insbesondere eines Esterquats gemäß Formel (I), in Reinigungslösungen für harte Oberflächen, insbesondere für Geschirr, zum Bleichen von gefärbten Ansammlungen. Auch dabei wird unter dem Begriff der Bleiche sowohl das Bleichen von sich auf der harten Oberfläche befindendem Schmutz, insbesondere Tee, als auch das Bleichen von in der Geschirrspülflotte befindlichem, von der harten Oberfläche abgelösten Schmutz verstanden.

Weitere Gegenstände der Erfindung sind ein Verfahren zur Aktivierung von Persauerstoffverbindungen unter Einsatz von Bleichaktivatoren mit Enzymsubstrat-Abgangsgruppe, insbesondere von Esterquats gemäß Formel (I), sowie Wasch-, Reinigungs- und Desinfektionsmittel, die Bleichmittel auf Persauerstoffbasis und zur Verstärkung der Bleichwirkung einen Bleichaktivator mit Enzymsubstrat-Abgangsgruppe, insbesondere ein Esterquat gemäß Formel (I), enthalten.

Als geeignete Persauerstoffverbindungen kommen insbesondere organische Persäuren, die nicht dem oben angeführten $R^1\text{COOOH}$ entsprechen, beziehungsweise persäure Salze organischer Säuren, wie Phthalimidopercapronsäure, Perbenzoesäure oder Salze der Diperoxydecanödisäure, Wasserstoffperoxid und unter den Wasch- beziehungsweise Reinigungsbedingungen Wasserstoffperoxid abgebende anorganische Salze, wie Perborat, Percarbonat, Perphosphat und/oder Persilikat, allein oder in Mischungen in Betracht. 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. Die Persauerstoffverbindungen können als solche oder in Form dieser enthaltender Mittel, die prinzipiell alle üblichen Wasch-, Reinigungs- oder Desinfektionsmittelbestandteile enthalten können, zu der Wasch- beziehungsweise Reinigungslauge zugegeben werden. Besonders bevorzugt wird Alkalipercarbonat, Alkaliperborat-Monohydrat, Alkaliperborat-Tetrahydrat oder

Wasserstoffperoxid in Form wäßriger Lösungen, die 3 Gew.-% bis 10 Gew.-% Wasserstoffperoxid enthalten, eingesetzt. Persauerstoffverbindungen sind in erfindungsgemäßen Wasch- oder Reinigungsmitteln in Mengen von vorzugsweise bis zu 50 Gew.-%, insbesondere von 5 Gew.-% bis 30 Gew.-%, vorhanden, während in den erfindungsgemäßen Desinfektionsmitteln vorzugsweise von 0,5 Gew.-% bis 40 Gew.-%, insbesondere von 5 Gew.-% bis 20 Gew.-%, an Persauerstoffverbindungen enthalten sind.

Bei dem erfindungsgemäßen Verfahren und im Rahmen einer erfindungsgemäßen Verwendung kann die Verbindung mit Enzymsubstrat-Abgangsgruppe, insbesondere das Esterquat gemäß Formel (I) im Sinne eines Aktivators überall dort eingesetzt werden, wo es auf eine besondere Steigerung der Oxidationswirkung der Persauerstoffverbindungen bei niedrigen Temperaturen ankommt, beispielsweise bei der Bleiche von Textilien oder Haaren, bei der Oxidation organischer oder anorganischer Zwischenprodukte und bei der Desinfektion. In erfindungsgemäßen Mitteln sind vorzugsweise 0,5 Gew.-% bis 10 Gew.-%, insbesondere 1 Gew.-% bis 8 Gew.-% solcher bleichverstärkender Verbindungen mit Enzymsubstrat-Abgangsgruppe enthalten.

Die genannte perhydrolytische Freisetzung der Percarbonsäure, wie beispielsweise die Spaltung der Esterfunktion im Esterquat, kann durch die Katalyse eines Hydrolase-Enzyms noch verstärkt werden. Daß solche Enzyme dazu in der Lage sind, war keineswegs zu erwarten, da sie geladene Fettsäurederivate normalerweise nicht zu binden vermögen. Unter Hydrolasen sollen Enzyme verstanden werden, die in der Lage sind, die entsprechende Bindung unter Ausbildung der Persäure vergleichsweise rasch zu spalten. Die Aktivität von Enzymen wird üblicherweise in U/g ausgedrückt, wobei die Einheit ("Unit") 1 U der Aktivität derjenigen Enzymmenge entspricht, die 1 μmol ihres Substrats bei optimalem pH-Wert und 25 °C in 1 Minute umsetzt. 1 U entspricht damit 1/60 μkatal . Erfindungsgemäß besonders brauchbare Hydrolasen weisen vorzugsweise möglichst hohe Perhydrolyse-Aktivitäten auf. Zur perhydrolytischen Spaltung der Esterbindung im Esterquat können nicht nur per Definition esterspaltende Esterasen, sondern auch einige Vertreter der Proteasen in der Lage

sein. Auch Enzyme aus der Gruppe der Lipasen beziehungsweise Cutinasen, die man als Untergruppen der Esterasen bezeichnen kann, können erfindungsgemäß eingesetzt werden.

In einem derartigen aktivierenden System aus Hydrolase und Aktiavtor mit Enzymsubstrat-Abgangsgruppe, insbesondere Esterquat, liegt das Gewichtsverhältnis von Aktivator zu Hydrolase-Enzym vorzugsweise im Bereich von 1 000 000:1 bis 50:1, insbesondere von 1 000:1 bis 100:1.

Die erfindungsgemäße Verwendung besteht im wesentlichen darin, Bedingungen zu schaffen, unter denen die Persauerstoffverbindung und die aktivierende Verbindung mit Enzymsubstrat-Abgangsgruppe gemäß der Erfindung miteinander reagieren können, mit dem Ziel, stärker oxidierend wirkende Folgeprodukte zu erhalten. Solche Bedingungen liegen insbesondere dann vor, wenn die Reaktionspartner in wäßriger Lösung aufeinandertreffen. Dies kann durch separate Zugabe der Persauerstoffverbindung und der aktivierenden Verbindung mit Enzymsubstrat-Abgangsgruppe, beispielsweise des Esterquats, zu einer gegebenenfalls wasch- oder reinigungsmittelhaltigen Lösung geschehen. Besonders vorteilhaft wird das erfindungsgemäße Verfahren jedoch unter Verwendung eines erfindungsgemäßen Wasch-, Reinigungs- oder Desinfektionsmittels, das ein peroxidisches Oxidationsmittel enthält, durchgeführt. Die Persauerstoffverbindung kann auch separat, in Substanz oder als vorzugsweise wäßrige Lösung oder Suspension, zur Wasch-, Reinigungs- beziehungsweise Desinfektionslösung zugegeben werden, wenn ein persauerstofffreies Mittel verwendet wird.

Je nach Verwendungszweck können die Bedingungen weit variiert werden. So kommen neben rein wäßrigen Lösungen auch Mischungen aus Wasser und geeigneten organischen Lösungsmitteln als Reaktionsmedium in Frage. Die Einsatzmengen an Persauerstoffverbindungen werden im allgemeinen so gewählt, daß in den Lösungen zwischen 10 ppm und 10 % Aktivsauerstoff, vorzugsweise zwischen 50 und 5000 ppm Aktivsauerstoff vorhanden sind. Auch die verwendete Menge an Esterquat hängt vom Anwendungszweck ab. Vorzugsweise wird es in solchen Mengen verwendet, daß in der wäßrigen Flotte eine Konzentration im Bereich von 25 ppm bis 1 Gew.-% enthalten ist, doch können in besonderen Fällen diese Bereiche auch verlassen werden.

In einer besonderen Ausführungsform der Erfindung ist die zu aktivierende Persauerstoffverbindung Wasserstoffperoxid und wird von einem enzymatischen System geliefert, welches in der Lage ist, aus Sauerstoff, beispielsweise aus Luftsauerstoff, Wasserstoffperoxid zu erzeugen. Derartige Enzyme werden üblicherweise als Oxidasen bezeichnet und je nach ihrem Substrat näher klassifiziert. Oxidasen sind Redox-Enzyme der Klassifizierung EC 1 (gemäß der Einteilung der Enzyme Commission), die in der Regel flavinabhängig sind und deren oxidierte Form in der Lage ist, ein Substrat zu oxidieren. Die dadurch entstehende reduzierte Form des Enzyms wird in wäßrigen Systemen durch molekularen Sauerstoff reoxidiert, wobei sich als weiteres Produkt Wasserstoffperoxid ausbildet. Beispiele für derartige Enzyme und ihre Substrate, die aus der Bezeichnung des Enzyms hervorgehen, sind Phenol-Oxidase, Aminosäure-Oxidase, Xanthin-Oxidase, Urat-Oxidase, Alkohol-Oxidase, Cholesterol-Oxidase und Glucose-Oxidase. Der Einsatz von Oxidasen in Waschmitteln ist bereits verschiedentlich vorgeschlagen worden. So sind aus der deutschen Offenlegungsschrift DT 19 18 729 Wasch- und Reinigungsmittel bekannt, die neben Tensiden 0,5 Gew.-% bis 10 Gew.-% Glukoseoxidase und 5 Gew.-% bis 30 Gew.-% Glukose beziehungsweise Stärke enthalten. Im letztgenannten Fall sollen zusätzlich 0,5 Gew.-% bis 10 Gew.-% Amyloglucosidase anwesend sein. Die deutsche Offenlegungsschrift DT 20 64 146 offenbart Wasch- und Reinigungsmittel, die 1 Gew.-% bis 50 Gew.-% wasserlösliches Tensid und 0,01 Gew.-% bis 2 Gew.-% Lipoxidase enthalten. Vorzugsweise sind zusätzlich mehrfach ungesättigte Fettsäuren als Substrate für die Lipoxidase anwesend. Aus der deutschen Offenlegungsschrift DT 25 57 623 sind Wasch- und Reinigungsmittel bekannt, die neben Tensiden und Buildersubstanzen 0,3 Gew.-% bis 10 Gew.-% Uratoxidase, Galactoseoxidase beziehungsweise C₁₋₃-Alkoholoxidase und 3 Gew.-% bis 30 Gew.-% Harnsäure, Galactose beziehungsweise C₁₋₃-Alkohole und/oder entsprechende Ketoalkohole enthalten. Die europäische Patentschrift EP 0 072 098 betrifft flüssige Bleichmittel, die eine C₁₋₄-Alkoholoxidase und einen C₁₋₄-Alkohol enthalten. In der europäischen Patentanmeldung EP 0 603 931 wird vorgeschlagen, das System Glukoseoxidase/Glukose in flüssigen Waschmitteln durch den Zusatz von Cu²⁺- und/oder Ag⁺-Ionen zu stabilisieren und durch die Anwesenheit von Bleichkatalysatoren, insbesondere Metallporphinen, Metallporphyrinen, Metallphthalocyaninen und/oder Hämin, die Bleichwirkung des enzymatisch erzeugten Wasserstoffperoxids zu steigern. In die gleiche Richtung zielt auch die

internationale Patentanmeldung WO 95/07972, aus der Bleichmittel bekannt sind, die ein enzymatisches System zur Erzeugung von Wasserstoffperoxid und einen bleichkatalysierenden Koordinationskomplex von Mn oder Fe enthalten. Die internationale Patentanmeldung WO 94/25574 offenbart eine L-Aminosäureoxidase aus einem bestimmten Stamm des Mikroorganismusses *Trichoderma harzianum* sowie Waschmittel, welche eine derartige Oxidase enthalten. Die genannten enzymatischen Systeme sind brauchbar zur Erzeugung von erfindungsgemäß zu aktivierendem Wasserstoffperoxid; vorzugsweise wird jedoch ein aus der deutschen Patentanmeldung DE 195 45 729 bekanntes Bleichsystem aus einer Aminoalkohol- oder D-Aminosäure-Oxidase und einem Substrat für diese Oxidase eingesetzt, wobei der Begriff Aminoalkohol-Substrat auch Verbindungen mit quaternierter Aminfunktion, insbesondere ein nach hydrolytischer oder perhydrolytischer Spaltung mindestens einer Esterfunktion aus der Verbindung gemäß Formel I entstehendes Molekül, beispielsweise ein solches gemäß Formel II, umfasst. Besonders bevorzugt ist der Einsatz von Cholin-Oxidase, wie sie zum Beispiel von *Alcaligenes* Spezies oder *Arthrobacter globiformis* produziert wird. D-Aminosäure-Oxidase standardisierter Aktivität, zum Beispiel aus Schweinenieren gewonnen, ist im Handel erhältlich und wird ebenso wie Cholin-Oxidase beispielsweise von der Firma Sigma angeboten. Eine Oxidase wird in erfindungsgemäßen Mitteln vorzugsweise in solchen Mengen eingesetzt, daß das gesamte Mittel eine Oxidase-Aktivität von 30 U/g bis 20 000 U/g, insbesondere von 60 U/g bis 15 000 U/g, aufweist. Mittel mit Oxidase-Aktivitäten in den genannten Bereichen weisen eine insbesondere für übliche europäische maschinelle Waschverfahren ausreichend rasche Wasserstoffperoxidfreisetzung auf.

Die erfindungsgemäßen Wasch-, Reinigungs- und Desinfektionsmittel, die als insbesondere pulverförmige Feststoffe, in nachverdichteter Teilchenform, als homogene Lösungen oder Suspensionen vorliegen können, können außer dem erfindungsgemäß zu verwendenden Aktivator mit Enzymsubstrat-Abgangsgruppe und dem Bleichmittel auf Persauerstoff-Basis im Prinzip alle bekannten und in derartigen Mitteln üblichen Inhaltsstoffe enthalten. Die erfindungsgemäßen Wasch- und Reinigungsmittel können insbesondere Buildersubstanzen, oberflächenaktive Tenside, wassermischbare organische Lösungsmittel, Enzyme, Sequestrierungsmittel, Elektrolyte, pH-Regulatoren und weitere Hilfsstoffe, wie optische Aufheller, Vergrau-

ungsinhibitoren, Farbübertragungsinhibitoren, Schaumregulatoren, zusätzliche Persauerstoff-Aktivatoren, Farb- und Duftstoffe enthalten. Ein erfindungsgemäßes Desinfektionsmittel kann zur Verstärkung der Desinfektionswirkung gegenüber speziellen Keimen zusätzlich zu den bisher genannten Inhaltsstoffen übliche antimikrobielle Wirkstoffe enthalten. Derartige antimikrobielle Zusatzstoffe sind in den erfindungsgemäßen Desinfektionsmitteln vorzugsweise in Mengen bis zu 10 Gew.-%, insbesondere von 0,1 Gew.-% bis 5 Gew.-%, enthalten.

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

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

verstärkende Wirkung von Esterquats gemäß allgemeiner Formel (I) auch in Gegenwart derartiger Aniontenside auftritt.

Derartige Tenside sind in den erfindungsgemäßen Reinigungs- oder Waschmitteln in Mengenanteilen von vorzugsweise 5 Gew.-% bis 50 Gew.-%, insbesondere von 8 Gew.-% bis 30 Gew.-%, enthalten, während die erfindungsgemäßen Desinfektionsmittel wie auch erfindungsgemäße Mittel zur Reinigung von Geschirr vorzugsweise 0,1 Gew.-% bis 20 Gew.-%, insbesondere 0,2 Gew.-% bis 5 Gew.-% Tenside, enthalten.

Ein erfindungsgemäßes Mittel 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 Methylglycindiessigsäure, Nitrilotriessigsäure und Ethylendiamintetraessigsäure sowie Polyasparaginsäure, Polyphosphonsäuren, insbesondere Aminotris(methylenphosphonsäure), Ethylendiamintetrakis(methylenphosphonsäure) und 1-Hydroxyethan-1,1-diphosphonsäure, polymere Hydroxyverbindungen wie Dextrin sowie polymere (Poly-)carbonsäuren, insbesondere die durch Oxidation von Polysacchariden zugänglichen Polycarboxylate der internationalen Patentanmeldung WO 93/16110, 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 5 000 und 200 000, die der Copolymeren zwischen 2 000 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. 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 einem ver-

esterten Vinylalkohol oder ein Kohlenhydrat enthalten. Das erste saure Monomer beziehungsweise dessen Salz leitet sich von einer monoethylenisch ungesättigten C_3 - C_8 -Carbonsäure und vorzugsweise von einer C_3 - C_4 -Monocarbonsäure, insbesondere von (Meth)acrylsäure ab. Das zweite saure Monomer beziehungsweise dessen Salz kann ein Derivat einer C_4 - C_8 -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 der deutschen Patentschrift DE 42 21 381 und der deutschen Patentanmeldung DE 43 00 772 beschrieben sind, und weisen im allgemeinen eine relative Molekülmasse zwischen 1 000 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. Die organischen Buildersubstanzen können, insbesondere zur Herstellung flüssiger Mittel, in Form wäßriger Lösungen, vorzugsweise in Form 30- bis 50-gewichtsprozentiger wäßriger Lösungen eingesetzt werden. Alle genannten Säuren werden in der Regel in Form ihrer wasserlöslichen Salze, insbesondere ihre Alkalisalze, eingesetzt.

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

Als wasserlösliche anorganische Buildermaterialien kommen insbesondere Polyphosphate, vorzugsweise Natriumtriphosphat, in Betracht. Als wasserunlösliche, wasserdispergierbare anorganische Buildermaterialien werden insbesondere kristalline oder amorphe Alkalialumosilikate, in Mengen von bis zu 50 Gew.-%, vorzugsweise nicht über 40 Gew.-% und in flüssigen Mitteln insbesondere von 1 Gew.-% bis 5 Gew.-%, eingesetzt. Unter diesen sind die kristallinen Natriumalumosilikate in Waschmittelqualität, insbesondere Zeolith A, P und gegebenenfalls 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, 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 Substitute beziehungsweise Teilsubstitute für das genannte Alumosilikat sind kristalline Alkalisilikate, die allein oder im Gemisch mit amorphen Silikaten vorliegen können. Die in den erfindungsgemäßen Mitteln als Gerüststoffe 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. Solche mit einem molaren Verhältnis $\text{Na}_2\text{O}:\text{SiO}_2$ von 1:1,9 bis 1:2,8 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 $\text{Na}_2\text{Si}_x\text{O}_{2x+1} \cdot y \text{H}_2\text{O}$ 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. 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 β - als auch δ -Natriumdisilikate ($\text{Na}_2\text{Si}_2\text{O}_5 \cdot y \text{H}_2\text{O}$) bevorzugt, wobei β -Natriumdisilikat beispielsweise nach dem Verfahren erhalten werden kann, das in der internationalen Patentanmeldung WO 91/08171 beschrieben ist. δ -Natriumsilikate mit einem Modul zwischen 1,9 und 3,2 können gemäß den japanischen Patentanmeldungen JP 04/238 809 oder JP 04/260 610 hergestellt werden. 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, herstellbar wie in den europäischen Patentanmeldungen EP 0 548 599, EP 0 502 325 und EP 0 452 428 beschrieben, können in erfindungsgemäßen Mitteln eingesetzt werden. In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform erfindungsgemäßer Mittel wird ein kristallines Natriumschichtsilikat mit einem Modul von 2 bis 3 einge-

setzt, wie es nach dem Verfahren der europäischen Patentanmeldung EP 0 436 835 aus Sand und Soda hergestellt werden kann. Kristalline Natriumsilikate mit einem Modul im Bereich von 1,9 bis 3,5, wie sie nach den Verfahren der europäischen Patentschriften EP 0 164 552 und/oder EP 0 293 753 erhältlich sind, werden in einer weiteren bevorzugten Ausführungsform erfindungsgemäßer Mittel eingesetzt. 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.

Buildersubstanzen sind in den erfindungsgemäßen Wasch- oder Reinigungsmitteln vorzugsweise in Mengen bis zu 60 Gew.-%, insbesondere von 5 Gew.-% bis 40 Gew.-%, enthalten, während die erfindungsgemäßen Desinfektionsmittel vorzugsweise frei von den lediglich die Komponenten der Wasserhärte komplexierenden Buildersubstanzen sind und bevorzugt nicht über 20 Gew.-%, insbesondere von 0,1 Gew.-% bis 5 Gew.-%, an schwermetallkomplexierenden Stoffen, vorzugsweise aus der Gruppe umfassend Aminopolycarbonsäuren, Aminopolyphosphonsäuren und Hydroxypolyphosphonsäuren und deren wasserlösliche Salze sowie deren Gemische, enthalten.

Zu den in erfindungsgemäßen Mitteln gegebenenfalls enthaltenen zusätzlichen bleichverstärkenden Wirkstoffen gehören neben üblichen Bleichaktivatoren, die unter Perhydrolysebedingungen keine Enzymsubstrat-Abgangsgruppe freisetzen, insbesondere bleichkatalytisch aktive Übergangsmetallsalze und/oder -komplexe, die vorzugsweise unter den Cobalt-, Eisen-, Kupfer-, Titan-, Vanadium-, Mangan- und Rutheniumkomplexen ausgewählt werden. Als Liganden in den erfindungsgemäß brauchbaren Übergangsmetallkomplexen kommen übliche Substanzen sowohl anorganischer als auch organischer Natur in Frage. Zu den organischen Liganden in derartigen Komplexen gehören 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, 1,4,7-Trimethyl-1,4,7-triazacyclononan, 1,5,9-Trimethyl-1,5,9-triazacyclododecan, (Bis-((1-methylimidazol-2-yl)-methyl))-(2-pyridylmethyl)-amin, N,N'-(Bis-(1-methylimidazol-2-yl)-methyl)-ethylendiamin, 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. Zu den anorganischen Neutral-liganden gehören insbesondere Ammoniak und Wasser. Insbesondere bei den Co(III)-Komplexen, bei denen das Zentralatom normalerweise mit der Koordinationszahl 6 vorliegt, ist die Anwesenheit von mindestens 1 Ammoniak-Liganden bevorzugt. Falls nicht sämtliche Koordinationsstellen des Übergangsmetallzentralatoms durch Neutralliganden besetzt sind, enthält ein in erfindungsgemäßen Mitteln gegebenenfalls enthaltener Komplex weitere, vorzugsweise anionische und unter diesen insbesondere ein- oder zweizählige Liganden. Zu diesen gehören insbesondere die Halogenide wie Fluorid, Chlorid, Bromid und Iodid, und die $(\text{NO}_2)^-$ -Gruppe. Unter einer $(\text{NO}_2)^-$ -Gruppe soll im vorliegenden Fall ein Nitro-Ligand, der über das Stickstoffatom an das Übergangsmetall gebunden ist, oder ein Nitrito-Ligand, der über ein Sauerstoffatom an das Übergangsmetall gebunden ist, verstanden werden. Die $(\text{NO}_2)^-$ -Gruppe kann an ein Übergangsmetall auch chelatbildend gebunden sein oder sie kann zwei Übergangsmetall-atome asymmetrisch oder η^1 -O-verbrücken. Außer den genannten Liganden können die - gegebenenfalls zu verwendenden Übergangsmetallkomplexe noch weitere, in der Regel einfacher aufgebaute Liganden, insbesondere ein- oder mehrwertige Anionliganden, tragen. In Frage kommen beispielsweise Nitrat, Actetat, Trifluoracetat, Formiat, Carbonat, Citrat, Perchlorat sowie komplexe Anionen wie Hexafluorophosphat. Die Anionliganden sollen für den Ladungsausgleich zwischen Übergangsmetall-Zentralatom und dem Ligandensystem sorgen. Auch die Anwesenheit von Oxo-Liganden, Peroxo-Liganden und Imino-Liganden ist möglich. Insbesondere derartige Liganden können auch verbrückend wirken, so daß mehrkernige Komplexe entstehen. Im Falle verbrückter, zweikerniger Komplexe müssen nicht beide Metallatome im Komplex gleich sein. Auch der Einsatz zweikerniger Komplexe, in denen die beiden Übergangsmetallzentralatome unterschiedliche Oxidationszahlen aufweisen,

ist möglich. Falls Anionliganden fehlen oder die Anwesenheit von Anionliganden nicht zum Ladungsausgleich im Komplex führt, sind in den 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, Benzoat oder Citrat. Beispiele für erfindungsgemäß brauchbare Übergangsmetallkomplex-Verbindungen sind $\text{Mn(IV)}_2(\mu\text{-O})_3(1,4,7\text{-triazacyclononan})_2$ -di-hexafluorophosphat, $\text{Mn(IV)}_2(\mu\text{-O})_3(1,4,7\text{-trimethyl-}1,4,7\text{-triazacyclononan})_2$ -di-hexafluorophosphat, $\text{Mn(IV)}_4(\mu\text{-O})_6(1,4,7\text{-triazacyclononan})_4$ -tetra-perchlorat, $\text{Mn(IV)}_4(\mu\text{-O})_6(1,4,7\text{-trimethyl-}1,4,7\text{-triazacyclononan})_4$ -tetra-perchlorat, $[\text{N,N}'\text{-Bis}[(2\text{-hydroxy-5-vinylphenyl})\text{-methylen}]\text{-}1,2\text{-diaminocyclohexan}]\text{-mangan-(III)-chlorid}$, $[\text{N,N}'\text{-Bis}[(2\text{-hydroxy-5-nitrophenyl})\text{-methylen}]\text{-}1,2\text{-diaminocyclohexan}]\text{-mangan-(III)-acetat}$, $[\text{N,N}'\text{-Bis}[(2\text{-hydroxyphenyl})\text{-methylen}]\text{-}1,2\text{-phenylendiamin}]\text{-mangan-(III)-acetat}$, $[\text{N,N}'\text{-Bis}[(2\text{-hydroxyphenyl})\text{-methylen}]\text{-}1,2\text{-diaminocyclohexan}]\text{-mangan-(III)-chlorid}$, $[\text{N,N}'\text{-Bis}[(2\text{-hydroxyphenyl})\text{-methylen}]\text{-}1,2\text{-diaminoethan}]\text{-mangan-(III)-chlorid}$, $[\text{N,N}'\text{-Bis}[(2\text{-hydroxy-5-sulfonatophenyl})\text{-methylen}]\text{-}1,2\text{-diaminoethan}]\text{-mangan-(III)-chlorid}$, Nitropentammin-cobalt(III)-chlorid, Nitritopentammin-cobalt(III)-chlorid, Hexammincobalt(III)-chlorid, Chloropentammin-cobalt(III)-chlorid sowie der Peroxo-Komplex $[(\text{NH}_3)_5\text{Co-O-O-Co}(\text{NH}_3)_5]\text{Cl}_4$. Weitere Beispiele für erfindungsgemäß brauchbare Bleichkatalysatoren sind Ammonium- und Alkalimolybdate und -wolframate, die auch in Form von Polymolybdaten beziehungsweise Polywolframaten eingesetzt werden können.

Als in den Mitteln zusätzlich verwendbare Enzyme kommen neben den genannten Hydrolasen und gegebenenfalls Oxidasen solche aus der Klasse der Proteasen, Lipasen, Cutinasen, Amylasen, Isoamylasen, Pullulasen, Hemicellulasen, Cellulasen und Peroxidasen sowie deren Gemische in Frage, wobei hierunter solche Enzyme verstanden werden sollen, die keine Perhydrolyse-Aktivität im erfindungsgemäßen Sinn aufweisen. Besonders geeignet sind aus Pilzen oder Bakterien, wie *Bacillus subtilis*, *Bacillus licheniformis*, *Streptomyces griseus*, *Humicola lanuginosa*, *Humicola insolens*, *Pseudomonas pseudoalcaligenes* oder *Pseudomonas cepacia* gewonnene enzymatische Wirkstoffe. Die gegebenenfalls verwendeten Enzyme kön-

nen, wie zum Beispiel in den internationalen Patentanmeldungen WO 92/11347 oder WO 94/23005 beschrieben, an Trägerstoffen adsorbiert und/oder in Hüllsubstanzen eingebettet sein, um sie gegen vorzeitige Inaktivierung zu schützen. Sie sind in den erfindungsgemäßen Wasch-, Reinigungs- und Desinfektionsmitteln vorzugsweise in Mengen bis zu 5 Gew.-%, insbesondere von 0,2 Gew.-% bis 2 Gew.-%, enthalten. Besonders bevorzugt ist wegen deren zusätzlicher Bleichleistung beziehungsweise farbübertragungsinhibierender Wirkung der Einsatz von Peroxidasen, die gegebenenfalls in Kombination mit sogenannten Mediatoren, welche zum Beispiel aus den internationalen Patentanmeldungen WO 94/12619, WO 94/12620 oder WO 94/12621 bekannt sind, verwendet werden können.

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, Diole mit 2 bis 4 C-Atomen, insbesondere Ethylenglykol und Propylenglykol, sowie deren Gemische und die aus den genannten Verbindungsklassen ableitbaren Ether. Derartige wassermischbare Lösungsmittel sind in den erfindungsgemäßen Wasch-, Reinigungs- und Desinfektionsmitteln vorzugsweise in Mengen nicht über 30 Gew.-%, insbesondere von 6 Gew.-% bis 20 Gew.-%, vorhanden.

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 Citronensäure, Essigsäure, Weinsäure, Äpfelsäure, Milchsäure, Glykolsäure, Bernsteinsäure, Glutarsäure und/oder Adipinsäure, aber auch Mineralsäuren, insbesondere Schwefelsäure, oder Basen, insbesondere Ammonium- oder Alkalihydroxide, enthalten. Derartige pH-Regulatoren sind in den erfindungsgemäßen Mitteln vorzugsweise nicht über 20 Gew.-%, insbesondere von 1,2 Gew.-% bis 17 Gew.-%, enthalten.

Zusätzlich können die Mittel weitere in Wasch- und Reinigungsmitteln übliche Bestandteile enthalten. Zu diesen fakultativen Bestandteilen gehören insbesondere Enzymstabilisatoren, Soil-Release-Wirkstoffe wie Copolymere aus Dicarbonsäuren und Diolen und/oder Polyetherdiolen, Vergrauungsinhibitoren wie Carboxymethylcellulose, Farbübertragungsinhibitoren,

beispielsweise Polyvinylpyrrolidon oder Polyvinylpyridin-N-oxid, Schauminhibitoren, beispielsweise Organopolysiloxane oder Paraffine, und optische Aufheller, beispielsweise Stilbendisulfonsäurederivate.

Die Herstellung fester erfindungsgemäßer Mittel bietet keine Schwierigkeiten und kann in im Prinzip bekannter Weise, zum Beispiel durch Sprühtrocknen oder Granulation, erfolgen, wobei Persauerstoffverbindung und bleichaktivierendes System sowie gegebenenfalls enthaltene Enzyme gegebenenfalls später zugesetzt werden. Zur Herstellung erfindungsgemäßer Mittel mit erhöhtem Schüttgewicht, insbesondere im Bereich von 650 g/l bis 950 g/l, ist ein aus der europäischen Patentschrift EP 486 592 bekanntes, einen Extrusionschritt aufweisendes Verfahren bevorzugt. Eine weitere bevorzugte Herstellung mit Hilfe eines Granulationsverfahrens ist in der europäischen Patentschrift EP 0 642 576 beschrieben. Erfindungsgemäße Wasch-, Reinigungs- oder Desinfektionsmittel 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. In einer bevorzugten Ausführung von Mitteln für die insbesondere maschinelle Reinigung von Geschirr sind diese tablettenförmig und können in Anlehnung an die in den europäischen Patentschriften EP 0 579 659 und EP 0 591 282 offenbarten Verfahren hergestellt werden.

BeispieleBeispiel 1

Wäßrige Lösungen, welche einen erfindungsgemäß zu verwendenden Bleichaktivator (Genion Methosulfat) gemäß der Formel $R-CO-OCH_2CH_2-N^+(CH_3)_3$ mit in Tabelle 1 angegebenem R in ebenfalls in der Tabelle 1 angegebener Konzentration und ein pH-Puffersystem enthielt, wurden mit soviel wäßrigem Wasserstoffperoxid versetzt, daß sie die in der Tabelle 1 angegebene Aktivsauerstoffkonzentration an H_2O_2 (ppm AO) aufwiesen. Nach Einwirkungszeiten (t) von 20 Minuten bis 60 Minuten wurde jodometrisch die gebildete Percarbonsäuremenge (ausgedrückt ebenfalls in ppm Aktivsauerstoff) bestimmt.

Tabelle 1

R	Konzentration [%]	H_2O_2 [ppm AO]	t [Minuten]	pH	Persäure [ppm AO]
C_3H_7	1	94	30	9	8
C_7H_{15}	1	1000	30	9	24,7
$C_{15}H_{31}$	0,5	200	20	10	2
$C_{15}H_{31}$	1	200	30	10	2,5

Beispiel 2

Beispiel 1 wurde wiederholt, wobei man jedoch auf das pH-Puffersystem verzichtete und stattdessen ein aniontensidhaltiges, bleichmittel- und bleichaktivatorfreies Waschmittel in anwendungsrelevanter Konzentration einsetzte. Es ergaben sich die in Tabelle 2 aufgeführten Persäurekonzentrationen.

Tabelle 2

R	Konzentration [%]	H ₂ O ₂ [ppm AO]	t [Minuten]	Persäure [ppm AO]
C ₇ H ₁₅	1	1000	30	34,3
C ₇ H ₁₅	0,5	1000	30	29,3

Beispiel 3

Beispiel 1 wurde wiederholt, wobei man jedoch Bleichaktivatoren (Gegenion Methosulfat) gemäß der Formel (R-CO-OCH₂CH₂)₂N⁺(CH₃)₂ einsetzte. Die gebildeten Persäuremengen sind in Tabelle 3 angegeben.

Tabelle 3

R	Konzentration [%]	H ₂ O ₂ [ppm AO]	t [Minuten]	pH	Persäure [ppm AO]
C ₇ H ₁₅	1	1000	30	9	26,8
C ₈ H ₁₇	1	1000	30	9	29

Beispiel 4

Beispiel 3 wurde wiederholt, wobei man jedoch auf das pH-Puffersystem verzichtete und stattdessen ein aniontensidhaltiges, bleichmittel- und bleichaktivatorfreies Waschmittel in anwendungsrelevanter Konzentration einsetzte. Es ergaben sich die in Tabelle 4 aufgeführten Persäurekonzentrationen.

Tabelle 4

R	Konzentration [%]	H ₂ O ₂ [ppm AO]	t [Minuten]	Persäure [ppm AO]
C ₇ H ₁₅	1	1000	30	12,3
C ₇ H ₁₅	0,5	1000	30	7,3
C ₈ H ₁₇	1	1000	30	14,5
C ₈ H ₁₇	0,5	1000	30	9,5

Beispiel 5

Beispiel 1 wurde wiederholt, wobei man jedoch Bleichaktivatoren (Gegenion Methosulfat) gemäß der Formel (R-CO-OCH₂CH₂)₃N⁺CH₃ einsetzte. Die gebildeten Persäuremengen sind in Tabelle 5 angegeben.

Tabelle 5

R	Konzentration [%]	H ₂ O ₂ [ppm AO]	t [Minuten]	pH	Persäure [ppm AO]
C ₇ H ₁₅	1	1000	30	9	11,5

Beispiel 6

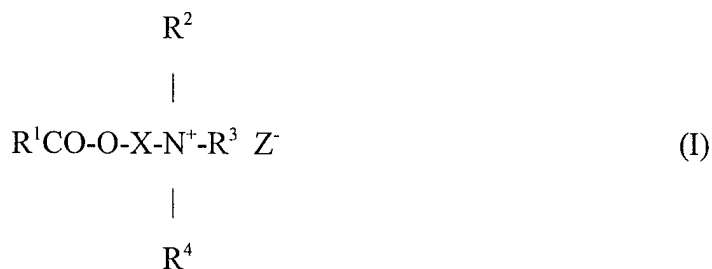
Beispiel 5 wurde wiederholt, wobei man jedoch auf das pH-Puffersystem verzichtete und stattdessen ein aniontensidhaltiges, bleichmittel- und bleichaktivatorfreies Waschmittel in anwendungsrelevanter Konzentration einsetzte. Es ergab sich die in Tabelle 6 aufgeführte Persäurekonzentration.

Tabelle 6

R	Konzentration [%]	H ₂ O ₂ [ppm AO]	t [Minuten]	Persäure [ppm AO]
C ₇ H ₁₅	0,5	1000	30	12,6

Patentansprüche

1. Verwendung von unter Perhydrolysebedingungen Percarbonsäuren abspaltenden Verbindungen, die bei der Perhydrolyse eine Abgangsgruppe freisetzen, welche als Substrat für Enzyme, insbesondere redoxaktive Enzyme, dienen kann, als Aktivatoren für insbesondere anorganische Persauerstoffverbindungen in Oxidations-, Bleich-, Wasch- Reinigungs- oder Desinfektionslösungen.
2. Verwendung von unter Perhydrolysebedingungen Percarbonsäuren abspaltenden Verbindungen, die bei der Perhydrolyse eine Abgangsgruppe freisetzen, welche als Substrat für Enzyme, insbesondere redoxaktive Enzyme, dienen kann, zum Bleichen von Farban- schmutzungen beim Waschen von Textilien, insbesondere in wäßriger, tensidhaltiger Flotte.
3. Verwendung nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß die bei der Perhydrolyse eine Enzymsubstrat-Abgangsgruppe freisetzende Verbindung ein quaternierter Carbonsäurealkanolaminester der allgemeinen Formel (I) ist,



in der R^1CO- für einen gesättigten und/oder ungesättigten Acylrest mit 2 bis 22 C-Atomen steht, R^2 für einen gegebenenfalls substituierten geradkettigen oder verzweigten Alkyl-, Alkenyl- oder Arylrest mit 1 bis 22 C-Atomen oder für den Rest $-X-OH$ steht, R^3 und R^4 unabhängig voneinander für R^2 oder $R^1CO-O-X-$ stehen, X für einen gegebenenfalls durch 1 bis 10 Sauerstoffatome unterbrochenen geradkettigen oder verzweigten Alkylenrest mit 2 bis 22 C-Atomen steht, und Z^- für ein ladungsausgleichendes Anion steht.

4. Verwendung nach Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet, daß in der Verbindung gemäß allgemeiner Formel (I) R^1CO- für einen gesättigten und/oder ungesättigten Acylrest mit

- 2 bis 12 C-Atomen, insbesondere 8 bis 10 C-Atomen steht, R^2 für einen gegebenenfalls substituierten Alkyl- oder Alkenylrest mit 1 bis 3 C-Atomen steht und/oder Z' für Halogenid, Metho- oder Ethosulfat steht.
5. Verwendung nach Anspruch 3 oder 4, dadurch gekennzeichnet, daß in der Verbindung gemäß allgemeiner Formel (I) mindestens einer der Substituenten des quaternierten Stickstoffatoms eine von Sauerstoffatomen unterbrochene Alkylengruppe aufweist.
 6. Verwendung nach einem der Ansprüche 3 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß in der Verbindung gemäß allgemeiner Formel (I) die Gruppierung O-X eine gegebenenfalls oligomere Ethylenoxy- und/oder Propylenoxygruppe ist, wobei die Oligomerisierungsgrade in diesen Gruppen insbesondere 2 bis 5 betragen.
 7. Verwendung nach einem der Ansprüche 3 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß man als Verbindungen gemäß allgemeiner Formel (I) Quaternierungsprodukte technischer Mono-/Di-/Triester-Gemische eingesetzt, bei denen der Veresterungsgrad im Bereich von 1,2 bis 2,2, insbesondere 1,5 bis 1,9 liegt.
 8. Verwendung nach einem der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, daß die zu aktivierende Persauerstoffverbindung eine organische Persäure beziehungsweise ein persaures Salz einer organischen Säure, Wasserstoffperoxid oder ein unter den Waschbeziehungsweise Reinigungsbedingungen Wasserstoffperoxid abgebendes anorganisches Salz oder eine Mischung aus diesen ist.
 9. Verwendung nach einem der Ansprüche 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, daß die zu aktivierende Persauerstoffverbindung Wasserstoffperoxid ist, das von einem enzymatischen System geliefert wird.
 10. Verwendung nach Anspruch 9, dadurch gekennzeichnet, daß ein enzymatisches System aus einer Aminoalkohol- oder D-Aminosäure-Oxidase und einem Substrat für diese Oxidase eingesetzt wird, wobei als Aminoalkohol-Substrat insbesondere ein nach Spaltung

mindestens einer Esterfunktion aus der Verbindung gemäß Formel I entstehende Molekül dient.

11. Verwendung gemäß einem der Ansprüche 1 bis 10, dadurch gekennzeichnet, daß man die perhydrolytische Freisetzung der Percarbonsäure durch die Katalyse eines Hydrolase-Enzyms verstärkt.
12. Wasch-, Reinigungs- und Desinfektionsmittel, dadurch gekennzeichnet, daß es zur Verstärkung der Bleichwirkung eine unter Perhydrolysebedingungen Percarbonsäure abspaltende Verbindung, die bei der Perhydrolyse eine Abgangsgruppe freisetzt, welche als Substrat für Enzyme, insbesondere redoxaktive Enzyme, dienen kann, enthält.
13. Mittel nach Anspruch 12, dadurch gekennzeichnet, daß es bis zu 50 Gew.-%, insbesondere 5 Gew.-% bis 30 Gew.-%, Persauerstoffverbindung und/oder 0,5 Gew.-% bis 10 Gew.-%, insbesondere 1 Gew.-% bis 8 Gew.-% an unter Perhydrolysebedingungen eine Enzymsubstrat-Abgangsgruppe freisetzenden Bleichaktivator enthält.
14. Mittel nach Anspruch 12 oder 13, dadurch gekennzeichnet, daß es zusätzlich bleichkatalytisch aktive Übergangsmetallsalze und/oder -komplexe enthält.
15. Mittel nach einem der Ansprüche 12 bis 14, dadurch gekennzeichnet, daß es zusätzlich eine Peroxidase, gegebenenfalls in Kombination mit einem Mediator, enthält.
16. Verfahren zur Aktivierung von Persauerstoffverbindungen unter Einsatz einer unter Perhydrolysebedingungen Percarbonsäure abspaltenden Verbindung, die bei der Perhydrolyse eine Abgangsgruppe freisetzt, welche als Substrat für Enzyme, insbesondere redoxaktive Enzyme, dienen kann.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/EP 98/01804

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
IPC 6 C11D3/395 C11D3/386

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

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 6 C11D

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

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

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
P, A	DE 195 45 729 A (HENKEL KGAA) 12 June 1997 see page 2, line 54 - page 3, line 31 see page 4, line 23 - line 39 ----	1-16
A	US 5 534 180 A (MIRACLE GREGORY S ET AL) 9 July 1996 see claims 1-17 see column 18, line 20 - column 22, line 43 ----	1-16
A	WO 92 06154 A (PROCTER & GAMBLE) 16 April 1992 see claims 1-33 ----	1-16
A	EP 0 530 949 A (CLOROX CO) 10 March 1993 see page 5, line 53 - page 7, line 29 ----	1-16
	-/--	

☒ Further documents are listed in the continuation of box C.

☒ Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier document but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

10 September 1998

Date of mailing of the international search report

24/09/1998

Name and mailing address of the ISA

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

Authorized officer

Richards, M

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/EP 98/01804

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	DATABASE WPI Section Ch, Week 8938 Derwent Publications Ltd., London, GB; Class A97, AN 89-274106 XP002077070 & JP 01 198700 A (KAO CORP) , 10 August 1989 see abstract ----	1-16
A	EP 0 684 304 A (PROCTER & GAMBLE) 29 November 1995 see claims 1-4 ----	1-16
A	EP 0 699 745 A (PROCTER & GAMBLE) 6 March 1996 see claims 1-18 -----	1-16

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

I: International Application No

PCT/EP 98/01804

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)		Publication date
DE 19545729	A	12-06-1997	WO 9721796	A	19-06-1997
US 5534180	A	09-07-1996	EP 0725132	A	07-08-1996
			US 5616546	A	01-04-1997
WO 9206154	A	16-04-1992	AT 155521	T	15-08-1997
			AU 663851	B	26-10-1995
			AU 8669991	A	28-04-1992
			CA 2092556	A	29-03-1992
			CA 2104349	A	29-03-1992
			CN 1061042	A, B	13-05-1992
			CZ 9300373	A	13-04-1994
			CZ 9300576	A	13-04-1994
			DE 69126879	D	21-08-1997
			DE 69126879	T	19-02-1998
			EP 0550695	A	14-07-1993
			HU 213043	B	28-01-1997
			JP 6501042	T	27-01-1994
			NZ 240027	A	27-06-1995
			SK 21093	A	06-10-1993
			SK 46293	A	12-01-1994
			TR 25688	A	01-09-1993
EP 0530949	A	10-03-1993	US 5431843	A	11-07-1995
			AT 127546	T	15-09-1995
			AU 662004	B	17-08-1995
			AU 2107292	A	11-03-1993
			CA 2070759	A	05-03-1993
			DE 69204606	D	12-10-1995
			DE 69204606	T	01-02-1996
			ES 2078660	T	16-12-1995
			JP 5239494	A	17-09-1993
			US 5486212	A	23-01-1996
EP 0684304	A	29-11-1995	CA 2147675	A	26-11-1995
EP 0699745	A	06-03-1996	US 5578136	A	26-11-1996
			US 5520835	A	28-05-1996
			US 5654421	A	05-08-1997

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

nationales Aktenzeichen

PCT/EP 98/01804

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES
IPK 6 C11D3/395 C11D3/386

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

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)

IPK 6 C11D

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

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

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
P, A	DE 195 45 729 A (HENKEL KGAA) 12. Juni 1997 siehe Seite 2, Zeile 54 - Seite 3, Zeile 31 siehe Seite 4, Zeile 23 - Zeile 39 ---	1-16
A	US 5 534 180 A (MIRACLE GREGORY S ET AL) 9. Juli 1996 siehe Ansprüche 1-17 siehe Spalte 18, Zeile 20 - Spalte 22, Zeile 43 ---	1-16
A	WO 92 06154 A (PROCTER & GAMBLE) 16. April 1992 siehe Ansprüche 1-33 ---	1-16
	--- -/-	

☒ Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen

☒ Siehe Anhang Patentfamilie

* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

"A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

"E" älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

"L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

"O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

"P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

"T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

"X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden

"Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

"&" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

10. September 1998

Absenddatum des internationalen Recherchenberichts

24/09/1998

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde
Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Richards, M

C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie°	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	EP 0 530 949 A (CLOROX CO) 10. März 1993 siehe Seite 5, Zeile 53 - Seite 7, Zeile 29 ----	1-16
A	DATABASE WPI Section Ch, Week 8938 Derwent Publications Ltd., London, GB; Class A97, AN 89-274106 XP002077070 & JP 01 198700 A (KAO CORP) , 10. August 1989 siehe Zusammenfassung ----	1-16
A	EP 0 684 304 A (PROCTER & GAMBLE) 29. November 1995 siehe Ansprüche 1-4 ----	1-16
A	EP 0 699 745 A (PROCTER & GAMBLE) 6. März 1996 siehe Ansprüche 1-18 -----	1-16

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

nationales Aktenzeichen

PCT/EP 98/01804

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument		Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie		Datum der Veröffentlichung
DE 19545729	A	12-06-1997	WO	9721796 A	19-06-1997
US 5534180	A	09-07-1996	EP	0725132 A	07-08-1996
			US	5616546 A	01-04-1997
WO 9206154	A	16-04-1992	AT	155521 T	15-08-1997
			AU	663851 B	26-10-1995
			AU	8669991 A	28-04-1992
			CA	2092556 A	29-03-1992
			CA	2104349 A	29-03-1992
			CN	1061042 A, B	13-05-1992
			CZ	9300373 A	13-04-1994
			CZ	9300576 A	13-04-1994
			DE	69126879 D	21-08-1997
			DE	69126879 T	19-02-1998
			EP	0550695 A	14-07-1993
			HU	213043 B	28-01-1997
			JP	6501042 T	27-01-1994
			NZ	240027 A	27-06-1995
			SK	21093 A	06-10-1993
			SK	46293 A	12-01-1994
			TR	25688 A	01-09-1993
EP 0530949	A	10-03-1993	US	5431843 A	11-07-1995
			AT	127546 T	15-09-1995
			AU	662004 B	17-08-1995
			AU	2107292 A	11-03-1993
			CA	2070759 A	05-03-1993
			DE	69204606 D	12-10-1995
			DE	69204606 T	01-02-1996
			ES	2078660 T	16-12-1995
			JP	5239494 A	17-09-1993
			US	5486212 A	23-01-1996
EP 0684304	A	29-11-1995	CA	2147675 A	26-11-1995
EP 0699745	A	06-03-1996	US	5578136 A	26-11-1996
			US	5520835 A	28-05-1996
			US	5654421 A	05-08-1997