



Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets



(11) **EP 1 111 035 A2**

(12) **EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG**

(43) Veröffentlichungstag:
27.06.2001 Patentblatt 2001/26

(51) Int Cl.7: **C11D 17/00, C11D 3/386,
C11D 3/39, C11D 3/50**

(21) Anmeldenummer: **00127120.4**

(22) Anmeldetag: **12.12.2000**

(84) Benannte Vertragsstaaten:
**AT BE CH CY DE DK ES FI FR GB GR IE IT LI LU
MC NL PT SE TR**
Benannte Erstreckungsstaaten:
AL LT LV MK RO SI

(72) Erfinder:
• **Blum, Helmut
40595 Düsseldorf (DE)**
• **Erpenbach, Siglinde
40667 Meerbusch (DE)**
• **Speckmann, Horst-Dieter, Dr.
40764 Langenfeld (DE)**

(30) Priorität: **21.12.1999 DE 19961687**

(71) Anmelder: **Henkel Kommanditgesellschaft auf
Aktien
40589 Düsseldorf (DE)**

(54) **Wirkstoffkombination zur Einarbeitung in Wasch- oder Reinigungsmittel**

(57) Die Herstellbarkeit, das Schüttverhalten und die Rieselfähigkeit von teilchenförmigen Wirkstoffkombinationen für den Einsatz in Wasch- und Reinigungsmitteln, worin der Wirkstoff, insbesondere eine bleich-

katalytisch aktive Verbindung, ein Duftstoff und/oder ein Enzym, auf einen inerten Stützstoff aufgebracht ist, sollte verbessert werden. Dies gelang im wesentlichen dadurch, dass zumindest ein Teil des Stützstoffs eine Teilchengröße zwischen 2 und 1 000 nm aufweist

EP 1 111 035 A2

Beschreibung

[0001] Die vorliegende Erfindung betrifft eine Wirkstoffkombination zur Einarbeitung in Waschoder Reinigungsmittel, die einen auf einen inerten Stützstoff aufgetragenen Wirkstoff enthält, sowie ein Verfahren zur Herstellung der Wirkstoffkombination und ein Verfahren zum Reinigen von harten Oberflächen.

[0002] Wirkstoffe, die in Wasch- und Reinigungsformulierungen nur in kleinen Mengen enthalten sind, werden häufig zunächst zu sogenannten Vorprodukten verarbeitet, die anschließend mit den weiteren Inhaltsstoffen zur fertigen Formulierung (zum fertigen Mittel) verarbeitet werden.

[0003] Derartige vorformulierte Produkte werden auch als Compounds bezeichnet. Beispiele für Wirkstoffe, die in Form von Compounds in Wasch- und Reinigungsmittel eingearbeitet werden sind Tenside, Bleichmittel, Bleichaktivatoren, Bleichkatalysatoren, Enzyme, Duftstoffe, usw.. Diese Wirkstoffe werden häufig auf Trägermaterialien aufgebracht.

[0004] In der deutschen Offenlegungsschrift 197 09 284 A1 wird eine katalytisch aktive Wirkstoffkombination zur Verstärkung der Bleichwirkung offenbart, die durch inniges Vermischen eines wasserlöslichen Salzes eines zweiwertigen Übergangsmetall ausgewählt aus Cobalt, Eisen, Kupfer und Ruthenium sowie deren Mischungen, eines wasserlöslichen Ammoniumsalzes und gegebenenfalls eines Oxidationsmittels auf Persauerstoffbasis sowie inerten Trägermaterials erhalten werden kann. Derartige bleichverstärkende Wirkstoffkombinationen werden eingesetzt, um die Bleichwirkung von anorganischen Persauerstoffverbindungen zu steigern.

[0005] 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 Bleichaktivatoren verbessert werden, für die zahlreiche Vorschläge, vor allem aus den Stoffklassen der N- oder O-Acylverbindungen, beispielsweise mehrfach acylierte Alkylendiamine, insbesondere Tetraacetyläthylendiamin, acylierte Glykolorile, insbesondere Tetraacetylglukosyl, N-acylierte Hydantoine, Hydrazide, Triazole, Hydrotriazine, Urazole, Diketopiperazine, Sulfurylamide und Cyanurate, außerdem Carbonsäureanhydride, insbesondere Phthalsäureanhydrid, Carbonsäureester, insbesondere Natrium-nonyloxy-benzolsulfonat, Natrium-isononyloxybenzolsulfonat 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.

[0006] 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.

[0007] 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 Aktivatoren zu entwickeln, ohne dass bis heute ein überzeugender Erfolg zu verzeichnen gewesen wäre. Ein Ansatzpunkt dazu ergibt sich durch den Einsatz von Übergangsmetallsalzen und -komplexen, wie zum Beispiel in den europäischen Patentanmeldungen EP 392 592, EP 443 651, EP 458 397, EP 544 490 oder EP 549 271 vorgeschlagen, als sogenannte Bleichkatalysatoren. Bei diesen besteht, vermutlich wegen der hohen Reaktivität der aus ihnen und der Persauerstoffverbindung entstehenden oxidierenden Intermediate, die Gefahr der Farbveränderung gefärbter Textilien und im Extremfall der oxidativen Textilschädigung. In der europäischen Patentanmeldung EP 272 030 werden Cobalt (III)-Komplexe mit Ammoniak-Liganden, die außerdem beliebige weitere ein-, zwei-, drei- und/oder vierzählige Liganden aufweisen können, als Aktivatoren für H_2O_2 zum Einsatz in Textilwasch- oder -bleichmitteln beschrieben. Die internationalen Patentanmeldungen WO 96/23859, WO 96/23860 und WO 96/23861 betreffen den Einsatz entsprechender Co(III)-Komplexe in Mitteln zum automatischen Reinigen von Geschirr. Aus der europäischen Patentanmeldung EP 630 964 sind bestimmte Mangankomplexe bekannt, welche keinen ausgeprägten Effekt hinsichtlich einer Bleichverstärkung von Persauerstoffverbindungen haben und gefärbte Textilfasern nicht entfärben, aber die Bleiche von in Waschlaugen befindlichem, von der Faser abgelöstem Schmutz oder Farbstoff bewirken können. Aus der deutschen Patentanmeldung DE 44 16 438 sind Mangan-, Kupfer- und Cobalt-Komplexe bekannt, welche Liganden aus einer Vielzahl von Stoffgruppen tragen können und als Bleich- und Oxidationskatalysatoren verwendet werden sollen. Aus der europäischen Patentanmeldung EP 832 969 ist bekannt, dass bestimmte Übergangsmetallsalze, die als solche im wesentlichen keinen Beitrag zur Verbesserung der Oxidations- und Bleichwirkung anorganischer Persauerstoffverbindungen bei niedrigen Temperaturen liefern, eine deutliche bleichkatalysierende Wirkung auf gefärbte Ansammlungen haben, die sich an harten Oberflächen befinden, wenn man die Übergangsmetallsalze in Form einer Wirkstoffkombination, die zusätzlich ein Ammoniumsalz und gegebenenfalls ein Oxidationsmittel enthält, einsetzt. In der ge-

nannten Druckschrift werden derartige Wirkstoffkombinationen ausgehend von in fester Form vorliegenden Übergangsmetallsalzen hergestellt.

[0008] Da die voranstehend beschriebenen Wirkstoffe sind in den fertigen Formulierungen nur in sehr geringen Mengen enthalten sind, besteht wegen dieser geringen Mengen häufig die Gefahr, dass sie nicht gleichmäßig darin verteilt sind. Daher werden die Wirkstoffe häufig vorkonfektioniert, d. h. in feste Vorprodukte überführt.

[0009] Da die Wirkstoffe häufig flüssiger Form vorliegen, kommt es bei der Herstellung der Vorprodukte in den Reaktoren häufig zu Anbackungen, auch das Schüttverhalten und die Rieselfähigkeit der die Wirkstoffe enthaltenden Vorprodukte sind nicht immer zufriedenstellend.

[0010] Der vorliegenden Erfindung lag demgemäß die Aufgabe zugrunde, Wirkstoffe in solchen Zubereitungsformen zur Verfügung zu stellen, die sich problemlos herstellen lassen sowie ein gutes Schüttverhalten und eine gute Rieselfähigkeit aufweisen.

[0011] Es wurde nun gefunden, dass Wirkstoffe sich wesentlich besser in Produkte einarbeiten lassen, wenn sie gemeinsam mit in fester Form vorliegenden Stützstoffen verarbeitet werden, die zumindest teilweise eine Teilchengröße im Nanobereich aufweisen. Der Einsatz von Stützstoffen im Nanobereich führte zusätzlich zu Verbesserungen der Rieselfähigkeit und der Verarbeitbarkeit der fertigen Produkte. Auch konnten Verbesserungen hinsichtlich Korngrößenverteilung, Anbacken beim Verarbeiten in Mischern und beim Tempern etc. erreicht werden.

[0012] Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist demgemäß eine Wirkstoffkombination für den Einsatz in Wasch- und/oder Reinigungsmitteln, worin der Wirkstoff auf einem inerten Stützstoff aufgebracht ist, dadurch gekennzeichnet, dass zumindest ein Teil des Stützstoffes eine Teilchengröße von 2 bis 1 000 nm aufweist.

[0013] Stützstoffe im Sinne der vorliegenden Erfindung sind Substanzen, die in fester Form vorliegen und die als Trägermaterial für den Wirkstoff dienen, die Stabilität des Wirkstoffs unterstützen oder, wenn der Wirkstoff beispielsweise in situ bei der Herstellung der erfindungsgemäßen Wirkstoffkombination gebildet wird, die Bildung des Wirkstoffs unterstützen können.

[0014] Vorzugsweise sind die Stützstoffe inert, d.h. sie reagieren nicht mit dem Wirkstoff und den gegebenenfalls weiteren in der Wirkstoffkombination enthaltenen Komponenten. Der Stützstoff ist bevorzugt ein anorganisches Material, das z.B. ausgewählt sein kann aus Alkalisulfat, Alkalicarbonat, Alkalihydrogencarbonat, Alkalipercarbonat, Alkalichlorid, Alkalisilikat, Alkaliphosphat und deren Gemischen, wobei die Natriumsalze besonders bevorzugt sind. Ferner können eingesetzt werden die Oxide, Oxidhydrate, Hydroxide, Carbonate, Silikate und Phosphate von Calcium, Magnesium, Aluminium, Titan, Zirkon oder Zink sowie deren gemischte Salze, Kieselsäuren und Silikate sowie Mischungen aus diesen.

[0015] Nanopartikuläre anorganische Verbindungen lassen sich nach bekannten Verfahren, z.B. nach EP 0 711 217 A1 (Nanophase Technologies Corp.) herstellen. Geeignete Oxide sind unter dem Warenzeichen Nano Tek® im Handel, geeignete Silikate unter dem Warenzeichen Optigel® oder Laponite®. Auch durch Hydrolyse metallorganischer Verbindungen sind Oxidhydrate und Hydroxide in sehr feiner Verteilung zugänglich. Derartige Materialien sind z.B. unter der Bezeichnung Disperal Sol P3® erhältlich.

[0016] Zum Einsatz in den erfindungsgemäßen Mitteln geeignete nanopartikuläre Oxide sind z.B. Magnesiumoxid, Aluminiumoxid, Titandioxid, Zirkondioxid und Zinkoxid. Ein geeignetes Oxidhydrat ist z. B. Aluminiumoxidhydrat (Böhmit). Ein geeignetes Silikat ist z. B. Magnesiumsilikat. Zu den geeigneten Phosphaten zählt z. B. der Apatit.

[0017] Besonders geeignete nanopartikuläre anorganische Verbindungen sind Schichtsilikate wie Montmorillonite, Bentonite, Hectorite, Smectite oder Talk, sowie Alumosilikate wie Zeolithe. Weitere geeignete Silikate sind gefällte Kieselsäuren, die im Handel z. B. unter den Produktbezeichnungen Aerosil® (Degussa), Lutrasil® (Freudenberg), Sipernat® (Degussa), usw. erhältlich sind.

[0018] Die eingesetzten Stützstoffe weisen erfindungsgemäß zumindest teilweise Teilchen eine Teilchengröße im nanoskaligen Bereich auf, wobei die Teilchengröße vorzugsweise unter 500 nm liegt und besonders bevorzugt in dem Bereich zwischen 7 bis 100 nm und insbesondere zwischen 10 und 50 nm liegt. Besonders vorteilhaft lassen sich auch Stützstoffe mit einer Teilchengröße 10 und 30 nm einsetzen.

[0019] Der Anteil der nanoskaligen Teilchen beträgt vorzugsweise von 0,1 bis 5 Gew.-%, insbesondere von 0,25 bis 2,5 Gew.-%, bezogen auf die Wirkstoffkombination.

[0020] Als Wirkstoffe kann die erfindungsgemäße Wirkstoffkombination beliebige in Wasch- und Reinigungsmitteln einsetzbare Substanzen enthalten, wobei insbesondere solche Substanzen eingearbeitet werden, die in Wasch- und Reinigungsmitteln nur in geringen Menge enthalten sind oder die auf Grund ihrer geringen Stabilität vorkonfektioniert werden. Beispiele für geeignete Wirkstoffe sind bleichkatalytisch aktive Wirkstoffe, Enzyme, Duftstoffe, Parfümträger, Fluoreszenzmittel, Farbstoffe, Elektrolyte, pH-Stellmittel, Hydrotope, Schaumregulatoren, Soil-release-Verbindungen, optischen Aufheller, Vergrauungsinhibitoren, Einlaufverhinderer, Knitterschutzmittel, Farbübertragungsinhibitoren, antimikrobiellen Wirkstoffe, Germizide, Fungizide, Antioxidantien, Sequestrierungsmittel Korrosionsinhibitoren, Belagsinhibitoren, Quell- und Schiebefestmittel, Antistatika, Bügelhilfsmittel, Phobier- und Imprägniermittel sowie UV-Absorber. Bevorzugte Wirkstoffkombinationen enthalten bleichkatalytisch aktive Wirkstoffe, Duftstoffe und/oder Enzyme.

[0021] Zu den bleichkatalytisch aktiven Wirkstoffen zählen insbesondere Übergangsmetallsalze, die vorzugsweise

ausgewählt sind aus den wasserlöslichen Salzen eines Übergangsmetalles, ausgewählt aus Cobalt, Eisen, Kupfer und Ruthenium, in Kombination mit einem wasserlöslichen Ammoniumsalz, wozu insbesondere Ammoniumhalogenid, -sulfat, -carbonat, -hydrogencarbonat, -phosphat, -phosphonat, -nitrat, -perchlorat und/oder -citrat gehören.

[0022] Zu den bevorzugten Übergangsmetallsalzen, die als Feststoffe oder wässrige Lösungen zum Einsatz kommen können, gehören Cobalt(II)-chlorid, das in wasserfreier Form oder als Hexahydrat eingesetzt werden kann, Cobalt(II)-sulfat, Cobalt(II)-carbonat und Cobalt(II)-acetat, allein oder in Abmischungen.

[0023] Vorzugsweise besitzen die im erfindungsgemäßen Verfahren zum Einsatz kommenden wässrigen Lösungen der Übergangsmetallsalze Gehalte von mindestens 35 Gew.-%, insbesondere 40 Gew.-% bis 75 Gew.-% und besonders bevorzugt 50 Gew.-% bis 70 Gew.-% Übergangsmetallsalz. Falls die Wasseraufnahmekapazität des inerten Stützstoffs nicht ausreicht, um das über die Lösung des Übergangsmetallsalzes in die Wirkstoffkombination eingebrachte Wasser so aufzunehmen, dass ein teilchenförmiges Produkt entsteht, kann sich an den Vermischungsschritt ein Trocknungsschritt anschließen.

[0024] Werden als Wirkstoffe bleichkatalytisch aktive Substanzen eingesetzt, so sind diese in erfindungsgemäßen Wirkstoffkombination sind vorzugsweise 0,01 Gew.-% bis 1 Gew.-%, insbesondere 0,1 Gew.-% bis 0,5 Gew.-%, Übergangsmetall aus dem Übergangsmetallsalz enthalten. Der Gehalt an Ammoniumsalz beträgt vorzugsweise 0,5 Gew.-% bis 25 Gew.-%, insbesondere 1 Gew.-% bis 10 Gew.-%. Der Rest auf 100 Gew.-% kann aus inertem Trägermaterial bestehen. In einer weiteren Ausgestaltung dieser Ausführungsform kann die Wirkstoffkombination ein Oxidationsmittel auf Persauerstoffbasis, vorzugsweise in einer Menge von 1 Gew.-% bis 20 Gew.-%, insbesondere 2 Gew.-% bis 10 Gew.-% enthalten.

[0025] Die Parfümöle bzw. Duftstoffe können aus allen bekannten Riechstoffverbindungen entweder einzeln oder als Gemische ausgewählt werden. Zu den Riechstoffverbindungen zählen z.B. die synthetischen Produkte vom Typ der Ester, Ether, Aldehyde, Ketone, Alkohole und Kohlenwasserstoffe. Riechstoffverbindungen vom Typ der Ester sind z.B. Benzylacetat, Phenoxyethylisobutyrat, p-tert.-Butylcyclohexylacetat, Linalylacetat, Dimethylbenzylcarbinylacetat, Phenylethylacetat, Linalylbenzoat, Benzylformiat, Ethylmethylphenylglycinat, Allylcyclohexylpropionat, Styrallylpropionat und Benzylsalicylat. Zu den Ethern zählen beispielsweise Benzylethylether, zu den Aldehyden z.B. die linearen Alkanale mit 8-18 C-Atomen, Citral, Citronellal. Citronellyloxyacetaldehyd, Cyclamenaldehyd, Hydroxycitronellal, Lilial und Bourgeonal, zu den Ketonen z.B. die Jonone, α -Isomethylionon und Methylcedrylketon, zu den Alkoholen Anethol, Citronellol, Eugenol, Geraniol, Linalool, Phenylethylalkohol und Terpeneol, zu den Kohlenwasserstoffen gehören hauptsächlich die Terpene wie Limonen und Pinen. Bevorzugt werden jedoch Mischungen verschiedener Riechstoffgemische enthalten, wie sie aus pflanzlichen Quellen zugänglich sind, z.B. Pine-, Citrus-, Jasmin-, Patchouly-, Rosen- oder Ylang-Ylang-Öl. Ebenfalls geeignet sind Muskateller, Salbeiöl, Kamillenöl, Nelkenöl, Melissenöl, Minzöl, Zimtblätteröl, Lindenblütenöl, Wacholderbeeröl, Vetiveröl, Olibanumöl, Galbanumöl und Labdanumöl sowie Orangenblütenöl, Neroliol, Orangenschalenöl und Sandelöl.

[0026] Als Enzyme kommen in den erfindungsgemäßen Wirkstoffkombinationen insbesondere solche aus der Klassen der Hydrolasen wie der Proteasen, Esterasen, Lipasen bzw. lipolytisch wirkende Enzyme, Amylasen, Glykosylhydrolasen und Gemische der genannten Enzyme in Frage. Alle diese Hydrolasen tragen zur Entfernung von Ansammlungen wie protein-, fett- oder stärkehaltigen Verfleckungen bei. Zur Bleiche können auch Oxidoreduktasen eingesetzt werden. Besonders gut geeignet sind aus Bakterienstämmen oder Pilzen wie *Bacillus subtilis*, *Bacillus licheniformis*, *Streptomyces griseus*, *Coprinus cinereus* und *Humicola insolens* sowie aus deren gentechnisch modifizierten Varianten gewonnene enzymatische Wirkstoffe. Vorzugsweise werden Proteasen vom Subtilisin-Typ und insbesondere Proteasen, die aus *Bacillus lentus* gewonnen werden, eingesetzt. Dabei sind Enzymmischungen, beispielsweise aus Protease und Amylase oder Protease und Lipase bzw. lipolytisch wirkenden Enzymen oder aus Protease, Amylase und Lipase bzw. lipolytisch wirkenden Enzymen oder Protease, Lipase bzw. lipolytisch wirkenden Enzymen, insbesondere jedoch Protease und/oder Lipase-haltige Mischungen bzw. Mischungen mit lipolytisch wirkenden Enzymen von besonderem Interesse. Beispiele für derartige lipolytisch wirkende Enzyme sind die bekannten Cutinasen. Auch Peroxidasen oder Oxidasen haben sich in einigen Fällen als geeignet erwiesen. Zu den geeigneten Amylasen zählen insbesondere α -Amylasen, Iso-Amylasen, Pullulasen und Pektinasen.

[0027] Die erfindungsgemäße Wirkstoffkombination kann in einfacher Weise hergestellt werden. In einer möglichen Ausführungsform werden die Wirkstoffe oder deren Ausgangsverbindungen, die gegebenenfalls als wässrige Lösungen oder Suspensionen/Emulsionen vorliegen mit dem festen oder als Lösung beziehungsweise Suspension vorliegenden Stützstoff und gegebenenfalls weiterem Trägermaterial vermischt und anschließend falls erforderlich getrocknet.

[0028] In einer möglichen Ausführungsform werden die in fester Form vorliegenden Wirkstoffe vermischt, anschließend wird eine wässrige Lösung oder Suspension des Stützstoffs zugefügt und das erhaltene Gemisch wird in an sich bekannter Weise getrocknet und konfektioniert.

[0029] Werden als Wirkstoffe Übergangsmetallsalze in Kombination mit Ammoniumsalzen eingesetzt, ist es bevorzugt, zuerst den Stützstoff mit dem Ammoniumsalz und gegebenenfalls dem Oxidationsmittel auf Persauerstoffbasis

zu vermischen, daraufhin die wässrige Übergangsmetallsalzlösung zuzugeben und anschließend durch Zugabe einer wässrigen Granulationshilfsmittellösung, insbesondere einer Alkalisilikatlösung, den Granulationsschritt auszuführen. In dieser Ausführungsform wird der Wirkstoff in situ gebildet.

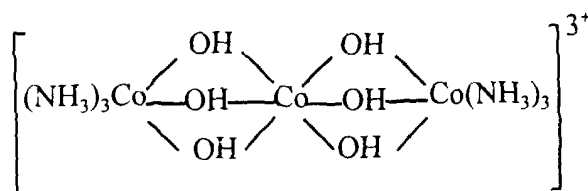
[0030] In einer bevorzugten Ausgestaltung des erfindungsgemäßen Verfahrens kann man die eingesetzten wässrigen und pulverförmigen Komponenten auch einer Aufbaugranulation, gegebenenfalls unter Einsatz von Granulationshilfsmitteln wie wässrigen Alkalisilikatlösungen oder Lösungen von Salzen polymerer Polycarboxylate, unterwerfen, um die Handhabbarkeit der Wirkstoffkombination zu erleichtern.

[0031] Die Rieselfähigkeit derartiger Granulate kann durch Zugabe von feinteiligem inertem Material, beispielsweise von Kieselsäure, gegen Ende der Granulation beziehungsweise in einem nachfolgenden Abpuderungsschritt gewünschtenfalls noch verbessert werden.

[0032] Bevorzugt schließt sich an das Vermischen beziehungsweise Granulieren der Bestandteile, das im wesentlichen bei Raumtemperatur beziehungsweise bei der sich durch den Energieeintrag des Mixers beziehungsweise Granulators ergebenden Temperatur von in der Regel nicht über 30 °C durchgeführt wird, eine thermische Nachbehandlung der Wirkstoffkombination über einen Zeitraum von beispielsweise bis zu 120 Minuten, insbesondere 15 Minuten bis 60 Minuten, an. Falls eine solche thermische Nachbehandlung durchgeführt wird, kann der oben erwähnte Trocknungsvorgang entfallen. Dabei ist es bevorzugt, wenn man nach dem Vermischungsbeziehungsweise Granulationsschritt die erhaltene Wirkstoffkombination noch eine gewisse Zeit, beispielsweise 1 Stunde bis 5 Stunden, bei der Temperatur des Mischerbeziehungsweise Granulationsschrittes belässt, bevor man die thermische Nachbehandlung durchführt. Bei dem Verfahrensteilschritt der thermischen Nachbehandlung ist das Erwärmen auf Temperaturen im Bereich von 40 °C bis 90 °C, insbesondere 60 °C bis 80 °C normalerweise völlig ausreichend.

[0033] Sind im Wirkstoffgemisch die oben erwähnten Übergangsmetallsalze und Ammoniumverbindungen enthalten, nimmt der Stickstoffgehalt (aus dem Ammoniumsalz), der bezogen auf das Übergangsmetall vor der thermischen Nachbehandlung (Tempern) vorzugsweise im Atomverhältnis-Bereich von etwa 6:1 bis etwa 4:1 liegt, ab und liegt nach der thermischen Nachbehandlung im Atomverhältnis-Bereich von etwa 2:1 bis unter 3:1.

[0034] Ohne durch diese Theorie gebunden sein zu wollen, bilden sich bei diesem Vorgehen vermutlich polynukleare Übergangsmetallkomplexe, bei denen eventuell Ammoniak, die Anionen des Ammoniumsalzes sowie die Anionen der Trägermaterialsalze die Rolle der Liganden übernehmen. Bei Einsatz von Co(II)-salzen entstehen vermutlich, insbesondere bei gleichzeitiger Anwesenheit von peroxidischem Oxidationsmittel, bekanntlich wesentlich stabilere Co(III)-Komplexe, die als mehrkernige Komplexe, möglicherweise vom Typ des nachstehend beispielhaft wiedergegebenen flächenverknüpften dreikernigen Komplexes



vorliegen, wobei auch der Ersatz zumindest einzelner verbrückender μ -OH-Gruppen durch verbrückende μ -Imino- oder μ -Aminogruppen und die weitere Verknüpfung zu noch höherkernigen Komplexen denkbar ist. Eine derartige Bildung polynuklearer Komplexe findet vermutlich auch beim innigen Abmischen der Bestandteile ohne nachfolgende Temperung oder bei der Anwendung der nicht getemperten Wirkstoffkombination im wässrigen System statt.

[0035] Zur Herstellung einer Wirkstoffkombination, die bleichkatalytisch aktive Übergangsmetallsalze in Kombination mit einer Ammoniumverbindung enthält, vermischt man vorzugsweise 0,5 Gew.-Teile bis 10 Gew.-Teile, insbesondere 2 Gew.-Teile bis 7,5 Gew.-Teile Ammoniumsalz mit 50 Gew.-Teilen bis 150 Gew.-Teilen, insbesondere 70 Gew.-Teilen bis 100 Gew.-Teilen Stützstoff sowie bis zu 20 Gew.-Teilen, insbesondere 2 Gew.-Teilen bis 10 Gew.-Teilen Oxidationsmittel auf Persauerstoffbasis und gibt anschließend 1 Gew.-Teil des zweiwertigen Übergangsmetallsalzes in wässriger Lösung zu. Im Anschluss an den Vermischungsschritt kann ggf. weiterer Stützstoff zugesetzt werden. In einer weiteren Ausführungsform werden im Vermischungsschritt handelsüblichen Stützstoffe mit einer Teilchengröße über 1 000 nm eingesetzt, während der anschließend zugesetzte Stützstoff eine Teilchengröße zwischen 2 und 1 000 nm aufweist.

[0036] Eine erfindungsgemäß bevorzugt hergestellte bleichverstärkende Wirkstoffkombination wird vorzugsweise in Reinigungslösungen für harte Oberflächen, insbesondere für Geschirr, in Gegenwart von insbesondere anorganischen Persauerstoffverbindungen zum Bleichen von gefärbten Anschmutzungen verwendet. 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 abgelöstem Schmutz ver-

standen.

[0037] Ein weiterer Gegenstand der Erfindung ist die Verwendung der erfindungsgemäßen Wirkstoffkombination als Aktivator für insbesondere anorganische Persauerstoffverbindungen in wässrigen Reinigungslösungen für harte Oberflächen, insbesondere für Geschirr. Dabei muss überraschen, dass bei Einsatz einer Lösung eines zweiwertigen Cobaltsalzes weder bei der Lagerung der erfindungsgemäß hergestellten Wirkstoffkombination noch bei deren Anwendung in wässrigen Reinigungsflotten ein bekanntlich bleichaktivierende Wirkung aufweisender Übergangsmetall-Amminokomplex vom Typ des $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6 \cdot x \text{Cl}_x] \text{Cl}_{3-x}$ mit $x = 0$ bis 3 nachweisbar ist, obwohl die bleichaktivierende Wirkung der Cobalt-haltigen erfindungsgemäß hergestellten Wirkstoffkombinationen mindestens genauso hoch ist wie diejenige solcher Katalysatorkomplexe.

[0038] Weiterhin betrifft die Erfindung Reinigungsmittel für harte Oberflächen, insbesondere Reinigungsmittel für Geschirr und unter diesen vorzugsweise solche für den Einsatz in maschinellen Reinigungsverfahren, die eine oben beschriebene Wirkstoffkombination enthalten, und ein Verfahren zur Reinigung von harten Oberflächen, insbesondere von Geschirr unter Einsatz einer derartigen Wirkstoffkombination in wässriger, gegebenenfalls weitere Reinigungsmittelbestandteile enthaltender Lösung.

[0039] Die erfindungsgemäße Verwendung besteht im wesentlichen darin, in Gegenwart einer mit gefärbten Anschmutzungen verunreinigten harten Oberfläche Bedingungen zu schaffen, unter denen ein peroxidisches Oxidationsmittel und die bleichverstärkende Wirkstoffkombination miteinander reagieren können, mit dem Ziel, stärker oxidierend wirkende Folgeprodukte zu erhalten. Solche Bedingungen liegen insbesondere dann vor, wenn beide Reaktionspartner in wässriger Lösung aufeinander treffen. Dies kann durch separate Zugabe der Persauerstoffverbindung und der Wirkstoffkombination zu einer gegebenenfalls reinigungsmittelhaltigen Lösung geschehen. Besonders vorteilhaft wird das erfindungsgemäße Verfahren jedoch unter Verwendung eines Reinigungsmittels für harte Oberflächen, das die erfindungsgemäß hergestellte Wirkstoffkombination und gegebenenfalls ein persauerstoffhaltiges Oxidationsmittel enthält, durchgeführt. Falls das Reinigungsmittel keine sonstige persauerstoffhaltige Oxidationsmittelkomponente enthält, ist es bevorzugt, dass die erfindungsgemäße Wirkstoffkombination ein Oxidationsmittel auf Persauerstoffbasis enthält. Die Persauerstoffverbindung kann auch separat, in Substanz oder als vorzugsweise wässrige Lösung oder Suspension, zur Lösung zugegeben werden, wenn ein peroxidfreies Reinigungsmittel verwendet wird.

[0040] 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 ppm und 5 000 ppm Aktivsauerstoff vorhanden sind. Auch die verwendete Menge an bleichverstärkender Wirkstoffkombination hängt vom Anwendungszweck ab. Je nach gewünschtem Aktivierungsgrad wird die Wirkstoffkombination in solchen Mengen eingesetzt, dass 0,00001 Mol bis 0,025 Mol, vorzugsweise 0,0001 Mol bis 0,02 Mol Übergangsmetall pro Mol Persauerstoffverbindung verwendet werden, doch können in besonderen Fällen diese Grenzen auch über- oder unterschritten werden.

[0041] Reinigungsmittel, die als pulver- oder tablettenförmige Feststoffe oder Suspensionen vorliegen können, können außer der erfindungsgemäß hergestellten Wirkstoffkombination im Prinzip alle bekannten und in derartigen Mitteln üblichen Inhaltsstoffe enthalten. Die Mittel können insbesondere Buildersubstanzen, oberflächenaktive Tenside, Persauerstoffverbindungen, wassermischbare organische Lösungsmittel, Enzyme, Sequestrierungsmittel, Elektrolyte, pH-Regulatoren und weitere Hilfsstoffe, wie Silberkorrosionsinhibitoren, Schaumregulatoren, zusätzliche Persauerstoff-Aktivatoren sowie Farb- und Duftstoffe enthalten.

[0042] Ein Reinigungsmittel für harte Oberflächen kann darüber hinaus abrasiv wirkende Bestandteile, insbesondere aus der Gruppe umfassend Quarzmehle, Holzmehle, Kunststoffmehle, Kreiden und Mikroglaskugeln sowie deren Gemische, enthalten. Abrasivstoffe sind in den erfindungsgemäßen Reinigungsmitteln vorzugsweise nicht über 20 Gew.-%, insbesondere von 5 Gew.-% bis 15 Gew.-%, enthalten.

[0043] Weiterhin bevorzugt ist ein Mittel zum maschinellen Reinigen von Geschirr, enthaltend 15 Gew.-% bis 60 Gew.-%, insbesondere 20 Gew.-% bis 50 Gew.-% wasserlösliche Builderkomponente, 5 Gew.-% bis 25 Gew.-%, insbesondere 8 Gew.-% bis 17 Gew.-% Bleichmittel auf Sauerstoffbasis, jeweils bezogen auf das gesamte Mittel, welches die erfindungsgemäß hergestellte bleichaktivierende Wirkstoffkombination, insbesondere in Mengen von 1 Gew.-% bis 10 Gew.-%, enthält, wobei die Angaben zur Bleichmittelmenge die eventuell in der Wirkstoffkombination enthaltene Menge an Oxidationsmittel einschließen. Ein derartiges Mittel ist insbesondere niederalkalisch, das heißt seine 1-gewichtsprozentige Lösung weist einen pH-Wert von 8 bis 11,5, vorzugsweise von 9 bis 11 auf.

[0044] Als wasserlösliche Builderkomponenten in Reinigungsmitteln kommen prinzipiell alle in Mitteln für die maschinelle Reinigung von Geschirr üblicherweise eingesetzten Builder in Frage, zum Beispiel polymere Alkaliphosphate, die in Form ihrer alkalischen neutralen oder sauren Natrium- oder Kaliumsalze vorliegen können. Beispiele hierfür sind Tetranatriumdiphosphat, Dinatriumdihydrogendiphosphat, Pentanatriumtriphosphat, sogenanntes Natriumhexametaphosphat sowie die entsprechenden Kaliumsalze beziehungsweise Gemische aus Natrium- und Kaliumsalzen. Ihre Mengen können im Bereich von bis zu etwa 60 Gew.-%, bezogen auf das gesamte Mittel liegen; es ist jedoch auch möglich, dass die Mittel frei von solchen Phosphaten sind. Weitere mögliche wasserlösliche Builder-komponenten sind

zum Beispiel organische Polymere nativen oder synthetischen Ursprungs, vor allem Polycarboxylate, die insbesondere in Hartwasserregionen als Co-BUILDER wirken. In Betracht kommen beispielsweise Polyacrylsäuren und Copolymere aus Maleinsäureanhydrid und Acrylsäure sowie die Natriumsalze dieser Polymersäuren. Handelsübliche Produkte sind zum Beispiel Sokalan® CP 5 und PA 30 der Firma BASF. Zu den als Co-BUILDER brauchbaren Polymeren nativen Ursprungs gehören beispielsweise oxidierte Stärke, wie zum Beispiel aus der internationalen Patentanmeldung WO 94/05762 bekannt, und Polyaminosäuren wie Polyglutaminsäure oder Polyasparaginsäure. Weitere mögliche BUILDER-komponenten sind natürlich vorkommende Hydroxycarbonsäuren wie zum Beispiel Mono-, Dihydroxybernsteinsäure, α -Hydroxypropionsäure und Gluconsäure. Zu den bevorzugten BUILDERkomponenten gehören die Salze der Citronensäure, insbesondere Natriumcitrat. Als Natriumcitrat kommen wasserfreies Trinatriumcitrat und vorzugsweise Trinatriumcitratdihydrat in Betracht. Trinatriumcitratdihydrat kann als fein- oder grobkristallines Pulver eingesetzt werden. In Abhängigkeit vom letztlich in den erfindungsgemäßen Mitteln eingestellten pH-Wert können auch die zu den genannten Co-BUILDER-Salzen korrespondierenden Säuren vorliegen.

[0045] Als Bleichmittel auf Sauerstoffbasis kommen in erster Linie Wasserstoffperoxid sowie Alkaliperboratmono-beziehungsweise -tetrahydrat und/oder Alkalipercarbonat in Betracht, wobei Natrium das bevorzugte Alkalimetall ist. Wasserstoffperoxid kann dabei auch mit Hilfe eines enzymatischen Systems, das heißt einer Oxidase und ihres Substrats, erzeugt werden. Der Einsatz von Natriumpercarbonat hat insbesondere in Reinigungsmitteln für Geschirrvorteile, da es sich besonders günstig auf das Korrosionsverhalten an Gläsern auswirkt. Das Bleichmittel auf Sauerstoffbasis ist deshalb vorzugsweise ein Alkalipercarbonat, insbesondere Natriumpercarbonat. Zusätzlich oder insbesondere alternativ können auch bekannte Peroxycarbonsäuren, zum Beispiel Dodecandipärsäure oder Phthalimidopercarbonsäuren, die gegebenenfalls am Aromaten substituiert sein können, enthalten sein. Überdies kann auch der Zusatz geringer Mengen bekannter Bleichmittelstabilisatoren wie beispielsweise von Phosphonaten, Boraten beziehungsweise Metaboraten und Metasilikaten sowie Magnesiumsalzen wie Magnesiumsulfat zweckdienlich sein.

[0046] Zusätzlich zu erfindungswesentlichen bleichaktivierenden Wirkstoffkombination können übliche als Bleichaktivatoren bekannte Übergangsmetallkomplexe und/oder konventionelle Bleichaktivatoren, das heißt Verbindungen, die unter Perhydrolysebedingungen gegebenenfalls substituierte Perbenzoesäure und/oder Peroxocarbonsäuren mit 1 bis 10 C-Atomen, insbesondere 2 bis 4 C-Atomen ergeben, eingesetzt werden. Geeignet sind die eingangs zitierten üblichen Bleichaktivatoren, die O- und/oder N-Acylgruppen der genannten C-Atomzahl und/oder gegebenenfalls substituierte Benzoylgruppen tragen. Bevorzugt sind mehrfach acylierte Alkylendiamine, insbesondere Tetraacetylthyldiamin (TAED), acylierte Glykolorile, insbesondere Tetraacetylglykoloril (TAGU), acylierte Triazinderivate, insbesondere 1,5-Diacetyl-2,4-dioxohexahydro-1,3,5-triazin (DADHT), acylierte Phenylsulfonate, insbesondere Nonanoyl- oder Isononanoyloxybenzolsulfonat, acylierte mehrwertige Alkohole, insbesondere Triacetin. Ethylenglykoldiacetat und 2,5-Diacetoxy-2,5-dihydrofuran sowie acetyliertes Sorbit und Mannit, und acylierte Zuckerderivate, insbesondere Pentaacetylglukose (PAG), Pentaacetylfruktose, Tetraacetylxylose und Octaacetyllactose sowie acetyliertes, gegebenenfalls N-alkyliertes Glucamin und Gluconolacton. Auch die aus der deutschen Patentanmeldung DE 44 43 177 bekannten Kombinationen konventioneller Bleichaktivatoren können eingesetzt werden. In einer bevorzugten Ausführungsform erfindungsgemäßer Mittel sind zusätzlich zu der bleichverstärkenden Wirkstoffkombination 0,5 Gew.-% bis 6 Gew.-%, insbesondere 2 Gew.-% bis 4 Gew.-% an derartiger unter Perhydrolysebedingungen Peroxocarbonsäure abspaltender Verbindung anwesend. Das Gewichtsverhältnis von unter Perhydrolysebedingungen Peroxocarbonsäure abspaltender Verbindung zu Übergangsmetall aus der Wirkstoffkombination liegt vorzugsweise im Bereich von 2000:1 bis 20:1, insbesondere von 800:1 bis 100:1.

[0047] In einer weiteren Ausgestaltung sind die maschinellen Geschirreinigungsmittel niederalkalisch und enthalten die üblichen Alkaliträger wie zum Beispiel Alkalisilikate, Alkalicarbonate und/oder Alkalihydrogencarbonate. Zu den üblicherweise eingesetzten Alkaliträgern zählen Carbonate, Hydrogencarbonate und Alkalisilikate mit einem Molverhältnis $\text{SiO}_2/\text{M}_2\text{O}$ (M = Alkaliatom) von 1,5 : 1 bis 2,5 : 1. Alkalisilikate können dabei in Mengen von bis zu 30 Gew.-%, bezogen auf das gesamte Mittel, enthalten sein. Auf den Einsatz der hoch alkalischen Metasilikate als Alkaliträger wird dabei vorzugsweise ganz verzichtet. Ein in den Mitteln bevorzugt eingesetztes Alkaliträgersystem ist ein Gemisch aus Carbonat und Hydrogencarbonat, vorzugsweise Natriumcarbonat und -hydrogencarbonat, das in einer Menge von bis zu 60 Gew.-%, vorzugsweise 10 Gew.-% bis 40 Gew.-%, enthalten ist. Je nachdem, welcher pH-Wert letztendlich gewünscht wird, variiert das Verhältnis von eingesetztem Carbonat und eingesetztem Hydrogencarbonat, üblicherweise wird jedoch ein Überschuss an Natriumhydrogencarbonat eingesetzt, so dass das Gewichtsverhältnis zwischen Hydrogencarbonat und Carbonat im allgemeinen 1 : 1 bis 15 : 1 beträgt.

[0048] In einer weiteren Ausführungsform der Reinigungsmittel sind in diesen 20 Gew.-% bis 40 Gew.-% wasserlösliche organische BUILDER, insbesondere Alkalicitrat, 5 Gew.-% bis 15 Gew.-% Alkalicarbonat und 20 Gew.-% bis 40 Gew.-% Alkalidisilikat enthalten.

[0049] Den Mitteln können gegebenenfalls auch Tenside, insbesondere schwach schäumende nichtionische Tenside zugesetzt werden, die der besseren Ablösung fettthaltiger Anschmutzungen, als Netzmittel und gegebenenfalls im Rahmen der Herstellung der Reinigungsmittel als Granulierhilfsmittel dienen. Ihre Menge kann bis zu 10 Gew.-%, insbesondere bis zu 5 Gew.-% betragen und liegt vorzugsweise im Bereich von 0,5 Gew.-% bis 3 Gew.-%. Üblicher-

weise werden insbesondere in Reinigungsmitteln für den Einsatz in maschinellen Geschirrspülverfahren extrem schaumarme Verbindungen eingesetzt. Hierzu zählen vorzugsweise C₁₂-C₁₈-Alkylpolyethylenglykopolypropylenglykolether mit jeweils bei zu 8 Mol Ethylenoxid- und Propylenoxideinheiten im Molekül. Man kann aber auch andere bekannt schaumarme nichtionische Tenside verwenden, wie zum Beispiel C₁₂-C₁₈-Alkylpolyethylenglykol-polybutylenglykolether mit jeweils bis zu 8 Mol Ethylenoxid- und Butylenoxideinheiten im Molekül, endgruppenverschlossene Alkylpolyalkylenglykolmischether sowie die zwar schäumenden, aber ökologisch attraktiven C₈-C₁₄-Alkylpolyglucoside mit einem Polymerisierungsgrad von etwa 1 bis 4 (z. B. APG® 225 und APG® der Firma Henkel) und/oder C₁₂-C₁₄-Alkylpolyethylenglykole mit 3 bis 8 Ethylenoxideinheiten im Molekül. Ebenfalls geeignet sind Tenside aus der Familie der Glucamide wie zum Beispiel Alkyl-N-Methyl-Glucamide, in denen der Alkylteil bevorzugt aus einem Fettalkohol mit der C-Kettenlänge C₆-C₁₄ stammt. Es ist teilweise vorteilhaft, wenn die beschriebenen Tenside als Gemische eingesetzt werden, zum Beispiel die Kombination Alkylpolyglykosid mit Fettalkoholethoxylaten oder Glucamid mit Alkylpolyglykosiden.

[0050] Obwohl Übergangsmetalle bekanntermaßen der Korrosion von Silber entgegenwirken können, werden die erfindungsgemäß hergestellten bleichverstärkenden Übergangsmetallhaltigen Wirkstoffkombinationen in der Regel in Mengen eingesetzt, die zu gering sind, um einen Silberkorrosionsschutz bewirken zu können, so dass in erfindungsgemäßen Reinigungsmitteln für Geschirr Silberkorrosionsinhibitoren noch zusätzlich eingesetzt werden können. Bevorzugte Silberkorrosionsschutzmittel sind organische Disulfide, zwei- oder dreiwertige Phenole, gegebenenfalls alkyl- und/oder arylsubstituierte Triazole wie Benzotriazol, Mangan-, Titan-, Zirkonium-, Hafnium-, Wismut-, Vanadium- oder Cersalze und/oder -komplexe, in denen die genannten Metalle in einer der Oxidationsstufen II, III, IV, V oder VI vorliegen.

[0051] Sofern Enzyme nicht bereits in der erfindungsgemäßen Wirkstoffkombination enthalten sind können sie auch in Form ihrer bekannten Zuberietungsformen eingesetzt werden. Die gegebenenfalls verwendeten Enzyme können, 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 Reinigungsmitteln vorzugsweise in Mengen bis zu 5 Gew.-%, insbesondere von 0,1 Gew.-% bis 2 Gew.-%, enthalten, wobei besonders bevorzugt gegen oxidativen Abbau stabilisierte Enzyme, wie zum Beispiel aus den internationalen Patentanmeldungen WO 94/02597, WO 94/02618, WO 94/18314, WO 94/23053 oder WO 95/07350, bekannt, eingesetzt werden.

[0052] Sofern die Reinigungsmittel bei der Anwendung zu stark schäumen, können ihnen noch bis zu 6 Gew.-%, vorzugsweise etwa 0,5 Gew.-% bis 4 Gew.-% einer schaumdrückenden Verbindung, vorzugsweise aus der Gruppe der Silikonöle, Gemische aus Silikonöl und hydrophobierter Kieselsäure, Paraffine, Parafin-Alkohol-Kombinationen, hydrophobierter Kieselsäure, der Bisfettsäureamide, und sonstiger weiterer bekannter im Handel erhältliche Entschäumer zugesetzt werden. Weitere fakultative Inhaltsstoffe in den erfindungsgemäßen Mitteln sind zum Beispiel Parfümöle.

[0053] Zur Einstellung eines gewünschten, sich durch die Mischung der übrigen Komponenten nicht unter Anwendungsbedingungen von selbst ergebenden pH-Werts können die Mittel system- und umweltverträgliche Säuren, insbesondere Citronensäure, Essigsäure, Weinsäure, Äpfelsäure, Milchsäure, Glykolsäure, Bernsteinsäure, Glutarsäure und/oder Adipinsäure, aber auch Mineralsäuren, insbesondere Schwefelsäure oder Alkalihydrogensulfate, oder Basen, insbesondere Ammonium- oder Alkalihydroxide, enthalten. Derartige pH-Regulatoren sind in den erfindungsgemäßen Mitteln vorzugsweise nicht über 10 Gew.-%, insbesondere von 0,5 Gew.-% bis 6 Gew.-%, enthalten.

[0054] In einer bevorzugten Ausführungsform enthalten Mittel für die maschinelle Reinigung von Geschirr 50 Gew.-% bis 60 Gew.-% Natriumphosphat, 15 Gew.-% bis 25 Gew.-% Natriumcarbonat oder dessen Abmischung mit polymerem Polycarboxylat, 5 Gew.-% bis 15 Gew.-% Natriumperborat oder -percarbonat, 0,5 Gew.-% bis 5 Gew.-% unter Perhydrolysebedingungen Peroxocarbonsäure freisetzenden Bleichaktivator, 0,5 Gew.-% bis 7,5 Gew.-% Tensid, 2 Gew.-% bis 10 Gew.-% Natriumsilikat und 0,1 Gew.-% bis 0,75 Gew.-% Silberkorrosionsschutzmittel, insbesondere Benzotriazol oder ein Benzotriazolderivat.

[0055] Die Mittel liegen vorzugsweise als pulverförmige, granulare, tablettenförmige oder als sonstige Formkörper zubereitete Feststoffe 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 die erfindungsgemäß hergestellte Wirkstoffkombination zu rechnen sind, hergestellt werden können.

[0056] Zur Herstellung von erfindungsgemäßen Reinigungsmitteln 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 Pressdrucken im Bereich von 200 10⁵ Pa bis 1 500 10⁵ Pa verpresst. Man erhält so problemlos bruchfeste und dennoch unter Anwendungsbedingungen ausreichend schnell lösliche Tabletten mit Biegefestigkeit von normalerweise über 150N. Vorzugsweise weist eine derart hergestellte Tablette ein Gewicht von 15 g bis 40 g, insbesondere von 20 g bis 30 g auf, bei einem Durchmesser von 35 mm bis 40 mm.

[0057] Die Herstellung erfindungsgemäßer Mittel in Form von nicht staubenden, lagerstabil rieselfähigen Pulvern

EP 1 111 035 A2

und/oder Granulaten mit hohen Schüttdichten im Bereich von 800 bis 1000 g/l kann dadurch erfolgen, dass man in einer ersten Verfahrensteilstufe 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 die erfindungsgemäß hergestellte Wirkstoffkombination, mit dem so gewonnenen Vorgemisch vereinigt.

[0058] Die Mittel zur Reinigung von Geschirr können sowohl in Haushaltsgeschirrspülmaschinen wie in gewerblichen Spülmaschinen eingesetzt werden. Die Zugabe erfolgt von Hand oder mittels geeigneter Dosiervorrichtungen. Die Anwendungskonzentrationen in der Reinigungsflotte betragen in der Regel etwa 1 bis 8 g/l, vorzugsweise 2 bis 5 g/l.

Beispiele

Beispiel 1:

Herstellung des Cobalt-Edukt-Compound II nach Stand der Technik:

[0059] In einem Lödige-Mischer wurden 6619 Gew.-Teile wasserfreies Natriumsulfat, 4420 Gew.-Teile wasserfreies Natriumcarbonat, 1875 Gew.-Teile Ammoniumchlorid und 1740 Gew.-Teile Natriumpercarbonat vorgelegt. Die pulverförmigen Stoffe werden kurz vorgemischt, dann wurden 519 Gew.-Teile pulverisiertes Cobalt(II)chloridhexahydrat bei eingeschaltetem Zerkacker zugemischt. Anschließend wurden bei immer noch eingeschaltetem Zerkacker innerhalb von 15 Minuten 2500 Gew.-Teile einer wässrigen Alkalisilikat-Lösung (37 gewichtsprozentig) eingetropt. Nach Abschaltung des Zerkackers wurden weitere 500 Gew.-Teile der Alkalisilikat-Lösung zugegeben. Das Produkt wurde im Lödige-Mischer 3 Stunden bei 30°C und 1 Stunde bei 80°C getempert. Es wurde ein rosafarbenes Produkt mit einem Cobaltgehalt von 0,71 Gew.-% erhalten.

Beispiel 2:

Herstellung Cobalt-Edukt-Compound II mit Kieselsäureadditiv gemäß der Erfindung:

[0060] 519 Gew.-Teile Cobalt(II)chlorid-hexahydrat wurden mit 2,6 Gew.-Teile (0,5 %) Kieselsäureadditiv vermischt. Dabei wurde ein feinkörniges rosafarbenes Vorprodukt 1 erhalten.

[0061] In einem Lödige-Mischer wurden 6619 Gew.-Teile wasserfreies Natriumsulfat, 4420 Gew.-Teile wasserfreies Natriumcarbonat, 1875 Gew.-Teile Ammoniumchlorid und 1740 Gew.-Teile Natriumpercarbonat vorgelegt. Die pulverförmigen Stoffe werden kurz vorgemischt, dann wurden 521,6 Gew.-Teile pulverisiertes oder feingemahlendes Vorprodukt 1 bei eingeschaltetem Zerkacker zugemischt. Anschließend wurden bei immer noch eingeschaltetem Zerkacker innerhalb von 15 Minuten 2500 Gew.-Teile einer wässrigen Alkalisilikat-Lösung (37 gewichtsprozentig) eingetropt. Nach Abschaltung des Zerkackers wurden weitere 500 Gew.-Teile der Alkalisilikat-Lösung zugegeben. Zum Schluss werden 88,3 Gew.-Teile Kieselsäureadditiv zugemischt. Das Produkt wurde im Lödige-Mischer 3 Stunden bei 30°C und 1 Stunde bei 80°C getempert. Es wurde ein rosafarbenes Vorprodukt 2 mit einem Cobaltgehalt von 0,71 Gew.-% erhalten.

[0062] Das gemäß Beispiel 2 hergestellte erfindungsgemäße Produkt wies eine bessere Rieselfähigkeit auf als das Produkt aus Beispiel 1, was sich insbesondere in der leichteren Dosierung der Komponente bei der Weiterverarbeitung auswirkte.

[0063] Ferner wurden bei der Herstellung der Produkte gemäß Beispiel 2 das Anbacken an den Wänden und an der Pflugschar praktisch vollständig verhindert, so dass eine bessere Durchmischung und eine größere Homogenität erzielt wurde, was im Endprodukt zu einer Produktverbesserung führte.

[0064] Ein Indikator für die verbesserte Rieselfähigkeit ist die Restfeuchte. Der Vergleich zeigt, dass durch den erfindungsgemäßen Zusatz der nanoskaligen Partikel die Restfeuchte um ca. 4 % verringert wird.

	Restfeuchte (%)
Beispiel 1 (Vergleich)	15,2
Beispiel 2 (erfindungsgemäß)	11,5

Patentansprüche

1. Wirkstoffkombination für den Einsatz in Wasch- und/oder Reinigungsmitteln, worin der Wirkstoff auf einen inerten Stützstoff aufgebracht ist, dadurch gekennzeichnet, dass zumindest ein Teil des Stützstoffs eine Teilchengröße

EP 1 111 035 A2

zwischen 2 und 1 000 nm aufweist.

2. Wirkstoffkombination nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass der Stützstoff eine Teilchengröße von 7 bis 100 nm, vorzugsweise von 10 bis 50 nm und insbesondere von 10 bis 30 nm aufweist.
3. Wirkstoffkombination nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass der Anteil der Teilchen mit einer Teilchengröße zwischen 2 und 1 000 nm 0,1 bis 5 Gew.-%, vorzugsweise 0,25 bis 2,5 Gew.-%, bezogen auf die Wirkstoffkombination beträgt.
4. Wirkstoffkombination nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, dass die Stützstoffe ausgewählt sind aus Alkalisulfaten, Alkalicarbonaten, Alkalichloriden, Alkalisilikaten, Alkaliphosphaten, Oxiden, Oxidhydraten, Hydroxiden, Carbonaten, Silikaten und Phosphate von Calcium, Magnesium, Aluminium, Titan, Zirkon oder Zink sowie deren gemischten Salzen, Kieselsäuren und Silikate.
5. Wirkstoffkombination nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, dass als Wirkstoffe bleichkatalytisch aktive Wirkstoffe, Enzyme, Duftstoffe, Parfümträger, Fluoreszenzmittel, Farbstoffe, Elektrolyte, pH-Stellmittel, Hydrotope, Schaumregulatoren, Soil-release-Verbindungen, optischen Aufheller, Vergrauungsinhibitoren, Einlaufverhinderer, Knitterschutzmittel, Farbübertragungsinhibitoren, antimikrobiellen Wirkstoffe, Germizide, Fungizide, Antioxidantien, Sequestrierungsmittel Korrosionsinhibitoren, Belagsinhibitoren, Quell- und Schiebefestmittel, Antistatika, Bügelhilfsmittel, Phobier- und Imprägniermittel sowie UV-Absorber. Bevorzugte Wirkstoffkombinationen enthalten bleichkatalytisch aktive Wirkstoffe, Duftstoffe und/oder Enzyme enthalten sind.
6. Wirkstoffkombination nach Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, dass die Wirkstoffe ausgewählt sind aus bleichkatalytisch aktiven Verbindungen, Duftstoffen, Enzymen, sowie deren Gemischen.
7. Wirkstoffkombination nach Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet, dass die bleichkatalytisch aktive Substanz ausgewählt ist aus zweiwertigen Übergangsmetallsalzen aus Cobalt(II)-Chlorid, Cobalt(II)-Sulfat, Cobalt(II)-Carbonat, Cobalt(II)-Acetat oder deren Abmischungen in Kombination mit wasserlöslichen Ammoniumsalzen, insbesondere Ammoniumhalogenid, -sulfat, -carbonat, -hydrogencarbonat, -phosphat, -phosphonat, -nitrat, -perchlorat und/oder -citrat.
8. Wirkstoffkombination nach Anspruch 7, dadurch gekennzeichnet, dass sie 0,01 Gew.-% bis 1 Gew.-%, insbesondere 0,1 Gew.-% bis 0,5 Gew.-% Übergangsmetall enthält.
9. Wirkstoffkombination nach Anspruch 6 oder 7, dadurch gekennzeichnet, dass sie 0,5 Gew.-% bis 25 Gew.-%, insbesondere 1 Gew.-% bis 10 Gew.-% Ammoniumsalz enthält.
10. Wirkstoffkombination nach einem der Ansprüche 6 bis 8, dadurch gekennzeichnet, dass sie 1 Gew.-% bis 20 Gew.-%, insbesondere 2 Gew.-% bis 10 Gew.-% Oxidationsmittel auf Persauerstoffbasis, vorzugsweise Alkaliperborat und/oder Alkalipercarbonat, enthält.
11. Verfahren zur Herstellung einer Wirkstoffkombination nach einem der Ansprüche 1 bis 10, dadurch gekennzeichnet, dass die Wirkstoffe oder deren Ausgangssubstanzen, die gegebenenfalls als wässrige Lösungen oder Suspensionen/Emulsionen vorliegen, mit dem festen oder als Lösung beziehungsweise Suspension vorliegenden Stützstoff vermischt und anschließend falls erforderlich getrocknet werden.
12. Verfahren nach Anspruch 11, dadurch gekennzeichnet, dass die eingesetzten Komponenten einer Aufbaugranulation, gegebenenfalls unter Einsatz von Granulationshilfsmitteln, unterworfen wird.
13. Verfahren nach Anspruch 12, dadurch gekennzeichnet, dass das erhaltene Granulat einem Abpuderungsschritt unterworfen wird.
14. Verfahren nach einem der Ansprüche 11 bis 13, dadurch gekennzeichnet, dass die erhaltene Wirkstoffkombination einer thermischen Nachbehandlung unterworfen wird.
15. Verwendung der Wirkstoffkombination nach einem der Ansprüche 1 bis 10 als bleichverstärkende Wirkstoffkombination in Wasch- und/oder Reinigungsmitteln.

EP 1 111 035 A2

16. Verwendung nach Anspruch 15, dadurch gekennzeichnet, dass die Mittel solche zur Reinigung von harten Oberflächen, insbesondere Geschirr, sind.

5

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55