



Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets



(11) **EP 1 092 762 A1**

(12) **EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG**

(43) Veröffentlichungstag:
18.04.2001 Patentblatt 2001/16

(21) Anmeldenummer: **00121206.7**

(22) Anmeldetag: **29.09.2000**

(51) Int. Cl.⁷: **C11D 3/28**, D21C 9/10,
D21C 9/16, D06P 5/02,
D06P 5/13, D06P 5/15,
D06L 3/02

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

(30) Priorität: **12.10.1999 DE 19948989**

(71) Anmelder:
**Bayer Aktiengesellschaft
51368 Leverkusen (DE)**

(72) Erfinder:
• **Vogt, Uwe Dr.**
40789 Monheim (DE)
• **Schindler, Markus**
26723 Emden (DE)

(54) **Mediatoren, Peroxidverbindungen und pH-Stabilisatoren enthaltende lagerstabile Formulierungen und deren Verwendung in enzymatischen Bleichsystemen**

(57) Bereitgestellt werden neue lagerstabile Formulierungen, die mindestens eine Peroxidverbindung, mindestens einen speziellen Mediator und mindestens einen pH-Stabilisator enthalten. Bevorzugt werden als Mediatoren Hydroxybenzotriazol-Derivate eingesetzt. Derartige lagerstabile Formulierungen können als Komponente in enzymatischen 2-Komponenten-Bleichsystemen eingesetzt werden, die insbesondere zur Entfernung überschüssigen Farbstoffs von gefärbten textilen Materialien nach einer Färbung dienen.

EP 1 092 762 A1

Beschreibung

[0001] Die Erfindung betrifft neue lagerstabile Formulierungen, die mindestens eine Peroxidverbindung, mindestens einen Mediator und mindestens einen pH-Stabilisator enthalten, deren Herstellung sowie deren Verwendung in enzymatischen Bleichsystemen, spezielle enzymatische 2-Komponenten-Bleichsysteme sowie deren Verwendung.

[0002] Der Einsatz von enzymatischen Bleichsystemen ist eine dem Fachmann bekannte Methode zum oxidativen Abbau bzw. zur Veränderung von verschiedensten Substanzen. In der WO-A-92/18687 wird als Anwendungsgebiet für solche enzymatischen Bleichsysteme beispielsweise die Entfärbung von Farbstoffen beschrieben. Aus der WO-A-94/29425 ist ferner der Einsatz zusammen mit waschaktiven Substanzen bekannt. Auch bei der Zellstoffbleiche in der Papierindustrie finden enzymatische Bleichsysteme vielfach Anwendung (Journal of Biotech. 53 (1997) 163-202).

[0003] Die enzymatischen Bleichsysteme sind Mehrkomponentensysteme und setzen sich üblicherweise zusammen aus einem Enzym, einem Oxidationsmittel, einer als Mediator bezeichneten Hilfskomponente und weiteren Zusatzstoffen wie z.B. pH-Regulatoren oder Hilfsmediatoren. Häufig beschriebene Mediatoren kommen aus der Gruppe der aliphatischen, cycloaliphatischen, heterocyclischen und aromatischen NO-, NOH- oder H-RN-OH-haltigen Verbindungen. Insbesondere 1-Hydroxybenzotriazol (HOBT) findet breite Erwähnung als Mediator. Oxidationsmittel sind z.B. Wasserstoffperoxid selber oder Peroxidquellen wie Perborat, Persulfat oder Percarbonat.

[0004] In der WO-A-94/29425 wird beispielsweise ein Mehrkomponentenbleichsystem zur Verwendung mit waschaktiven Substanzen beschrieben, welches aus einem Oxidationskatalysator (z.B. in Form eines Enzyms), einem Oxidationsmittel und einem Mediator besteht. Aus diesen drei Komponenten wird eine gemeinsame Formulierung in einer Waschlösung hergestellt.

[0005] Aus der WO-A-99/34054 ist ferner ein Verfahren zur Entfernung überschüssigen Farbstoffs aus einem frisch gefärbten textilen Material bekannt. Dieses Verfahren umfaßt die Behandlung des gefärbten textilen Materials mit einer Waschlösung, die mindestens ein Enzym mit Laccase- oder Peroxidase-Aktivität, ein Oxidationsmittel, mindestens einen Mediator und gegebenenfalls weitere Additive enthält. Im Hinblick auf die praktische Durchführung des Verfahrens wird lediglich angegeben, dass das genannte Mehrkomponentensystem der Waschlösung in mindestens einem der Waschschrte hinzugefügt wird. Die Zustandsform der einzelnen Komponenten ist dabei unkritisch, d.h. die einzelnen Komponenten können jeweils als Lösung, als Slurry oder als Granulat eingesetzt werden. Es wird ferner angegeben, dass in einer Ausführungsform eine gemeinsame Formulierung der beiden Komponenten Enzym und Mediator hergestellt wird, z.B. in Form eines Cogranulats, einer Lösung oder eines Slurrys. In einer weiteren Ausführungsform stellt das Mehrkomponentensystem eine Mischung von Granulaten dar, wobei eine Granulatkomponente das Enzym und eine andere Granulatkomponente den Mediator enthält. Gemäß den Beispielen der WO-A-99/34054 besteht eine bevorzugte Ausführungsform des Verfahrens darin, der Waschflotte in einem der Waschschrte zuerst einen Phosphatpuffer zuzugeben, dann eine bestimmte Zeit mit dieser Waschflotte zu spülen und anschließend die Komponenten Peroxidase, Hydroxybenzotriazol und Wasserstoffperoxid gleichzeitig einzeln zuzugeben. Diese einzelne aber gleichzeitige Zudosierung der notwendigen Komponenten stellt bei einer Durchführung des Verfahrens im technischen Maßstab hohe Anforderungen an die Genauigkeit und den Zeitpunkt der Dosierung.

[0006] Zur optimalen Nutzung der enzymatischen Bleiche ist es daher wichtig, den Prozeß in der Praxis bezüglich der Reaktionsbedingungen wie pH-Wert, Temperatur, Zugabezeitpunkt und Einsatzmengen der Komponenten des Bleichsystems exakt zu steuern. Eine genaue Einhaltung der Prozeßparameter ist essentiell für eine erfolgreiche Bleiche. So führt z.B. bereits ein lokaler Überschuß an Wasserstoffperoxid oder ein lokal zu hoher pH-Wert zu einer Desaktivierung des Enzyms, was gleichbedeutend mit einer Verminderung bzw. einem Ausbleiben des gewünschten Bleich-Effektes ist.

[0007] Um vor diesem Hintergrund enzymatische Bleichsysteme einer industriellen Anwendung zugänglich zu machen, also ein leicht und sicher einsetzbares Produkt bereitzustellen, ist es nötig, das aus den erwähnten Einzelkomponenten bestehende System in eine anwendungsfreundliche und aus möglichst wenigen Komponenten bestehende Form zu bringen.

[0008] Dabei sind vor allem flüssige Produktformen gefragt, weil sich diese auch auf automatischen Anlagen genau und reproduzierbar dosieren lassen. Weiterhin ist eine gute Lagerstabilität auch bei höheren Temperaturen ein wichtiger Punkt für einen erfolgreichen industriellen Einsatz.

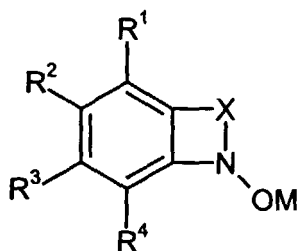
[0009] Die Aufgabe der vorliegenden Erfindung bestand somit darin, lagerstabile und anwendungsfreundliche Formulierungen enzymatischer Bleichsysteme für einen industriellen Einsatz zu finden.

[0010] Gelöst wurde die Aufgabe dadurch, daß es gelang, eine gemeinsame Formulierung aus mindestens einem Mediator, mindestens einer Peroxidverbindung und einem pH-Stabilisator bereitzustellen.

[0011] Gegenstand der Erfindung sind wässrige Formulierungen, die, bezogen auf die gesamte Formulierung,

- a) 0.1 — 20 Gew. % mindestens eines Mediators,
- b) 0.1 — 20 Gew. % mindestens einer Peroxidverbindung und
- c) 60—99.8 Gew. % einer wässrigen Lösung mindestens eines pH-Stabilisators

enthalten, wobei keine Enzyme in den Formulierungen enthalten sind und es sich bei dem Mediator um eine Verbindung der Formel (I) handelt



(I)

wobei

M Wasserstoff, Alkali, bevorzugt Natrium oder Kalium, Erdalkali, bevorzugt Calcium oder Magnesium, Ammonium, C₁-C₄-Alkylammonium oder C₁-C₄-Alkanolammonium bedeutet und

die Reste R¹, R², R³ und R⁴ gleich oder verschieden sind und Wasserstoff, Halogen, bevorzugt Fluor, Chlor oder Brom, Hydroxy, Formyl, Amino, Nitro, geradkettiges oder verzweigtes C₁-C₁₂-Alkyl, geradkettiges oder verzweigtes C₁-C₆-Alkoxy, Carbonyl-C₁-C₆-Alkyl, Phenyl, Benzyl, Phenylloxy, -COOR⁵, -SO₂OR⁵, -SO₂NH₂, -NHSO₂, -CONH₂, -PO(OR⁵)₂, -PO₂(OR⁵) oder OPO(OR⁵)₂, bedeuten,

X für eine Gruppe (-N=N-), (-N=CR⁶-)_m, (-CR⁶=N-)_m oder (-CR⁷=CR⁸-)_m steht,

m gleich 1 oder 2 ist,

R⁶, R⁷ und R⁸ gleich oder verschieden sind und Wasserstoff, Halogen, bevorzugt Fluor, Chlor oder Brom, Hydroxy, Formyl, Amino, Nitro, geradkettiges oder verzweigtes C₁-C₁₂-Alkyl, geradkettiges oder verzweigtes C₁-C₆-Alkoxy, Carbonyl-C₁-C₆-Alkyl, Phenyl, Benzyl, Phenylloxy, -COOR⁵, -SO₂OR⁵, -SO₂NH₂, -NHSO₂, -CONH₂, -PO(OR⁵)₂, -PO₂(OR⁵) oder -OPO(OR⁵)₂, bedeuten, und

R⁵ gleich oder verschieden ist und Wasserstoff, Alkali, bevorzugt Natrium oder Kalium, Erdalkalimetall, bevorzugt Calcium oder Magnesium, Ammonium, C₁-C₄-Alkylammonium, C₁-C₄-Alkanolammonium, geradkettiges oder verzweigtes C₁-C₁₈-Alkyl, bevorzugt C₂-C₁₅-Alkyl, insbesondere C₃-C₁₀-Alkyl oder den Rest -(CH₂-CH₂-O)_x-H, worin x eine ganze Zahl von 1-25, bevorzugt 2-20, bevorzugt 3-15 ist, bedeutet.

[0012] Die erfindungsgemäßen gemeinsamen Formulierungen der Komponenten a), b) und c) zeigen eine unerwartet gute Lagerstabilität. Dies ist vor allem deshalb überraschend, weil bekannt ist, dass Peroxidverbindungen in wässrigen Formulierungen generell schlechte Lagerstabilitäten zeigen. Vor allem bei höheren Lagertemperaturen kommt es mehr oder weniger rasch zu einem Abbau und damit verbunden zu einer Sauerstoffabspaltung der Peroxidverbindungen. Um den Zerfall der Peroxidverbindungen während der Lagerung zu verzögern, ist es aus dem Stand der Technik bereits bekannt, wässrige Peroxidformulierungen mit Stabilisatoren wie z.B. Natriumphosphaten oder Komplexbildnern zu versetzen. Die erfindungsgemäßen Formulierungen weisen jedoch gegenüber derartigen, ausschließlich mit Natriumphosphat stabilisierten Formulierungen eine nochmals unerwartet verbesserte Lagerstabilität auf.

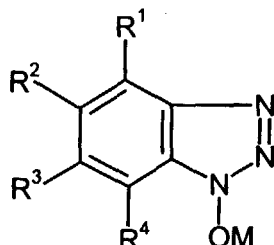
[0013] Die erfindungsgemäßen wässrigen Formulierungen enthalten, bezogen auf die gesamte Formulierung,

- a) bevorzugt 0.1 — 10 Gew. %, besonders bevorzugt 1-5 Gew.% mindestens eines Mediators,
- b) bevorzugt 0.1 — 10 Gew. %, besonders bevorzugt 1-8 Gew.% mindestens einer Peroxidverbindung und
- c) bevorzugt 80 — 99.8 Gew. %, besonders bevorzugt 87-98 Gew.% einer wässrigen Lösung mindestens eines pH-Stabilisators,

wobei keine Enzyme in den Formulierungen enthalten sind und es sich bei dem Mediator um eine Verbindung der bereits genannten Formel (I) handelt.

[0014] Bei den in der erfindungsgemäßen Formulierung einzusetzenden Mediatoren der Formel (I) können die Reste R^1 bis R^4 substituiert sein durch einen oder mehrere Rest(e) R^9 , wobei R^9 Wasserstoff, Halogen, bevorzugt Fluor, Chlor oder Brom, Hydroxy, Formyl, Amino, Nitro, geradkettiges oder verzweigtes C_1 - C_{12} -Alkyl, geradkettiges oder verzweigtes C_1 - C_6 -Alkoxy, Carbonyl- C_1 - C_6 -Alkyl, Phenyl, Benzyl, Phenylloxy, $-\text{COOR}^5$, $-\text{SO}_2\text{OR}^5$, $-\text{SO}_2\text{NH}_2$, $-\text{NHSO}_2$, $-\text{CONH}_2$, $-\text{PO}(\text{OR}^5)_2$, $-\text{PO}_2(\text{OR}^5)$ oder $-\text{OPO}(\text{OR}^5)_2$, bedeutet, wobei R^5 die bereits für die Formel (I) genannten Bedeutungen besitzt.

[0015] Bevorzugt werden als Mediatoren Hydroxybenzotriazol-Derivate der Formel (II) eingesetzt



(II)

wobei

M Wasserstoff, Alkali, bevorzugt Natrium oder Kalium, Erdalkali, bevorzugt Calcium oder Magnesium, Ammonium, C_1 - C_4 -Alkylammonium oder C_1 - C_4 -Alkanolammonium bedeutet und

die Reste R^1 , R^2 , R^3 und R^4 gleich oder verschieden sind und Wasserstoff, Halogen, bevorzugt Fluor, Chlor oder Brom, Hydroxy, Formyl, Amino, Nitro, geradkettiges oder verzweigtes C_1 - C_{12} -Alkyl, geradkettiges oder verzweigtes C_1 - C_6 -Alkoxy, Carbonyl- C_1 - C_6 -Alkyl, Phenyl, Benzyl, Phenylloxy, $-\text{COOR}^5$, $-\text{SO}_2\text{OR}^5$, $-\text{SO}_2\text{NH}_2$, $-\text{NHSO}_2$, $-\text{CONH}_2$, $-\text{PO}(\text{OR}^5)_2$, $-\text{PO}_2(\text{OR}^5)$ oder $-\text{OPO}(\text{OR}^5)_2$, bedeuten, wobei

R^5 gleich oder verschieden ist und Wasserstoff, Alkali, bevorzugt Natrium oder Kalium, Erdalkalimetall, bevorzugt Calcium oder Magnesium, Ammonium, C_1 - C_4 -Alkylammonium, C_1 - C_4 -Alkanolammonium, geradkettiges oder verzweigtes C_1 - C_{18} -Alkyl, bevorzugt C_2 - C_{15} -Alkyl, insbesondere C_3 - C_{10} -Alkyl oder den Rest $-(\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O})_x-\text{H}$, worin x eine ganze Zahl von 1-25, bevorzugt 2-20, bevorzugt 3-15 ist, bedeutet.

[0016] Auch in den Verbindungen der Formel (II) können die Reste R^1 bis R^4 substituiert sein durch einen oder mehrere Rest(e) R^9 , wobei R^9 Wasserstoff, Halogen, bevorzugt Fluor, Chlor oder Brom, Hydroxy, Formyl, Amino, Nitro, geradkettiges oder verzweigtes C_1 - C_{12} -Alkyl, geradkettiges oder verzweigtes C_1 - C_6 -Alkoxy, Carbonyl- C_1 - C_6 -Alkyl, Phenyl, Benzyl, Phenylloxy, $-\text{COOR}^5$, $-\text{SO}_2\text{OR}^5$, $-\text{SO}_2\text{NH}_2$, $-\text{NHSO}_2$, $-\text{CONH}_2$, $-\text{PO}(\text{OR}^5)_2$, $-\text{PO}_2(\text{OR}^5)$ oder $-\text{OPO}(\text{OR}^5)_2$, bedeutet, wobei R^5 die bereits für die Formel (I) genannten Bedeutungen besitzt.

[0017] Beispiele für Hydroxybenzotriazol-Derivate der Formel (II) sind

- 1-Hydroxybenzotriazol
- 1-Hydroxybenzotriazol, Natriumsalz
- 1-Hydroxybenzotriazol, Kaliumsalz
- 1-Hydroxybenzotriazol, Lithiumsalz
- 1-Hydroxybenzotriazol, Ammoniumsalz
- 1-Hydroxybenzotriazol, Calciumsalz
- 1-Hydroxybenzotriazol, Magnesiumsalz
- 1-Hydroxybenzotriazol-4-sulfonsäure
- 1-Hydroxybenzotriazol-4-sulfonsäure, Mononatriumsalz
- 1-Hydroxybenzotriazol-4-sulfonsäure, Dinatriumsalz
- 1-Hydroxybenzotriazol-4-sulfonsäure, Monokaliumsalz

- 1-Hydroxybenzotriazol-4-sulfonsäure, Dikaliumsalz
 1-Hydroxybenzotriazol-5-sulfonsäure
 1-Hydroxybenzotriazol-5-sulfonsäure, Mononatriumsalz
 1-Hydroxybenzotriazol-5-sulfonsäure, Dinatriumsalz
 5 1-Hydroxybenzotriazol-5-sulfonsäure, Monokaliumsalz
 1-Hydroxybenzotriazol-6-sulfonsäure
 1-Hydroxybenzotriazol-6-sulfonsäure, Mononatriumsalz
 1-Hydroxybenzotriazol-6-sulfonsäure, Dinatriumsalz
 10 1-Hydroxybenzotriazol-6-sulfonsäure, Monokaliumsalz
 1-Hydroxybenzotriazol-6-sulfonsäure, Dikaliumsalz
 1-Hydroxybenzotriazol-7-sulfonsäure
 1-Hydroxybenzotriazol-7-sulfonsäure, Mononatriumsalz
 1-Hydroxybenzotriazol-7-sulfonsäure, Dinatriumsalz
 15 1-Hydroxybenzotriazol-7-sulfonsäure, Monokaliumsalz
 1-Hydroxybenzotriazol-7-sulfonsäure, Dikaliumsalz
 1-Hydroxybenzotriazol-4-carbonsäure,
 1-Hydroxybenzotriazol-4-carbonsäure, Mononatriumsalz
 1-Hydroxybenzotriazol-4-carbonsäure, Dinatriumsalz
 20 1-Hydroxybenzotriazol-4-carbonsäure, Monokaliumsalz
 1-Hydroxybenzotriazol-4-carbonsäure, Dikaliumsalz
 1-Hydroxybenzotriazol-5-carbonsäure,
 1-Hydroxybenzotriazol-5-carbonsäure, Mononatriumsalz
 1-Hydroxybenzotriazol-5-carbonsäure, Dinatriumsalz
 25 1-Hydroxybenzotriazol-5-carbonsäure, Monokaliumsalz
 1-Hydroxybenzotriazol-5-carbonsäure, Dikaliumsalz
 1-Hydroxybenzotriazol-6-carbonsäure
 1-Hydroxybenzotriazol-6-carbonsäure, Mononatriumsalz
 1-Hydroxybenzotriazol-6-carbonsäure, Dinatriumsalz
 30 1-Hydroxybenzotriazol-6-carbonsäure, Monokaliumsalz
 1-Hydroxybenzotriazol-6-carbonsäure, Dikaliumsalz
 1-Hydroxybenzotriazol-7-carbonsäure,
 1-Hydroxybenzotriazol-7-carbonsäure, Mononatriumsalz
 1-Hydroxybenzotriazol-7-carbonsäure, Dinatriumsalz
 35 1-Hydroxybenzotriazol-7-carbonsäure, Monokaliumsalz
 1-Hydroxybenzotriazol-7-carbonsäure, Dikaliumsalz
 1-Hydroxybenzotriazol-6-N-phenylcarboxamid
 5-Ethoxy-6-nitro-1-hydroxybenzotriazol
 4-Ethyl-7-methyl-6-nitro-1-hydroxybenzotriazol
 40 4,6-Bis-(trifluormethyl)-1-hydroxybenzotriazol-5-brom-1-hydroxybenzotriazol
 6-Brom-1-hydroxybenzotriazol
 4-Brom-7-methyl-1-hydroxybenzotriazol
 5-Brom-7-methyl-6-nitro-1-hydroxybenzotriazol
 4-Brom-6-nitro-1-hydroxybenzotriazol
 45 6-Brom-4-nitro-1-hydroxybenzotriazol
 4-Chlor-1-hydroxybenzotriazol
 5-Chlor-1-hydroxybenzotriazol
 6-Chlor-1-hydroxybenzotriazol
 6-Chlor-5-isopropyl-1-hydroxybenzotriazol
 50 5-Chlor-6-methyl-1-hydroxybenzotriazol
 6-Chlor-5-methyl-1-hydroxybenzotriazol
 4-Chlor-7-methyl-6-nitro-1-hydroxybenzotriazol
 4-Chlor-5-methyl-1-hydroxybenzotriazol
 5-Chlor-5-methyl-1-hydroxybenzotriazol
 55 4-Chlor-6-nitro-1-hydroxybenzotriazol
 4-Chlor-4-nitro-1-hydroxybenzotriazol
 7-Chlor-1-hydroxybenzotriazol
 6-Diacetyl-amino-1-hydroxybenzotriazol

- 4,6-Dibrom-1-hydroxybenzotriazol
 4,6-Dichlor-1-hydroxybenzotriazol
 5,6-Dichlor-1-hydroxybenzotriazol
 4,5-Dichlor-1-hydroxybenzotriazol
 5 4,7-Dichlor-1-hydroxybenzotriazol
 5,7-Dichlor-6-nitro-1-hydroxybenzotriazol
 5,6-Dimethoxy-1-hydroxybenzotriazol
 4,6-Dinitro-1-hydroxybenzotriazol
 5-Hydrazio-7-methyl-4-nitro-1-hydroxybenzotriazol
 10 5,6-Dimethyl-1-hydroxybenzotriazol
 4-Methyl-1-hydroxybenzotriazol
 5-Methyl-1-hydroxybenzotriazol
 6-Methyl-1-hydroxybenzotriazol
 5-(1-Methylethyl)-1-hydroxybenzotriazol
 15 4-Methyl-6-nitro-1-hydroxybenzotriazol
 6-Methyl-4-nitro-1-hydroxybenzotriazol
 5-Methoxy-1-hydroxybenzotriazol
 6-Methoxy-1-hydroxybenzotriazol
 7-Methyl-6-nitro-1-hydroxybenzotriazol
 20 4-Nitro-1-hydroxybenzotriazol
 6-Nitro-1-hydroxybenzotriazol
 6-Nitro-4-phenyl-1-hydroxybenzotriazol
 5-Phenylmethyl-1-hydroxybenzotriazol
 4-Trifluormethyl-1-hydroxybenzotriazol
 25 5-Trifluormethyl-1-hydroxybenzotriazol
 6-Trifluormethyl-1-hydroxybenzotriazol
 4,5,6,7-Tetrachlor-1-hydroxybenzotriazol
 4,5,6,7-Tetrafluor-1-hydroxybenzotriazol
 6-Tetrafluorethyl-1-hydroxybenzotriazol
 30 4,5,6-Trichlor-1-hydroxybenzotriazol
 4,6,7-Trichlor-1-hydroxybenzotriazol
 6-Sulfamido-1-hydroxybenzotriazol
 6-N,N-Diethyl-sulfamido-1-hydroxybenzotriazol
 6-N-Methylsulamido-1-hydroxybenzotriazol
 35 6-(1H,1,2,4-Triazol-1-ylmethyl)-1-hydroxybenzotriazol
 6-(5,6,7,8-Tetrahydroimidazo-[1,5-a]-pyridin-5-yl)-1-hydroxybenzotriazol
 6-(Phenyl-1H-1,2,4-triazol-1-ylmethyl)-1-hydroxybenzotriazol
 6-[(5-Methyl-1H-imidazo-1-yl)-phenylmethyl]-1-hydroxybenzotriazol
 6-[(4-Methyl-1H-imidazo-1-yl)-phenylmethyl]-1-hydroxybenzotriazol
 40 6-[(2-Methyl-1H-imidazo-1-yl)-phenylmethyl]-1-hydroxybenzotriazol
 6-(1H-Imidazol-1-yl-phenylmethyl)-1-hydroxybenzotriazol
 5-(1H-Imidazol-1-yl-phenylmethyl)-1-hydroxybenzotriazol
 6-[1-(1H-Imidazo-1-yl)-ethyl]-1-hydroxybenzotriazol-mono-hydrochlorid
- 45 **[0018]** Alle zuvor genannten Bezeichnungen für die Hydroxybenzotriazol-Derivate, die in den erfindungsgemäßen Formulierungen eingesetzt werden können, schließen auch die Tautomeren in Form der jeweiligen N-Oxide mit ein.
- [0019]** Bei den Peroxidverbindungen als Komponente b) der erfindungsgemäßen Formulierungen handelt es sich um Wasserstoffperoxid, Wasserstoffperoxid-Additionsverbindungen wie Peroxid-Harnstoff-Addukte, Perverbindungen wie Perborate, Percarbonate oder Persulfate in Form ihrer Alkalisalze, oder deren Mischungen.
- 50 **[0020]** Bei den wässrigen Lösungen der pH-Stabilisatoren als Komponente c) der erfindungsgemäßen Formulierungen handelt es sich um wässrige Lösungen von Puffersalzen wie Alkalimetall-, bevorzugt Natrium- oder Kalium-, -phosphaten, -citrat, -acetat, -formiat, -borat oder deren Mischungen. Solche pH-Stabilisatoren zeigen im pH-Bereich der optimalen Enzymwirkung eine stabilisierende Wirkung. Der pH-Bereich der wässrigen Lösungen der Puffersalze liegt bei 3 - 9, bevorzugt bei 4 — 7 und besonders bevorzugt bei 5 - 6.
- 55 **[0021]** Der Konzentrationen der Puffersalze in der wässrigen Lösung liegen im Bereich von 0.5 - 2.0 mol/l, bevorzugt im Bereich von 0.8 - 1.8 mol/l. Ebenfalls bevorzugt ist der Bereich von 0,5 bis 0,79 mol/l. Beispiele für geeignete Puffersalze sind Trinatrium- oder Trikaliumphosphat, Dinatrium- oder Dikaliumhydrogenphosphat, Natrium- oder Kaliumdihydrogenphosphat, Trinatrium- oder Trikaliumcitrat, Dinatrium- oder Dikaliumcitrat, Mononatrium- oder Monokali-

umcitrat, Natrium- oder Kaliumacetat, Natrium- oder Kaliumformiat, Natrium- oder Kaliumtetraborat oder deren Mischungen.

[0022] Die erfindungsgemäßen wässrigen Formulierungen können neben den Komponenten a), b) und c) noch übliche Additive enthalten, z.B. Entschäumer, Tenside, Lösungsvermittler wie Glykole und Polyethylenglykole oder Wasser-konditionierungsmittel wie Wasserenthärter. Solche Additive werden mit 0-20 Gew.%, bevorzugt 0.5-15 Gew.%, besonders bevorzugt 1-10 Gew.%, bezogen auf die Gesamtformulierung eingesetzt.

[0023] Die Herstellung der erfindungsgemäßen Formulierungen erfolgt durch Mischen der drei Komponenten a), b) und c) sowie gegebenenfalls der weiteren Additive in beliebiger Reihenfolge. Dabei hat es sich bewährt, den Mediator der Formel (I) und Perverbindungen wie z.B. Natriumperborat in fester Form einzusetzen, während Wasserstoffperoxid als wässrige Lösung zugesetzt wird. Wasserstoffperoxid wird üblicherweise als 3- 50%ige, bevorzugt 30- 40%ige wässrige Lösung verwendet. Es hat sich ferner bewährt, dass die Temperatur der Formulierung während des Mischens 30 °C nicht überschreitet. Der pH-Wert der erfindungsgemäßen Formulierungen liegt im Bereich von 3 - 9, bevorzugt bei 4 — 7 und besonders bevorzugt bei 5-6.

[0024] Gegenstand der Erfindung ist ferner die Verwendung der erfindungsgemäßen Formulierungen als eine Komponente von enzymatischen Bleichsystemen.

[0025] Weiterer Gegenstand der Erfindung ist ein enzymatisches 2-Komponenten-Bleichsystem, das als eine Komponente die oben beschriebene wässrige Formulierung enthält und als zweite Komponente mindestens ein Enzym, welches eine Peroxidase- oder Laccase-Aktivität zeigt.

[0026] Als Enzyme mit Peroxidase-Aktivität können dabei beispielsweise verwendet werden: Alle Peroxidasen der Enzym-Klassifikation (EC 1.11.1.7), Haloperoxidasen wie z.B. Chlorid-Peroxidasen (EC 1.11.1.10) oder jedes Fragment oder jedes synthetische oder halbsynthetische Derivat dieser, welches Peroxidase-Aktivität zeigt. Solche Enzyme sind bekannt und können mikrobieller, pflanzlicher oder tierischer Herkunft sein.

[0027] Vorzugsweise werden in den 2-Komponenten-Bleichsystemen neben den erfindungsgemäßen Formulierungen als Enzym-Komponente solche Peroxidasen verwendet, die von Pflanzen hergestellt werden (z.B. Meerrettich- oder Sojabohnen-Peroxidase) oder über Mikroorganismen wie z.B. Bakterien oder Pilze.

[0028] Einige bevorzugte Pilze schließen Stämme ein, die zur Untergruppe Deuteromycotina, Klasse der Hyphomycetes, gehören, wie z.B. *Fusarium*, *Humicola*, *Tricoderma*, *Myrothecium*, *Verticillium*, *Arthromyces*, *Caldariomyces*, *Ulocladium*, *Embellisia*, *Cladosporium* oder *Dreschlera*. Besonders bevorzugt sind *Fusarium oxysporum* (DSM 2672), *Humicola insolens*, *Trichoderma reesei*, *Myrothecium verrucaria* (IFO 6113), *Verticillium albo-atrum*, *Verticillium dahliae*, *Arthromyces ramosus* (FERM P-7754), *Caldariomyces fumago*, *Ulocladium chartarum*, *Embellisia alli* oder *Dreschlera halodes*.

[0029] Andere bevorzugte Pilze schließen Stämme ein, die zur Untergruppe Basidiomycotina, Klasse Basidiomycetes, gehören, wie z.B. *Coprinus*, *Phanerochaete*, *Coriolus* oder *Trametes*, insbesondere *Coprinus cinereus* f. *microsporus* (IFO 8371), *Coprinus macrorhizus*, *Phanerochaete chrysosporium* (z.B. NA-12) oder *Trametes* wie z.B. *Trametes versicolor* (z.B. PR4 28-A).

[0030] Weiterhin für die Peroxidase-Herstellung bevorzugte Pilze schließen Stämme ein, die zur Untergruppe Zygomycotina, Klasse Mycoraceae, gehören, wie z.B. *Rhizopus* oder *Mucor*, insbesondere *Mucor hiemalis*.

[0031] Einige bevorzugte Bakterien schließen Stämme der Actinomycetales ein wie z.B. *Streptomyces spheroides* (ATTC 23965), *Streptomyces thermoviolaceus* (IFO 12382) oder *Streptovorticillum verticillium* ssp. *verticillium*.

[0032] Andere bevorzugte Bakterien sind *Bacillus pumilus* (ATCC 12905), *Bacillus stearothermophilus*, *Rhodobacter sphaeroides*, *Rhodomonas palustri*, *Streptococcus lactis*, *Pseudomonas putrefaciens* (ATCC 15958) und *Pseudomonas fluorescens* (NRRL B-11) ein.

[0033] Weitere bevorzugte Bakterien schließen Stämme ein, die zu *Myxococcus* gehören, wie z.B. *Myxococcus virescens*.

[0034] Die Peroxidase kann auch über ein Verfahren hergestellt werden, welches die Kultivierung einer Gastzelle umfaßt, die einen rekombinanten DNA-Vektor enthält. Dieser rekombinante DNA-Vektor wiederum enthält eine DNA-Sequenz, die für die Peroxidase codiert, sowie DNA-Sequenzen, welche die Expression der die Peroxidase codierenden DNA-Sequenz erlauben. Die Kultivierung erfolgt in einem Kulturmedium unter Bedingungen, die die Expression der Peroxidase ermöglichen. Insbesondere geeignet ist eine über rekombinante DNA hergestellte Peroxidase, die sich von *Coprinus* sp., bevorzugt *Coprinus macrorhizus* oder *Coprinus cinereus* ableitet, wie in WO-A-92/16634 beschrieben.

[0035] Als Peroxidase-Komponente können auch Peroxidase-Aktivität zeigende aktive Fragmente verwendet werden, die sich ableiten von Cytochromen, Hämoglobin oder synthetischen oder halbsynthetischen Derivaten davon wie z.B. Eisen-Komplexe des Porphyrins oder Phthalocyanins oder Derivate davon.

[0036] Insbesondere sei an dieser Stelle auch auf alle Peroxidase-Aktivität zeigenden Enzyme sowie zugrundeliegenden Pflanzen, Pilze und Mikroorganismen verwiesen, die in der WO-A-99/34054 auf Seite 4, Zeile 15 - Seite 6, Zeile 2 aufgezählt werden. Auf die genannten Seiten der WO-A-99/34054 wird daher an dieser Stelle ausdrücklich Bezug genommen.

[0037] Als Enzyme mit Laccase-Aktivität können beispielsweise verwendet werden: Alle Laccasen der Enzym-Klassifikation (EC 1.10.3.2), jede Katechol-Oxidase der Enzym-Klassifikation (EC 1.10.3.1), jede Bilirubin-Oxidase der Enzym-Klassifikation (EC 1.3.3.5) oder jede Monophenol Monooxygenase der Enzym-Klassifikation (EC 1.14.99.1). Solche Laccasen pflanzlichen oder mikrobiellen Ursprungs sind bekannt. Die mikrobiellen Laccasen leiten sich von Bakterien oder Pilzen ab. Geeignete Beispiele schließen Laccasen ein, die sich ableiten von Stämmen des *Aspergillus*, *Neurospora*, wie z.B. *Neurospora crassa*, *Podospora*, *Botrytis*, *Collybia*, *Fomes*, *Lentinus*, *Pleurotus*, *Trametes*, wie z.B. *Trametes villosa* und *Trametes versicolor*, *Rhizoctonia*, wie z.B. *Rhizoctonia solani*, *Coprinus*, wie z.B. *Coprinus plicatilis* und *Coprinus cinereus*, *Psatyrella*, *Myceliophthora*, wie z.B. *Myceliophthora thermophila*, *Schytalidium*, *Polyporus*, wie z.B. *Polyporus pinsitus*, *Phlebia*, wie z.B. *Phlebia radiata*, oder *Coriolus*, wie z.B. *Coriolus hirsutus*. Besonders bevorzugt sind Laccasen, die sich von Stämmen der *Fomes*, *Trametes*, *Rhizoctonia*, *Coprinus*, *Myceliophthora*, *Schytalidium* oder *Polyporus* ableiten.

[0038] Die Laccase kann ferner über ein Verfahren hergestellt werden, welches die Kultivierung einer Gastzelle umfaßt, die einen rekombinanten DNA-Vektor enthält. Dieser DNA-Vektor enthält wiederum eine DNA-Sequenz, die für die Laccase codiert, sowie DNA-Sequenzen, welche die Expression der die Laccase codierenden DNA-Sequenz erlauben. Die Kultivierung erfolgt in einem Kulturmedium unter Bedingungen, die die Expression der Laccase ermöglichen.

[0039] Insbesondere sei an dieser Stelle auch auf alle Laccase-Aktivität zeigenden Enzyme sowie die zugrundeliegenden Pflanzen und Mikroorganismen verwiesen, die in der WO-A 99/34054 auf Seite 6, Zeile 4 - 31 aufgezählt werden. Auf die genannten Seiten der WO-A 99/34054 wird daher an dieser Stelle ausdrücklich Bezug genommen.

[0040] Gegenstand der Erfindung ist ferner die Verwendung der enzymatischen 2-Komponenten-Bleichsysteme

- zur Entfärbung von Farbstoff im Abwasser oder
- zur Entfärbung von nichtgebundenem, überschüssigem Farbstoff von textilen Materialien nach einer Färbung oder
- zum Einsatz beim Waschen von unterschiedlich gefärbten Textilien, um eine unerwünschte gegenseitige Farbübertragung während des Waschprozesses zu verhindern oder
- zur Bleiche von ligninhaltigem Material, bevorzugt in der Papierproduktion, oder
- zur Behandlung von Abwasser aus der Papierproduktion oder
- zur enzymatischen Polymerisation von ligninhaltigen Materialien.

[0041] Von Bedeutung ist bei allen diesen Anwendungen, daß die beiden Komponenten des 2-Komponenten-Bleichsystems nacheinander eingesetzt werden, wobei die Reihenfolge unerheblich ist. Bevorzugt wird zunächst die erfindungsgemäße wässrige Formulierung und anschließend die Enzymkomponente zugesetzt.

[0042] Besonders bevorzugt ist der Einsatz der erfindungsgemäßen Formulierungen als Komponente eines enzymatischen 2-Komponenten-Bleichsystems zur Entfärbung von überschüssigem, nichtgebundenem Farbstoff von textilen Materialien nach einer Färbung.

[0043] Gegenstand der Erfindung ist somit ferner ein Verfahren zur Entfernung überschüssigen nichtgebundenen Farbstoffs von textilen Materialien nach einer Färbung, bevorzugt Reaktivfärbung, dadurch gekennzeichnet, dass das gefärbte Material in einem oder mehreren der sich an die Färbung anschließenden Spülschritte mit dem enzymatischen 2-Komponenten-Bleichsystem in Kontakt gebracht wird, indem man die beiden Komponenten in beliebiger Reihenfolge, aber zeitlich nacheinander der Spülflotte zusetzt.

[0044] Bei den gefärbten textilen Materialien kann es sich um natürliche Materialien, wie z.B. Baumwolle, Viskose, Zellwolle, Lyocell, Wolle oder Seide, oder synthetische Materialien, wie z.B. Polyester, Polyamid oder Polyacrylnitril, oder um Mischungen aus natürlichen und synthetischen Materialien handeln. Besonders bevorzugt handelt es sich um Baumwolle, Viskose und Lyocell oder deren Mischungen mit Polyester und Polyamid.

[0045] Das Verfahren zur Entfernung des überschüssigen nichtgebundenen Farbstoffs wird üblicherweise bei einer Temperatur von 25-80 °C, bevorzugt 40-60 °C durchgeführt. Der pH-Wert in der Spülflotte liegt im Bereich von 3-9, bevorzugt 4-8 und besonders bevorzugt 5-7.

[0046] Das Enzym wird dabei üblicherweise als wässrige Lösung in einer solchen Menge zugegeben, dass 0.005-5 mg Enzym pro Liter Spülflotte, bevorzugt 0.02-2 mg Enzym pro Liter Spülflotte und besonders bevorzugt 0.05-1 mg Enzym pro Liter Spülflotte vorhanden sind. Die wässrige Lösung des Enzyms kann gegebenenfalls noch andere übliche Zusatzstoffe enthalten, wie z.B. Monopropylenglykol.

[0047] Die erfindungsgemäße Formulierung wird in einer Menge von 0.1-10 g, bevorzugt 0,5-2,5 g pro Liter Spülflotte zugegeben.

[0048] Im Hinblick auf die Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens zur Entfernung des überschüssigen Farbstoffs hat es sich bewährt, zuerst die erfindungsgemäße wässrige Formulierung zuzugeben und anschließend erst dann, wenn sich die wässrige Formulierung gleichmäßig in der Waschflotte verteilt hat, die Enzym-Komponente als zweite Komponente zuzusetzen. Durch diese Art der Zugabe kann überraschenderweise ein deutlich stärkerer oxidativer Abbau des Farbstoffs in der Waschflotte erzielt werden, als dies mit dem Verfahren der WO-A-99/34054 bei großtechnischer Durchführung möglich ist, wenn das Enzym, der Mediator und die Peroxidverbindung einzeln und

gleichzeitig der Spülflotte zugegeben werden. Dieses Ausführung gemäß WO-A-99/34054 scheint wohl zu einer nachteiligen Desaktivierung des Enzyms zu führen.

Beispiele

Beispiel 1

[0049] Man legt 85 g eines wässrigen Natriumphosphatpuffers mit einer Konzentration von 0.8 mol/l und einem pH-Wert von 5 vor. Nacheinander trägt man zuerst 5 g Natriumperborat-Tetrahydrat und dann 5 g Hydroxybenzotriazol ein und verrührt bei Raumtemperatur bis eine vollständige Lösung vorliegt.

Beispiele 2- 7

[0050] In Analogie, zu Beispiel 1 werden die in Tabelle 1 aufgeführten Formulierungen hergestellt.

Stabilitätsprüfung

[0051] Zur Beurteilung der Lagerstabilität der Formulierungen werden die Proben für insgesamt 7 Tage bzw. 13 Tage bei 60°C gelagert. Nach 7 Tagen bzw. nach 13 Tagen wird der Restgehalt an Peroxidverbindung in der Formulierungen jodometrisch bestimmt. Die Ergebnisse sind in der nachfolgenden Tabelle 1 zusammengefaßt.

[0052] Man erkennt die deutlich höhere Lagerstabilität der erfindungsgemäßen Formulierungen im Vergleich zu den Formulierungen, die kein HOBT enthalten.

Tabelle 1

(VV bedeutet Vergleichsversuch)						
Beispiel	pH-Stabilisator	HOBT	H ₂ O ₂ 35%ig	Na-Perborat- Tetrahydrat	Restgehalt an Peroxid in % nach	
					7 Tagen	13 Tagen
2	85 g Natriumphosphat 0.8 mol/l // pH 5	5.0 g	-	10 g	59.6	38.6
3	94 g Natriumphosphat 0.8 mol/l // pH 5	1.0 g	-	5.0g	87.8	71.1
3 VV	95 g Natriumphosphat 0.8 mol/l // pH 5	-	-	5.0 g	9.0	10.7
4 a	90.5 g Natriumphosphat 1.6 mol/l // pH 6	2.5 g	-	7.0 g	56.7	48.9
4 b	94 g Natriumphosphat 1.6 mol/l // pH 6	1.0 g	-	5.0 g	75.9	36.6
4 VV	95 g Natriumphosphat 1.6 mol/l // pH 6	-	-	5.0 g	9.0	4.5
5	92.5 g Natriumphosphat 1.6 mol/l // pH 5	2.5 g	-	5.0 g	73.1	55.6
5 VV	95 g Natriumphosphat 1.6 mol/l // pH 5	-	-	5.0 g	30.8	6.6

Tabelle 1 (fortgesetzt)

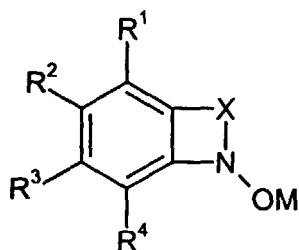
(VV bedeutet Vergleichsversuch)						
Beispiel	pH-Stabilisator	HOBT	H ₂ O ₂ 35%ig	Na-Perborat- Tetra- hydrat	Restgehalt an Peroxid in % nach	
					7 Tagen	13 Tagen
6	92 g Natriumphosphat 1.6 mol/l // pH 6	5.0 g	3.0 g	-	66.3	43.9
6 VV	97 g Natriumphosphat 1.6 mol/l // pH 6	-	3.0 g	-	9.3	6.1
7	96 g Natriumphosphat 1.6 mol/l // pH 5	1.0 g	3.0 g	-	91.7	82.6
7 VV	97 g Natriumphosphat 1.6 mol/l // pH 5	-	3.0 g	-	26.1	9.1

Patentansprüche

1. Wässrige Formulierungen, die, bezogen auf die gesamte Formulierung,

- a) 0.1 — 20 Gew. % mindestens eines Mediators,
- b) 0.1 — 20 Gew. % mindestens einer Peroxidverbindung und
- c) 60—99.8 Gew. % einer wässrigen Lösung mindestens eines pH-Stabilisators

enthalten, wobei jedoch keine Enzyme in den Formulierungen enthalten sind und es sich bei dem Mediator um eine Verbindung der Formel (I) handelt



(I)

wobei

M Wasserstoff, Alkali, bevorzugt Natrium oder Kalium, Erdalkali, bevorzugt Calcium oder Magnesium, Ammonium, C₁-C₄-Alkylammonium oder C₁-C₄-Alkanolammonium bedeutet,

die Reste R¹, R², R³ und R⁴ gleich oder verschieden sind und Wasserstoff, Halogen, bevorzugt Fluor, Chlor oder Brom, Hydroxy, Formyl, Amino, Nitro, geradkettiges oder verzweigtes C₁-C₁₂-Alkyl, geradkettiges oder verzweigtes C₁-C₆-Alkoxy, Carbonyl-C₁-C₆-Alkyl, Phenyl, Benzyl, Phenylloxy, -COOR⁵, -SO₂OR⁵, -SO₂NH₂, -NHSO₂, -CONH₂, -PO(OR⁵)₂, -PO₂(OR⁵) oder OPO(OR⁵)₂, bedeuten,

X für eine Gruppe (-N=N-), (-N=CR⁶-)_m, (-CR⁶=N-)_m oder (-CR⁷=CR⁸-)_m steht,

m gleich 1 oder 2 ist,

R⁶, R⁷ und R⁸

gleich oder verschieden sind und Wasserstoff, Halogen, bevorzugt Fluor, Chlor oder Brom, Hydroxy, Formyl, Amino, Nitro, geradkettiges oder verzweigtes C₁-C₁₂-Alkyl, geradkettiges oder verzweigtes C₁-C₆-Alkoxy, Carbonyl-C₁-C₆-Alkyl, Phenyl, Benzyl, Phenyloxy, -COOR⁵, -SO₂OR⁵, -SO₂NH₂, -NHSO₂, -CONH₂, -PO(OR⁵)₂, -PO₂(OR⁵) oder -OPO(OR⁵)₂, bedeuten und

R⁵

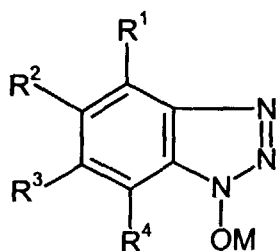
gleich oder verschieden ist und Wasserstoff, Alkali, bevorzugt Natrium oder Kalium, Erdalkalimetall, bevorzugt Calcium oder Magnesium, Ammonium, C₁-C₄-Alkylammonium, C₁-C₄-Alkanolammonium, geradkettiges oder verzweigtes C₁-C₁₈-Alkyl, bevorzugt C₂-C₁₅-Alkyl, insbesondere C₃-C₁₀-Alkyl, oder den Rest -(CH₂-CH₂-O)_x-H, worin x eine ganze Zahl von 1-25, bevorzugt 2-20, bevorzugt 3-15 ist, bedeutet.

2. Wässrige Formulierungen nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass sie, bezogen auf die gesamte Formulierung,

- a) 0.1 — 10 Gew. %, bevorzugt 1-5 Gew.% mindestens eines Mediators,
b) 0.1 — 10 Gew. %, bevorzugt 1-8 Gew.% mindestens einer Peroxidverbindung und
c) 80 — 99.8 Gew. %, bevorzugt 87-98 Gew.% einer wässrigen Lösung mindestens eines pH-Stabilisators,

enthalten, wobei keine Enzyme in den Formulierungen enthalten sind und es sich bei dem Mediator um Verbindungen der Formel (I) gemäß Anspruch 1 handelt.

3. Wässrige Formulierungen nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass es sich bei dem Mediator um Hydroxybenzotriazol-Derivate der Formel (II) handelt



(II)

wobei

M

Wasserstoff, Alkali, bevorzugt Natrium oder Kalium, Erdalkali, bevorzugt Calcium oder Magnesium, Ammonium, C₁-C₄-Alkylammonium oder C₁-C₄-Alkanolammonium bedeutet und

die Reste R¹, R², R³ und R⁴

gleich oder verschieden sind und Wasserstoff, Halogen, bevorzugt Fluor, Chlor oder Brom, Hydroxy, Formyl, Amino, Nitro, geradkettiges oder verzweigtes C₁-C₁₂-Alkyl, geradkettiges oder verzweigtes C₁-C₆-Alkoxy, Carbonyl-C₁-C₆-Alkyl, Phenyl, Benzyl, Phenyloxy, -COOR⁵, -SO₂OR⁵, -SO₂NH₂, -NHSO₂, -CONH₂, -PO(OR⁵)₂, -PO₂(OR⁵) oder -OPO(OR⁵)₂, bedeuten, wobei

R⁵

gleich oder verschieden ist und Wasserstoff, Alkali, bevorzugt Natrium oder Kalium, Erdalkalimetall, bevorzugt Calcium oder Magnesium, Ammonium, C₁-C₄-Alkylammonium, C₁-C₄-Alkanolammonium, geradkettiges oder verzweigtes C₁-C₁₈-Alkyl, bevorzugt C₂-C₁₅-Alkyl, insbesondere C₃-C₁₀-Alkyl, oder den Rest -(CH₂-CH₂-O)_x-H, worin x eine ganze Zahl von 1-25, bevorzugt 2-20, insbesondere 3-15 ist, bedeutet.

4. Wässrige Formulierungen nach Anspruch 1 oder 3, dadurch gekennzeichnet, dass die Reste R¹ bis R⁴ substituiert

sind durch einen oder mehrere Rest(e) R⁹, wobei

R⁹ Wasserstoff, Halogen, bevorzugt Fluor, Chlor oder Brom, Hydroxy, Formyl, Amino, Nitro, geradkettiges oder verzweigtes C₁-C₁₂-Alkyl, geradkettiges oder verzweigtes C₁-C₆-Alkoxy, Carbonyl-C₁-C₆-Alkyl, Phenyl, Benzyl, Phenylloxy, -COOR⁵, -SO₂OR⁵, -SO₂NH₂, -NHSO₂, -CONH₂, -PO(OR⁵)₂, -PO₂(OR⁵) oder -OPO(OR⁵)₂, bedeutet, wobei R⁵ die bereits für die Formel (I) genannten Bedeutungen besitzt.

5. Wässrige Formulierungen nach Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet, dass die Hydroxybenzotriazol-Derivaten ausgewählt sind aus der Gruppe

1-Hydroxybenzotriazol
 1-Hydroxybenzotriazol, Natriumsalz
 1-Hydroxybenzotriazol, Kaliumsalz
 1-Hydroxybenzotriazol, Lithiumsalz
 1-Hydroxybenzotriazol, Ammoniumsalz
 1-Hydroxybenzotriazol, Calciumsalz
 1-Hydroxybenzotriazol, Magnesiumsalz
 1-Hydroxybenzotriazol-4-sulfonsäure
 1-Hydroxybenzotriazol-4-sulfonsäure, Mononatriumsalz
 1-Hydroxybenzotriazol-4-sulfonsäure, Dinatriumsalz
 1-Hydroxybenzotriazol-4-sulfonsäure, Monokaliumsalz
 1-Hydroxybenzotriazol-4-sulfonsäure, Dikaliumsalz
 1-Hydroxybenzotriazol-5-sulfonsäure
 1-Hydroxybenzotriazol-5-sulfonsäure, Mononatriumsalz
 1-Hydroxybenzotriazol-5-sulfonsäure, Dinatriumsalz
 1-Hydroxybenzotriazol-5-sulfonsäure, Monokaliumsalz
 1-Hydroxybenzotriazol-5-sulfonsäure, Dikaliumsalz
 1-Hydroxybenzotriazol-6-sulfonsäure
 1-Hydroxybenzotriazol-6-sulfonsäure, Mononatriumsalz
 1-Hydroxybenzotriazol-6-sulfonsäure, Dinatriumsalz
 1-Hydroxybenzotriazol-6-sulfonsäure, Monokaliumsalz
 1-Hydroxybenzotriazol-6-sulfonsäure, Dikaliumsalz
 1-Hydroxybenzotriazol-7-sulfonsäure
 1-Hydroxybenzotriazol-7-sulfonsäure, Mononatriumsalz
 1-Hydroxybenzotriazol-7-sulfonsäure, Dinatriumsalz
 1-Hydroxybenzotriazol-7-sulfonsäure, Monokaliumsalz
 1-Hydroxybenzotriazol-7-sulfonsäure, Dikaliumsalz
 1-Hydroxybenzotriazol-4-carbonsäure,
 1-Hydroxybenzotriazol-4-carbonsäure, Mononatriumsalz
 1-Hydroxybenzotriazol-4-carbonsäure, Dinatriumsalz
 1-Hydroxybenzotriazol-4-carbonsäure, Monokaliumsalz
 1-Hydroxybenzotriazol-4-carbonsäure, Dikaliumsalz
 1-Hydroxybenzotriazol-5-carbonsäure,
 1-Hydroxybenzotriazol-5-carbonsäure, Mononatriumsalz
 1-Hydroxybenzotriazol-5-carbonsäure, Dinatriumsalz
 1-Hydroxybenzotriazol-5-carbonsäure, Monokaliumsalz
 1-Hydroxybenzotriazol-5-carbonsäure, Dikaliumsalz
 1-Hydroxybenzotriazol-6-carbonsäure
 1-Hydroxybenzotriazol-6-carbonsäure, Mononatriumsalz
 1-Hydroxybenzotriazol-6-carbonsäure, Dinatriumsalz
 1-Hydroxybenzotriazol-6-carbonsäure, Monokaliumsalz
 1-Hydroxybenzotriazol-6-carbonsäure, Dikaliumsalz
 1-Hydroxybenzotriazol-7-carbonsäure,
 1-Hydroxybenzotriazol-7-carbonsäure, Mononatriumsalz
 1-Hydroxybenzotriazol-7-carbonsäure, Dinatriumsalz
 1-Hydroxybenzotriazol-7-carbonsäure, Monokaliumsalz
 1-Hydroxybenzotriazol-7-carbonsäure, Dikaliumsalz
 1-Hydroxybenzotriazol-6-N-phenylcarboxamid

	5-Ethoxy-6-nitro-1-hydroxybenzotriazol
	4-Ethyl-7-methyl-6-nitro-1-hydroxybenzotriazol
	4,6-Bis-(trifluormethyl)-1-hydroxybenzotriazol-5-brom-1-hydroxybenzotriazol
5	6-Brom-1-hydroxybenzotriazol
	4-Brom-7-methyl-1-hydroxybenzotriazol
	5-Brom-7-methyl-6-nitro-1-hydroxybenzotriazol
	4-Brom-6-nitro-1-hydroxybenzotriazol
	6-Brom-4-nitro-1-hydroxybenzotriazol
	4-Chlor-1-hydroxybenzotriazol
10	5-Chlor-1-hydroxybenzotriazol
	6-Chlor-1-hydroxybenzotriazol
	6-Chlor-5-isopropyl-1-hydroxybenzotriazol
	5-Chlor-6-methyl-1-hydroxybenzotriazol
	6-Chlor-5-methyl-1-hydroxybenzotriazol
15	4-Chlor-7-methyl-6-nitro-1-hydroxybenzotriazol
	4-Chlor-5-methyl-1-hydroxybenzotriazol
	5-Chlor-5-methyl-1-hydroxybenzotriazol
	4-Chlor-6-nitro-1-hydroxybenzotriazol
	4-Chlor-4-nitro-1-hydroxybenzotriazol
20	7-Chlor-1-hydroxybenzotriazol
	6-Diacetylamino-1-hydroxybenzotriazol
	4,6-Dibrom-1-hydroxybenzotriazol
	4,6-Dichlor-1-hydroxybenzotriazol
	5,6-Dichlor-1-hydroxybenzotriazol
25	4,5-Dichlor-1-hydroxybenzotriazol
	4,7-Dichlor-1-hydroxybenzotriazol
	5,7-Dichlor-6-nitro-1-hydroxybenzotriazol
	5,6-Dimethoxy-1-hydroxybenzotriazol
	4,6-Dinitro-1-hydroxybenzotriazol
30	5-Hydrazio-7-methyl-4-nitro-1-hydroxybenzotriazol
	5,6-Dimethyl-1-hydroxybenzotriazol
	4-Methyl-1-hydroxybenzotriazol
	5-Methyl-1-hydroxybenzotriazol
	6-Methyl-1-hydroxybenzotriazol
35	5-(1-Methylethyl)-1-hydroxybenzotriazol
	4-Methyl-6-nitro-1-hydroxybenzotriazol
	6-Methyl-4-nitro-1-hydroxybenzotriazol
	5-Methoxy-1-hydroxybenzotriazol
	6-Methoxy-1-hydroxybenzotriazol
40	7-Methyl-6-nitro-1-hydroxybenzotriazol
	4-Nitro-1-hydroxybenzotriazol
	6-Nitro-1-hydroxybenzotriazol
	6-Nitro-4-phenyl-1-hydroxybenzotriazol
	5-Phenylmethyl-1-hydroxybenzotriazol
45	4-Trifluormethyl-1-hydroxybenzotriazol
	5-Trifluormethyl-1-hydroxybenzotriazol
	6-Trifluormethyl-1-hydroxybenzotriazol
	4,5,6,7-Tetrachlor-1-hydroxybenzotriazol
	4,5,6,7-Tetrafluor-1-hydroxybenzotriazol
50	6-Tetrafluorethyl-1-hydroxybenzotriazol
	4,5,6-Trichlor-1-hydroxybenzotriazol
	4,6,7-Trichlor-1-hydroxybenzotriazol
	6-Sulfamido-1-hydroxybenzotriazol
	6-N,N-Diethyl-sulfamido-1-hydroxybenzotriazol
55	6-N-Methylsulamido-1-hydroxybenzotriazol
	6-(1H,1,2,4-Triazol-1-ylmethyl)-1-hydroxybenzotriazol
	6-(5,6,7,8-Tetrahydroimidazo-[1,5-a]-pyridin-5-yl)1-hydroxybenzotriazol
	6-(Phenyl-1H-1,2,4-triazol-1-ylmethyl)-1-hydroxybenzotriazol

6-[(5-Methyl-1H-imidazo-1-yl)-phenylmethyl]-1-hydroxybenzotriazol
 6-[(4-Methyl-1H-imidazo-1-yl)-phenylmethyl]-1-hydroxybenzotriazol
 6-[(2-Methyl-1H-imidazo-1-yl)-phenylmethyl]-1-hydroxybenzotriazol
 6-(1H-Imidazol-1-yl-phenylmethyl)-1-hydroxybenzotriazol
 5-(1H-Imidazol-1-yl-phenylmethyl)-1-hydroxybenzotriazol und
 6-[1-(1H-Imidazo-1-yl)-ethyl]-1-hydroxybenzotriazol-monohydrochlorid.

6. Wässrige Formulierungen nach einem oder mehreren der Ansprüche 1-5, dadurch gekennzeichnet, dass es sich bei den Peroxidverbindungen um Wasserstoffperoxid, Wasserstoffperoxid-Additionsverbindungen, bevorzugt Wasserstoffperoxid-Harnstoff-Addukt, Perverbindungen, bevorzugt Perborate, Percarbonate oder Persulfate in Form ihrer Alkalisalze, oder deren Mischungen handelt.
7. Wässrige Formulierungen nach einem oder mehreren der Ansprüche 1-6, dadurch gekennzeichnet, dass es sich bei den wässrigen Lösungen der pH-Stabilisatoren um wässrige Lösungen von Puffersalzen handelt, bevorzugt von Alkalimetall-, insbesondere Natrium- oder Kalium-, -phosphaten, -citrat, -acetat, -formiat, -borat oder deren Mischungen und besonders bevorzugt von Trinatrium- oder Trikaliumphosphat, Dinatrium- oder Dikaliumhydrogenphosphat, Natrium- oder Kaliumdihydrogenphosphat, Trinatrium- oder Trikaliumcitrat, Dinatrium- oder Dikaliumcitrat, Mononatrium- oder Monokaliumcitrat, Natrium- oder Kaliumacetat, Natrium- oder Kaliumformiat, Natrium- oder Kaliumtetraborat oder deren Mischungen.
8. Verwendung der wässrigen Formulierungen nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 - 7 als eine Komponente in enzymatischen Bleichsystemen.
9. Enzymatisches 2-Komponenten-Bleichsystem, dadurch gekennzeichnet, dass es als eine Komponente eine wässrige Formulierung nach einem oder mehreren der Ansprüche 1-7 enthält und als zweite Komponente mindestens ein Enzym, welches eine Peroxidase- oder Laccase-Aktivität zeigt.
10. Verwendung des enzymatischen 2-Komponenten-Bleichsystems nach Anspruch 9
 - zur Entfärbung von Farbstoff im Abwasser oder
 - beim Waschen von unterschiedlich gefärbten Textilien oder
 - zur Bleiche von ligninhaltigem Material, bevorzugt in der Papierproduktion, oder
 - zur Behandlung von Abwässern aus der Papierproduktion oder
 - zur enzymatischen Polymerisation von ligninhaltigen Materialien oder
 - zur Entfärbung von nichtgebundenem, überschüssigem Farbstoff aus gefärbten textilen Materialien nach einer Färbung.
11. Verfahren zur Entfernung überschüssigen, nichtgebundenen Farbstoffs von textilen Materialien nach einer Färbung, bevorzugt Reaktivfärbung, dadurch gekennzeichnet, dass das gefärbte Material in einem oder mehreren der sich an die Färbung anschließenden Spülschritte mit einem enzymatischen 2-Komponenten-Bleichsystem in Kontakt gebracht wird, wobei das enzymatische 2-Komponenten-Bleichsystem als eine Komponente eine wässrige Formulierung nach einem oder mehreren der Ansprüche 1-7 und als zweite Komponente mindestens ein Enzym, welches eine Peroxidase- oder Laccase-Aktivität zeigt, aufweist, und wobei man diese beiden Komponenten des Bleichsystems in beliebiger Reihenfolge, aber zeitlich nacheinander der Spülflotte zusetzt.
12. Verfahren nach Anspruch 11, dadurch gekennzeichnet, dass man zuerst die wässrige Formulierung nach einem oder mehreren der Ansprüche 1-7 und anschließend, wenn sich die wässrige Formulierung gleichmäßig in der Spülflotte verteilt hat, die Enzym-Komponente zusetzt.



Europäisches
Patentamt

EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

Nummer der Anmeldung
EP 00 12 1206

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betrifft Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int.CI.7)
A	US 5 376 387 A (MONTICELLO MICHAEL V) 27. Dezember 1994 (1994-12-27) * Spalte 1, Zeile 65 - Spalte 2, Zeile 26 * * Spalte 4, Zeile 40 - Zeile 50 * ---	1-3, 6, 7	C11D3/28 D21C9/10 D21C9/16 D06P5/02 D06P5/13 D06P5/15 D06L3/02
A	EP 0 882 814 A (CONSORTIUM ELEKTROCHEM IND) 9. Dezember 1998 (1998-12-09) * Seite 25, Zeile 39 - Seite 26, Zeile 21; Beispiele 6-8 * ---	1-5, 7, 8	
A	DATABASE CHEMABS 'Online! CHEMICAL ABSTRACTS SERVICE, COLUMBUS, OHIO, US; KULYS, J.: "Exploring and modelling mediator-assisted peroxidase catalysis" retrieved from STN Database accession no. 132:75263 CA XP002157750 * Zusammenfassung * & BIOLOGIJA (1998), (4), 32-36 , ---	9-12	
A	DE 197 23 912 A (CONSORTIUM ELEKTROCHEM IND) 10. Dezember 1998 (1998-12-10) * das ganze Dokument * -----	9-12	
Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt			
Recherchenort DEN HAAG		Abschlußdatum der Recherche 18. Januar 2001	Prüfer Bernardo Noriega, F
KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTE X : von besonderer Bedeutung allein betrachtet Y : von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer anderen Veröffentlichung derselben Kategorie A : technologischer Hintergrund O : mündliche Offenbarung P : Zwischenliteratur		T : der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze E : älteres Patentdokument, das jedoch erst am oder nach dem Anmeldedatum veröffentlicht worden ist D : in der Anmeldung angeführtes Dokument L : aus anderen Gründen angeführtes Dokument ----- & : Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument	

EPO FORM 1503 03.82 (P04C03)

**ANHANG ZUM EUROPÄISCHEN RECHERCHENBERICHT
 ÜBER DIE EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG NR.**

EP 00 12 1206

In diesem Anhang sind die Mitglieder der Patentfamilien der im obengenannten europäischen Recherchenbericht angeführten Patentedokumente angegeben.
 Die Angaben über die Familienmitglieder entsprechen dem Stand der Datei des Europäischen Patentamts am
 Diese Angaben dienen nur zur Unterrichtung und erfolgen ohne Gewähr.

18-01-2001

Im Recherchenbericht angeführtes Patentedokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
US 5376387 A	27-12-1994	AU 675713 B	13-02-1997
		AU 6752794 A	27-01-1995
		CA 2126729 A	17-01-1995
		CN 1104424 A	05-07-1995
		DE 69413612 D	05-11-1998
		DE 69413612 T	06-05-1999
		EP 0634098 A	18-01-1995
		ES 2124361 T	01-02-1999
		HU 69697 A	28-09-1995
		JP 7324006 A	12-12-1995
		MX 9405434 A	31-01-1995
		NZ 264014 A	21-12-1995
EP 0882814 A	09-12-1998	DE 19723889 A	10-12-1998
		AU 6993198 A	10-12-1998
		BR 9801794 A	08-06-1999
		CA 2239591 A	06-12-1998
		JP 3069076 B	24-07-2000
		JP 11012972 A	19-01-1999
		NO 982553 A	07-12-1998
DE 19723912 A	10-12-1998	KEINE	

EPO FORM P0481

Für nähere Einzelheiten zu diesem Anhang : siehe Amtsblatt des Europäischen Patentamts, Nr.12/82