

(19)



(11)

EP 2 802 644 B1

(12)

EUROPÄISCHE PATENTSCHRIFT

(45) Veröffentlichungstag und Bekanntmachung des Hinweises auf die Patenterteilung:
02.08.2017 Patentblatt 2017/31

(51) Int Cl.:
C11D 3/39 (2006.01) C11D 11/00 (2006.01)
C11D 3/32 (2006.01)

(21) Anmeldenummer: **13700046.9**

(86) Internationale Anmeldenummer:
PCT/EP2013/050232

(22) Anmeldetag: **08.01.2013**

(87) Internationale Veröffentlichungsnummer:
WO 2013/104631 (18.07.2013 Gazette 2013/29)

(54) **ACYLHYDRAZONE ALS BLEICHVERSTÄRKENDE WIRKSTOFFE**

ACYL HYDRAZONES AS BLEACH-BOOSTING ACTIVE SUBSTANCES

ACYLHYDRAZONES UTILISÉES COMME RENFORÇATEURS DE BLANCHIMENT

(84) Benannte Vertragsstaaten:

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

(30) Priorität: **11.01.2012 DE 102012200333**

(43) Veröffentlichungstag der Anmeldung:
19.11.2014 Patentblatt 2014/47

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

(72) Erfinder:

- **HÄTZELT, André
40591 Düsseldorf (DE)**
- **DREJA, Michael
41469 Neuss (DE)**

(56) Entgegenhaltungen:

**WO-A1-2009/124855 GB-A- 1 448 899
US-A- 4 412 934**

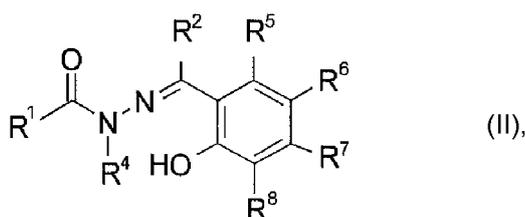
Bemerkungen:

Die Akte enthält technische Angaben, die nach dem Eingang der Anmeldung eingereicht wurden und die nicht in dieser Patentschrift enthalten sind.

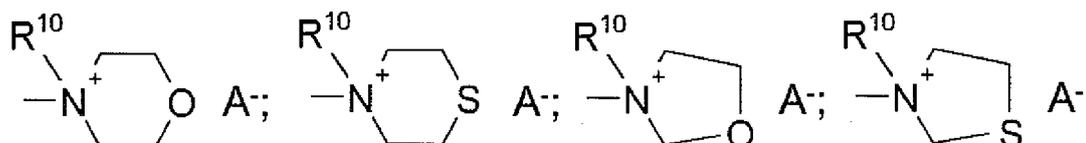
EP 2 802 644 B1

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

meinen Formel (II),



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



20 trägt, in dem R¹⁰ für Wasserstoff oder eine C₁₋₂₈-Alkyl-, C₂₋₂₈-Alkenyl-, C₂₋₂₂-Alkynyl-, C₃₋₁₂-Cycloalkyl-, C₃₋₁₂-Cycloalkenyl-, C₇₋₉-Aralkyl-, C₃₋₂₀-heteroalkyl-, C₃₋₁₂-Cycloheteroalkyl-, C₅₋₁₆-Heteroaralkylgruppe und A⁻ für das Anion einer organischen oder anorganischen Säure steht, R² und R⁴ die für Formel (I) angegebenen Bedeutung haben und R⁵, R⁶, R⁷ und R⁸ unabhängig voneinander für R¹, Wasserstoff, Halogen, eine Hydroxy-, Amino-, eine gegebenenfalls substituierte N-mono- oder di-C₁₋₄-alkyl- oder C₂₋₄-hydroxyalkyl-amino-, N-Phenyl- oder N-Naphthyl-amino-, C₁₋₂₈-Alkyl-, C₁₋₂₈-Alkoxy-, Phenoxy-, C₂₋₂₈-Alkenyl-, C₂₋₂₂-Alkynyl-, C₃₋₁₂-Cycloalkyl-, C₃₋₁₂-Cycloalkenyl-, C₇₋₉-Aralkyl-, C₃₋₂₀-Heteroalkyl-, C₃₋₁₂-Cycloheteroalkyl-, C₅₋₁₆-Heteroaralkyl-, Phenyl- oder Naphthylgruppe stehen, wobei die Substituenten ausgewählt werden aus C₁₋₄-Alkyl-, C₁₋₄-Alkoxy-, Hydroxy-, Sulfo-, Sulfato-, Halogen-, Cyano-, Nitro-, Carboxy-, Phenyl-, Phenoxy-, Naphthoxy-, Amino-, N-mono- oder di-C₁₋₄-alkyl- oder C₂₋₄-hydroxyalkyl-amino-, N-Phenyl- oder N-Naphthylaminogruppen, oder

30 R⁵ und R⁶ oder R⁶ und R⁷ oder R⁷ und R⁸ unter Ausbildung von 1, 2 oder 3 carbocyclischen oder O-, NR¹⁰- oder S-heterocyclischen, gegebenenfalls aromatischen und/oder gegebenenfalls C₁₋₆-alkylsubstituierten Ringen miteinander verbunden sind.

35 **[0010]** Das Anion A⁻ ist vorzugsweise Carboxylat wie Lactat, Citrat, Tartrat oder Succinat, Perchlorat, Tetrafluorborat, Hexafluorophosphat, Alkylsulfonat, Alkylsulfat, Hydrogensulfat, Sulfat, Dihydrogenphosphat, Hydrogenphosphat, Phosphat, Isocyanat, Rhodanid, Nitrat, Fluorid, Chlorid, Bromid, Hydrogencarbonat oder Carbonat, wobei bei mehrwertigen Anionen der Ladungsausgleich durch die Anwesenheit zusätzlicher Kationen wie Natrium- oder Ammoniumionen erreicht werden kann.

40 **[0011]** Die Verbindungen der allgemeinen Formel (I) verstärken die bleichende Wirkung von peroxidischen Bleichmitteln, ohne das zu reinigende Substrat, beispielsweise das Textil, in unannehmbare Weise zu schädigen. Vorzugsweise werden als peroxidische Bleichmittel H₂O₂ oder in Wasser H₂O₂ freisetzenden Substanzen eingesetzt, zu denen insbesondere Alkaliperborate, Alkalipercarbonate und Harnstoffperhydrat gehören; möglich ist jedoch auch ihr Einsatz in Kombination mit Peroxocarbonsäuren wie Diperoxodecandicarbonsäure oder Phthalimidopercapronsäure, mit anderen Säuren oder sauren Salzen, wie Alkalipersulfaten oder -peroxodisulfaten oder Caroaten, oder mit Diacylperoxiden oder Tetraacyldiperoxiden.

45 **[0012]** Die Leistung von Verbindungen der allgemeinen Formel (I) kann gegebenenfalls durch die Anwesenheit von Mangan-, Titan-, Cobalt-, Nickel- oder Kupferionen, vorzugsweise Mn(II)-(III)-(IV)-(V), Cu(I)-(II)-(III), Fe(I)-(II)-(III)-(IV), Co(I)-(II)-(III), Ni(I)-(II)-(III), Ti(II)-(III)-(IV) und besonders bevorzugt ausgewählt aus Mn(II)-(III)-(IV)-(V), Cu(I)-(II)-(III), Fe(I)-(II)-(III)-(IV) und Co(I)-(II)-(III), weiter verstärkt werden; gewünschtenfalls können auch Komplexverbindungen der genannten Metallzentralatome mit Liganden der allgemeinen Formel (I) eingesetzt werden.

50 **[0013]** In einer weiteren bevorzugten Ausgestaltung der Erfindung wird, insbesondere in Gegenwart von H₂O₂ freisetzenden Persauerstoffverbindungen, eine unter Perhydrolysebedingungen eine Peroxocarbonsäure ausbildenden Verbindung zusammen mit einem Acylhydrazon der allgemeinen Formel I eingesetzt. Verbindungen, die unter Perhydrolysebedingungen gegebenenfalls substituierte Perbenzoesäure und/oder Peroxocarbonsäuren mit 1 bis 10 C-Atomen, insbesondere 2 bis 4 C-Atomen ergeben, sind dabei bevorzugt. Geeignet sind übliche Bleichaktivatoren, die O- und/oder N-Acylgruppen tragen, zum Beispiel mehrfach acylierte Alkylendiamine, insbesondere Tetraacetylthylen-diamin (TAED), acylierte Glykolorile, insbesondere Tetraacetyl-glykoloril (TAGU), acylierte Triazinderivate, insbesondere 1,5-Diacetyl-2,4-dioxohexahydro-1,3,5-triazin (DADHT), acylierte Phenylsulfonate und -carboxylate, insbesondere Nonanoyloxy- oder Isononanoyloxybenzolsulfonat oder -benzoat, acylierte mehrwertige Alkohole, insbesondere Triacetin, Ethylenglykoldiacetat und 2,5-Diacetoxy-2,5-dihydrofuran sowie acetyliertes Sorbit und Mannit, und acylierte Zucker-

55

derivate, insbesondere Pentaacetylglukose (PAG), Pentaacetylfruktose, Tetraacetylxylose und Octaacetylactose sowie acetyliertes, gegebenenfalls N-alkyliertes Glucamin und Gluconolacton. Vorzugsweise werden unter Perhydrolysebedingungen Peroxycarbonsäure ausbildende Verbindung und Acylhydrazon in Molverhältnissen im Bereich von 4:1 bis 100:1, insbesondere von 25:1 bis 50:1 eingesetzt.

[0014] Im Rahmen der erfindungsgemäßen Verwendung ist bevorzugt, wenn die Konzentration der Verbindung gemäß Formel (I) in der wäßrigen Wasch- beziehungsweise Reinigungsflotte, wie sie beispielsweise in Waschmaschinen aber auch bei der Reinigung von Teppichen oder Polstermaterialien oder beim Reinigen harter Oberflächen, wie Kacheln, Fliesen oder Geschirr, das auch unter Einsatz von üblichen Geschirrspülmaschinen erfolgen kann, zum Einsatz kommt, 0,5 $\mu\text{mol/l}$ bis 500 $\mu\text{mol/l}$, insbesondere 5 $\mu\text{mol/l}$ bis 100 $\mu\text{mol/l}$ beträgt. Vorzugsweise liegt die Konzentration an Mangan-, Titan-, Cobalt-, Nickel- oder Kupferionen in der wäßrigen Waschbeziehungsweise Reinigungsflotte im Bereich von 0,1 $\mu\text{mol/l}$ bis 500 $\mu\text{mol/l}$, insbesondere 1 $\mu\text{mol/l}$ bis 100 $\mu\text{mol/l}$. Bevorzugte Persauerstoffkonzentrationen (berechnet als H_2O_2) in der Waschbeziehungsweise Reinigungsflotte liegen im Bereich von 0,001 g/l bis 10 g/l, insbesondere von 0,1 g/l bis 1 g/l und besonders bevorzugt von 0,2 g/l bis 0,5 g/l. Die erfindungsgemäße Verwendung wird vorzugsweise bei Temperaturen im Bereich von 10 °C bis 95 °C, insbesondere 20 °C bis 40 °C durchgeführt. Die Wasserhärte des zur Zubereitung der wäßrigen Waschbeziehungsweise Reinigungsflotte zum Einsatz kommenden Wassers liegt vorzugsweise im Bereich von 0°dH bis 16°dH, insbesondere 0°dH bis 3°dH. Die erfindungsgemäße Verwendung wird vorzugsweise bei pH-Werten im Bereich von pH 5 bis pH 12, insbesondere von pH 7 bis pH 11 durchgeführt.

[0015] Die erfindungsgemäßen Verwendungen können besonders einfach durch den Einsatz eines Wasch- oder Reinigungsmittels, das peroxidisches Bleichmittel und eine Verbindung der Formel (I) oder einen durch Komplexbildung mit einem genannten Übergangsmetallion aus dieser zugänglichen Bleichkatalysator enthält, realisiert werden.

[0016] Ein bleichkatalysierender Komplex, der einen Liganden mit einem Gerüst gemäß Formel (I) aufweist, kann den entsprechenden Liganden einmal oder auch mehrfach, insbesondere zweimal, aufweisen. Er kann ein- oder gegebenenfalls zwei- oder mehrkernig sein. Er kann außerdem weitere Neutral-, Anion- oder Kationliganden, wie beispielsweise H_2O , NH_3 , CH_3OH , Acetylaceton, Terpyridin, organische Anionen, wie beispielsweise Citrat, Oxalat, Tartrat, Formiat, ein C_{2-18} -Carboxylat, ein C_{1-18} -Alkylsulfat, insbesondere Methosulfat, oder ein entsprechendes Alkansulfonat, anorganische Anionen, wie beispielsweise Halogenid, insbesondere Chlorid, Perchlorat, Tetrafluoroborat, Hexafluorophosphat, Nitrat, Hydrogensulfat, Hydroxid oder Hydroperoxid. Er kann auch verbrückende Liganden, wie beispielsweise Alkylen-diamine, aufweisen.

[0017] Vorzugsweise ist in Wasch- oder Reinigungsmitteln 0,01 Gew.-% bis 2 Gew.-%, insbesondere 0,05 Gew.-% bis 0,3 Gew.-% der Verbindung gemäß Formel (I) enthalten. Wenn eine Verbindung Formel (I) enthalten ist, ist bevorzugt, dass das Mittel zusätzlich ein Mangan-, Titan-, Cobalt-, Nickel- oder Kupfer-Salz und/oder einen Mangan-, Titan-, Cobalt-, Nickel- oder Kupfer-Komplex ohne einen Liganden, welcher einer Verbindung gemäß Formel (I) entspricht, enthält. Dann liegt das Molverhältnis des genannten Übergangsmetalls oder der Summe der genannten Übergangsmetalle zu der Verbindung gemäß Formel (I) vorzugsweise im Bereich von 0,001:1 bis 2:1, insbesondere 0,01:1 bis 1:1. In einer weiteren bevorzugten Ausgestaltung der Mittel sind in diesen 0,05 Gew.-% bis 1 Gew.-%, insbesondere 0,1 Gew.-% bis 0,5 Gew.-% an bleichkatalysierendem Komplex, der einen Liganden gemäß Formel (I) aufweist, enthalten. Bevorzugtes Übergangsmetall ist Mn.

[0018] Als in den Mitteln enthaltene Persauerstoffverbindungen kommen insbesondere organische Persäuren beziehungsweise persäure Salze organischer Säuren, wie Phthalimidopercaprionsäure, Perbenzoesäure oder Salze der Dodecandisäure, Wasserstoffperoxid und unter den Waschbedingungen Wasserstoffperoxid abgebende anorganische Salze, wie Perborat, Percarbonat und/oder Persilikat, in Betracht. Wasserstoffperoxid kann dabei auch mit Hilfe eines enzymatischen Systems, das heißt einer Oxidase und ihres Substrats, erzeugt werden. Sofern feste Persauerstoffverbindungen eingesetzt werden sollen, können diese in Form von Pulvern oder Granulaten verwendet werden, die auch in im Prinzip bekannter Weise umhüllt sein können. Besonders bevorzugt wird Alkaliperborat, Alkaliperborat-Monohydrat, Alkaliperborat-Tetrahydrat oder Wasserstoffperoxid in Form wäßriger Lösungen, die 3 Gew.-% bis 10 Gew.-% Wasserstoffperoxid enthalten, eingesetzt. Vorzugsweise sind Persauerstoffverbindungen in Mengen von bis zu 50 Gew.-%, insbesondere von 5 Gew.-% bis 30 Gew.-%, in Wasch- oder Reinigungsmitteln vorhanden.

[0019] Wasch- und Reinigungsmittel, die als insbesondere pulverförmige Feststoffe, in nachverdichteter Teilchenform, als homogene Lösungen oder Suspensionen vorliegen können, können außer der erfindungsgemäß zu verwendenden Kombination aus peroxidischem Bleichmittel und Verbindung gemäß Formel (I) im Prinzip alle bekannten und in derartigen Mitteln üblichen Inhaltsstoffe enthalten. Die Mittel können insbesondere Buildersubstanzen, oberflächenaktive Tenside, wassermischbare organische Lösungsmittel, Enzyme, Sequestrierungsmittel, Elektrolyte, pH-Regulatoren, Polymere mit Spezialeffekten, wie soil release-Polymere, Farbübertragungsinhibitoren, Vergrauungsinhibitoren, knitterreduzierende polymere Wirkstoffe und formerhaltende polymere Wirkstoffe, und weitere Hilfsstoffe, wie optische Aufheller, Schaumregulatoren, Farb- und Duftstoffe enthalten.

[0020] Ein Mittel kann zur Verstärkung der Desinfektionswirkung, beispielsweise gegenüber speziellen Keimen, zusätzlich zu den bisher genannten Inhaltsstoffen übliche antimikrobielle Wirkstoffe enthalten. Derartige antimikrobielle Zusatzstoffe sind in Desinfektionsmitteln vorzugsweise in Mengen bis zu 10 Gew.-%, insbesondere von 0,1 Gew.-% bis

5 Gew.-%, enthalten.

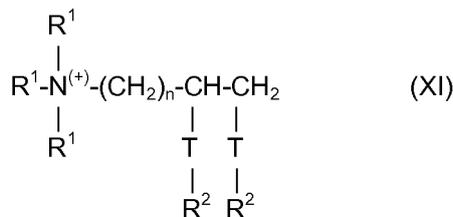
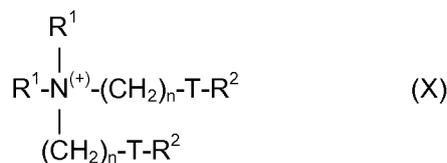
[0021] Zusätzlich zu der erfindungsgemäß zu verwendenden Substanz können übliche Bleichaktivatoren, die unter Perhydrolysebedingungen Peroxocarbonsäuren oder Peroxoimidsäuren bilden, und/oder übliche die Bleiche aktivierende Übergangsmetallkomplexe eingesetzt werden. Die fakultativ, insbesondere in Mengen von 0,5 Gew.-% bis 6 Gew.-%, vorhandene Komponente der Bleichaktivatoren umfaßt die üblicherweise verwendeten N- oder O-Acylverbindungen, beispielsweise mehrfach acylierte Alkylendiamine, insbesondere Tetraacetylethylendiamin, acylierte Glykolorile, insbesondere Tetraacetylglukoluril, N-acylierte Hydantoine, Hydrazide, Triazole, Urazole, Diketopiperazine, Sulfurylamide und Cyanurate, außerdem Carbonsäureanhydride, insbesondere Phthalsäureanhydrid, Carbonsäureester, insbesondere Natrium-isononano-yl-phenolsulfonat, und acylierte Zuckerderivate, insbesondere Pentaacetylglukose, sowie kationische Nitril-derivate wie Trimethylammoniumacetonitril-Salze. Die Bleichaktivatoren können zur Vermeidung der Wechselwirkung mit den Perverbindungen bei der Lagerung in bekannter Weise mit Hüllsubstanzen überzogen beziehungsweise granuliert worden sein, wobei mit Hilfe von Carboxymethylcellulose granuliertes Tetraacetylethylendiamin mit mittleren Korngrößen von 0,01 mm bis 0,8 mm, granuliertes 1,5-Diacetyl-2,4-dioxohexahydro-1,3,5-triazin, und/oder in Teilchenform konfektioniertes Trialkylammoniumacetonitril besonders bevorzugt ist. In Wasch- oder Reinigungsmitteln sind derartige Bleichaktivatoren vorzugsweise in Mengen bis zu 8 Gew.-%, insbesondere von 2 Gew.-% bis 6 Gew.-%, jeweils bezogen auf gesamtes Mittel, enthalten.

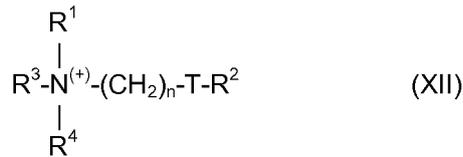
[0022] Die Mittel können ein oder mehrere Tenside enthalten, wobei insbesondere anionische Tenside, nichtionische Tenside und deren Gemische in Frage kommen, aber auch kationische und/oder amphotere Tenside enthalten sein können. Geeignete nichtionische Tenside sind insbesondere Alkylglykoside und Ethoxylierungs- und/oder Propoxylierungsprodukte von Alkylglykosiden oder linearen oder verzweigten Alkoholen mit jeweils 12 bis 18 C-Atomen im Alkylteil und 3 bis 20, vorzugsweise 4 bis 10 Alkylethergruppen. Weiterhin sind entsprechende Ethoxylierungs- und/oder Propoxylierungsprodukte von N-Alkyl-aminen, vicinalen Diolen, Fettsäureestern und Fettsäureamiden, die hinsichtlich des Alkylteils den genannten langkettigen Alkoholderivaten entsprechen, sowie von Alkylphenolen mit 5 bis 12 C-Atomem im Alkylrest brauchbar.

[0023] Geeignete anionische Tenside sind insbesondere Seifen und solche, die Sulfat- oder Sulfonatgruppen mit bevorzugt Alkaliionen als Kationen enthalten. Verwendbare Seifen sind bevorzugt die Alkalisalze der gesättigten oder ungesättigten Fettsäuren mit 12 bis 18 C-Atomen. Derartige Fettsäuren können auch in nicht vollständig neutralisierter Form eingesetzt werden. Zu den brauchbaren Tensiden des Sulfat-Typs gehören die Salze der Schwefelsäurehalbester von Fettalkoholen mit 12 bis 18 C-Atomen und die Sulfatierungsprodukte der genannten nichtionischen Tenside mit niedrigem Ethoxylierungsgrad. Zu den verwendbaren Tensiden vom Sulfonat-Typ gehören lineare Alkylbenzolsulfonate mit 9 bis 14 C-Atomen im Alkylteil, Alkansulfonate mit 12 bis 18 C-Atomen, sowie Olefinsulfonate mit 12 bis 18 C-Atomen, die bei der Umsetzung entsprechender Monoolefine mit Schwefeltrioxid entstehen, sowie alpha-Sulfofettsäureester, die bei der Sulfonierung von Fettsäuremethyl- oder -ethylestern entstehen.

[0024] Derartige Tenside sind in Waschmitteln in Mengenanteilen von vorzugsweise 5 Gew.-% bis 50 Gew.-%, insbesondere von 8 Gew.-% bis 30 Gew.-%, enthalten, während Desinfektionsmittel wie auch Reinigungsmittel für harte Oberflächen vorzugsweise 0,1 Gew.-% bis 20 Gew.-%, insbesondere 0,2 Gew.-% bis 5 Gew.-% Tenside, enthalten.

[0025] Die Mittel können, insbesondere wenn es sich bei ihnen um solche handelt, die für die Behandlung von Textilien vorgesehen sind, als kationische Aktivsubstanzen mit textilweichmachender Wirkung insbesondere einen oder mehrere der kationischen, textilweichmachenden Stoffe der allgemeinen Formeln X, XI oder XII enthalten:





5
10
15
20
25
30
35
40
45
50
55

worin jede Gruppe R¹ unabhängig voneinander ausgewählt ist aus C₁₋₆-Alkyl-, -Alkenyl- oder -Hydroxyalkylgruppen; jede Gruppe R² unabhängig voneinander ausgewählt ist aus C₈₋₂₈-Alkyl- oder -Alkenylgruppen; R³ = R¹ oder (CH₂)_n-T-R²; R⁴ = R¹ oder R² oder (CH₂)_n-T-R²; T = -CH₂-, -O-CO- oder -CO-O- und n eine ganze Zahl von 0 bis 5 ist. Die kationischen Tenside weisen übliche Anionen in zum Ladungsausgleich notwendiger Art und Anzahl auf, wobei diese neben beispielsweise Halogeniden auch aus den anionischen Tensiden ausgewählt werden können. In bevorzugten Ausführungsformen kommen als kationische Tenside Hydroxyalkyl-trialkylammonium-Verbindungen, insbesondere C₁₂₋₁₈-Alkyl(hydroxyethyl)dimethylammonium-Verbindungen, und vorzugsweise deren Halogenide, insbesondere Chloride, zum Einsatz. Das Mittel enthält vorzugsweise 0,5 Gew.-% bis 25 Gew.-%, insbesondere 1 Gew.-% bis 15 Gew.-% kationisches Tensid.

[0026] Ein Wasch- oder Reinigungsmittel enthält vorzugsweise mindestens einen wasserlöslichen und/oder wasserunlöslichen, organischen und/oder anorganischen Builder. Zu den wasserlöslichen organischen Buildersubstanzen gehören Polycarbonsäuren, insbesondere Citronensäure und Zuckersäuren, monomere und polymere Aminopolycarbonsäuren, insbesondere Methylglycindiessigsäure, Nitrilotriessigsäure und Ethylendiamintetraessigsäure sowie Polyasparaginsäure, Polyphosphonsäuren, insbesondere Aminotris(methylenphosphonsäure), Ethylendiamintetrakis(methylenphosphonsäure) und 1-Hydroxyethan-1,1-diphosphonsäure, polymere Hydroxyverbindungen wie Dextrin sowie polymere (Poly-)carbonsäuren, insbesondere durch Oxidation von Polysacchariden beziehungsweise Dextrinen zugänglichen Polycarboxylate, und/oder polymere Acrylsäuren, Methacrylsäuren, Maleinsäuren und Mischpolymere aus diesen, die auch geringe Anteile polymerisierbarer Substanzen ohne Carbonsäurefunktionalität einpolymerisiert enthalten können. Die relative Molekülmasse der Homopolymeren ungesättigter Carbonsäuren liegt im allgemeinen zwischen 5 000 und 200 000, die der Copolymeren zwischen 2 000 und 200 000, vorzugsweise 50 000 bis 120 000, jeweils bezogen auf freie Säure. Ein besonders bevorzugtes Acrylsäure-Maleinsäure-Copolymer weist eine relative Molekülmasse von 50 000 bis 100 000 auf. Geeignete, wenn auch weniger bevorzugte Verbindungen dieser Klasse sind Copolymere der Acrylsäure oder Methacrylsäure mit Vinylethern, wie Vinylmethylethern, Vinylester, Ethylen, Propylen und Styrol, in denen der Anteil der Säure mindestens 50 Gew.-% beträgt. Als wasserlösliche organische Buildersubstanzen können auch Terpolymere eingesetzt werden, die als Monomere zwei ungesättigte Säuren und/oder deren Salze sowie als drittes Monomer Vinylalkohol und/oder einem veresterten Vinylalkohol oder ein Kohlenhydrat enthalten. Das erste saure Monomer beziehungsweise dessen Salz leitet sich von einer monoethylenisch ungesättigten C₃-C₈-Carbonsäure und vorzugsweise von einer C₃-C₄-Monocarbonsäure, insbesondere von (Meth)-acrylsäure ab. Das zweite saure Monomer beziehungsweise dessen Salz kann ein Derivat einer C₄-C₈-Dicarbonsäure, wobei Maleinsäure besonders bevorzugt ist, und/oder ein Derivat einer Allylsulfonsäure, die in 2-Stellung mit einem Alkyl- oder Arylrest substituiert ist, sein. Derartige Polymere weisen im allgemeinen eine relative Molekülmasse zwischen 1 000 und 200 000 auf. Weitere bevorzugte Copolymere sind solche, die als Monomere Acrolein und Acrylsäure/Acrylsäuresalze beziehungsweise Vinylacetat aufweisen. Die organischen Buildersubstanzen können, insbesondere zur Herstellung flüssiger Mittel, in Form wässriger Lösungen, vorzugsweise in Form 30- bis 50-gewichtsprozentiger wässriger Lösungen eingesetzt werden. Alle genannten Säuren werden in der Regel in Form ihrer wasserlöslichen Salze, insbesondere ihre Alkalisalze, eingesetzt.

[0027] Derartige organische Buildersubstanzen können gewünschtenfalls in Mengen bis zu 40 Gew.-%, insbesondere bis zu 25 Gew.-% und vorzugsweise von 1 Gew.-% bis 8 Gew.-% enthalten sein. Mengen nahe der genannten Obergrenze werden vorzugsweise in pastenförmigen oder flüssigen, insbesondere wasserhaltigen Mitteln eingesetzt.

[0028] Als wasserlösliche anorganische Buildermaterialien kommen insbesondere polymere Alkaliphosphate, die in Form ihrer alkalischen neutralen oder sauren Natrium- oder Kaliumsalze vorliegen können, in Betracht. Beispiele hierfür sind Tetranatriumdiphosphat, Dinatriumdihydrogendiphosphat, Pentanatriumtriphosphat, sogenanntes Natriumhexametaphosphat sowie die entsprechenden Kaliumsalze beziehungsweise Gemische aus Natrium- und Kaliumsalzen. Als wasserunlösliche, wasserdispergierbare anorganische Buildermaterialien werden insbesondere kristalline oder amorphe Alkalialumosilikate, in Mengen von bis zu 50 Gew.-%, vorzugsweise nicht über 40 Gew.-% und in flüssigen Mitteln insbesondere von 1 Gew.-% bis 5 Gew.-%, eingesetzt. Unter diesen sind die kristallinen Natriumalumosilikate in Waschmittelqualität, insbesondere Zeolith A, P und gegebenenfalls X, bevorzugt. Mengen nahe der genannten Obergrenze werden vorzugsweise in festen, teilchenförmigen Mitteln eingesetzt. Geeignete Alumosilikate weisen insbesondere keine Teilchen mit einer Korngröße über 30 µm auf und bestehen vorzugsweise zu wenigstens 80 Gew.-% aus Teilchen mit einer Größe unter 10 µm. Ihr Calciumbindevermögen, das nach den Angaben der deutschen Patentschrift DE 24 12 837 bestimmt werden kann, liegt in der Regel im Bereich von 100 bis 200 mg CaO pro Gramm.

[0029] Geeignete Substitute beziehungsweise Teils Substitute für das genannte Alumosilikat sind kristalline Alkalisilikate,

die allein oder im Gemisch mit amorphen Silikaten vorliegen können. Die als Gerüststoffe brauchbaren Alkalisilikate weisen vorzugsweise ein molares Verhältnis von Alkalioxid zu SiO_2 unter 0,95, insbesondere von 1:1,1 bis 1:12 auf und können amorph oder kristallin vorliegen. Bevorzugte Alkalisilikate sind die Natriumsilikate, insbesondere die amorphen Natriumsilikate, mit einem molaren Verhältnis $\text{Na}_2\text{O}:\text{SiO}_2$ von 1:2 bis 1:2,8. Als kristalline Silikate, die allein oder im Gemisch mit amorphen Silikaten vorliegen können, werden vorzugsweise kristalline Schichtsilikate der allgemeinen Formel $\text{Na}_2\text{Si}_x\text{O}_{2x+1} \cdot y \text{H}_2\text{O}$ eingesetzt, in der x, das sogenannte Modul, eine Zahl von 1,9 bis 4 und y eine Zahl von 0 bis 20 ist und bevorzugte Werte für x 2, 3 oder 4 sind. Bevorzugte kristalline Schichtsilikate sind solche, bei denen x in der genannten allgemeinen Formel die Werte 2 oder 3 annimmt. Insbesondere sind sowohl β - als auch δ -Natriumdisilikate ($\text{Na}_2\text{Si}_2\text{O}_5 \cdot y \text{H}_2\text{O}$) bevorzugt. Auch aus amorphen Alkalisilikaten hergestellte, praktisch wasserfreie kristalline Alkalisilikate der obengenannten allgemeinen Formel, in der x eine Zahl von 1,9 bis 2,1 bedeutet, können eingesetzt werden. In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform wird ein kristallines Natriumschichtsilikat mit einem Modul von 2 bis 3 eingesetzt, wie es n aus Sand und Soda hergestellt werden kann. Kristalline Natriumsilikate mit einem Modul im Bereich von 1,9 bis 3,5 werden in einer weiteren bevorzugten Ausführungsform eingesetzt. In einer bevorzugten Ausgestaltung setzt man ein granulares Compound aus Alkalisilikat und Alkalicarbonat ein, wie es zum Beispiel unter dem Namen Nabion® 15 im Handel erhältlich ist. Falls als zusätzliche Buildersubstanz auch Alkalialumosilikat, insbesondere Zeolith, vorhanden ist, beträgt das Gewichtsverhältnis Alumosilikat zu Silikat, jeweils bezogen auf wasserfreie Aktivsubstanzen, vorzugsweise 1:10 bis 10:1. In Mitteln, die sowohl amorphe als auch kristalline Alkalisilikate enthalten, beträgt das Gewichtsverhältnis von amorphem Alkalisilikat zu kristallinem Alkalisilikat vorzugsweise 1:2 bis 2:1 und insbesondere 1:1 bis 2:1.

[0030] Buildersubstanzen sind in Wasch- oder Reinigungsmitteln vorzugsweise in Mengen bis zu 60 Gew.-%, insbesondere von 5 Gew.-% bis 40 Gew.-%, enthalten.

[0031] In einer bevorzugten Ausgestaltung weist das Mittel einen wasserlöslichen Builderblock auf. Durch die Verwendung des Begriffes "Builderblock" soll hierbei ausgedrückt werden, daß die Mittel keine weiteren Buildersubstanzen enthalten als solche, die wasserlöslich sind, das heißt sämtliche in dem Mittel enthaltenen Buildersubstanzen sind in dem so charakterisierten "Block" zusammengefasst, wobei allenfalls die Mengen an Stoffen ausgenommen sind, die als Verunreinigungen beziehungsweise stabilisierende Zusätze in geringen Mengen in den übrigen Inhaltsstoffen der Mittel handelsüblicherweise enthalten sein können. Unter dem Begriff "wasserlöslich" soll dabei verstanden werden, daß sich der Builderblock bei der Konzentration, die sich durch die Einsatzmenge des ihn enthaltenden Mittels bei den üblichen Bedingungen ergibt, rückstandsfrei löst. Vorzugsweise sind mindestens 15 Gew.-% und bis zu 55 Gew.-%, insbesondere 25 Gew.-% bis 50 Gew.-% an wasserlöslichem Builderblock in den Mitteln enthalten. Dieser setzt sich vorzugsweise zusammen aus den Komponenten

- a) 5 Gew.-% bis 35 Gew.-% Citronensäure, Alkalicitrat und/oder Alkalicarbonat, welches auch zumindest anteilig durch Alkalihydrogencarbonat ersetzt sein kann,
- b) bis zu 10 Gew.-% Alkalisilikat mit einem Modul im Bereich von 1,8 bis 2,5,
- c) bis zu 2 Gew.-% Phosphonsäure und/oder Alkaliphosphonat,
- d) bis zu 50 Gew.-% Alkaliphosphat, und
- e) bis zu 10 Gew.-% polymerem Polycarboxylat,

wobei die Mengenangaben sich auf das gesamte Wasch- beziehungsweise Reinigungsmittel beziehen. Dies gilt auch für alle folgenden Mengenangaben, sofern nicht ausdrücklich anders angegeben.

[0032] In einer bevorzugten Ausführungsform enthält der wasserlösliche Builderblock mindestens 2 der Komponenten b), c), d) und e) in Mengen größer 0 Gew.-%.

[0033] Hinsichtlich der Komponente a) sind in einer bevorzugten Ausführungsform 15 Gew.-% bis 25 Gew.-% Alkalicarbonat, welches zumindest anteilig durch Alkalihydrogencarbonat ersetzt sein kann, und bis zu 5 Gew.-%, insbesondere 0,5 Gew.-% bis 2,5 Gew.-% Citronensäure und/oder Alkalicitrat enthalten. In einer alternativen Ausführungsform sind als Komponente a) 5 Gew.-% bis 25 Gew.-%, insbesondere 5 Gew.-% bis 15 Gew.-% Citronensäure und/oder Alkalicitrat und bis zu 5 Gew.-%, insbesondere 1 Gew.-% bis 5 Gew.-% Alkalicarbonat, welches zumindest anteilig durch Alkalihydrogencarbonat ersetzt sein kann, enthalten. Falls sowohl Alkalicarbonat wie auch Alkalihydrogencarbonat vorhanden sind, weist die Komponente a) Alkalicarbonat und Alkalihydrogencarbonat vorzugsweise im Gewichtsverhältnis von 10:1 bis 1:1 auf.

[0034] Hinsichtlich der Komponente b) sind in einer bevorzugten Ausführungsform 1 Gew.-% bis 5 Gew.-% Alkalisilikat mit einem Modul im Bereich von 1,8 bis 2,5 enthalten.

[0035] Hinsichtlich der Komponente c) sind in einer bevorzugten Ausführungsform 0,05 Gew.-% bis 1 Gew.-% Phosphonsäure und/oder Alkaliphosphonat enthalten. Unter Phosphonsäuren werden dabei auch gegebenenfalls substituierte Alkylphosphonsäuren verstanden, die auch mehrere Phosphonsäuregruppierungen aufweisen können (sogenannte Polyphosphonsäuren). Bevorzugt werden sie ausgewählt aus den Hydroxy- und/oder Aminoalkylphosphonsäuren und/oder deren Alkalisalzen, wie zum Beispiel Dimethylaminomethandiphosphonsäure, 3-Aminopropan-1-hydroxy-1,1-

diphosphonsäure, 1-Amino-1-phenyl-methandiphosphonsäure, 1-Hydroxyethan-1,1-diphosphonsäure, Amino-tris(methylenphosphonsäure), N,N,N',N'-Ethylendiamin-tetrakis(methylenphosphonsäure) und acylierte Derivate der phosphorigen Säure, die auch in beliebigen Mischungen eingesetzt werden können.

[0036] Hinsichtlich der Komponente d) sind in einer bevorzugten Ausführungsform 15 Gew.-% bis 35 Gew.-% Alkali-
 5 phosphat, insbesondere Trinatriumpolyphosphat, enthalten. Alkaliphosphat ist dabei die summarische Bezeichnung für die Alkalimetall- (insbesondere Natrium- und Kalium-) -Salze der verschiedenen Phosphorsäuren, bei denen man Metaphosphorsäuren $(\text{HPO}_3)_n$ und Orthophosphorsäure H_3PO_4 neben höhermolekularen Vertretern unterscheiden kann. Die Phosphate vereinen dabei mehrere Vorteile in sich: Sie wirken als Alkaliträger, verhindern Kalkbeläge auf Maschi-
 10 nenteilen bzw. Kalkinkrustationen in Geweben und tragen überdies zur Reinigungsleistung bei. Natriumdihydrogenphosphat, NaH_2PO_4 , existiert als Dihydrat (Dichte $1,91 \text{ g cm}^{-3}$, Schmelzpunkt 60°) und als Monohydrat (Dichte $2,04 \text{ g cm}^{-3}$). Beide Salze sind weiße, in Wasser sehr leicht lösliche Pulver, die beim Erhitzen das Kristallwasser verlieren und bei 200°C in das schwach saure Diphosphat (Dinatriumhydrogendiphosphat, $\text{Na}_2\text{H}_2\text{P}_2\text{O}_7$), bei höherer Temperatur in Natriumtrimetaphosphat ($\text{Na}_3\text{P}_3\text{O}_9$) und Madrellsches Salz übergehen. NaH_2PO_4 reagiert sauer; es entsteht, wenn Phosphorsäure mit Natronlauge auf einen pH-Wert von 4,5 eingestellt und die Maische versprüht wird. Kaliumdihydro-
 15 genphosphat (primäres oder einbasiges Kaliumphosphat, Kaliumbiphosphat, KDP), KH_2PO_4 , ist ein weißes Salz der Dichte $2,33 \text{ g cm}^{-3}$, hat einen Schmelzpunkt 253° (Zersetzung unter Bildung von $(\text{KPO}_3)_x$, Kaliumpolyphosphat) und ist leicht löslich in Wasser. Dinatriumhydrogenphosphat (sekundäres Natriumphosphat), Na_2HPO_4 , ist ein farbloses, sehr leicht wasserlösliches kristallines Salz. Es existiert wasserfrei und mit 2 Mol. (Dichte $2,066 \text{ g cm}^{-3}$, Wasserverlust bei 95°), 7 Mol. (Dichte $1,68 \text{ g cm}^{-3}$, Schmelzpunkt 48° unter Verlust von $5 \text{ H}_2\text{O}$) und 12 Mol. Wasser (Dichte $1,52 \text{ g cm}^{-3}$,
 20 Schmelzpunkt 35° unter Verlust von $5 \text{ H}_2\text{O}$), wird bei 100° wasserfrei und geht bei stärkerem Erhitzen in das Diphosphat $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$ über. Dinatriumhydrogenphosphat wird durch Neutralisation von Phosphorsäure mit Sodalösung unter Verwendung von Phenolphthalein als Indikator hergestellt. Dikaliumhydrogenphosphat (sekundäres od. zweibasiges Kaliumphosphat), K_2HPO_4 , ist ein amorphes, weißes Salz, das in Wasser leicht löslich ist. Trinatriumphosphat, tertiäres Natriumphosphat, Na_3PO_4 , sind farblose Kristalle, die als Dodecahydrat eine Dichte von $1,62 \text{ g cm}^{-3}$ und einen Schmelz-
 25 punkt von $73\text{-}76^\circ\text{C}$ (Zersetzung), als Decahydrat (entsprechend 19-20% P_2O_5) einen Schmelzpunkt von 100°C und in wasserfreier Form (entsprechend 39-40% P_2O_5) eine Dichte von $2,536 \text{ g cm}^{-3}$ aufweisen. Trinatriumphosphat ist in Wasser unter alkalischer Reaktion leicht löslich und wird durch Eindampfen einer Lösung aus genau 1 Mol Dinatriumphosphat und 1 Mol NaOH hergestellt. Trikaliumphosphat (tertiäres oder dreibasiges Kaliumphosphat), K_3PO_4 , ist ein weißes, zerfließliches, körniges Pulver der Dichte $2,56 \text{ g cm}^{-3}$, hat einen Schmelzpunkt von 1340° und ist in Wasser mit
 30 alkalischer Reaktion leicht löslich. Es entsteht z.B. beim Erhitzen von Thomasschlacke mit Kohle und Kaliumsulfat. Trotz des höheren Preises werden in der Reinigungsmittel-Industrie die leichter löslichen, daher hochwirksamen, Kaliumphosphate gegenüber entsprechenden Natrium-Verbindungen vielfach bevorzugt. Tetranatriumdiphosphat (Natriumpyrophosphat), $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$, existiert in wasserfreier Form (Dichte $2,534 \text{ g cm}^{-3}$, Schmelzpunkt 988° , auch 880° angegeben) und als Decahydrat (Dichte $1,815\text{-}1,836 \text{ g cm}^{-3}$, Schmelzpunkt 94° unter Wasserverlust). Bei Substanzen sind farblose,
 35 in Wasser mit alkalischer Reaktion lösliche Kristalle. $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$ entsteht beim Erhitzen von Dinatriumphosphat auf $>200^\circ$ oder indem man Phosphorsäure mit Soda im stöchiometrischem Verhältnis umsetzt und die Lösung durch Versprühen entwässert. Das Decahydrat komplexiert Schwermetall-Salze und Härtebildner und verringert daher die Härte des Wassers. Kaliumdiphosphat (Kaliumpyrophosphat), $\text{K}_4\text{P}_2\text{O}_7$, existiert in Form des Trihydrats und stellt ein farbloses, hygroskopisches Pulver mit der Dichte $2,33 \text{ g cm}^{-3}$ dar, das in Wasser löslich ist, wobei der pH-Wert der 1%igen Lösung bei
 40 25° $10,4$ beträgt. Durch Kondensation des NaH_2PO_4 bzw. des KH_2PO_4 entstehen höhermol. Natrium- und Kaliumphosphate, bei denen man cyclische Vertreter, die Natrium- bzw. Kaliummetaphosphate und kettenförmige Typen, die Natrium- bzw. Kaliumpolyphosphate, unterscheiden kann. Insbesondere für letztere sind eine Vielzahl von Bezeichnungen in Gebrauch: Schmelz- oder Glühphosphate, Grahamsches Salz, Kurrolsches und Madrellsches Salz. Alle höheren Natrium- und Kaliumphosphate werden gemeinsam als kondensierte Phosphate bezeichnet. Das technisch wichtige
 45 Pentanatriumtriphosphat, $\text{Na}_5\text{P}_3\text{O}_{10}$ (Natriumtripolyphosphat), ist ein wasserfrei oder mit $6 \text{ H}_2\text{O}$ kristallisierendes, nicht hygroskopisches, weißes, wasserlösliches Salz der allgemeinen Formel $\text{NaO}[\text{P}(\text{O})(\text{ONa})\text{O}]_n\text{-Na}$ mit $n=3$. In 100 g Wasser lösen sich bei Zimmertemperatur etwa 17 g , bei 60° ca. 20 g , bei 100° rund 32 g des kristallwasserfreien Salzes; nach zweistündigem Erhitzen der Lösung auf 100° entstehen durch Hydrolyse etwa 8% Orthophosphat und 15% Di-
 50 phosphat. Bei der Herstellung von Pentanatriumtriphosphat wird Phosphorsäure mit Sodalösung oder Natronlauge im stöchiometrischen Verhältnis zur Reaktion gebracht und die Lsg. durch Versprühen entwässert. Ähnlich wie Grahamsches Salz und Natriumdiphosphat löst Pentanatriumtriphosphat viele unlösliche Metall-Verbindungen (auch Kalkseifen usw.). Pentakaliumtriphosphat, $\text{K}_5\text{P}_3\text{O}_{10}$ (Kaliumtripolyphosphat), kommt beispielsweise in Form einer $50 \text{ Gew.}\%$ -igen Lösung ($> 23\% \text{ P}_2\text{O}_5$, $25\% \text{ K}_2\text{O}$) in den Handel. Die Kaliumpolyphosphate finden in der Wasch- und Reinigungsmittel-Industrie breite Verwendung. Weiter existieren auch Natriumkaliumtripolyphosphate, welche ebenfalls im Rahmen der
 55 vorliegenden Erfindung einsetzbar sind. Diese entstehen beispielsweise, wenn man Natriumtrimetaphosphat mit KOH hydrolysiert:



[0037] Diese sind genau wie Natriumtripolyphosphat, Kaliumtripolyphosphat oder Mischungen aus diesen beiden einsetzbar; auch Mischungen aus Natriumtripolyphosphat und Natriumkaliumtripolyphosphat oder Mischungen aus Kaliumtripolyphosphat und Natriumkaliumtripolyphosphat oder Gemische aus Natriumtripolyphosphat und Kaliumtripolyphosphat und Natriumkaliumtripolyphosphat sind einsetzbar.

[0038] Hinsichtlich der Komponente e) sind in einer bevorzugten Ausführungsform der Mittel 1,5 Gew.-% bis 5 Gew.-% polymeres Polycarboxylat, insbesondere ausgewählt aus den Polymerisationsbeziehungsweise Copolymerisationsprodukten von Acrylsäure, Methacrylsäure und/oder Maleinsäure enthalten. Unter diesen sind die Homopolymere der Acrylsäure und unter diesen wiederum solche mit einer mittleren Molmasse im Bereich von 5 000 D bis 15 000 D (PA-Standard) besonders bevorzugt.

[0039] Als in den Mitteln verwendbare Enzyme kommen außer der obengenannten Oxidase solche aus der Klasse der Proteasen, Lipasen, Cutinasen, Amylasen, Pullulanasen, Mannanasen, Cellulasen, Hemicellulasen, Xylanasen und Peroxidasen sowie deren Gemische in Frage, beispielsweise Proteasen wie BLAP®, Optimase®, Opticlean®, Maxacal®, Maxapem®, Alcalase®, Esperase®, Savinase®, Durazym® und/oder Purafect® OxP, Amylasen wie Termamyl®, Amylase-LT®, Maxamyl®, Duramyl® und/oder Purafect® OxAm, Lipasen wie Lipolase®, Lipomax®, Lumafast® und/oder Lipozym®, Cellulasen wie Celluzyme® und/oder Carezyme®. Besonders geeignet sind aus Pilzen oder Bakterien, wie *Bacillus subtilis*, *Bacillus licheniformis*, *Streptomyces griseus*, *Humicola lanuginosa*, *Humicola insolens*, *Pseudomonas pseudoalcaligenes* oder *Pseudomonas cepacia* gewonnene enzymatische Wirkstoffe. Die gegebenenfalls verwendeten Enzyme können an Trägerstoffen adsorbiert und/oder in Hüllsubstanzen eingebettet sein, um sie gegen vorzeitige Inaktivierung zu schützen. Sie sind in Wasch-, Reinigungs- und Desinfektionsmitteln vorzugsweise in Mengen bis zu 10 Gew.-%, insbesondere von 0,2 Gew.-% bis 2 Gew.-%, enthalten, wobei besonders bevorzugt gegen oxidativen Abbau stabilisierte Enzyme eingesetzt werden.

[0040] In einer bevorzugten Ausführungsform enthält das Mittel 5 Gew.-% bis 50 Gew.-%, insbesondere 8 - 30 Gew.-% anionisches und/oder nichtionisches Tensid, bis zu 60 Gew.-%, insbesondere 5 - 40 Gew.-% Buildersubstanz und 0,2 Gew.-% bis 2 Gew.-% Enzym, ausgewählt aus den Proteasen, Lipasen, Cutinasen, Amylasen, Pullulanasen, Mannanasen, Cellulasen, Oxidasen und Peroxidasen sowie deren Gemischen.

[0041] Zu den in den Wasch- und Reinigungsmitteln, insbesondere wenn sie in flüssiger oder pastöser Form vorliegen, verwendbaren organischen Lösungsmitteln gehören Alkohole mit 1 bis 4 C-Atomen, insbesondere Methanol, Ethanol, Isopropanol und tert.-Butanol, Dirole mit 2 bis 4 C-Atomen, insbesondere Ethylenglykol und Propylenglykol, sowie deren Gemische und die aus den genannten Verbindungsklassen ableitbaren Ether. Derartige wassermischbare Lösungsmittel sind in den Mitteln vorzugsweise in Mengen nicht über 30 Gew.-%, insbesondere von 6 Gew.-% bis 20 Gew.-%, vorhanden.

[0042] Zur Einstellung eines gewünschten, sich durch die Mischung der übrigen Komponenten nicht von selbst ergebenden pH-Werts können die Mittel system- und umweltverträgliche Säuren, insbesondere Citronensäure, Essigsäure, Weinsäure, Äpfelsäure, Milchsäure, Glykolsäure, Bernsteinsäure, Glutarsäure und/oder Adipinsäure, aber auch Mineralsäuren, insbesondere Schwefelsäure, oder Basen, insbesondere Ammonium- oder Alkalihydroxide, enthalten. Derartige pH-Regulatoren sind in den Mitteln vorzugsweise nicht über 20 Gew.-%, insbesondere von 1,2 Gew.-% bis 17 Gew.-%, enthalten.

[0043] Schmutzablösevermögende Polymere, die oft als "Soil Release"-Wirkstoffe oder wegen ihres Vermögens, die behandelte Oberfläche, zum Beispiel der Faser, schmutzabstoßend auszurüsten, als "Soil Repellents" bezeichnet werden, sind beispielsweise nichtionische oder kationische Cellulosederivate. Zu den insbesondere polyesteraktiven schmutzablösevermögenden Polymeren gehören Copolyester aus Dicarbonsäuren, beispielsweise Adipinsäure, Phthalsäure oder Terephthalsäure, Diolen, beispielsweise Ethylenglykol oder Propylenglykol, und Polydiolen, beispielsweise Polyethylenglykol oder Polypropylenglykol. Zu den bevorzugt eingesetzten schmutzablösevermögenden Polyestern gehören solche Verbindungen, die formal durch Veresterung zweier Monomerteile zugänglich sind, wobei das erste Monomer eine Dicarbonsäure HOOC-Ph-COOH und das zweite Monomer ein Diol $\text{HO-(CHR}^{11}\text{)}_a\text{OH}$, das auch als polymeres Diol $\text{H-(O-(CHR}^{11}\text{)}_a\text{)}_b\text{OH}$ vorliegen kann, ist. Darin bedeutet Ph einen o-, m- oder p-Phenylrest, der 1 bis 4 Substituenten, ausgewählt aus Alkylresten mit 1 bis 22 C-Atomen, Sulfonsäuregruppen, Carboxylgruppen und deren Mischungen, tragen kann, R^{11} Wasserstoff, einen Alkylrest mit 1 bis 22 C-Atomen und deren Mischungen, a eine Zahl von 2 bis 6 und b eine Zahl von 1 bis 300. Vorzugsweise liegen in den aus diesen erhältlichen Polyestern sowohl Monomerdioleinheiten $\text{-O-(CHR}^{11}\text{)}_a\text{O-}$ als auch Polymerdioleinheiten $\text{-(O-(CHR}^{11}\text{)}_a\text{)}_b\text{O-}$ vor. Das molare Verhältnis von Monomerdioleinheiten zu Polymerdioleinheiten beträgt vorzugsweise 100:1 bis 1:100, insbesondere 10:1 bis 1:10. In den Polymerdioleinheiten liegt der Polymerisationsgrad b vorzugsweise im Bereich von 4 bis 200, insbesondere von 12 bis 140. Das Molekulargewicht beziehungsweise das mittlere Molekulargewicht oder das Maximum der Molekulargewichtsverteilung bevorzugter schmutzablösevermögender Polyester liegt im Bereich von 250 bis 100 000, insbesondere von 500 bis 50 000. Die dem Rest Ph zugrundeliegende Säure wird vorzugsweise aus Terephthalsäure, Isophthalsäure, Phthalsäure, Trimellithsäure, Mellithsäure, den Isomeren der Sulfophthalsäure, Sulfoisophthalsäure und Sulfoterephthalsäure sowie deren Gemischen ausgewählt. Sofern deren Säuregruppen nicht Teil der Esterbindungen im Po-

lymer sind, liegen sie vorzugsweise in Salzform, insbesondere als Alkali- oder Ammoniumsalz vor. Unter diesen sind die Natrium- und Kaliumsalze besonders bevorzugt. Gewünschtenfalls können statt des Monomers HOOC-Ph-COOH geringe Anteile, insbesondere nicht mehr als 10 Mol-% bezogen auf den Anteil an Ph mit der oben gegebenen Bedeutung, anderer Säuren, die mindestens zwei Carboxylgruppen aufweisen, im schmutzablösevermögendenden Polyester enthalten sein. Zu diesen gehören beispielsweise Alkyl- und Alkenylendicarbonsäuren wie Malonsäure, Bernsteinsäure, Fumarsäure, Maleinsäure, Glutarsäure, Adipinsäure, Pimelinsäure, Korksäure, Azelainsäure und Sebacinsäure. Zu den bevorzugten Diolen HO-(CHR¹¹)_aOH gehören solche, in denen R¹¹ Wasserstoff und a eine Zahl von 2 bis 6 ist, und solche, in denen a den Wert 2 aufweist und R¹¹ unter Wasserstoff und den Alkylresten mit 1 bis 10, insbesondere 1 bis 3 C-Atomen ausgewählt wird. Unter den letztgenannten Diolen sind solche der Formel HO-CH₂-CHR¹¹-OH, in der R¹¹ die obengenannte Bedeutung besitzt, besonders bevorzugt. Beispiele für Diolkomponenten sind Ethylenglykol, 1,2-Propylenglykol, 1,3-Propylenglykol, 1,4-Butandiol, 1,5-Pentandiol, 1,6-Hexandiol, 1,8-Octandiol, 1,2-Decandiol, 1,2-Dodecandiol und Neopentylglykol. Besonders bevorzugt unter den polymeren Diolen ist Polyethylenglykol mit einer mittleren Molmasse im Bereich von 1000 bis 6000. Gewünschtenfalls können diese Polyester auch endgruppenverschlossen sein, wobei als Endgruppen Alkylgruppen mit 1 bis 22 C-Atomen und Ester von Monocarbonsäuren in Frage kommen. Den über Esterbindungen gebundenen Endgruppen können Alkyl-, Alkenyl- und Arylmonocarbonsäuren mit 5 bis 32 C-Atomen, insbesondere 5 bis 18 C-Atomen, zugrundeliegen. Zu diesen gehören Valeriansäure, Capronsäure, Önanthensäure, Caprylsäure, Pelargonsäure, Caprinsäure, Undecansäure, Undecensäure, Laurinsäure, Lauroleinsäure, Tridecansäure, Myristinsäure, Myristoleinsäure, Pentadecansäure, Palmitinsäure, Stearinsäure, Petroselinensäure, Petroselainsäure, Ölsäure, Linolsäure, Linolaidinsäure, Linolensäure, Eläostearinsäure, Arachinsäure, Gadoleinsäure, Arachidonsäure, Behensäure, Erucasäure, Brassidinsäure, Clupanodonsäure, Lignocerinsäure, Cerotinsäure, Melissinsäure, Benzoesäure, die 1 bis 5 Substituenten mit insgesamt bis zu 25 C-Atomen, insbesondere 1 bis 12 C-Atomen tragen kann, beispielsweise tert.-Butylbenzoesäure. Den Endgruppen können auch Hydroxymonocarbonsäuren mit 5 bis 22 C-Atomen zugrundeliegen, zu denen beispielsweise Hydroxyvaleriansäure, Hydroxycapronsäure, Ricinolsäure, deren Hydrierungsprodukt Hydroxystearinsäure sowie o-, m- und p-Hydroxybenzoesäure gehören. Die Hydroxymonocarbonsäuren können ihrerseits über ihre Hydroxylgruppe und ihre Carboxylgruppe miteinander verbunden sein und damit mehrfach in einer Endgruppe vorliegen. Vorzugsweise liegt die Anzahl der Hydroxymonocarbonsäureeinheiten pro Endgruppe, das heißt ihr Oligomerisierungsgrad, im Bereich von 1 bis 50, insbesondere von 1 bis 10. In einer bevorzugten Ausgestaltung der Erfindung werden Polymere aus Ethylenterephthalat und Polyethylenoxid-terephthalat, in denen die Polyethylenglykol-Einheiten Molgewichte von 750 bis 5000 aufweisen und das Molverhältnis von Ethylenterephthalat zu Polyethylenoxid-terephthalat 50:50 bis 90:10 beträgt, allein oder in Kombination mit Cellulosederivaten verwendet.

[0044] Zu den für den Einsatz in Mitteln für die Wäsche von Textilien in Frage kommenden Farbübertragungsinhibitoren gehören insbesondere Polyvinylpyrrolidone, Polyvinylimidazole, polymere N-Oxide wie Poly-(vinylpyridin-N-oxid) und Copolymere von Vinylpyrrolidon mit Vinylimidazol und gegebenenfalls weiteren Monomeren.

[0045] Die Mittel zum Einsatz in der Textilwäsche können Knitterschutzmittel enthalten, da textile Flächengebilde, insbesondere aus Reyon, Wolle, Baumwolle und deren Mischungen, zum Knittern neigen können, weil die Einzelfasern gegen Durchbiegen, Knicken, Pressen und Quetschen quer zur Faserrichtung empfindlich sind. Hierzu zählen beispielsweise synthetische Produkte auf der Basis von Fettsäuren, Fettsäureestern, Fettsäureamiden, -alkylestern, -alkylolamiden oder Fettalkoholen, die meist mit Ethylenoxid umgesetzt sind, oder Produkte auf der Basis von Lecithin oder modifizierter Phosphorsäureester.

[0046] Vergrauungsinhibitoren haben die Aufgabe, den von der harten Oberfläche und insbesondere von der Textilfaser abgelösten Schmutz in der Flotte suspendiert zu halten. Hierzu sind wasserlösliche Kolloide meist organischer Natur geeignet, beispielsweise Stärke, Leim, Gelatine, Salze von Ethercarbonsäuren oder Ethersulfonsäuren der Stärke oder der Cellulose oder Salze von sauren Schwefelsäureestern der Cellulose oder der Stärke. Auch wasserlösliche, saure Gruppen enthaltende Polyamide sind für diesen Zweck geeignet. Weiterhin lassen sich andere als die obengenannten Stärkederivate verwenden, zum Beispiel Aldehydstärken. Bevorzugt werden Celluloseether, wie Carboxymethylcellulose (Na-Salz), Methylcellulose, Hydroxyalkylcellulose und Mischether, wie Methylhydroxyethylcellulose, Methylhydroxypropylcellulose, Methylcarboxymethylcellulose und deren Gemische, beispielsweise in Mengen von 0,1 bis 5 Gew.-%, bezogen auf die Mittel, eingesetzt.

[0047] Die Mittel können optische Aufheller, unter diesen insbesondere Derivate der Diaminostilbendisulfonsäure beziehungsweise deren Alkalimetallsalze, enthalten. Geeignet sind zum Beispiel Salze der 4,4'-Bis(2-anilino-4-morpholino-1,3,5-triazinyl-6-amino)stilben-2,2'-disulfonsäure oder gleichartig aufgebaute Verbindungen, die anstelle der Morpholino-Gruppe eine Diethanolaminogruppe, eine Methylaminogruppe, eine Anilinogruppe oder eine 2-Methoxyethylaminogruppe tragen. Weiterhin können Aufheller vom Typ der substituierten Diphenylstyryle anwesend sein, zum Beispiel die Alkalisalze des 4,4'-Bis(2-sulfostyryl)-diphenyls, 4,4'-Bis(4-chlor-3-sulfostyryl)-diphenyls, oder 4-(4-Chlorstyryl)-4'-(2-sulfostyryl)-diphenyls. Auch Gemische der vorgenannten optischen Aufheller können verwendet werden.

[0048] Insbesondere beim Einsatz in maschinellen Wasch- beziehungsweise Reinigungsverfahren kann es von Vorteil sein, den Mitteln übliche Schauminhibitoren zuzusetzen. Als Schauminhibitoren eignen sich beispielsweise Seifen natürlicher oder synthetischer Herkunft, die einen hohen Anteil an C₁₈-C₂₄-Fettsäuren aufweisen. Geeignete nichttensid-

artige Schauminhibitoren sind beispielsweise Organopolysiloxane und deren Gemische mit mikrofeiner, gegebenenfalls silanierter Kieselsäure sowie Paraffine, Wachse, Mikrokristallinwachse und deren Gemische mit silanierter Kieselsäure oder Bisfettsäurealkylendiamiden. Mit Vorteilen werden auch Gemische aus verschiedenen Schauminhibitoren verwendet, zum Beispiel solche aus Silikonen, Paraffinen oder Wachsen. Vorzugsweise sind die Schauminhibitoren, insbesondere Silikon- und/oder Paraffin-haltige Schauminhibitoren, an eine granuläre, in Wasser lösliche beziehungsweise dispergierbare Trägersubstanz gebunden. Insbesondere sind dabei Mischungen aus Paraffinen und Bistearylethylendiamid bevorzugt.

[0049] In den Mitteln können außerdem Wirkstoffe zur Vermeidung des Anlaufens von Gegenständen aus Silber, sogenannte Silberkorrosionsinhibitoren, eingesetzt werden. Bevorzugte Silberkorrosionsschutzmittel sind organische Disulfide, zweiwertige Phenole, dreiwertige Phenole, gegebenenfalls alkyl- oder aminoalkylsubstituierte Triazole wie Benzotriazol sowie Cobalt-, Mangan-, Titan-, Zirkonium-, Hafnium-, Vanadium- oder Cersalze und/oder -komplexe, in denen die genannten Metalle in einer der Oxidationsstufen II, III, IV, V oder VI vorliegen.

[0050] Die Verbindung gemäß Formel (I) oder der entsprechend vorgebildete Komplex können in Form von Pulvern oder als Granulate, die auch gegebenenfalls gecoatet und/oder gefärbt sein können und übliche Trägermaterialien und/oder Granulationshilfsmittel enthalten können, vorliegen. Im Fall ihres Einsatzes als Granulate können diese gegebenenfalls auch weitere Aktivstoffe, insbesondere Bleichaktivator, enthalten.

[0051] Die Herstellung fester Mittel bietet keine Schwierigkeiten und kann in im Prinzip bekannter Weise, zum Beispiel durch Sprühtrocknen oder Granulation, erfolgen, wobei Persauerstoffverbindung und Bleichaktivatorkombination gegebenenfalls später zugesetzt werden. Zur Herstellung der Mittel mit erhöhtem Schüttgewicht, insbesondere im Bereich von 650 g/l bis 950 g/l, ist ein Extrusionschritt aufweisendes Verfahren bevorzugt. Wasch-, Reinigungs- oder Desinfektionsmittel in Form wäßriger oder sonstige übliche Lösungsmittel enthaltender Lösungen werden besonders vorteilhaft durch einfaches Mischen der Inhaltsstoffe, die in Substanz oder als Lösung in einen automatischen Mischer gegeben werden können, hergestellt. In einer bevorzugten Ausführung von Mitteln für die insbesondere maschinelle Reinigung von Geschirr sind diese tablettenförmig.

Beispiele

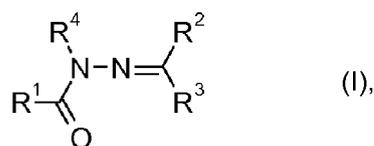
[0052] Für die Messung der Primärwaschleistung wurden Baumwollsubstrate, die mit standardisierten Anschmutzungen versehen worden waren, bei den in der nachfolgenden Tabelle angegebenen Temperaturen mit einem 12,5 Gew.-% Natriumpercarbonat und 3,5 Gew.-% TAED enthaltenden Waschmittel (V1) oder einem ansonsten gleich zusammengesetzten Mittel (M1), dem man 0,2 Gew.-% 4-(2-((2-Hydroxyphenylmethyl)-methyl)-hydrazinyl)-2-oxoethyl)-4-methyl-chlorid zugesetzt hatte, unter gleichen Bedingungen gewaschen. Das behandelte Stoffsubstrat wurde anschließend getrocknet und farbvermessen. In der nachfolgenden Tabelle ist der Helligkeitswert der Baumwollmeßstücke als Mittelwert von 6fach-Bestimmungen angegeben.

Tabelle 1: Bleichleistung [Remissionwerte in %]

Anschmutzung; Temperatur	V1	M1
Schokoladenmilch/Ruß; 30 °C	59,3	62,7
Kakao; 60 °C	71,2	72,1
Porridge; 60 °C	76,9	78,3
Trinkschokolade; 40 °C	61,3	62,4
Schokoladencreme; 30 °C	77,6	78,4
"Mole"; 30 °C	72,1	74,2

Patentansprüche

1. Verwendung einer Kombination eines peroxidischen Bleichmittels mit einem Acylhydrazon der allgemeinen Formel I,

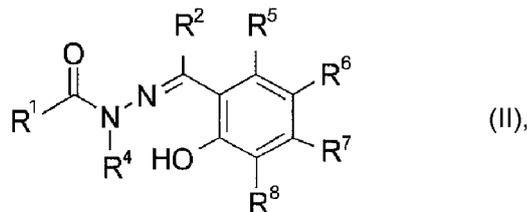


in der R¹ für eine CF₃ oder für eine C₁₋₂₈-Alkyl-, C₂₋₂₈-Alkenyl-, C₂₋₂₂-Alkynyl-, C₃₋₁₂-Cycloalkyl-, C₃₋₁₂-Cycloalkenyl-, Phenyl-, Naphthyl-, C₇₋₉-Aralkyl-, C₃₋₂₀-Heteroalkyl- oder C₃₋₁₂-Cycloheteroalkylgruppe, R² und R³ unabhängig voneinander für Wasserstoff oder eine gegebenenfalls substituierte C₁₋₂₈-Alkyl-, C₂₋₂₈-Alkenyl-, C₂₋₂₂-Alkynyl-, C₃₋₁₂-Cycloalkyl-, C₃₋₁₂-Cycloalkenyl-, C₇₋₉-Aralkyl-, C₃₋₂₈-Heteroalkyl-, C₃₋₁₂-Cycloheteroalkyl-, C₅₋₁₆-Heteroaralkyl-, Phenyl-, Naphthyl- oder Heteroarylgruppe oder R² und R³ zusammen mit dem sie verbindenden Kohlenstoffatom für einen gegebenenfalls substituierten 5-, 6-, 7-, 8- oder 9-gliedrigen Ring, der gegebenenfalls Heteroatome enthalten kann, und R⁴ für Wasserstoff oder eine C₁₋₂₈-Alkyl-, C₂₋₂₈-Alkenyl-, C₂₋₂₂-Alkynyl-, C₃₋₂-Cycloalkyl-, C₃₋₁₂-Cycloalkenyl-, C₇₋₉-Aralkyl-, C₃₋₂₀-heteroalkyl-, C₃₋₂₀-Cycloheteroalkyl-, C₅₋₁₆-Heteroaralkylgruppe oder eine gegebenenfalls substituierte Phenyl- oder Naphthyl- oder Heteroarylgruppe

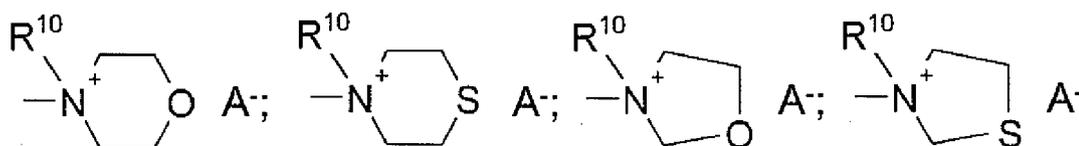
stehen,

zur Verbesserung der Schmutzentfernungsleistung von Wasch- oder Reinigungsmitteln gegenüber Anschmutzungen aus polysaccharidhaltigen Nahrungsmittlrückständen.

2. Verwendung nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet, dass** es sich um die Schmutzentfernungsleistung von Wasch- oder Reinigungsmitteln gegenüber Anschmutzungen, die aus Schokolade bestehen oder einen Schokoladenanteil aufweisen, handelt.
3. Verwendung nach Anspruch 1 oder 2, **dadurch gekennzeichnet, dass** das Acylhydrazon der allgemeinen Formel I in Gegenwart von H₂O₂ oder in Wasser H₂O₂ freisetzenden Substanzen eingesetzt wird.
4. Verwendung nach einem der Ansprüche 1 bis 3, **dadurch gekennzeichnet, dass** das Acylhydrazon der allgemeinen Formel I in Anwesenheit von Mangan-, Titan-, Cobalt-, Nickel- oder Kupferionen eingesetzt wird.
5. Verwendung nach einem der Ansprüche 1 bis 4, **dadurch gekennzeichnet, dass** man eine unter Perhydrolysebedingungen eine Peroxocarbonsäure ausbildende Verbindung zusammen mit einem Acylhydrazon der allgemeinen Formel I einsetzt.
6. Verwendung nach einem der Ansprüche 1 bis 5, **dadurch gekennzeichnet, dass** die Konzentration der Verbindung gemäß Formel (I) in der wässrigen Wasch- beziehungsweise Reinigungsflotte 0,5 µmol/l bis 500 µmol/l, insbesondere 5 µmol/l bis 100 µmol/l beträgt.
7. Verwendung nach einem der Ansprüche 4 bis 6, **dadurch gekennzeichnet, dass** die Konzentration an Mangan-, Titan-, Cobalt-, Nickel- oder Kupferionen in der wässrigen Waschbeziehungsweise Reinigungsflotte im Bereich von 0,1 µmol/l bis 500 µmol/l, insbesondere 1 µmol/l bis 100 µmol/l liegt.
8. Verwendung nach einem der Ansprüche 5 bis 7, **dadurch gekennzeichnet, dass** die Persauerstoffkonzentration (berechnet als H₂O₂) in der Wasch- beziehungsweise Reinigungsflotte im Bereich von 0,001 g/l bis 10 g/l, insbesondere von 0,1 g/l bis 1 g/l und besonders bevorzugt von 0,2 g/l bis 0,5 g/l liegt.
9. Verwendung nach einem der Ansprüche 1 bis 8, **dadurch gekennzeichnet, dass** sie bei Temperaturen im Bereich von 10 °C bis 95 °C, insbesondere 20 °C bis 40 °C durchgeführt wird.
10. Verwendung nach einem der Ansprüche 1 bis 9, **dadurch gekennzeichnet, dass** das Acylhydrazon der allgemeinen Formel II entspricht



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



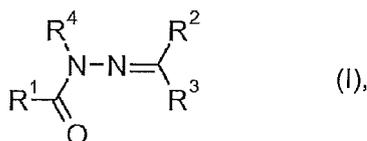
trägt, in dem R¹⁰ für Wasserstoff oder eine C₁₋₂₈-Alkyl-, C₂₋₂₈-Alkenyl-, C₂₋₂₂-Alkynyl-, C₃₋₁₂-Cycloalkyl-, C₃₋₁₂-Cycloalkenyl-, C₇₋₉-Aralkyl-, C₃₋₂₀-heteroalkyl-, C₃₋₁₂-Cycloheteroalkyl-, C₅₋₁₆-Heteroaralkylgruppe und A⁻ für das Anion einer organischen oder anorganischen Säure steht, R² und R⁴ die für Formel (I) angegebenen Bedeutung haben und

10 R⁵, R⁶, R⁷ und R⁸ unabhängig voneinander für R¹, Wasserstoff, Halogen, eine Hydroxy-, Amino-, eine gegebenenfalls substituierte N-mono- oder di-C₁₋₄-alkyl- oder C_{2,4}-hydroxyalkyl-amino-, N-Phenyl- oder N-Naphthyl-amino-, C₁₋₂₈-Alkyl-, C₁₋₂₈-Alkoxy-, Phenoxy-, C₂₋₂₈-Alkenyl-, C₂₋₂₂-Alkynyl-, C₃₋₁₂-Cycloalkyl-, C₃₋₁₂-Cycloalkenyl-, C₇₋₉-Aralkyl-, C₃₋₂₀-heteroalkyl-, C₃₋₁₂-Cycloheteroalkyl-, C₅₋₁₆-Heteroaralkyl-, Phenyl- oder Naphthylgruppe stehen, wobei die Substituenten ausgewählt werden aus C₁₋₄-Alkyl-, C₁₋₄-Alkoxy-, Hydroxy-, Sulfo-, Sulfato-, Halogen-, Cyano-, Nitro-, Carboxy-, Phenyl-, Phenoxy-, Naphthoxy-, Amino-, N-mono- oder di-C₁₋₄-alkyl- oder C_{2,4}-hydroxyalkyl-amino-, N-Phenyl- oder N-Naphthyl-aminogruppen, oder

15 R⁵ und R⁶ oder R⁶ und R⁷ oder R⁷ und R⁸ unter Ausbildung von 1, 2 oder 3 carbocyclischen oder O-, NR¹⁰- oder S-heterocyclischen, gegebenenfalls aromatischen und/oder gegebenenfalls C₁₋₆-alkylsubstituierten Ringen miteinander verbunden sind.

Claims

- 25 1. Use of a combination of a peroxidic bleaching agent with an acyl hydrazone of the general Formula I,



in which R¹ stands for a CF₃ or for a C₁₋₂₈ alkyl, C₂₋₂₈ alkenyl, C₂₋₂₂ alkynyl, C₃₋₁₂ cycloalkyl, C₃₋₁₂ cycloalkenyl, phenyl, naphthyl, C₇₋₉ aralkyl, C₃₋₂₀ heteroalkyl or C₃₋₁₂ cycloheteroalkyl group,

35 R² and R³ independently of one another stand for hydrogen or an optionally substituted C₁₋₂₈ alkyl, C₂₋₂₈ alkenyl, C₂₋₂₂ alkynyl, C₃₋₁₂ cycloalkyl, C₃₋₁₂ cycloalkenyl, C₇₋₉ aralkyl, C₃₋₂₈ heteroalkyl, C₃₋₁₂ cycloheteroalkyl, C₅₋₁₆ heteroaralkyl, phenyl, naphthyl or heteroaryl group or R² and R³ together with the carbon atom linking them stand for an optionally substituted 5-, 6-, 7-, 8- or 9-membered ring that can optionally comprise heteroatoms, and R⁴ stands for hydrogen or a C₁₋₂₈ alkyl, C₂₋₂₈ alkenyl, C₂₋₂₂ alkynyl, C₃₋₁₂ cycloalkyl, C₃₋₁₂ cycloalkenyl, C₇₋₉ aralkyl, C₃₋₂₀ heteroalkyl, C₃₋₁₂ cycloheteroalkyl, C₅₋₁₆ heteroaralkyl group or an optionally substituted phenyl or naphthyl or heteroaryl group,

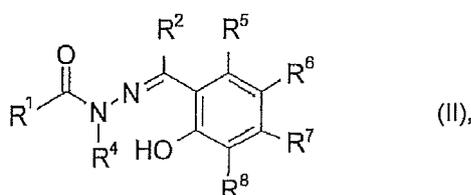
40 for improving the soil removal power of washing or cleaning agents toward stains from polysaccharide-containing food residues.

- 45 2. The use according to claim 1, **characterized in that** it concerns the soil removal power of washing or cleaning agents toward stains that consist of chocolate or that have a chocolate content.
- 50 3. The use according to claim 1 or 2, **characterized in that** the acyl hydrazone of the general Formula I is employed in the presence of H₂O₂ or of substances that release H₂O₂ in water.
4. The use according to one of claims 1 to 3, **characterized in that** the acyl hydrazone of the general Formula I is employed in the presence of manganese, titanium, cobalt, nickel or copper ions.
- 55 5. The use according to one of claims 1 to 4, **characterized in that** a compound that under perhydrolysis conditions forms a peroxy-carboxylic acid is employed together with an acyl hydrazone of the general Formula I.
6. The use according to one of claims 1 to 5, **characterized in that** the concentration of the compound according to

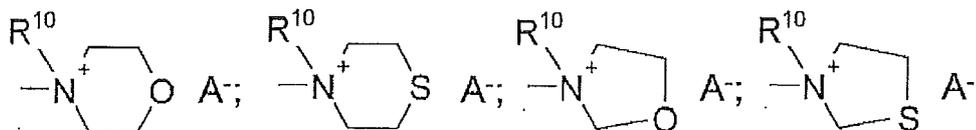
EP 2 802 644 B1

Formula I in the aqueous washing or cleaning liquor is 0.5 $\mu\text{mol/l}$ to 500 $\mu\text{mol/l}$, in particular 5 $\mu\text{mol/l}$ to 100 $\mu\text{mol/l}$.

7. The use according to one of claims 4 to 6, **characterized in that** the concentration of manganese, titanium, cobalt, nickel or copper ions in the aqueous washing or cleaning liquor is 0.1 $\mu\text{mol/l}$ to 500 $\mu\text{mol/l}$, in particular 1 $\mu\text{mol/l}$ to 100 $\mu\text{mol/l}$.
8. The use according to one of claims 5 to 7, **characterized in that** the peroxygen concentration (calculated as H_2O_2) in the aqueous washing or cleaning liquor is in the range of 0.001 g/l to 10 g/l, in particular 0.1 g/l to 1 g/l and particularly preferably 0.2 to 0.5 g/l.
9. The use according to one of claims 1 to 8, **characterized in that** it is carried out at temperatures in the range of 10 °C to 95 °C, in particular 20 °C to 40 °C.
10. The use according to one of claims 1 to 9, **characterized in that** the acyl hydrazone corresponds to general Formula II,



in which R^1 stands for a C_{1-4} alkyl group that carries a substituent



in which R^{10} stands for hydrogen or a C_{1-28} alkyl, C_{2-28} alkenyl, C_{2-22} alkynyl, C_{3-12} cycloalkyl, C_{3-12} cycloalkenyl, C_{7-9} aralkyl, C_{3-20} heteroalkyl, C_{3-12} cycloheteroalkyl, C_{5-16} heteroaralkyl group and A^- stands for an anion of an organic or inorganic acid,

R^2 and R^4 have the meaning given for Formula (I) and

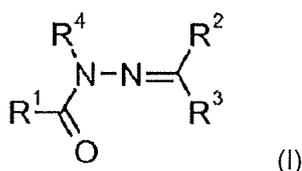
R^5 , R^6 , R^7 and R^8 independently of each other stand for R^1 , hydrogen, halide, a hydroxy, amino, an optionally substituted N -mono- or di- C_{1-4} alkyl or C_{2-4} hydroxyalkylamino, N -phenyl or N -naphthylamino, C_{1-28} alkyl, C_{1-28} alkoxy, phenoxy, C_{2-28} alkenyl, C_{2-22} alkynyl, C_{3-12} cycloalkyl,

C_{3-12} cycloalkenyl, C_{7-9} aralkyl, C_{3-20} heteroalkyl, C_{3-12} cycloheteroalkyl, C_{5-16} heteroaralkyl, phenyl or naphthyl group, wherein the substituents are selected from C_{1-4} alkyl-, C_{1-4} alkoxy-, hydroxy, sulfo, sulfato, halo, cyano, nitro, carboxy, phenyl, phenoxy, naphthoxy, amino, N -mono- or di- C_{1-4} alkyl or C_{2-4} hydroxyalkylamino, N -phenyl or N -naphthylamino groups, or

R^5 and R^6 or R^6 and R^7 or R^7 and R^8 are linked together to form 1, 2 or 3 carbocyclic or O -, NR^{10} - or S -heterocyclic, optionally aromatic and/or optionally C_{1-6} alkyl-substituted rings.

Revendications

1. Utilisation d'une combinaison d'un agent de blanchiment au peroxyde avec une acylhydrazone de la formule I,



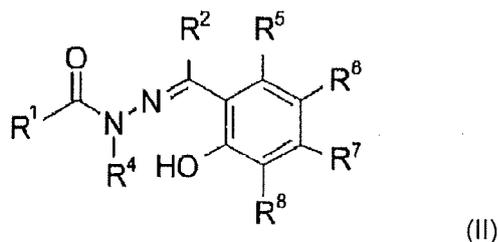
dans laquelle R¹ représente un groupement CF₃ ou un groupement alkyle en C₁ à C₂₈, alcényle en C₂ à C₂₈, alcynyle en C₂ à C₂₂, cycloalkyle en C₃ à C₁₂, cycloalcényle en C₃ à C₁₂, phényle, naphthyle, aralkyle en C₇ à C₉, hétéroalkyle en C₃ à C₂₀ ou cyclohétéroalkyle en C₃ à C₁₂,

R² et R³ représentent indépendamment un hydrogène ou un groupement alkyle en C₁ à C₂₈, alcényle en C₂ à C₂₈, alcynyle en C₂ à C₂₂, cycloalkyle en C₃ à C₁₂, cycloalcényle en C₃ à C₁₂, aralkyle en C₇ à C₉, hétéroalkyle en C₃ à C₂₈ ou cyclohétéroalkyle en C₃ à C₁₂, hétéroaralkyle en C₅ à C₁₆, phényle, naphthyle ou hétéroaryle éventuellement substitué ou R² et R³ représentent, conjointement avec le carbone auquel ils sont liés, un cycle éventuellement substitué à 5, 6, 7, 8 ou 9 chaînons, qui peut contenir éventuellement des hétéroatomes, et

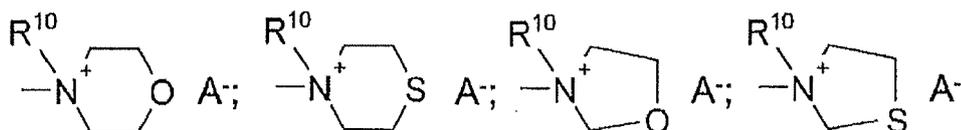
R⁴ représente un hydrogène ou un groupement en C₁ à C₂₈, alcényle en C₂ à C₂₈, alcynyle en C₂ à C₂₂, cycloalkyle en C₃ à C₁₂, cycloalcényle en C₃ à C₁₂, aralkyle en C₇ à C₉, hétéroalkyle en C₃ à C₂₀, cyclohétéroalkyle en C₃ à C₂₀, hétéroaralkyle en C₅ à C₁₆ ou un groupe phényle éventuellement substitué ou un groupement phényle, naphthyle ou hétéroaryle,

pour améliorer le pouvoir d'élimination de salissures d'agents de lavage ou de nettoyage concernant des salissures qui proviennent de résidus alimentaires contenant des polysaccharides.

2. Utilisation selon la revendication 1, **caractérisée en ce que** le pouvoir d'élimination de salissures d'agents de lavage ou de nettoyage concerne des salissures qui sont constituées de chocolat ou qui comportent une proportion de chocolat.
3. Utilisation selon la revendication 1 ou 2, **caractérisée en ce que** l'acylhydrazone de la formule générale I est utilisée en présence de H₂O₂ ou de substances libérant du H₂O₂ dans l'eau.
4. Utilisation selon l'une des revendications 1 à 3, **caractérisée en ce que** l'acylhydrazone de la formule générale I est utilisée en présence d'ions manganèse, titane, cobalt, nickel ou cuivre.
5. Utilisation selon l'une des revendications 1 à 4, **caractérisée en ce que** l'on utilise un composé, formant un acide peroxycarboxylique dans des conditions de perhydrolyse, conjointement avec une acylhydrazone de la formule générale I.
6. Utilisation selon l'une des revendications 1 à 5, **caractérisée en ce que** la concentration du composé selon la formule (I) dans le bain de lavage ou de nettoyage aqueux est dans la gamme de 0,5 µmol/l à 500 µmol/l, en particulier de 5 µmol/l à 100 µmol/l.
7. Utilisation selon l'une des revendications 4 à 6, **caractérisée en ce que** la concentration des ions manganèse, titane, cobalt, nickel ou cuivre dans le bain de lavage ou de nettoyage aqueux est dans la gamme de 0,1 µmol/l à 500 µmol/l, en particulier de 1 µmol/l à 100 µmol/l.
8. Utilisation selon l'une des revendications 5 à 7, **caractérisée en ce que** la concentration du peroxyde d'hydrogène (calculée en tant que H₂O₂) dans le bain de lavage ou de nettoyage dans la gamme de 0,001 g/l à 10 g/l, en particulier de 0,1 g/l à 1 g/l et de manière particulièrement préférée de 0,2 g/l à 0,5 g/l.
9. Utilisation selon l'une des revendications 1 à 8, **caractérisée en ce qu'elle** est mis en oeuvre à des températures dans la gamme de 10°C à 95°C, en particulier de 20°C à 40°C.
10. Utilisation selon l'une des revendications 1 à 9, **caractérisée en ce que** l'acylhydrazone correspondant à la formule générale II,



dans laquelle R¹ représente un groupement alkyle en C₁ à C₄ qui porte un substituant



dans lequel R¹⁰ est un hydrogène ou un groupement alkyle en C₁ à C₂₈, alcényle en C₂ à C₂₈, alcynyle en C₂ à C₂₂, cycloalkyle en C₃ à C₁₂, cycloalcényle en C₃ à C₁₂, aralkyle en C₇ à C₉, hétéroalkyle en C₃ à C₂₀ ou cyclohétéroalkyle en C₃ à C₁₂, hétéroaralkyle en C₅ à C₁₆, et A⁻ représente l'anion d'un acide organique ou minéral,

R² et R⁴ sont les significations indiqués pour la formule (I) et

R⁵, R⁶, R⁷ et R⁸ représentent indépendamment R¹, un hydrogène, un halogène, un groupement hydroxy, amino, N-mono- ou di-alkyle en C₁ à C₄, ou hydroxyalkyl en C₂ à C₄ éventuellement substitué, amino, N-phényle ou N-naphtyl-amino, alkyle en C₁ à C₂₈, alcoxy en C₁ à C₂₈, phénoxy, alcényle en C₂ à C₂₈, alcynyle en C₂ à C₂₂, cycloalkyle en C₃ à C₁₂, cycloalcényle en C₃ à C₁₂, aralkyle en C₇ à C₉, hétéroalkyle en C₃ à C₂₀, cyclohétéroalkyle en C₃ à C₁₂, hétéroaralkyle en C₅ à C₁₆, phényle ou naphtyle, les substituants étant choisis parmi les groupements alkyle en C₁ à C₄, alcoxy en C₁ à C₄, hydroxy, sulfo, sulfato, halogéno, cyano, nitro, carboxy, phényle, phénoxy, naphtoxy, amino, N-mono- ou di-alkyle en C₁ à C₄, hydroxyalkyl-amino en C₂ à C₄, N-phényle ou N-naphtyl-amino, ou R⁵ et R⁶ ou R⁶ et R⁷ ou R⁷ et R⁸ étant reliés entre eux pour former 1, 2 ou 3 noyaux carbocycliques ou noyaux O-, NR¹⁰- ou S-hétérocycliques, éventuellement aromatiques et/ou éventuellement à substitution alkyle en C₁ à C₆.

IN DER BESCHREIBUNG AUFGEFÜHRTE DOKUMENTE

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

In der Beschreibung aufgeführte Patentdokumente

- WO 9909130 A [0004]
- WO 0009131 A [0004]
- WO 2009124855 A [0005]
- DE 2412837 [0028]