



(19)
Bundesrepublik Deutschland
Deutsches Patent- und Markenamt

(10) **DE 60 2004 002 778 T2** 2007.02.15

(12) **Übersetzung der europäischen Patentschrift**

(97) **EP 1 631 654 B1**

(21) Deutsches Aktenzeichen: **60 2004 002 778.2**

(86) PCT-Aktenzeichen: **PCT/EP2004/005500**

(96) Europäisches Aktenzeichen: **04 739 293.1**

(87) PCT-Veröffentlichungs-Nr.: **WO 2004/111174**

(86) PCT-Anmeldetag: **21.05.2004**

(87) Veröffentlichungstag

der PCT-Anmeldung: **23.12.2004**

(97) Erstveröffentlichung durch das EPA: **08.03.2006**

(97) Veröffentlichungstag

der Patenterteilung beim EPA: **11.10.2006**

(47) Veröffentlichungstag im Patentblatt: **15.02.2007**

(51) Int Cl.⁸: **C11D 3/395** (2006.01)

C11D 3/50 (2006.01)

C11D 3/30 (2006.01)

C11D 3/20 (2006.01)

(30) Unionspriorität:

0313246 09.06.2003 GB

(73) Patentinhaber:

Unilever N.V., Rotterdam, NL

(74) Vertreter:

Lederer & Keller, 80538 München

(84) Benannte Vertragsstaaten:

**AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB,
GR, HU, IE, IT, LI, LU, MC, NL, PL, PT, RO, SE, SI,
SK, TR**

(72) Erfinder:

**VAN ASTEN, Cornelis Unilever R & D Vlaa,
Adrianus, AT Vlaardingen, NL;
OUWENDIJK-VRIJENHOEK (NEE OUWENDIJK),
Maartje Unil, 3133 AT Vlaardingen, NL;
SONMEZER, Derdiyok Unilever R & D Vlaardingen,
AT Vlaardingen, NL; VEERMAN, Marinus Unilever
R & D Vlaardingen, Simon, AT Vlaardingen, NL**

(54) Bezeichnung: **BLEICHMITTELZUSAMMENSETZUNGEN**

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

Die Übersetzung ist gemäß Artikel II § 3 Abs. 1 IntPatÜG 1991 vom Patentinhaber eingereicht worden. Sie wurde vom Deutschen Patent- und Markenamt inhaltlich nicht geprüft.

Beschreibung

GEBIET DER ERFINDUNG

[0001] Diese Erfindung betrifft die Verstärkung von Bleichmittelzusammensetzungen, die im Wesentlichen frei von Peroxylspezies sind.

Hintergrund der Erfindung

[0002] Die Verwendung von bleichenden Katalysatoren zur Fleckentfernung wurde in den letzten Jahren entwickelt. Das jüngste Auffinden, dass einige Katalysatoren in Abwesenheit einer zugesetzten Peroxylquelle wirksam bleichen können, rückte vor kurzem in den Brennpunkt des Interesses, wie beispielsweise aus WO-99/65905, WO-00/12667, WO-00/12808, WO-00/29537 und WO-00/60045 deutlich wird.

[0003] Bleichmittelzusammensetzungen, die Terpene als Parfüms und Übergangsmetallkatalysatoren enthalten, sind aus WO 98/39406 bekannt.

[0004] Die Standzeit eines Produkts kann als der Zeitraum angesehen werden, über den das Produkt bei Beibehalten seiner geforderten Qualität gelagert werden kann. Eine befriedigende Standzeit ist in vielen Fällen ein wichtiger Faktor für den Erfolg eines kommerziellen Produktes. Ein Produkt mit einer kurzen Standzeit legt im Allgemeinen fest, dass das Produkt in kleinen Chargen hergestellt und schnell an den Verbraucher vertrieben wird. Es liegt auch im Interesse der Eigentümer eines Markenartikels mit kurzer Standzeit, dass der Verbraucher das Produkt innerhalb der Standzeit anwendet; weil der Verbraucher ansonsten geneigt sein kann, zu einem ähnlichen Produkt einer anderen Marke zu wechseln. Im Gegensatz dazu kann ein ähnliches Produkt mit einer langen Standzeit in größeren Chargen hergestellt werden, als Lagerbestand über einen längeren Zeitraum aufbewahrt werden, und der Zeitraum, in dem ein Verbraucher das Produkt lagert, ist für die Eigentümer der betreffenden bestimmten Marke ohne Belang.

[0005] Es ist eine Aufgabe der vorliegenden Erfindung, eine Luftbleichmittelzusammensetzung bereitzustellen, die verbesserte Lagerungseigenschaften aufweist.

KURZDARSTELLUNG DER ERFINDUNG

[0006] Wir haben gefunden, dass einige Komponenten an sich die Aktivität von bleichenden Katalysatoren über einen Zeitraum abbauen und/oder vermindern. Wir haben gefunden, dass durch vorsichtiges Auswählen bestimmter Komponenten die Stabilität einer Bleichmittelzusammensetzung, die im Wesentlichen frei von einem Persauerstoffbleichmittel oder einem auf Peroxy basierenden oder Peroxyl-erzeugenden Bleichmittelsystem ist, verbessert wird. Die vorliegende Erfindung hat besondere Verwendbarkeit bei kommerziellen flüssigen Bleichmittelzusammensetzungen.

[0007] Die vorliegende Erfindung stellt eine Bleichmittelzusammensetzung bereit, umfassend

- (a) eine organische Substanz, die einen Komplex mit einem Übergangsmetall bildet, zum Bleichen eines Substrats mit atmosphärischem Sauerstoff, wobei die Bleichmittelzusammensetzung nach Zugabe zu einem wässrigen Medium ein wässriges bleichendes Medium bereitstellt, das im Wesentlichen frei von einem Persauerstoffbleichmittel oder einem auf Peroxy basierenden oder Peroxyl-erzeugenden Bleichmittelsystem ist,
- (b) zwischen 0,001 bis 3 Gewicht/Gewicht Prozent von einer Parfümzusammensetzung, wobei die Parfümzusammensetzung mindestens 0,01 Gewichtsprozent eines Terpenparfüms umfasst, und
- (c) ein Antioxidationsmittel im Bereich von 0,0001 bis 20 Gewicht/Gewicht Prozent,
- (d) den Ausgleich Träger und Hilfsbestandteile auf 100 Gewicht/Gewicht Prozent der gesamten Bleichmittelzusammensetzung.

[0008] Der Begriff „im Wesentlichen frei von einem Persauerstoffbleichmittel oder einem auf Peroxy basierenden oder Peroxyl-erzeugenden Bleichmittelsystem“ sollte innerhalb des Gedankens der Erfindung aufgefasst werden. Es ist bevorzugt, dass die Zusammensetzung einen möglichst niedrigen Gehalt an vorliegender Peroxylspezies aufweist. Es ist bevorzugt, dass die bleichende Formulierung weniger als 1% Gewicht/Gewicht Gesamtkonzentration an Persäure oder Wasserstoffperoxid oder Quelle davon enthält, vorzugsweise enthält die bleichende Formulierung weniger als 0,3% Gewicht/Gewicht Gesamtkonzentration an Persäure oder Wasserstoffperoxid oder Quelle davon, besonders bevorzugt ist die Bleichmittelzusammensetzung frei von Persäure oder Wasserstoffperoxid oder einer Quelle davon. Außerdem ist es bevorzugt, dass die Gegenwart von Al-

kylhydroperoxiden bei einem Minimum in einer Bleichmittelzusammensetzung, die den Liganden oder Komplex der vorliegenden Erfindung umfasst, gehalten wird.

[0009] Die vorliegende Erfindung erstreckt sich auf ein Verfahren zum Bleichen eines Substrats/Textils mit einer erfindungsgemäßen Zusammensetzung. Das Verfahren umfasst die Schritte des Behandeln eines Substrats mit der Bleichmittelzusammensetzung in einer wässrigen Umgebung, Spülen des Substrats und Trocknen des Substrats.

[0010] Die vorliegende Erfindung erstreckt sich auch auf eine kommerzielle Verpackung, zusammen mit deren Verwendungsanweisungen.

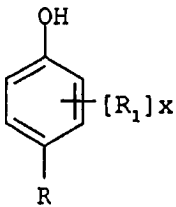
BESCHREIBUNG DER ERFINDUNG IM EINZELNEN

ANTIOXIDATIONSMITTEL

[0011] Die erfindungsgemäßen Bleichmittelzusammensetzungen werden eine wirksame Menge des Antioxidationsmittels umfassen. Eine wirksame Menge von einem Antioxidationsmittel liegt im Bereich von 0,001 bis 20 Gewicht/Gewicht %, in Abhängigkeit von der Beschaffenheit des Antioxidationsmittels und dem untergeordneten Zweck des Antioxidationsmittels, beispielsweise als ein Träger oder Lösungsmittel. Vorzugsweise liegt das Antioxidationsmittel im Bereich von 0,001 bis 2 Gewicht/Gewicht % vor. Wenn ein phenolisches Antioxidationsmittel vorliegt, ist es bevorzugt, dass das phenolische Antioxidationsmittel im Bereich von 0,0001 bis 3% Gewichtsprozent der Zusammensetzung vorliegt. Wenn ein Aminantioxidationsmittel vorliegt, ist es bevorzugt, dass das phenolische Antioxidationsmittel im Bereich von 0,0001 bis 20% Gewichtsprozent der Zusammensetzung vorliegt.

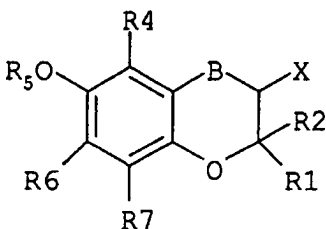
[0012] Antioxidationsmittel sind Substanzen, die in Kirk-Othmers (Band 3, Seite 424) und in Uhlmans Encyclopedia (Band 3, Seite 91) beschrieben sind.

[0013] Eine Klasse von zur Verwendung in der vorliegenden Erfindung geeigneten Antioxidationsmitteln sind alkylierte Phenole mit der allgemeinen Formel:



worin R lineares oder verzweigtes C₁-C₂₂-Alkyl, vorzugsweise Methyl, oder verzweigtes C₃-C₆-Alkyl, C₃-C₆-Alkoxy, vorzugsweise Methoxy, darstellt; R₁ ein verzweigtes C₃-C₆-Alkyl, vorzugsweise tert-Butyl, darstellt; x 1 oder 2 ist. Gehinderte phenolische Verbindungen sind als Antioxidationsmittel bevorzugt.

[0014] Eine weitere Klasse von zur Verwendung in der vorliegenden Erfindung geeigneten Antioxidationsmitteln ist ein Benzofuran- oder Benzopyranderivat mit der Formel:



worin R1 und R2 jeweils unabhängig Alkyl darstellen oder R1 und R2 zusammengefasst werden können, um eine cyclische C₅-C₆-Kohlenwasserstoffeinheit zu bilden; B nicht vorliegt oder CH₂ darstellt; R4 C₁-C₆-Alkyl darstellt; R5 Wasserstoff oder -C(O)R₃ darstellt, worin R₃ Wasserstoff oder C₁-C₁₉-Alkyl darstellt; R6 C₁-C₆-Alkyl darstellt; R7 Wasserstoff oder C₁-C₆-Alkyl darstellt; X -CH₂OH oder -CH₂A darstellt, worin A eine Stickstoff umfassende Einheit, Phenyl oder substituiertes Phenyl darstellt. Bevorzugte Stickstoff umfassende Einheiten A schließen Amino, Pyrrolidino, Piperidino, Morpholino, Piperazino und Gemische davon ein.

[0015] Andere geeignete Antioxidationsmittel sind die nachstehenden. Ein Derivat von α-Tocopherol, β-Toco-

pherol, γ -Tocopherol, δ -Tocopherol, 6-Hydroxy-2,5,7,8-tetramethylchroman-2-carbonsäure (Trolox™). Antioxidationsmittel/Radikalfänger, wie Ascorbinsäure (Vitamin C) und Salze davon, Tocopherol (Vitamin E), Tocopherolsorbat, andere Ester von Tocopherol, butylierte Hydroxybenzoesäuren und deren Salze, Gallussäure und deren Alkylester, insbesondere Gallussäurepropylester, Harnsäure und deren Salze und Alkylester, Sorbinsäure und deren Salze, die Ascorbylester von Fettsäuren, Amine (beispielsweise N,N-Diethylhydroxylamin, Aminoguanidin, Aminalkohole), Sulfhydrylverbindungen (beispielsweise Glutathion) und Dihydroxyfumarsäure und deren Salze können verwendet werden.

[0016] Nichtbegrenzende Beispiele für Antioxidationsmittel, die zur Verwendung in der vorliegenden Erfindung geeignet sind, schließen Phenole, unter anderem 2,6-Di-tert-butylphenol, 2,6-Di-tert-butyl-4-methylphenol, Gemische von 2- und 3-tert-Butyl-4-methoxyphenol, und andere Bestandteile, einschließlich Gallussäurepropylester, tert-Butylhydrochinon, Benzoessäurederivate, wie Methoxybenzoesäure, Methylbenzoesäure, Dichlorbenzoesäure, Dimethylbenzoesäure, 5-Hydroxy-2,2,4,6,7-pentamethyl-2,3-dihydro-1-benzofuran-3-on, 5-Hydroxy-3-methylen-2,2,4,6,7-pentamethyl-2,3-dihydro-benzofuran, 5-Benzyloxy-3-hydroxymethyl-2,2,4,6,7-pentamethyl-2,3-dihydro-1-benzofuran, 3-Hydroxymethyl-5-methoxy-2,2,4,6,7-pentamethyl-2,3-dihydro-1-benzofuran, Vitamin C (Ascorbinsäure) und Ethoxyquin (1,2-Dihydro-6-ethoxy-2,2,4-trimethylchinolin), vermarktet unter dem Namen Raluquin™ durch die Firma Raschig™, ein.

[0017] Bevorzugte Antioxidationsmittel zur Verwendung hierin schließen 2,6-Di-tert-butylhydroxytoluol (BHT), α -Tocopherol, Hydrochinon, 2,2,4-Trimethyl-1,2-dihydrochinolin, 2,6-Ditert-butylhydrochinon, 2-tert-Butylhydrochinon, tert-Butylhydroxyanisol, Lignosulfonsäure und Salz davon, Benzoessäure und Derivate davon, wie alkoxylierte Benzoessäuren, wie beispielsweise Trimethoxybenzoesäure (TMBA), Toluinsäure, Brenzcatechin, t-Butylbrenzcatechin, Benzylamin, Aminalkohole, 1,1,3-Tris(2-methyl-4-hydroxy-5-t-butylphenyl)butan, N-Propylgallat oder Gemische davon, ein und besonders bevorzugt ist Di-tert-butylhydroxytoluol. Von den Aminalkoholen sind 2-Amino-2-methyl-1-propanol, Triethanolamin, Trimethanolamin, Monoethanolamin, Diethanolamin bevorzugt.

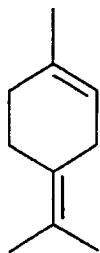
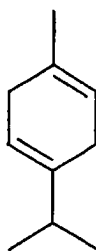
[0018] Gemische von Antioxidationsmitteln können verwendet werden und insbesondere Gemische, die synergistische Antioxidationswirkung aufweisen, wie beispielsweise in WO02/072746 gefunden.

TERPENPARFÜMS

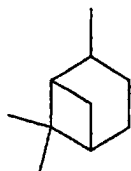
[0019] Die erfindungsgemäße Bleichmittelzusammensetzung umfasst zwischen 0,001 bis 3 Gewicht/Gewicht % von einer Parfümzusammensetzung, vorzugsweise zwischen 0,1 bis 2 Gewicht/Gewicht % einer Parfümzusammensetzung. Die Parfümzusammensetzung kann 100 Terpenparfüm sein, jedoch im Allgemeinen ist die Parfümzusammensetzung ein komplexes Gemisch von Parfüms und anderen sich unterscheidenden Parfümklassifikationen, beispielsweise Terpene und Ketone; in dieser Hinsicht umfasst die Parfümzusammensetzung mindestens 0,01 Gewichtsprozent eines Terpenparfüms. Je höher die Anteile von Terpenparfüm, umso größer ist die Bedeutung des Antioxidationsmittels, beispielsweise mindestens 0,1, 1,0 Gewichtsprozent und 5 Gewichtsprozent einer Terpenparfümkomponente der Parfümzusammensetzung. Die vorliegende Erfindung hat besonderen Nutzen mit den nachstehenden Terpenparfümkomponenten, ist jedoch nicht darauf begrenzt.

Terpenparfüms

Terpinolen

 γ -Terpinen

Pinan



DER BLEICHMITTELKATALYSATOR

[0020] Kürzlich haben wir gefunden, dass ölige Flecken in Gegenwart von ausgewählten Übergangsmetallkatalysatoren in Abwesenheit von einer zugesetzten Peroxylquelle gebleicht werden. Das Bleichen eines öligen Flecks in Abwesenheit einer zugesetzten Peroxylquelle wurde Sauerstoff, der von der Luft abgeleitet ist, zugeschrieben. Obwohl gilt, dass Bleichen durch Sauerstoff, der aus der Luft stammt, bewirkt wird, wird der Weg, auf dem Sauerstoff eine Rolle spielt, verständlich. In dieser Hinsicht wird der Begriff „Luftbleichen“ verwendet.

[0021] Wir haben aus unserer Untersuchung geschlussfolgert, dass Bleichen von einem Chromophor in einem öligen Fleck durch Produkte bewirkt wird, die durch zufällige Oxidation von Komponenten in dem öligen Fleck gebildet werden. Diese Produkte, Alkylhydroperoxide, werden natürlicherweise durch Autoxidation des öligen Flecks erzeugt und die Alkylhydroperoxide dienen zusammen mit einem Übergangsmetallkatalysator zum Bleichen von Chromophoren in dem öligen Fleck. Alkylhydroperoxide (ROOH) sind im Allgemeinen weniger reaktiv als andere Peroxyspezies, beispielsweise Persäuren (RC(O)OOH), Wasserstoffperoxid (H₂O₂), Percarbonate und Perborate. In dieser Hinsicht ist die Wortgruppe „zum Bleichen eines Substrats mit atmosphärischem Sauerstoff“ synonym mit „zum Bleichen eines Substrats über atmosphärischen Sauerstoff“, weil es der Sauerstoff in der Luft ist, der die bleichende Spezies bereitstellt, die durch den Katalysator zum Bleichen des Substratflecks verwendet wird.

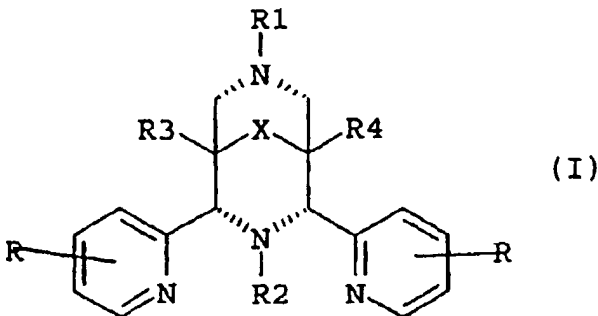
[0022] Der Bleichkatalysator an sich kann ausgewählt sein aus einem breiten Bereich von Übergangsmetallkomplexen von organischen Molekülen (Liganden). In typischen Waschzusammensetzungen ist der Anteil an organischer Substanz derart, dass der Verwendungsanteil 0,05 μ M bis 50 mM ist, wobei bevorzugte Verwendungsanteile für Haushaltswaschvorgänge in den Bereich 1 bis 100 μ M fallen. Höhere Anteile können erwünscht sein und in industriellen Textilbleichverfahren angewendet werden.

[0023] Geeignete organische Moleküle (Liganden) zum Bilden von Komplexen und Komplexe davon werden beispielsweise in: GB 9906474.3; GB 9907714.1; GB 98309168.7; GB 98309169.5; GB 9027415.0 und GB 9907713.3; DE 19755493; EP 999050; WO-A-9534628; EP-A-458379; EP 0909809; US-Patent 4 728 455; WO-A-98/39098; WO-A-98/39406; WO 97/48787; WO 00/29537; WO 00/52124 und WO 00/60045 gefunden, wobei die Komplexe und organische Molekül-(Liganden)-Vorstufen davon hierin durch diesen Hinweis einbe-

zogen sind. Ein Beispiel für einen bevorzugten Katalysator ist ein Übergangsmetallkomplex von MeN_4Py -Ligand (N,N-Bis(pyridin-2-yl-methyl)-1,1-bis(pyridin-2-yl)-1-aminoethan).

[0024] Der Ligand bildet einen Komplex mit einem oder mehreren Übergangsmetallen, wobei im letzteren Fall beispielsweise ein zweikerniger Komplex vorliegt. Geeignete Übergangsmetalle schließen beispielsweise ein: Mangan in Oxidationszuständen II-V, Eisen II-V, Kupfer I-III, Cobalt I-III, Titan II-IV, Wolfram IV-VI, Vanadium II-V und Molybdän II-VI.

[0025] Ein Beispiel von einem bevorzugten Katalysator ist ein Monomerligand oder Übergangsmetallkatalysator davon von einem Liganden mit der Formel (I):



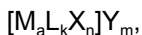
worin jedes R unabhängig ausgewählt ist aus: Wasserstoff, F, Cl, Br, Hydroxyl, $\text{C}_1\text{-C}_4\text{-AlkylO-}$, $-\text{NH-CO-H}$, $-\text{NH-CO-C}_1\text{-C}_4\text{-Alkyl}$, $-\text{NH}_2$, $-\text{NH-C}_1\text{-C}_4\text{-Alkyl}$ und $\text{C}_1\text{-C}_4\text{-Alkyl}$;

R1 und R2 sind unabhängig ausgewählt aus:

$\text{C}_1\text{-C}_4\text{-Alkyl}$, $\text{C}_6\text{-C}_{10}\text{-Aryl}$, und einer Gruppe, die ein Heteroatom enthält, das an ein Übergangsmetall koordinieren kann, worin mindestens einer von R1 und R2 die Gruppe, die das Heteroatom enthält, darstellt;

R3 und R4 sind unabhängig ausgewählt aus Wasserstoff, $\text{C}_1\text{-C}_8\text{-Alkyl}$, $\text{C}_1\text{-C}_8\text{-Alkyl-O-C}_1\text{-C}_8\text{-alkyl}$, $\text{C}_1\text{-C}_8\text{-Alkyl-O-C}_6\text{-C}_{10}\text{-aryl}$; $\text{C}_6\text{-C}_{10}\text{-Aryl}$; $\text{C}_1\text{-C}_8\text{-Hydroxyalkyl}$ und $-(\text{CH}_2)_n\text{C(O)OR}_5$, worin R_5 unabhängig ausgewählt ist aus: Wasserstoff, $\text{C}_1\text{-C}_4\text{-Alkyl}$, n ist 0 bis 4, und Gemischen davon; und X ist ausgewählt aus C=O , $-\text{[C(R}_6\text{)}_2\text{]}_y-$, worin Y 0 bis 3 ist, jedes R_6 unabhängig ausgewählt ist aus Wasserstoff, Hydroxyl, $\text{C}_1\text{-C}_4\text{-Alkoxy}$ und $\text{C}_1\text{-C}_4\text{-Alkyl}$.

[0026] Der Übergangsmetallkomplex ist vorzugsweise von der allgemeinen Formel (AI):



worin:

M ein Metall wiedergibt, ausgewählt aus Mn(II)-(III)-(IV)-(V), Cu(I)-(II)-(III), Fe(II)-(III)-(IV)-(V), Co(I)-(II)-(III), Ti(II)-(III)-(IV), V(II)-(III)-(IV)-(V), Mo(II)-(III)-(IV)-(V)-(VI) und W(IV)-(V)-(VI), vorzugsweise aus Fe(II)-(III)-(IV)-(V);

L den Liganden, vorzugsweise N,N-Bis(pyridin-2-yl-methyl)-1,1-bis(pyridin-2-yl)-1-aminoethan oder sein protoniertes oder deprotoniertes Analoges wiedergibt;

X eine koordinierende Spezies, ausgewählt aus beliebigen ein-, zwei- oder dreifach geladenen Anionen und beliebigen neutralen Molekülen, die das Metall in einer ein-, zwei- oder dreizähligen Weise koordinieren kann, wiedergibt;

Y beliebiges nicht koordiniertes Gegenion wiedergibt;

a eine ganze Zahl von 1 bis 10 wiedergibt;

k eine ganze Zahl von 1 bis 10 wiedergibt;

n null oder eine ganze Zahl von 1 bis 10 wiedergibt;

m null oder eine ganze Zahl von 1 bis 20 wiedergibt.

AUSGLEICHSTRÄGER UND HILFSBESTANDTEILE

[0027] Diese sind im Allgemeinen Tenside, Builder, Schaummittel, Antischaummittel, Lösungsmittel und Enzyme. Die Verwendung und Mengen von diesen Komponenten sind derart, dass die Bleichmittelzusammensetzung ihre Aufgabe, in Abhängigkeit von der Wirtschaftlichkeit, den Umweltfaktoren und der Verwendung der Bleichmittelzusammensetzung erfüllt.

[0028] Der Luftbleichkatalysator kann in einer Waschmittelzusammensetzung, die speziell für fleckbleichende Zwecke geeignet ist, verwendet werden, und dies macht einen zweiten Aspekt der Erfindung aus. In diesem

Umfang umfasst die Zusammensetzung ein Tensid und gegebenenfalls andere herkömmliche Waschmittelbestandteile. Die Erfindung stellt in ihrem zweiten Aspekt eine enzymatische Waschmittelzusammensetzung bereit, die 0,1 – 50 Gewichtsprozent, bezogen auf die gesamte Waschmittelzusammensetzung, von einem oder mehreren Tensiden umfasst. Dieses Tensidsystem kann wiederum 0 – 95 Gewichtsprozent von einem oder mehreren anionischen Tensiden und 5 bis 100 Gewichtsprozent von einem oder mehreren nichtionischen Tensiden umfassen. Das Tensidsystem kann zusätzlich amphotere oder zwitterionische Waschmittelverbindungen enthalten, nur ist das normalerweise nicht erwünscht wegen ihrer relativ hohen Kosten. Die erfindungsgemäße enzymatische Waschmittelzusammensetzung wird im Allgemeinen als eine Verdünnung in Wasser von etwa 0,05 bis 2% verwendet. Im Allgemeinen können die nichtionischen und anionischen Tenside des Tensidsystems aus den Tensiden, beschrieben in „Surface Active Agents“ Band 1, von Schwartz & Perry, Interscience 1949, Band 2, von Schwartz, Perry & Berch, Interscience 1958, in der gegenwärtigen Ausgabe von „McCutcheon's Emulsifiers and Detergents“, veröffentlicht von Manufacturing Confectioners Company, oder in „Tenside-Taschenbuch“, H. Stache, 2. Ausgabe, Carl Hanser Verlag, 1981, ausgewählt sein.

[0029] Geeignete nichtionische Waschmittelverbindungen, die verwendet werden können, schließen insbesondere die Reaktionsprodukte von Verbindungen mit einer hydrophoben Gruppe und einem reaktiven Wasserstoffatom, beispielsweise aliphatische Alkohole, Säuren, Amide oder Alkylphenole mit Alkylenoxiden, insbesondere Ethylenoxid, entweder einzeln oder mit Propylenoxid, ein. Spezielle nichtionische Waschmittelverbindungen sind C₆-C₂₂-Alkylphenol-Ethylenoxid-Kondensate, im Allgemeinen 5 bis 25 EO; d.h. 5 bis 25 Einheiten Ethylenoxid pro Molekül, und die Kondensationsprodukte von aliphatischen primären oder sekundären, linearen oder verzweigten C₈-C₁₈-Alkoholen mit Ethylenoxid, im Allgemeinen 5 bis 40 EO.

[0030] Geeignete anionische Waschmittelverbindungen, die verwendet werden können, sind gewöhnlich in Wasser lösliche Alkalimetallsalze von organischen Sulfaten und Sulfonaten mit Alkylresten, die etwa 8 bis etwa 22 Kohlenstoffatome enthalten, wobei der Begriff Alkyl verwendet wird, um den Alkylteil von höheren Acylresten einzuschließen. Beispiele für geeignete synthetische anionische Waschmittelverbindungen sind Natrium- und Kaliumalkylsulfate, insbesondere jene, die durch Sulfatieren höherer C₈-C₁₈-Alkohole hergestellt werden, die beispielsweise aus Talg- oder Kokosnussöl hergestellt wurden, Natrium- und Kaliumalkyl-C₉-C₂₀-benzolsulfonate, insbesondere Natrium-lineare sekundäre Alkyl-C₁₀-C₁₅-benzolsulfonate; und Natriumalkylglycerylethersulfate, insbesondere jene Ether der höheren Alkohole, die von Talg- oder Kokosnussöl abgeleitet sind, und synthetische Alkohole, die von Erdöl abgeleitet sind. Die bevorzugten anionischen Waschmittelverbindungen sind Natrium-C₁₁-C₁₅-alkylbenzolsulfonate, Natrium-C₁₂-C₁₈-alkylsulfate und Natrium-lineare Alkoholethoxysulfate. Auch anwendbar sind Tenside, wie jene, beschrieben in EP-A-328 177 (Unilever), die Beständigkeit gegen Aussalzen zeigen, die Alkylpolyglycosidenside, beschrieben in EP-A-070 074, und Alkylmonoglycoside.

[0031] Bevorzugte Tensidsysteme sind Gemische von anionischem Tensid mit nichtionischen waschaktiven Materialien, insbesondere die Gruppen und Beispiele von anionischen und nichtionischen Tensiden, die in EP-A-346 995 (Unilever) ausgedrückt sind. Besonders bevorzugt ist ein Tensidsystem, das ein Gemisch von einem Alkalimetallsalz von einem primären C₁₆-C₁₈-Alkoholsulfat zusammen mit einem primären C₁₂-C₁₅-Alkohol-3-7-EO-Ethoxylat darstellt.

[0032] Das nichtionische Waschmittel liegt vorzugsweise in Mengen größer als 10%, beispielsweise 25-90 Gewichtsprozent, des Tensidsystems vor. Anionische Tenside können beispielsweise in Mengen im Bereich von etwa 5% bis etwa 40 Gewichtsprozent des Tensidsystems vorliegen.

[0033] Der Fachmann wird einschätzen, dass einige zufällige Peroxylspezies in der Zusammensetzung vorliegen können; nichtsdestoweniger ist es besonders bevorzugt, dass die erfindungsgemäße Bleichmittelzusammensetzung weniger als 1%, vorzugsweise weniger als 0,1%, besonders bevorzugt weniger als 0,01, von einer vorliegenden Peroxylspezies aufweist. Dieses zufällige Peroxyl ist vorwiegend Alkylhydroperoxid, das durch Autoxidation der Tenside gebildet wird.

[0034] Die Waschmittelzusammensetzung kann jede geeignete physikalische Form, wie ein Pulver, granuläre Zusammensetzung, Trommeltrocknertuch, Tabletten, eine Paste oder ein wasserfreies Gel, annehmen.

[0035] Die Zusammensetzung kann zusätzliche Enzyme enthalten, wie in WO 01/00768 A1 Seite 15, Zeile 25 bis Seite 19, Zeile 29, gefunden, deren Inhalt hierin durch diesen Hinweis einbezogen ist.

[0036] Builder, Polymere und andere Enzyme als wahlweise Bestandteile können ebenfalls in WO 00/60045 gefunden werden.

[0037] Geeignete Waschmittelbuilder als wahlweise Bestandteile können auch vorliegen, wie in WO-00/34427.

[0038] Die erfindungsgemäße Zusammensetzung kann zum Wäschewaschen, Reinigen von harten Oberflächen (einschließlich Reinigen von Toiletten, Küchenarbeitsflächen, Böden, mechanischem Geschirrwaschen, usw.) verwendet werden. Wie es allgemein auf dem Fachgebiet bekannt ist, werden die Bleichmittelzusammensetzungen auch in der Abwasserbehandlung, beim Zellstoffbleichen während der Herstellung von Papier, Lederherstellung, Farbstoffübertragungsinhibierung, Nahrungsverarbeiten, Stärkebleichen, Sterilisierung, Weißen von Mundhygienezubereitungen und/oder Kontaktlinsendesinfektion verwendet.

[0039] Im Zusammenhang mit der vorliegenden Erfindung sollte Bleichen als im Allgemeinen die Entfärbung von Flecken oder von anderen Materialien, die angebracht sind an oder verbunden sind mit einem Substrat, verstanden werden. Jedoch ist es denkbar, dass die vorliegende Erfindung angewendet werden kann, wenn das Erfordernis die Entfernung und/oder Neutralisation durch oxidative bleichende Reaktion von schlechten Gerüchen oder von anderen unerwünschten Komponenten, die daran gebunden oder andererseits mit einem Substrat verbunden sind, ist. Weiterhin wird im Zusammenhang mit der vorliegenden Erfindung Bleichen als durch jeden Bleichmechanismus oder -verfahren begrenzt verstanden, der/das nicht das Vorliegen von Licht oder Aktivierung durch Licht erfordert.

FLÜSSIGE FORMULIERUNG

[0040] Die vorliegende Erfindung hat besondere Verwendbarkeit für flüssige Formulierungen, weil im Gegensatz zu einem festen heterogenen Gemisch in einer flüssigen Formulierung der Kontakt zwischen einzelnen Komponenten inniger und folglich mehr anfällig für Abbau aufgrund von Wechselwirkung der Komponenten ist.

[0041] Es gibt viele kommerzielle flüssige Formulierungen für Waschmittel und Spülkonditionierer oder andere flüssige Produkte, die durch Verleihen einer bleichenden Fähigkeit an die flüssige Formulierung verstärkt werden können. Wie dem Fachmann der vorliegenden Erfindung klar sein wird, ist es auf bekannte flüssige Formulierungen und zu entwickelnde flüssige Formulierungen anwendbar.

[0042] Der Anteil des Katalysators in einer kommerziellen Bleichmittelzusammensetzung ist 0,0001 bis 0,6 Gewicht/Gewicht %, vorzugsweise 0,001 bis 0,15 Gewicht/Gewicht %, besonders bevorzugt 0,01 bis 0,1 Gewicht/Gewicht %. Wir haben gefunden, dass der Anteil des Katalysators ein Optimum zwischen 0,03 bis 0,09 Gewicht/Gewicht % in der kommerziellen Bleichmittelzusammensetzung aufweist.

[0043] Die vorliegende Erfindung erstreckt sich auf sowohl isotrope als auch flüssige Komplexzusammensetzungen, wobei eine kurze Erörterung davon folgt. Einige isotrope flüssige Zusammensetzungen sind deutlich bevorzugt. Einige isotrope Formulierungen können „Mikroemulsions“flüssigkeiten genannt werden, die über einen ausgewiesenen Temperaturbereich klar und thermodynamisch stabil sind. Die „Mikroemulsions“formulierung kann Wasser-in-Öl- oder Öl-in-Wasser-Emulsion sein. Einige flüssige Formulierungen sind Makroemulsionen, die nicht klar und isotrop sind. Emulsionen werden als metastabil betrachtet.

[0044] Konzentrierte, klare Zusammensetzungen, die textilweichmachende Wirkstoffe enthalten, wurden in WO 98/08924 und WO 98/4799, beide Procter & Gamble, offenbart. Solche Zusammensetzungen umfassen bioabbaubare Textilkonditionierer. Jedoch beide offenbaren Zusammensetzungen, die mit Wasser mischbare Lösungsmittel umfassen, die keine Wasser-in-Öl-Mikroemulsionen bilden. Klare Textil konditionierende Zusammensetzungen wurden auch in EP 730023 (Colgate Palmolive), WO 96/19552 (Colgate Palmolive), WO 96/33800 (Witco Co.), WO 97/03170 (Procter & Gamble), WO 97/03172 (Procter & Gamble), WO 97/03169 (Procter & Gamble), US 5492636 (Quest Int.) und US 5427697 (Procter & Gamble) offenbart. Flüssige Formulierungen der vorliegenden Erfindung können beispielsweise Monoethoxyquats; AQAs und Bis-AQAs; kationische Amide, kationische Ester; Amino/Diaminoquats; Glucamid; Aminoxide; ethoxylierte Polyethylenimine; verstärkte Polymere der Form von auf linearem Amin basierenden Polymeren, beispielsweise Bis-hexamethylentriamin; Polyamine, beispielsweise TETA-, TEPA- oder PEI-Polymere, enthalten.

[0045] Die Flüssigkeit kann innerhalb eines Säckchens, wie in WO 02/068577, enthalten sein.

[0046] Das Nachstehende ist ein Beispiel einer flüssigen Bleichmittelzusammensetzung, zu der eine organische Substanz, die einen Komplex mit einem Übergangsmetall zum Bleichen eines Substrats mit atmosphärischem Sauerstoff bildet, zusammen mit weiterem Antioxidationsmittel, falls erforderlich, gegeben werden. Die Parfümzusammensetzung, wie in dem nachstehenden Beispiel gefunden, umfasst mindestens 0,01 Gewichts-

prozent eines Terpenparfüms.

Bestandteil	Gew.-%
Nichtionisches Tensid	26,6
Monopropylenglycol	5,5
Pigmentpremix	0,017
Glycerin	21,36
Monoethanolamin	7,56
Ölfettsäure	13,10
Wasser	bis zu 100
Lineares Alkylbenzolsulfonat	20,1
Parfüm	1,6
Proteaseenzym	1,0

[0047] Nachstehend sind weitere Beispiele für kommerzielle flüssige Formulierungen angeführt, die in die vorliegende Erfindung eingearbeitet werden können: Wisk™ liquid USA, 1999, OMO™ liquid NL, 1999, OMO-liquido™ Brasilien, 1999, und Spülkonditionierer (Robijn™ – NL). In dieser Hinsicht wird der Katalysator zugegeben und der Anteil an Antioxidationsmittel zusammen mit der Parfümzusammensetzung eingestellt.

[0048] Das Nachstehende ist ein weiteres Beispiel für eine kommerzielle flüssige Formulierung, die in die vorliegende Erfindung durch Zusetzen des Katalysators und des geeigneten Anteils von Antioxidationsmittel und Parfümzusammensetzung eingearbeitet werden kann. Die kommerzielle flüssige Formulierung hat einen pH-Wert von 7.

Natriumcitrat:	3,2 %
Polypropylenglycol:	4,75 %
LAS-Säure:	5,6 %
NI 25 9 EO:	6,6 %
LES (anionisches Tensid):	10,5 %
Borax:	2,30 %
Sorbit:	3,35 %
Alcosperce 725:	0,30 %
Kokosnussfettsäure:	0,73 %
Monoethanolamin:	0,20 %
Fluoreszenzmittel:	0,125%
Savinase/Lipex	
Parfüm/Farbstoff	

[0049] Es ist besonders bevorzugt, dass, wenn der Katalysator in einer flüssigen Zusammensetzung vorliegt, die flüssige Zusammensetzungen einen pH-Wert von 7 oder darunter, ungeachtet dessen ob Parfüms und/oder Antioxidationsmittel vorliegen oder nicht, aufweist.

Experimentelles

[0050] Der nachstehende Katalysator wurde die nachstehende chemische Verbindung in den Beispielen verwendet:

9,9-Dihydroxy-2,4-di-(2-pyridyl)-3-methyl-7-(pyridin-2-ylmethyl)-3,7-diaza-bicyclo[3.3.1]nonan-1,5-dicarboxylat-eisen(II)dichlorid. Dieser Bleichmittelkatalysator wurde wie in Heidi Borzel, Peter Comba, Karl S. Hagen, Yaroslav D. Lampeka, Achim Lienke, Gerald Linti, Michael Merz, Hans Pritzkow, Lyudmyla V. Tsybalya, in *Inorganica Chimica Acta* 337 (2002), 407-419, beschrieben, hergestellt. WO-02/48301 liefert synthetische Einzel-

heiten für ähnliche Verbindungen.

[0051] Flüssige Zusammensetzungen, die 0,06% Gewicht/Gewicht von einer Bleichmittelkomponente und 0,03 bis 0,06 Gewicht/Gewicht von einzelnen Parfümkomponenten enthalten, werden in Glasfläschchen für 14 Tage bei 37°C in einer Kammer gelagert.

[0052] Die Wirkstoffe der Bleichmittelkomponente wurden bei 40°C in einem H₂O₂ enthaltenden NaH₂PO₄·H₂O pH7 Puffer und Acid Blue 45 (CAS Nr. 2861-02-1) als Substrat unter Verwendung des nachstehenden Protokolls bestimmt.

[0053] Proben von 70 mg Flüssigkeit wurden in 10,00 ml MilliQ Wasser verdünnt. Wir gaben 45 µl von dieser Lösung zu einem Assay von 230 µl, das 20 mM H₂O₂, 75 µM Acid blue 45 und 54 mM NaH₂PO₄·H₂O pH7 Puffer enthält.

[0054] Die Lösungen wurden vermischt und für 1 min bei 40°C vorinkubiert. Die Veränderungen in der Absorption bei 600 nm wurden 8 min bei 40°C unter Verwendung eines Spektrophotometers gemessen.

[0055] Die absoluten Veränderungen in der Absorption korrelierten mit den für die frisch hergestellten Eichproben erhaltenen Aktivitäten.

[0056] Die nachstehenden flüssigen Zusammensetzungen A und B wurden für die Parfümkompatibilitätsversuche verwendet, die wiederum auf 100 mit Wasser aufgefüllt wurden.

Flüssige Zusammensetzung A:

6% LAS
6% sLES 3 EO
6% Nichtionisches Tensid 7 EO
0,016% Antibakterielles Mittel
3,35 Sorbit
2,30 Borax. 10 H₂O
4,75% Monopropylenglycol
0,75 NaOH
0,4% Enzym
pH 7

Flüssige Zusammensetzung B:

6% LAS
6% sLES 3 EO
6% Nichtionisches Tensid 7 EO
0,016 Antibakterielles Mittel
3,35% Sorbit
2,30 Borax. 10 H₂O
4,75 Monopropylenglycol
0,75 NaOH
0,4% Enzym
pH 7

Tabelle 1: Einfluss von 0,06% Parfümkomponente und 0,05% BHT auf die Stabilität von 0,03 Bleichmittelkomponente in Flüssigkeit A nach 3 Wochen Lagerung bei 37°C.

Parfümkomponente (0,06%)	Flüssigkeit A und kein BHT Aktivität (%)	Flüssigkeit A + 0,05% BHT Aktivität (%)
Keine Parfümkomponente	42	-
Terpinolen	3	65
Terpinegen G	33	67

Tabelle 2: Einfluss von 0,06% Parfümkomponente und 0,05 BHT auf die Stabilität von 0,03% Bleichmittelkomponente in Flüssigkeit B nach 3 Wochen Lagerung bei 37°C.

Parfümkomponente (0,06%)	Flüssigkeit B und kein BHT Aktivität (%)	Flüssigkeit B + 0,05% BHT Aktivität (%)
Keine Parfümkomponente	45	-
Terpinolen	2	67
Terpinegen G	33	66

Tabelle 3: Einfluss von 0,05% BHT auf die Stabilität von 0,06 Parfümkomponente in Flüssigkeit B nach 2 Wochen Lagerung bei 37°C.

Parfümkomponente (0,06 %)	Flüssigkeit B Aktivität (%)	Flüssigkeit B + 0,03% Bleichmittel- katalysator A und keine BHT Aktivität (%)	Flüssigkeit B + 0,03% Bleichmittel- katalysator A und 0,05% BHT Aktivität (%)
Terpinolen	90	43	101
Terpinegen G	100	98	92

Patentansprüche

1. Bleichmittelzusammensetzung, umfassend:

- (a) eine organische Substanz, die einen Komplex mit einem Übergangsmetall bildet, zum Bleichen eines Substrats mit atmosphärischem Sauerstoff, wobei die Bleichmittelzusammensetzung nach Zugabe zu einem wässrigen Medium ein wässriges bleichendes Medium bereitstellt, das im Wesentlichen frei von einem Persauerstoffbleichmittel oder einem auf Peroxy basierenden oder Peroxyl-erzeugenden Bleichmittelsystem ist,
- (b) zwischen 0,001 bis 3 Gewicht/Gewicht Prozent von einer Parfümzusammensetzung, wobei die Parfümzusammensetzung mindestens 0,01 Gewichtsprozent eines Terpenparfüms umfasst, und
- (c) ein Antioxidationsmittel im Bereich von 0,0001 bis 20 Gewicht/Gewicht Prozent,
- (d) den Ausgleich Träger und Hilfsbestandteile auf 100 Gewicht/Gewicht Prozent der gesamten Bleichmittelzusammensetzung.

2. Bleichmittelzusammensetzung nach Anspruch 1, worin das Antioxidationsmittel ausgewählt ist aus:
(i) einem phenolischen Antioxidationsmittel, wobei das phenolische Antioxidationsmittel im Bereich von 0,0001 bis 3 % Gewichtsprozent vorliegt; und
(ii) einem Aminantioxidationsmittel, wobei das Aminantioxidationsmittel im Bereich von 0,0001 bis 20% vorliegt.
3. Bleichmittelzusammensetzung nach Anspruch 2, worin das Aminantioxidationsmittel ein Aminalkohol ist.
4. Bleichmittelzusammensetzung nach Anspruch 3, worin der Aminalkohol ausgewählt ist aus der Gruppe, bestehend aus: 2-Amino-2-methyl-1-propanol, Triethanolamin, Trimethanolamin, Monoethanolamin, Diethanolamin und Methylantranilat.
5. Bleichmittelzusammensetzung nach Anspruch 2, worin das Antioxidationsmittel ein gehindertes Phenol ist.
6. Bleichmittelzusammensetzung nach Anspruch 5, worin das Antioxidationsmittel ausgewählt ist aus der Gruppe, bestehend aus: 2,6-Di-tert-butylhydroxytoluol, α -Tocopherol, Ethoxyquin und 6-Hydroxy-2,5,7,8-tetramethylchroman-2-carbonsäure und Lignosulfonsäure.
7. Bleichmittelzusammensetzung nach Anspruch 6, worin das Antioxidationsmittel 2,6-Di-tert-butylhydroxytoluol ist.
8. Bleichmittelzusammensetzung nach Anspruch 1, worin das Antioxidationsmittel Ascorbinsäure ist.
9. Bleichmittelzusammensetzung nach Anspruch 5 bis 8, worin das Antioxidationsmittel in der Bleichmittelzusammensetzung im Bereich von 0,001 bis 2 Gewichtsprozent vorliegt.
10. Bleichmittelzusammensetzung nach einem vorangehenden Anspruch, worin die Bleichmittelzusammensetzung eine Flüssigkeit ist.
11. Bleichmittelzusammensetzung nach einem vorangehenden Anspruch, umfassend zwischen 0,1 bis 2 Gewicht/Gewicht Prozent von einer Parfümzusammensetzung.
12. Bleichmittelzusammensetzung nach einem vorangehenden Anspruch, worin die Parfümzusammensetzung mindestens 1,0 Gewichtsprozent eines Terpenparfüms umfasst.
13. Bleichmittelzusammensetzung nach Anspruch 12, worin die Parfümzusammensetzung mindestens 1,0 Gewichtsprozent eines Terpenparfüms umfasst.
14. Bleichmittelzusammensetzung nach Anspruch 13, worin die Parfümzusammensetzung mindestens 5 Gewichtsprozent eines Terpenparfüms umfasst.
15. Bleichmittelzusammensetzung nach einem der Ansprüche 1 bis 9 und 11 bis 14, worin die Bleichmittelzusammensetzung eine feste Bleichmittelzusammensetzung ist.
16. Bleichmittelzusammensetzung nach einem vorangehenden Anspruch, worin das Terpenparfüm ausgewählt ist aus der Gruppe, bestehend aus: Terpinolen, γ -Terpinen und Pinan.
17. Verfahren zum Bleichen eines Textilflecks, umfassend die Schritte des Behandeln eines Substrats mit der wie in einem vorangehenden Anspruch definierten Bleichmittelzusammensetzung in einer wässrigen Umgebung, Spülen des Substrats und Trocknen des Substrats.

Es folgt kein Blatt Zeichnungen