

Use of system made of peroxocarboxylic-donating substance and metal-modified polyhedral oligosilsesquioxanes under perhydrolysis, as activator for inorganic peroxygen compounds in oxidizing, washing, cleaning or disinfecting solutions

Citation for published version (APA):

Hätzelt, A., Kropf, C., Wilting, J. B. M., Abbenhuis, H. C. L., & Gerritsen, G. (2014). Use of system made of peroxocarboxylic-donating substance and metal-modified polyhedral oligosilsesquioxanes under perhydrolysis, as activator for inorganic peroxygen compounds in oxidizing, washing, cleaning or disinfecting solutions. (Patent No. DE102012217061).
https://nl.espacenet.com/publicationDetails/biblio?II=0&ND=3&adjacent=true&locale=nl_NL&FT=D&date=20140528&CC=DE&NR=102012217061A1&KC=A1#

Document status and date:

Published: 28/05/2014

Document Version:

Publisher's PDF, also known as Version of Record (includes final page, issue and volume numbers)

Please check the document version of this publication:

- A submitted manuscript is the version of the article upon submission and before peer-review. There can be important differences between the submitted version and the official published version of record. People interested in the research are advised to contact the author for the final version of the publication, or visit the DOI to the publisher's website.
- The final author version and the galley proof are versions of the publication after peer review.
- The final published version features the final layout of the paper including the volume, issue and page numbers.

[Link to publication](#)

General rights

Copyright and moral rights for the publications made accessible in the public portal are retained by the authors and/or other copyright owners and it is a condition of accessing publications that users recognise and abide by the legal requirements associated with these rights.

- Users may download and print one copy of any publication from the public portal for the purpose of private study or research.
- You may not further distribute the material or use it for any profit-making activity or commercial gain
- You may freely distribute the URL identifying the publication in the public portal.

If the publication is distributed under the terms of Article 25fa of the Dutch Copyright Act, indicated by the "Taverne" license above, please follow below link for the End User Agreement:

www.tue.nl/taverne

Take down policy

If you believe that this document breaches copyright please contact us at:

openaccess@tue.nl

providing details and we will investigate your claim.

Download date: 22. May. 2025



(10) **DE 10 2012 217 061 A1** 2014.05.28

(12)

Offenlegungsschrift

(21) Aktenzeichen: **10 2012 217 061.8**

(22) Anmeldetag: **21.09.2012**

(43) Offenlegungstag: **28.05.2014**

(51) Int Cl.: **C11D 3/20 (2006.01)**

C11D 3/395 (2006.01)

(71) Anmelder:

Henkel AG & Co. KGaA, 40589, Düsseldorf, DE

(72) Erfinder:

**Hätzelt, André, 40591, Düsseldorf, DE; Kropf,
Christian, 40724, Hilden, DE; Wilting, Jos B.
M., LB Eindhoven, NL; Abbenhuis, Hendrikus
C. L., HS Helmond, NL; Gerritsen, Gijsbert, SZ
Eindhoven, NL**

Die folgenden Angaben sind den vom Anmelder eingereichten Unterlagen entnommen

(54) Bezeichnung: **Aktivatorsysteme für Persauerstoffverbindungen**

(57) Zusammenfassung: Die Oxidations- und Bleichwirkung von Persauerstoffverbindungen bei niedrigen Temperaturen sollte verbessert werden. Dies gelang im Wesentlichen durch den Einsatz eines Systems aus unter Perhydrolysebedingungen Peroxocarbonsäure-liefernder Verbindung und metallmodifiziertem polyhedralen Oligosilsesquioxan.

Beschreibung

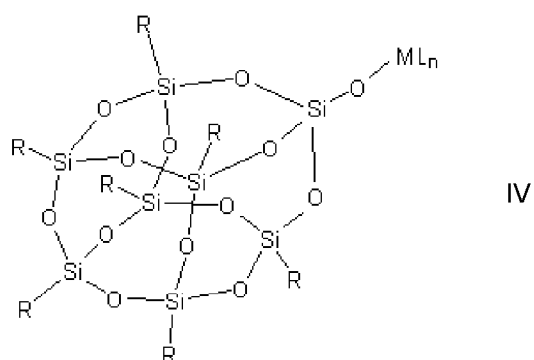
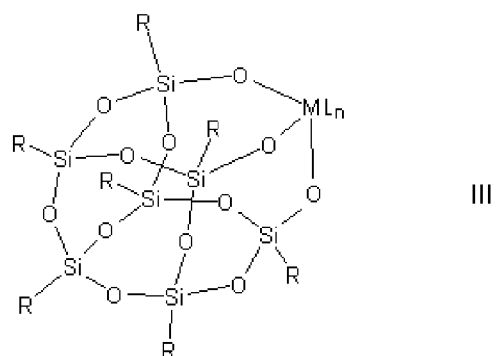
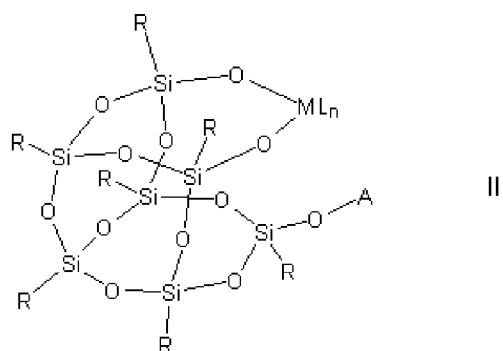
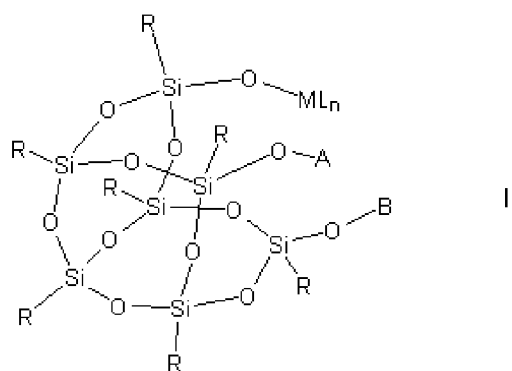
[0001] Die vorliegende Erfindung betrifft die Verwendung von Systemen aus unter Perhydrolysebedingungen peroxocarbonsäureliefernder Substanz und metallmodifiziertem polyhedralem Oligosilsesquioxan zur Aktivierung von Persauerstoffverbindungen, insbesondere zum Bleichen von Farbanschmutzungen beim Waschen von Textilien, sowie Wasch-, Reinigungs- und Desinfektionsmittel, die derartige Systeme enthalten.

[0002] Anorganische Persauerstoffverbindungen, insbesondere Wasserstoffperoxid und feste Persauerstoffverbindungen, die sich in Wasser unter Freisetzung von Wasserstoffperoxid lösen, wie Natriumperborat und Natriumcarbonat-Perhydrat, werden seit langem als Oxidationsmittel zu Desinfektions- und Bleichzwecken verwendet. Die Oxidationswirkung dieser Substanzen hängt in verdünnten Lösungen stark von der Temperatur ab; so erzielt man beispielsweise mit H_2O_2 oder Alkaliperborat in alkalischen Bleichflotten erst bei Temperaturen oberhalb von etwa $80^\circ C$ eine ausreichend schnelle Bleiche verschmutzter Textilien. Bei niedrigeren Temperaturen kann die Oxidationswirkung der anorganischen Persauerstoffverbindungen durch Zusatz sogenannter Bleichaktivatoren verbessert werden, die in der Lage sind, unter den angesprochenen Perhydrolysebedingungen Peroxocarbonsäuren zu liefern und für die zahlreiche Vorschläge, vor allem aus den Stoffklassen der N- oder O-Acylverbindungen, beispielsweise mehrfach acylierte Alkylendiamine, insbesondere Tetraacetylethylendiamin, acylierte Glykolorile, insbesondere Tetraacetylglukoluril, N-acylierte Hydantoine, Hydrazide, Triazole, Hydrotriazine, Urazole, Diketopiperazine, Sulfurylamide und Cyanurate, außerdem Carbonsäureanhydride, insbesondere Phthalsäureanhydrid und Alkylbernsteinsäureanhydride, Carbonsäureester, insbesondere Natrium-nonanoyloxy-benzolsulfonat, Natrium-isononanoyloxy-benzolsulfonat, O-acylierte Zuckerderivate, wie Pentaacetylglukose, und N-acylierte Lactame, wie N-Benzoylcaprolactam, in der Literatur bekannt geworden sind. Durch Zusatz dieser Substanzen kann die Bleichwirkung wäßriger Peroxidflotten so weit gesteigert werden, daß bereits bei Temperaturen um $60^\circ C$ im Wesentlichen die gleichen Wirkungen wie mit der Peroxidflotte allein bei $95^\circ C$ eintreten.

[0003] Im Bemühen um energiesparende Wasch- und Bleichverfahren gewinnen in den letzten Jahren Anwendungstemperaturen deutlich unterhalb $60^\circ C$, insbesondere unterhalb $45^\circ C$ bis herunter zur Kaltwassertemperatur an Bedeutung; bei niedrigen Temperaturen läßt die Wirkung der bisher bekannten Aktivatorverbindungen in der Regel erkennbar nach. Außerdem ist der Waschmittelanwender bestrebt, den Waschvorgang möglichst kurz zu gestalten, so dass für die Bildung der Peroxocarbonsäure nur wenig Zeit zur Verfügung steht. Die gleiche Schwierigkeit des nur kurz zur Verfügungstehens der Peroxocarbonsäure als eigentliche bleichwirksame Komponente tritt auf, wenn der Hersteller des Waschmittels das Bleichsystem aus Bleichmittel und Aktivator so konfektioniert, dass zumindest eine der Komponenten erst geraume Zeit nach Beginn des Waschvorgangs zur Verfügung steht, zum Beispiel durch geeignete Umhüllungsmaßnahmen.

[0004] Die vorliegende Erfindung hat die Verbesserung der Oxidations- und Bleichwirkung anorganischer Persauerstoffverbindungen durch die Beschleunigung der Bildung von Peroxocarbonsäure aus Peroxocarbonsäurelieferndem Bleichaktivator und persauerstoffhaltigem Bleichmittel, insbesondere bei niedrigen Temperaturen im Bereich von ca. $15^\circ C$ bis $45^\circ C$, zum Ziel.

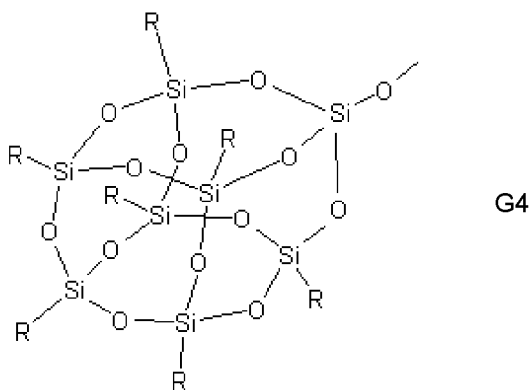
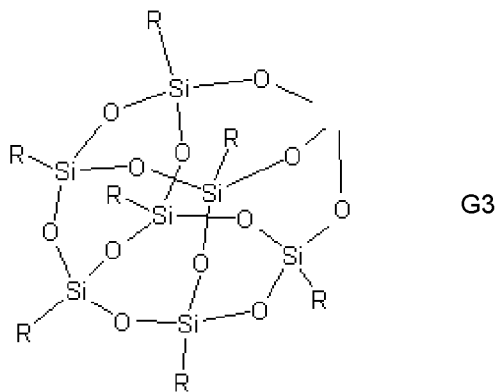
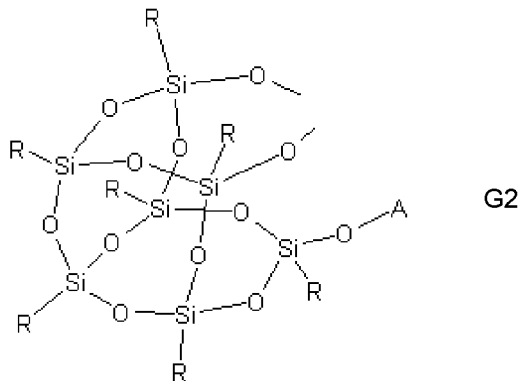
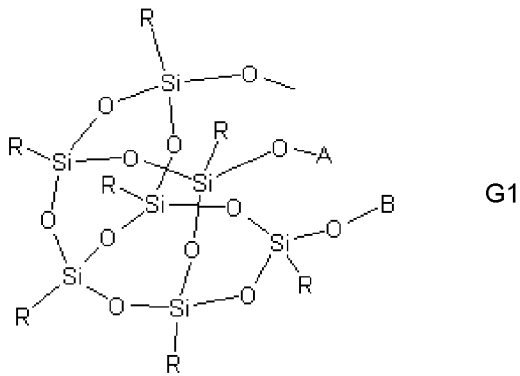
[0005] Gegenstand der Erfindung ist die Verwendung eines Systems aus unter Perhydrolysebedingungen peroxocarbonsäureliefernder Substanz und einem metallmodifizierten polyhedralem Oligosilsesquioxan der allgemeinen Formel I, II, III oder IV



in denen

M für ein Metallatom, insbesondere ausgewählt aus Al, Mn, Fe, In, Co, Ni, Ti, V, Ce, W, Mo, Au, Pd, Pt und Cu, steht,

L für einen anionischen oder neutralen Liganden, insbesondere ausgewählt aus CO , Br^- , Cl^- , I^- , OH^- , BF_4^- , NO_3^- , CH_3SO_3^- , SCN^- , PF_6^- , $\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_6\text{SO}_3^-$, SO_4^{2-} und/oder der monodentaten Gruppe G1, der bidentaten Gruppe G2, der tridentaten Gruppe G3 und/oder der monodentaten Gruppe G4



und deren Mischungen, steht,

n für 0 oder eine ganze Zahl von 1 bis 5, vorzugsweise für eine ganze Zahl von 1 bis 3 steht,

A und B für -H, -ML_n oder -SiR¹R²R³ stehen, wobei R¹, R² und R³ unabhängig voneinander für -OH, -OR oder R stehen,

R für eine gewünschtenfalls ein- oder mehrfach carboxy-, phosphono-, sulfo-, sulfato- und/oder hydroxy-substituierte Alkyl-, Aryl-, Alkaryl- oder Aralkylgruppe mit 1 bis 44 C-Atomen, die in ihrer Alkylkette auch durch ein oder mehrere nicht benachbarte O-Atome unterbrochen sein kann, steht, wobei in der Verbindung gemäß Formel I, Formel II, Formel III oder Formel IV nicht alle L die gleiche Bedeutung haben müssen und nicht alle R die

gleiche Bedeutung haben müssen, als Aktivator für insbesondere anorganische Persauerstoffverbindungen in Oxidations-, Wasch-, Reinigungs- oder Desinfektionslösungen.

[0006] Ein weiterer Gegenstand der Erfindung ist die Verwendung von metallmodifizierten polyhedralen Oligosilsesquioxanen der allgemeinen Formeln I, II, III und/oder IV zur Beschleunigung der Peroxocarbonsäurebildung aus insbesondere anorganischer Persauerstoffverbindung und unter Perhydrolysebedingungen peroxocarbonsäureliefernder Substanz, insbesondere beim Waschen von Textilien oder beim Reinigen harter Oberflächen, und dabei insbesondere in wässrigen Systemen.

[0007] Ein weiterer Gegenstand ist ein Verfahren zur Herstellung von Peroxocarbonsäure, insbesondere in wässriger Lösung, aus insbesondere anorganischer Persauerstoffverbindung und unter Perhydrolysebedingungen peroxocarbonsäureliefernder Substanz, welches dadurch gekennzeichnet ist, dass man metallmodifiziertes polyhedrales Oligosilsesquioxan der allgemeinen Formeln I, II, III und/oder IV einsetzt.

[0008] Kubisch-polyhedrale Oligosilsesquioxane mit Metallmodifizierung und deren Herstellung sind beispielsweise aus Abschnitt 2.8. der Übersicht von D.B. Cordes, P.D. Lickiss und F. Rataboul in Chem. Rev. 2010, 110, 2081–2173 bekannt.

[0009] Das System aus unter Perhydrolysebedingungen Peroxocarbonsäure-liefernder Verbindung und Verbindung gemäß allgemeiner Formel I, II, III oder IV wird vorzugsweise zum Bleichen von Farbansammlungen beim Waschen von Textilien, insbesondere in wässriger, tensidhaltiger Flotte, verwendet. Die Formulierung "Bleichen von Farbansammlungen" ist dabei in ihrer weitesten Bedeutung zu verstehen und umfasst sowohl das Bleichen von sich auf dem Textil befindendem Schmutz, das Bleichen von in der Waschflotte befindlichem, vom Textil abgelösten Schmutz als auch das oxidative Zerstören von sich in der Waschflotte befindenden Textilfarben, die sich unter den Waschbedingungen von Textilien ablösen, bevor sie auf andersfarbige Textilien aufziehen können.

[0010] Eine weitere bevorzugte Anwendungsform gemäß der Erfindung ist die Verwendung des Systems aus unter Perhydrolysebedingungen Peroxocarbonsäure-liefernder Verbindung und Verbindung gemäß allgemeiner Formel I, II, III oder IV in Reinigungslösungen für harte Oberflächen, insbesondere für Geschirr, zum Bleichen von gefärbten Ansammlungen, zum Beispiel Tee. Auch dabei wird unter dem Begriff der Bleiche sowohl das Bleichen von sich auf der harten Oberfläche befindendem Schmutz, insbesondere Tee, als auch das Bleichen von in der Geschirrspülflotte befindlichem, von der harten Oberfläche abgelösten Schmutz verstanden.

[0011] Weitere Gegenstände der Erfindung sind Wasch-, Reinigungs- und Desinfektionsmittel, die das oben genannte System aus unter Perhydrolysebedingungen Peroxocarbonsäure-liefernder Verbindung und Verbindung gemäß allgemeiner Formel I, II, III oder IV enthalten.

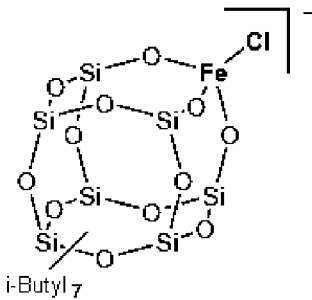
[0012] Bei dem erfindungsgemäßen Verfahren und im Rahmen einer erfindungsgemäßen Verwendung kann das System aus unter Perhydrolysebedingungen Peroxocarbonsäure-liefernder Verbindung und Verbindung gemäß allgemeiner Formel I, II, III oder IV im Sinne eines Aktivators überall dort eingesetzt werden, wo es auf eine besondere Steigerung der Oxidationswirkung der Persauerstoffverbindungen bei niedrigen Temperaturen ankommt, beispielsweise bei der Bleiche von Textilien oder Haaren, bei der Oxidation organischer oder anorganischer Zwischenprodukte, bei der Herstellung von Zellstoff und bei der Desinfektion.

[0013] Die metallmodifizierten polyhedralen Oligosilsesquioxane sind entweder solche, bei denen ein Siliziumatom im kubisch-polyhedralen Oligosilsesquioxan durch 1, 2 oder 3 Metallatome ersetzt ist (allgemeine Formeln I, II und III) oder solche, bei denen das kubisch-polyhedrale Oligosilsesquioxan über ein an ein Siliziumatom gebundenes Sauerstoffatom an das Metall gebunden ist (allgemeine Formel IV).

[0014] Im Rahmen der Erfindung bevorzugte Metalle in den Verbindungen gemäß allgemeiner Formel I, II, III oder IV sind Al, In, Fe und deren Mischungen.

[0015] R in den Verbindungen der allgemeinen Formeln I, II, III oder IV wird vorzugsweise ausgewählt aus den Alkylgruppen mit 1 bis 13 C-Atomen, insbesondere 1 bis 6 C-Atomen, wie beispielsweise der Iso- oder Tertiärbutylgruppe, den Gruppen $-(CH_2)_p-COOH$, $-(CH_2)_p-PO(OH)_2$, $-(CH_2)_p-PO(OR')_2$, $-(CH_2)_p-SO_3H$, $-(CH_2)_q-(O-CH_2-CH_2)_r-OR'$, $-(CH_2)_p-O-SO_3H$, $-(CH_2)_q-CHOH-CH_2OH$, $-(CH_2)_q-CH(COOH)-CH_2-COOH$, in denen p für eine Zahl von 1 bis 4, q für eine Zahl von 0 bis 4, r für eine Zahl von 0 bis 20 und R' für eine Alkylgruppe mit 1 bis 13 C-Atomen, insbesondere 1 bis 6 C-Atomen und besonders bevorzugt 1 bis 3 C-Atomen steht, und deren Mischungen.

[0016] Falls die Anwesenheit der Liganden L nicht zur Ladungsneutralität der Verbindungen gemäß allgemeiner Formel I, II, III oder IV führt, kann diese durch die Anwesenheit von Gegenanionen, wie beispielsweise Halogenid, Hexafluorophosphat, Tetrafluoroborat, Sulfat und/oder Methosulfat und/oder metallmodifiziertes polyhedrales Oligosilsesquioxan der allgemeinen Formel I, II, III oder IV, das eine ein- oder mehrfach negative Ladung trägt, wie zum Beispiel das Anion



oder Gegenkationen, wie beispielsweise Ammonium, Tetraalkylammonium und/oder metallmodifiziertes polyhedrales Oligosilsesquioxan der allgemeinen Formel I, II, III oder IV, das eine ein- oder mehrfach positive Ladung trägt, erreicht werden.

[0017] Als unter Perhydrolysebedingungen Peroxocarbonsäure-liefernde Verbindung können insbesondere Verbindungen, die unter Perhydrolysebedingungen gegebenenfalls substituierte Perbenzoesäure und/oder aliphatische Peroxocarbonsäuren mit 1 bis 12 C-Atomen, insbesondere 2 bis 4 C-Atomen ergeben, allein oder in Mischungen, eingesetzt werden. Geeignet sind die eingangs zitierten Bleichaktivatoren, die O- und/oder N-Acylgruppen insbesondere der genannten C-Atomzahl und/oder gegebenenfalls substituierte Benzoylgruppen tragen. Bevorzugt sind mehrfach acylierte Alkylendiamine, insbesondere Tetraacetylthyldiamin (TAED), acylierte Glykolorile, insbesondere Tetraacetylglukuril (TAGU), acylierte Triazinderivate, insbesondere 1,5-Diacetyl-2,4-dioxohexahydro-1,3,5-triazin (DADHT), N-Acylimide, insbesondere N-Nonanoylsuccinimid (NOSI), acylierte Phenolsulfonate oder -carboxylate beziehungsweise die Sulfon- oder Carbonsäuren von diesen, insbesondere Nonanoyl- oder Isononanoyl- oder Lauroxybenzolsulfonat (NOBS beziehungsweise iso-NOBS beziehungsweise LOBS) oder Decanoyloxybenzoat (DOBA), deren formale Kohlensäureesterderivate wie 4-(2-Decanoyloxyethoxycarbonyloxy)-benzolsulfonat (DECOBS), acylierte mehrwertige Alkohole, insbesondere Triacetin, Ethylenglykoldiacetat und 2,5-Diacetoxy-2,5-dihydrofuran sowie acetyliertes Sorbitol und Mannitol und deren Mischungen (SORMAN), acylierte Zuckerderivate, insbesondere Pentaacetylglukose (PAG), Pentaacetylfructose, Tetraacetylxylose und Octaacetylactose, acetyliertes, gegebenenfalls N-alkyliertes Glucamin und Gluconolacton, und/oder N-acylierte Lactame, beispielsweise N-Benzoylcaptoprolactam.

[0018] In allen Aspekten der vorliegenden Erfindung beträgt das Molverhältnis von Peroxocarbonsäure-liefernder Verbindung zu der Verbindung gemäß allgemeiner Formel I, II, III oder IV vorzugsweise 20:1 bis 1:10, insbesondere 10:1 bis 1:2 und besonders bevorzugt 5:1 bis 1:1.

[0019] Die erfindungsgemäße Verwendung besteht im wesentlichen darin, Bedingungen zu schaffen, unter denen die Persauerstoffverbindung und das bleichverstärkende System aus unter Perhydrolysebedingungen Peroxocarbonsäure-liefernder Verbindung und Verbindung gemäß allgemeiner Formel I, II, III oder IV miteinander reagieren können, mit dem Ziel, stärker oxidierend wirkende Folgeprodukte zu erhalten. Solche Bedingungen liegen insbesondere dann vor, wenn die Reaktionspartner in wässriger Lösung aufeinandertreffen. Dies kann durch separate Zugabe der Persauerstoffverbindung und des bleichverstärkenden Wirkstoffs zu einer gegebenenfalls wasch- oder reinigungsmittelhaltigen Lösung geschehen. Besonders vorteilhaft wird das erfindungsgemäße Verfahren jedoch unter Verwendung eines Wasch-, Reinigungs- oder Desinfektionsmittels, welches den genannten bleichverstärkenden Wirkstoff und gegebenenfalls ein peroxidisches Oxidationsmittel enthält, durchgeführt. Die Persauerstoffverbindung kann auch separat, in Substanz oder als vorzugsweise wässrige Lösung oder Suspension, zur Lösung zugegeben werden, wenn ein persauerstoffverbindungs-freies Mittel verwendet wird.

[0020] Je nach Verwendungszweck können die Bedingungen weit variiert werden. So kommen neben rein wässrigen Lösungen auch Mischungen aus Wasser und geeigneten organischen Lösungsmitteln als Reaktionsmedium in Frage. Die Einsatzmengen an Persauerstoffverbindungen werden im allgemeinen so gewählt, daß in den Lösungen zwischen 10 ppm und 10% Aktivsauerstoff, vorzugsweise zwischen 50 und 5000 ppm Aktivsauerstoff vorhanden sind.

[0021] Ein erfindungsgemäßes Wasch-, Reinigungs- oder Desinfektionsmittel enthält vorzugsweise 0,01 Gew.-% bis 15 Gew.-%, insbesondere 1 Gew.-% bis 11 Gew.-% unter Perhydrolysebedingungen Peroxocarbonsäure-liefernder Verbindung neben üblichen, mit der Persauerstoffverbindung und dem erfindungsgemäß verwendeten bleichverstärkenden System verträglichen Inhaltsstoffen. Das verwendete Bleichsystem oder dessen Einzelkomponenten, insbesondere die Verbindung gemäß allgemeiner Formel I, II, III oder IV, kann beziehungsweise können, ebenso wie gewünschtenfalls die Persauerstoffverbindung, in im Prinzip bekannter Weise an Trägerstoffen adsorbiert und/oder in Hüllsubstanzen eingebettet sein. Insbesondere durch Umhüllen kann man neben einer in der Regel verbesserten Lagerstabilität erreichen, dass die Peroxocarbonsäurebildung zwar erfindungsgemäß beschleunigt stattfindet, aber die Bildung oder die Beschleunigung erst nach Freisetzen aus dem Umhüllungsmaterial einsetzt, so dass andere Wasch- oder Reinigungsmittelinhaltsstoffe, wie beispielsweise Enzyme, ihre Wirkung entfalten können, ohne durch die Peroxocarbonsäurebildung beeinträchtigt werden zu können.

[0022] Die erfindungsgemäßen Wasch-, Reinigungs- und Desinfektionsmittel, die als insbesondere pulverförmige Feststoffe, in nachverdichteter Teilchenform, als homogene Lösungen oder als Suspensionen beziehungsweise Dispersionen vorliegen können, können außer dem erfindungsgemäß verwendeten bleichverstärkenden System im Prinzip alle bekannten und in derartigen Mitteln üblichen Inhaltsstoffe enthalten. Die erfindungsgemäßen Wasch- und Reinigungsmittel können insbesondere Buildersubstanzen, oberflächenaktive Tenside, organische und/oder anorganische Persauerstoffverbindungen, wassermischbare organische Lösungsmittel, Enzyme, Sequestrierungsmittel, Elektrolyte, pH-Regulatoren und weitere Hilfsstoffe, wie optische Aufheller, Vergrauungsinhibitoren, Farbübertragungsinhibitoren, Schaumregulatoren, zusätzliche Persauerstoff-Aktivatoren sowie Farb- und Duftstoffe enthalten.

[0023] Ein erfindungsgemäßes Desinfektionsmittel kann zur Verstärkung der Desinfektionswirkung gegenüber speziellen Keimen zusätzlich zu den bisher genannten Inhaltsstoffen übliche antimikrobielle Wirkstoffe enthalten. Derartige antimikrobielle Zusatzstoffe sind in den erfindungsgemäßen Desinfektionsmitteln vorzugsweise nicht über 10 Gew.-%, besonders bevorzugt von 0,1 Gew.-% bis 5 Gew.-%, enthalten.

[0024] Als geeignete Persauerstoffverbindungen kommen insbesondere organische Persäuren beziehungsweise persaure Salze organischer Säuren, wie Phthalimidopercapronsäure, Perbenzoesäure, Monoperoxyphthalsäure, und Diperdodecandisäure sowie deren Salze wie Magnesiummonoperoxyphthalat, Wasserstoffperoxid und unter den Reinigungsbedingungen Wasserstoffperoxid abgebende anorganische Salze, wie Perborat, Percarbonat und/oder Persilikat, und Wasserstoffperoxid-Einschlußverbindungen, wie H_2O_2 -Harnstoffaddukte, 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. Die Persauerstoffverbindungen können als solche oder in Form dieser enthaltenden Mittel, die prinzipiell alle üblichen Wasch-, Reinigungs- oder Desinfektionsmittelbestandteile enthalten können, zu der Wasch- beziehungsweise Reinigungslauge zugegeben werden. Besonders bevorzugt wird Alkalipercarbonat, Alkaliperborat-Monohydrat oder Wasserstoffperoxid in Form wäßriger Lösungen, die 3 Gew.-% bis 10 Gew.-% Wasserstoffperoxid enthalten, eingesetzt. Falls ein erfindungsgemäßes Wasch- oder Reinigungsmittel Persauerstoffverbindungen enthält, sind diese in Mengen von vorzugsweise bis zu 25 Gew.-%, insbesondere von 1 Gew.-% bis 20 Gew.-% und besonders bevorzugt von 7 Gew.-% bis 20 Gew.-% vorhanden, während in erfindungsgemäßen Desinfektionsmitteln vorzugsweise von 0,5 Gew.-% bis 40 Gew.-%, insbesondere von 5 Gew.-% bis 20 Gew.-%, an Persauerstoffverbindungen enthalten sind.

[0025] Die erfindungsgemäßen Mittel können ein oder mehrere Tenside enthalten, wobei insbesondere anionische Tenside, nichtionische Tenside und deren Gemische in Frage kommen. Geeignete nichtionische Tenside sind insbesondere Alkylglykoside und Ethoxylierungs- und/oder Propoxylierungsprodukte von Alkylglykosiden oder linearen oder verzweigten Alkoholen mit jeweils 12 bis 18 C-Atomen im Alkylteil und 3 bis 20, vorzugsweise 4 bis 10 Alkylethergruppen. Weiterhin sind entsprechende Ethoxylierungs- und/oder Propoxylierungsprodukte von N-Alkyl-aminen, vicinalen Diolen, Fettsäureestern und Fettsäureamiden, die hinsichtlich des Alkylteils den genannten langkettigen Alkoholderivaten entsprechen, sowie von Alkylphenolen mit 5 bis 12 C-Atomen im Alkylrest brauchbar.

[0026] Geeignete anionische Tenside sind insbesondere Seifen und solche, die Sulfat- oder Sulfonat-Gruppen mit bevorzugt Alkaliionen als Kationen enthalten. Verwendbare Seifen sind bevorzugt die Alkalisalze der gesättigten oder ungesättigten Fettsäuren mit 12 bis 18 C-Atomen. Derartige Fettsäuren können auch in nicht vollständig neutralisierter Form eingesetzt werden. Zu den brauchbaren Tensiden des Sulfat-Typs gehören die Salze der Schwefelsäurehalbester von Fettalkoholen mit 12 bis 18 C-Atomen und die Sulfatierungsprodukte

der genannten nichtionischen Tenside mit niedrigem 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.

[0027] Derartige Tenside sind in den erfindungsgemäßen Reinigungs- oder Waschmitteln in Mengenanteilen von vorzugsweise 5 Gew.-% bis 50 Gew.-%, insbesondere von 8 Gew.-% bis 30 Gew.-%, enthalten, während die erfindungsgemäßen Desinfektionsmittel wie auch erfindungsgemäße Mittel zur Reinigung von Geschirr vorzugsweise 0,1 Gew.-% bis 20 Gew.-%, insbesondere 0,2 Gew.-% bis 5 Gew.-% Tenside, enthalten.

[0028] Ein erfindungsgemäßes Mittel enthält vorzugsweise mindestens einen wasserlöslichen und/oder wasserunlöslichen, organischen und/oder anorganischen Builder. Zu den wasserlöslichen organischen Buildersubstanzen gehören Polycarbonsäuren, insbesondere Citronensäure und Zuckersäuren, monomere und polymere Aminopolycarbonsäuren, insbesondere Glycindiessigsäure, Methylglycindiessigsäure, Nitrilotriessigsäure, Iminodisuccinate wie Ethylendiamin-N,N'-dibernsteinsäure und Hydroxyiminodisuccinate, Ethylendiamintetraessigsäure sowie Polyasparaginsäure, Polyphosphonsäuren, insbesondere Aminotris(methylenphosphonsäure), Ethylendiamintetrakis(methylenphosphonsäure), Lysintetra(methylenphosphonsäure) und 1-Hydroxyethan-1,1-diphosphonsäure, polymere Hydroxyverbindungen wie Dextrin sowie polymere (Poly-)carbonsäuren, insbesondere durch Oxidation von Polysacchariden zugängliche Polycarboxylate, polymere Acrylsäuren, Methacrylsäuren, Maleinsäuren und Mischpolymere aus diesen, die auch geringe Anteile polymerisierbarer Substanzen ohne Carbonsäurefunktionalität einpolymerisiert enthalten können. Die relative mittlere Molekülmasse (hier und im Folgenden: Gewichtsmittel) der Homopolymeren ungesättigter Carbonsäuren liegt im allgemeinen zwischen 5 000 g/mol und 200 000 g/mol, die der Copolymeren zwischen 2 000 g/mol und 200 000 g/mol, vorzugsweise 50 000 g/mol bis 120 000 g/mol, jeweils bezogen auf freie Säure. Ein besonders bevorzugtes Acrylsäure-Maleinsäure-Copolymer weist eine relative mittlere 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 ein Vinylalkohol-Derivat 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 sein, wobei Maleinsäure besonders bevorzugt ist. Die dritte monomere Einheit wird in diesem Fall von Vinylalkohol und/oder vorzugsweise einem veresterten Vinylalkohol gebildet. Insbesondere sind Vinylalkohol-Derivate bevorzugt, welche einen Ester aus kurzkettigen Carbonsäuren, beispielsweise von C₁-C₄-Carbonsäuren, mit Vinylalkohol darstellen. Bevorzugte Polymere enthalten dabei 60 Gew.-% bis 95 Gew.-%, insbesondere 70 Gew.-% bis 90 Gew.-% (Meth)acrylsäure bzw. (Meth)acrylat, besonders bevorzugt Acrylsäure bzw. Acrylat, und Maleinsäure bzw. Maleinat sowie 5 Gew.-% bis 40 Gew.-%, vorzugsweise 10 Gew.-% bis 30 Gew.-% Vinylalkohol und/oder Vinylacetat. Ganz besonders bevorzugt sind dabei Polymere, in denen das Gewichtsverhältnis von (Meth)acrylsäure beziehungsweise (Meth)acrylat zu Maleinsäure beziehungsweise Maleinat zwischen 1:1 und 4:1, vorzugsweise zwischen 2:1 und 3:1 und insbesondere 2:1 und 2,5:1 liegt. Dabei sind sowohl die Mengen als auch die Gewichtsverhältnisse auf die Säuren bezogen. Das zweite saure Monomer beziehungsweise dessen Salz kann auch ein Derivat einer Allylsulfonsäure sein, die in 2-Stellung mit einem Alkylrest, vorzugsweise mit einem C₁-C₄-Alkylrest, oder einem aromatischen Rest, der sich vorzugsweise von Benzol oder Benzol-Derivaten ableitet, substituiert ist. Bevorzugte Terpolymere enthalten dabei 40 Gew.-% bis 60 Gew.-%, insbesondere 45 bis 55 Gew.-% (Meth)acrylsäure beziehungsweise (Meth)acrylat, besonders bevorzugt Acrylsäure beziehungsweise Acrylat, 10 Gew.-% bis 30 Gew.-%, vorzugsweise 15 Gew.-% bis 25 Gew.-% Methallylsulfonsäure bzw. Methallylsulfonat und als drittes Monomer 15 Gew.-% bis 40 Gew.-%, vorzugsweise 20 Gew.-% bis 40 Gew.-% eines Kohlenhydrats. Dieses Kohlenhydrat kann dabei beispielsweise ein Mono-, Di-, Oligo- oder Polysaccharid sein, wobei Mono-, Di- oder Oligosaccharide bevorzugt sind. Besonders bevorzugt ist Saccharose. Durch den Einsatz des dritten Monomers werden vermutlich Sollbruchstellen in das Polymer eingebaut, die für die gute biologische Abbaubarkeit des Polymers verantwortlich sind. Diese Terpolymere weisen im Allgemeinen eine relative mittlere Molekülmasse zwischen 1 000 g/mol und 200 000 g/mol, vorzugsweise zwischen 200 g/mol und 50 000 g/mol 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.

[0029] Derartige organische Buildersubstanzen können gewünschtenfalls in Mengen bis zu 40 Gew.-%, insbesondere bis zu 25 Gew.-% und vorzugsweise von 1 Gew.-% bis 8 Gew.-% enthalten sein. Mengen nahe der genannten Obergrenze werden vorzugsweise in pastenförmigen oder flüssigen, insbesondere wasserhaltigen, erfindungsgemäßen Mitteln eingesetzt.

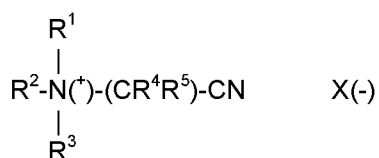
[0030] Als wasserlösliche anorganische Buildermaterialien kommen insbesondere Polyphosphate, vorzugsweise Natriumtriphosphat, in Betracht. Als wasserunlösliche anorganische Buildermaterialien werden insbesondere kristalline oder amorphe, wasserdispergierbare Alkalialumosilikate, in Mengen nicht über 25 Gew.-%, vorzugsweise von 3 Gew.-% bis 20 Gew.-% und insbesondere in Mengen von 5 Gew.-% bis 15 Gew.-% eingesetzt. Unter diesen sind die kristallinen Natriumalumosilikate in Waschmittelqualität, insbesondere Zeolith A, Zeolith P sowie Zeolith MAP und gegebenenfalls Zeolith 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 liegt in der Regel im Bereich von 100 bis 200 mg CaO pro Gramm.

[0031] Zusätzlich oder alternativ zum genannten wasserunlöslichen Alumosilikat und Alkalicarbonat können weitere wasserlösliche anorganische Buildermaterialien enthalten sein. Zu diesen gehören neben den Polyphosphaten wie Natriumtriphosphat insbesondere die wasserlöslichen kristallinen und/oder amorphen Alkalisilikat-BUILDER. Derartige wasserlösliche anorganische Buildermaterialien sind in erfindungsgemäßen Mitteln vorzugsweise in Mengen von 1 Gew.-% bis 20 Gew.-%, insbesondere von 5 Gew.-% bis 15 Gew.-% enthalten. Die als Buildermaterialien brauchbaren Alkalisilikate weisen vorzugsweise ein molares Verhältnis von Alkalioxid zu SiO₂ 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 Na₂O:SiO₂ 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 Na₂Si_xO_{2x+1}·yH₂O 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 (Na₂Si₂O₅·yH₂O) 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 in erfindungsgemäßen Mitteln eingesetzt werden. In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform erfindungsgemäßer Mittel wird ein kristallines Natriumschichtsilikat mit einem Modul von 2 bis 3 eingesetzt, wie es aus Sand und Soda hergestellt werden kann. Natriumsilikate mit einem Modul im Bereich von 1,9 bis 3,5 werden in einer weiteren Ausführungsform erfindungsgemäßer Mittel eingesetzt. In einer bevorzugten Ausgestaltung erfindungsgemäßer Mittel setzt man ein granulares Compound aus Alkalisilikat und Alkalicarbonat ein, wie es zum Beispiel unter dem Namen Nabion® 15 im Handel erhältlich ist.

[0032] Erfindungsgemäße maschinelle Geschirreinigungsmittel sind vorzugsweise niederalkalisch und enthalten die üblichen Alkaliträger wie zum Beispiel Alkalisilikate, Alkalicarbonate und/oder Alkalihydrogencarbonate. Zu den üblicherweise eingesetzten Alkaliträgern zählen Carbonate, Hydrogencarbonate und Alkalisilikate mit einem Molverhältnis SiO₂/M₂O (M = Alkaliatom) von 1,5:1 bis 2,5:1. Alkalisilikate können dabei in Mengen von bis zu 30 Gew.-%, bezogen auf das gesamte Mittel, enthalten sein. Auf den Einsatz der hoch alkalischen Metasilikate als Alkaliträger wird vorzugsweise ganz verzichtet. Das in den erfindungsgemäßen Mitteln bevorzugt eingesetzte Alkaliträgersystem ist ein Gemisch aus Carbonat und Hydrogencarbonat, vorzugsweise Natriumcarbonat und -hydrogencarbonat, das in einer Menge von bis zu 60 Gew.-%, vorzugsweise 10 Gew.-% bis 40 Gew.-%, enthalten ist. Je nachdem, welcher pH-Wert letztendlich gewünscht wird, variiert das Verhältnis von eingesetztem Carbonat und eingesetztem Hydrogencarbonat, üblicherweise wird jedoch ein Überschuß an Natriumhydrogencarbonat eingesetzt, so daß das Gewichtsverhältnis zwischen Hydrogencarbonat und Carbonat im allgemeinen 1:1 bis 15:1 beträgt.

[0033] In einer weiteren Ausführungsform erfindungsgemäßer Mittel zur Reinigung von Geschirr sind in diesen 20 Gew.-% bis 40 Gew.-% wasserlöslicher organischer Builder, insbesondere Alkalicitrat, 5 Gew.-% bis 15 Gew.-% Alkalicarbonat und 20 Gew.-% bis 40 Gew.-% Alkalidisilikat enthalten.

[0034] Zusätzlich zu den Verbindungen, die unter Perhydrolysebedingungen Peroxocarbonsäuren bilden, können weitere bleichaktivierende Verbindungen, wie beispielsweise Nitrile, aus denen sich unter Perhydrolysebedingungen Perimidsäuren bilden, vorhanden sein. Dazu gehören insbesondere Aminoacetonitrilderivate mit quaterniertem Stickstoffatom gemäß der Formel



in der R¹ für -H, -CH₃, einen C₂₋₂₄-Alkyl- oder -Alkenylrest, einen substituierten C₁₋₂₄-Alkyl- oder C₂₋₂₄-Alkenylrest mit mindestens einem Substituenten aus der Gruppe -Cl, -Br, -OH, -NH₂, -CN und -N⁽⁺⁾-CH₂-CN, einen Alkyl- oder Alkenylrest mit einer C₁₋₂₄-Alkylgruppe, oder für einen substituierten Alkyl- oder Alkenylrest mit mindestens einer, vorzugsweise zwei, gegebenenfalls substituierten C₁₋₂₄-Alkylgruppe(n) und gegebenenfalls weiteren Substituenten am aromatischen Ring steht, R² und R³ unabhängig voneinander ausgewählt sind aus -CH₂-CN, -CH₃, -CH₂-CH₃, -CH₂-CH₂-CH₃, -CH(CH₃)-CH₃, -CH₂-OH, -CH₂-CH₂-OH, -CH(OH)-CH₃, -CH₂-CH₂-CH₂-OH, -CH₂-CH(OH)-CH₃, -CH(OH)-CH₂-CH₃, -(CH₂CH₂-O)_nH mit n = 1, 2, 3, 4, 5 oder 6, R⁴ und R⁵ unabhängig voneinander eine voranstehend für R¹, R² oder R³ angegebene Bedeutung haben, wobei mindestens 2 der genannten Reste, insbesondere R² und R³, auch unter Einschluß des Stickstoffatoms und gegebenenfalls weiterer Heteroatome ringschließend miteinander verknüpft sein können und dann vorzugsweise einen Morpholino-Ring ausbilden, und X ein ladungsausgleichendes Anion, vorzugsweise ausgewählt aus Benzolsulfonat, Toluolsulfonat, Cumolsulfonat, den C₉₋₁₅-Alkylbenzolsulfonaten, den C₁₋₂₀-Alkylsulfaten, den C₈₋₂₂-Carbonsäuremethylestersulfonaten, Sulfat, Hydrogensulfat und deren Gemischen, ist, können eingesetzt werden. Auch sauerstoffübertragende Sulfonylamine und/oder Acylhydrazone können eingesetzt werden.

[0035] Auch die Anwesenheit von bleichkatalysierenden Übergangsmetallkomplexen, die nicht den Verbindungen gemäß allgemeiner Formel I, II, III oder IV entsprechen, ist möglich. Diese werden vorzugsweise unter den Cobalt-, Eisen-, Kupfer-, Titan-, Vanadium-, Mangan- und Rutheniumkomplexen ausgewählt. Als Liganden in derartigen Übergangsmetallkomplexen kommen sowohl anorganische als auch organische Verbindungen in Frage, zu denen neben Carboxylaten insbesondere Verbindungen mit primären, sekundären und/oder tertiären Amin- und/oder Alkohol-Funktionen, wie Pyridin, Pyridazin, Pyrimidin, Pyrazin, Imidazol, Pyrazol, Triazol, 2,2'-Bispyridylamin, Tris-(2-pyridylmethyl)amin, 1,4,7-Triazacyclononan, 1,4,7-Trimethyl-1,4,7-triazacyclononan, 1,5,9-Trimethyl-1,5,9-triazacyclododecan, (Bis-((1-methylimidazol-2-yl)-methyl))-(2-pyridylmethyl)amin, N,N'-(Bis-(1-methylimidazol-2-yl)-methyl)-ethylendiamin, N-Bis-(2-benzimidazolylmethyl)aminoethanol, 2,6-Bis-(bis-(2-benzimidazolylmethyl)aminomethyl)-4-methylphenol, N,N,N',N'-Tetrakis-(2-benzimidazolylmethyl)-2-hydroxy-1,3-diaminopropan, 2,6-Bis-(bis-(2-pyridylmethyl)aminomethyl)-4-methylphenol, 1,3-Bis-(bis-(2-benzimidazolylmethyl)aminomethyl)-benzol, Sorbitol, Mannitol, Erythritol, Adonitol, Inositol, Lactose, und gegebenenfalls substituierte Salene, Porphine und Porphyrine gehören. Zu den anorganischen Neutralliganden gehören insbesondere Ammoniak und Wasser. Falls nicht sämtliche Koordinationsstellen des Übergangsmetallzentralatoms durch Neutralliganden besetzt sind, enthält der Komplex weitere, vorzugsweise anionische und unter diesen insbesondere ein- oder zweizählige Liganden. Zu diesen gehören insbesondere die Halogenide wie Fluorid, Chlorid, Bromid und Iodid, und die (NO₂)⁻-Gruppe, das heißt ein Nitro-Ligand oder ein Nitrito-Ligand. Die (NO₂)⁻-Gruppe kann an ein Übergangsmetall auch chelatbildend gebunden sein oder sie kann zwei Übergangsmetallatome asymmetrisch oder η¹-O-verbrücken. Außer den genannten Liganden können die Übergangsmetallkomplexe noch weitere, in der Regel einfacher aufgebaute Liganden, insbesondere ein- oder mehrwertige Anionliganden, tragen. In Frage kommen beispielsweise Nitrat, Actetat, Trifluoracetat, Formiat, Carbonat, Citrat, Oxalat, Perchlorat sowie komplexe Anionen wie Hexafluorophosphat. Die Anionliganden sollen für den Ladungsausgleich zwischen Übergangsmetall-Zentralatom und dem Ligandensystem sorgen. Auch die Anwesenheit von Oxo-Liganden, Peroxo-Liganden und Imino-Liganden ist möglich. Insbesondere derartige Liganden können auch verbrückend wirken, so daß mehrkernige Komplexe entstehen. Im Falle verbrückter, zweikerniger Komplexe müssen nicht beide Metallatome im Komplex gleich sein. Auch der Einsatz zweikerniger Komplexe, in denen die beiden Übergangsmetallzentralatome unterschiedliche Oxidationszahlen aufweisen, ist möglich. Falls Anionliganden fehlen oder die Anwesenheit von Anionliganden nicht zum Ladungsausgleich im Komplex führt, sind in den gemäß der Erfindung zu verwendenden Übergangsmetallkomplex-Verbindungen anionische Gegenionen anwesend, die den kationischen Übergangsmetall-Komplex neutralisieren. Zu diesen anionischen Gegenionen gehören insbesondere Nitrat, Hydroxid, Hexafluorophosphat, Sulfat, Chlorat, Perchlorat, die Halogenide wie Chlorid oder die Anionen von Carbonsäuren wie Formiat, Acetat, Oxalat, Benzoat oder Citrat.

[0036] Beispiele für derartige gewünschtenfalls zusätzlich zum erfindungswesentlichen Bleichsystem einsetzbare Übergangsmetallkomplex-Verbindungen sind Mn(IV)₂(μ-O)₃(1,4,7-trimethyl-1,4,7-triazacyclononan)-di-hexafluorophosphat, [N,N'-Bis[(2-hydroxy-5-vinylphenyl)-methylen]-1,2-diaminocyclohexan]-mangan-(III)-chlorid, [N,N'-Bis[(2-hydroxy-5-nitrophenyl)-methylen]-1,2-diaminocyclohexan]-mangan-(III)-acetat, [N,N'-Bis[(2-hydroxyphenyl)-methylen]-1,2-phenylendiamin]-mangan-(III)-acetat, [N,N'-Bis[(2-hydroxyphenyl)-methyl-]

len]-1,2-diaminocyclohexan]-mangan-(III)-chlorid, [N,N'-Bis[(2-hydroxyphenyl)-methylen]-1,2-diaminoethan]-mangan-(III)-chlorid, [N,N'-Bis[(2-hydroxy-5-sulfonatophenyl)-methylen]-1,2-diaminoethan]-mangan-(III)-chlorid, Manganoxalatokomplexe, Nitropentammin-cobalt(III)-chlorid, Nitritopentammin-cobalt(III)-chlorid, Hexammincobalt(III)-chlorid, Chloropentammin-cobalt(III)-chlorid sowie der Peroxo-Komplex $[(\text{NH}_3)_5\text{Co}-\text{O}-\text{O}-\text{Co}(\text{NH}_3)_5]\text{Cl}_4$.

[0037] Als in den erfindungsgemäßen Mitteln gegebenenfalls enthaltene Enzyme kommen insbesondere solche aus der Klasse der Proteasen, Lipasen, Cutinasen, Amylasen, Pullulanasen, Xylanasen, Hemicellulasen, Cellulasen, Peroxidasen sowie Oxidasen beziehungsweise deren Gemische in Frage, wobei der Einsatz von Protease, Amylase, Lipase und/oder Cellulase besonders bevorzugt ist. Der Anteil beträgt vorzugsweise 0,2 Gew.-% bis 1,5 Gew.-%, insbesondere 0,5 Gew.-% bis 1 Gew.-%. Die Enzyme können in üblicher Weise an Trägerstoffen adsorbiert und/oder in Hüllsubstanzen eingebettet sein oder als konzentrierte, möglichst wasserfreie Flüssigformulierungen eingearbeitet werden.

[0038] Geeignete Vergrauungsinhibitoren beziehungsweise soil-release-Wirkstoffe sind Celluloseether, wie Carboxymethylcellulose, Methylcellulose, Hydroxyalkylcellulosen und Cellulosemischether, wie Methylhydroxyethylcellulose, Methylhydroxypropylcellulose und Methyl-Carboxymethylcellulose. Vorzugsweise werden Natrium-Carboxymethylcellulose und deren Gemische mit Methylcellulose eingesetzt. Zu den üblicherweise eingesetzten Soil-release-Wirkstoffen gehören Copolyester, die Dicarbonsäureeinheiten, Alkylenglykoleinheiten und Polyalkylenglykoleinheiten enthalten. Der Anteil an Vergrauungsinhibitoren und/oder soil-release-Wirkstoffen in erfindungsgemäßen Mitteln liegt im allgemeinen nicht über 2 Gew.-% und beträgt vorzugsweise 0,5 Gew.-% bis 1,5 Gew.-%.

[0039] Als optische Aufheller für insbesondere Textilien aus Cellulosefasern (zum Beispiel Baumwolle) können beispielsweise Derivate der Diaminostilbendisulfonsäure beziehungsweise deren Alkalimetallsalze enthalten sein. Geeignet sind zum Beispiel Salze der 4,4'-Bis(2-anilino-4-morpholino-1,3,5-triazin-6-yl-amino)-stilben-2,2'-disulfonsäure oder gleichartig aufgebaute Verbindungen, die anstelle der Morpholinogruppe eine Diethanolaminogruppe, eine Methylaminogruppe oder eine 2-Methoxyethylaminogruppe tragen. Weiterhin können Aufheller vom Typ des substituierten 4,4'-Distyryl-diphenyl anwesend sein, zum Beispiel 4,4'-Bis-(4-chlor-3-sulfostyryl)-diphenyl. Auch Gemische von Aufhellern können verwendet werden. Für Polyamidfasern eignen sich besonders gut Aufheller vom Typ der 1,3-Diaryl-2-pyrazoline, beispielsweise 1-(p-Sulfoamoylphenyl)-3-(p-chlorphenyl)-2-pyrazolin sowie gleichartig aufgebaute Verbindungen. Der Gehalt des Mittels an optischen Aufhellern beziehungsweise Aufhellergemischen liegt im allgemeinen nicht über 1 Gew.-%, vorzugsweise 0,05 Gew.-% bis 0,5 Gew.-%. In einer bevorzugten Ausführungsform der Erfindung ist das Mittel frei von derartigen Wirkstoffen.

[0040] Zu den in den erfindungsgemäßen Mitteln einsetzbaren üblichen Schaumregulatoren gehören beispielsweise Polysiloxan-Kieselsäure-Gemische, wobei die darin enthaltene feinteilige Kieselsäure vorzugsweise silaniert oder anderweitig hydrophobiert ist. Die Polysiloxane können sowohl aus linearen Verbindungen wie auch aus vernetzten Polysiloxan-Harzen sowie aus deren Gemischen bestehen. Weitere Entschäumer sind Paraffinkohlenwasserstoffe, insbesondere Mikroparaffine und Paraffinwachse, deren Schmelzpunkt oberhalb 40°C liegt, gesättigte Fettsäuren beziehungsweise Seifen mit insbesondere 20 bis 22 C-Atomen, zum Beispiel Natriumbehenat, und Alkalisalze von Phosphorsäuremono- und/oder -dialkylestern, in denen die Alkylketten jeweils 12 bis 22 C-Atome aufweisen. Unter diesen wird bevorzugt Natriummonoalkylphosphat und/oder -dialkylphosphat mit C₁₆- bis C₁₈-Alkylgruppen eingesetzt. Der Anteil der Schaumregulatoren kann vorzugsweise 0,2 Gew.-% bis 2 Gew.-% betragen.

[0041] Zu den in den erfindungsgemäßen Mitteln, insbesondere wenn sie in flüssiger oder pastöser Form vorliegen, verwendbaren organischen Lösungsmitteln gehören Alkohole mit 1 bis 4 C-Atomen, insbesondere Methanol, Ethanol, Isopropanol und tert.-Butanol, Diole mit 2 bis 4 C-Atomen, insbesondere Ethylenglykol und Propylenglykol, sowie deren Gemische und die aus den genannten Verbindungsklassen ableitbaren Ether. Derartige wassermischbare Lösungsmittel sind in erfindungsgemäßen Mitteln in Mengen von vorzugsweise nicht über 20 Gew.-%, insbesondere von 1 Gew.-% bis 15 Gew.-%, vorhanden.

[0042] Zur Einstellung eines gewünschten, sich durch die Mischung der übrigen Komponenten nicht von selbst ergebenden pH-Werts können die erfindungsgemäßen Mittel system- und umweltverträgliche Säuren, insbesondere Citronensäure, Essigsäure, Weinsäure, Äpfelsäure, Milchsäure, Glykolsäure, Bernsteinsäure, Glutarsäure und/oder Adipinsäure, aber auch Mineralsäuren, insbesondere Schwefelsäure oder Alkalihydrogensulfate, oder Basen, insbesondere Ammonium- oder Alkalihydroxide, enthalten. Derartige pH-Regulatoren sind

in den erfindungsgemäßen Mitteln vorzugsweise nicht über 10 Gew.-%, insbesondere von 0,5 Gew.-% bis 6 Gew.-%, enthalten.

[0043] Die Herstellung der erfindungsgemäßen festen Mittel bietet keine Schwierigkeiten und kann in im Prinzip bekannter Weise, zum Beispiel durch Sprühtrocknen oder Granulation, erfolgen, wobei Persauerstoffverbindung und Bleichkatalysator gegebenenfalls später getrennt zugesetzt werden.

[0044] Erfindungsgemäße Mittel 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.

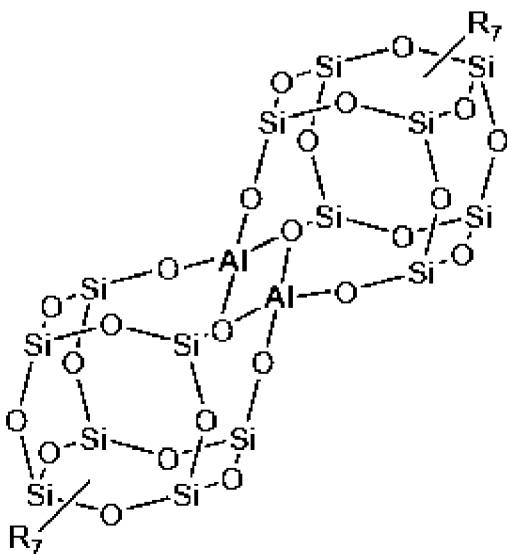
[0045] Die erfindungsgemäßen Mittel liegen vorzugsweise als pulverförmige, granulare oder tablettenförmige Präparate vor, die in an sich bekannter Weise, beispielsweise durch Mischen, Granulieren, Walzenkompaktieren und/oder durch Sprühtrocknung der thermisch belastbaren Komponenten und Zumischen der empfindlicheren Komponenten, zu denen insbesondere Enzyme, Bleichmittel und das bleichaktivierende System zu rechnen sind, hergestellt werden können. Zur Herstellung erfindungsgemäßer Mittel mit erhöhtem Schüttgewicht, insbesondere im Bereich von 650 g/l bis 950 g/l, ist ein Extrusionsschritt aufweisendes Verfahren bevorzugt.

[0046] Zur Herstellung von erfindungsgemäßen Reinigungsmitteln in Tablettenform geht man vorzugsweise derart vor, daß man alle Bestandteile in einem Mischer miteinander vermischt und das Gemisch mittels herkömmlicher Tablettenpressen, beispielsweise Exzenterpressen oder Rundläuferpressen, mit Preßdrücken im Bereich von $200 \cdot 10^5$ Pa bis $1\,500 \cdot 10^5$ Pa verpresst. Man erhält so problemlos bruchfeste und dennoch unter Anwendungsbedingungen ausreichend schnell lösliche Tabletten mit Biegefestigkeit von normalerweise über 150 N. Vorzugsweise weist eine derart hergestellte Tablette ein Gewicht von 15 g bis 40 g, insbesondere von 20 g bis 30 g auf, bei einem Durchmesser von 35 mm bis 40 mm.

[0047] Die Herstellung erfindungsgemäßer Mittel in Form von nicht staubenden, lagerstabil rieselfähigen Pulvern und/oder Granulaten mit hohen Schüttdichten im Bereich von 800 bis 1000 g/l kann auch dadurch erfolgen, daß man in einer ersten Verfahrensteilstufe die Builder-Komponenten mit wenigstens einem Anteil flüssiger Mischungskomponenten unter Erhöhung der Schüttdichte dieses Vorgemisches vermischt und nachfolgend – gewünschtenfalls nach einer Zwischentrocknung – die weiteren Bestandteile des Mittels, darunter das bleichaktivierende System, mit dem so gewonnenen Vorgemisch vereinigt.

Beispiele

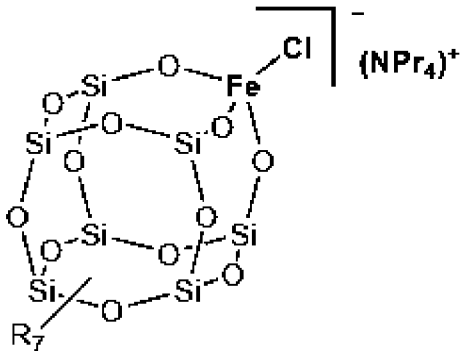
Beispiel 1: Herstellung von M1 (R = Isobutyl),



[0048] Wie in Dalton Trans. 2008, 3655 beschrieben wurden zu einer Lösung von 6,67 g (8,42 mmol) $(i\text{-C}_4\text{H}_9)_7\text{Si}_7\text{O}_9(\text{OH})_3$ in 20 ml Tetrahydrofuran innerhalb von 5 Minuten 1,71 g (8,38 mmol) durch Destillation zuvor in die trimere flüssige Form überführtes Aluminiumtriisopropoxid zugegeben. Die Reaktionsmischung

wurde über Nacht bei 40°C gerührt. Anschließend wurde das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Man erhielt 6,46 g (7,9 mmol, 94%) $(i\text{-C}_4\text{H}_9)_7\text{Si}_7\text{O}_{12}\text{Al}(\text{M1})$, das in der oben gezeigten dimeren Form kristallisierte.

Beispiel 2: Herstellung von M2 (R = Isobutyl),

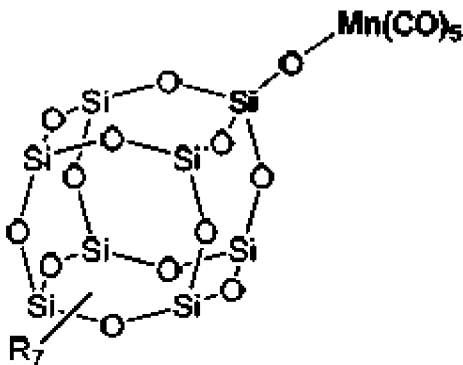


[0049] Tetrapropylammoniumtetrachloroferrat(III) wurde durch Zugabe von Tetrapropylammoniumchlorid in konzentrierter HCl zu einer Lösung von wasserfreiem FeCl_3 hergestellt.

[0050] In Anlehnung an die in Inorg. Chem. Comm., 6, 2008, 431 veröffentlichte Vorschrift wurden zu einer Lösung von 24,10 g (30 mmol) $(i\text{-C}_4\text{H}_9)_7\text{Si}_7\text{O}_9(\text{OH})_3$ und 12,00 g Tetrapropylammoniumtetrachloroferrat(III) in 200 ml Tetrahydrofuran 16 ml (110 mmol) Triethylamin zugetropft. Die Reaktionsmischung wurde über Nacht gerührt. Anschließend wurde das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Der Rückstand wurde in 100 ml Hexan aufgenommen. Nach Filtration und Entfernen des Lösungsmittels erhielt man 30 g M2 als grünen Feststoff.

Berechnet (%) für $\text{C}_{40}\text{H}_{91}\text{Si}_7\text{O}_{12}\text{NFeCl}$:	C 45,07; H 8,60; N 1,31; Fe 5,24
gefunden:	C 44,90; H 7,72; N 1,42; Fe 5,25

Beispiel 3: Herstellung von M3 (R = Isobutyl),



[0051] In Anlehnung an die in Chem. Eur. J., 11, 2005, 7358 veröffentlichte Vorschrift wurden zu einer Lösung von 11,58 g (13,9 mmol) $(i\text{-C}_4\text{H}_9)_7\text{Si}_7\text{O}_9(\text{OH})_3$ und 3,90 g (14,0 mmol) Pentacarbonylmangan(I)bromid in Toluol 2,20 g (220 mmol) Triethylamin zugegeben. Die Reaktionsmischung wurde 7 Tage gerührt. Anschließend wurde das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Der Rückstand wurde mit Hexan extrahiert. Nach Filtration und Entfernen des Lösungsmittels erhielt man M3 als Öl, das sich langsam zu einem Wachs verfestigte.

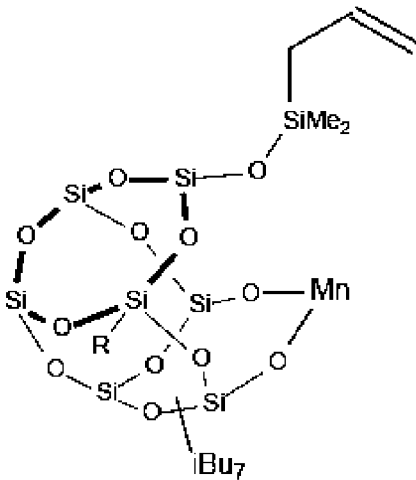
Beispiel 4: Herstellung weiterer metallmodifizierter polyhedraler Oligosilsesquioxane

A) Synthese von Allyldimethylsilyl(isobutylPOSS)disilanol, $(\text{C}_4\text{H}_9)_7\text{Si}_7\text{O}_9(\text{OH})_2\text{OSiMe}_2\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$

[0052] Zu einer Lösung von 60 g (76 mmol) $(i\text{-C}_4\text{H}_9)_7\text{Si}_7\text{O}_9(\text{OH})_3$ und 14 ml (100 mmol) Triethylamin in 600 ml THF wurde innerhalb von 30 Minuten eine Lösung von 10,69 g (79 mmol) Allyldimethylchlorosilan in 10 ml Ethylether tropfenweise zugefügt. Die Suspension wurde 3 Tage gerührt und anschließend 3 mal mit 1 M wässriger HCl extrahiert. Die organische Phase wurde über MgSO_4 getrocknet. Nach Zugabe von Acetonitril schied sich das Produkt als Öl ab, das bei Kühlung auf -30°C kristallisierte. Es wurde kalt abfiltriert und bei

50°C im Vakuum getrocknet. Ausbeute 62,8 g (70 mmol, 91%). ^1H - und ^{13}C -NMR waren in Übereinstimmung mit der Struktur.

B) Herstellung von M4,

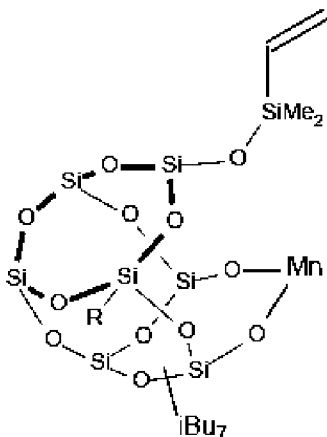


[0053] Zu einer Lösung von 9,44 g (10,6 mmol) $(\text{C}_4\text{H}_9)_7\text{Si}_7\text{O}_9(\text{OH})_2\text{OSiMe}_2\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$ in 75 ml Diethylether wurde innerhalb von 30 Minuten eine Lösung von 4,04 g (10,7 mmol) $\text{Mn}(\text{N}(\text{SiMe}_3)_2)_2$ in 30 ml Diethylether tropfenweise zugefügt. Die leicht rosafarbene Lösung wurde 16 Stunden gerührt, das Lösungsmittel wurde abgezogen und das als Öl angefallene Produkt durch Einfrieren mit flüssigem Stickstoff und Auftauen als rosa-brauner Feststoff isoliert. Ausbeute 9,64 g.

C) Synthese von Vinyldimethylsilyl(isobutylPOSS)disilanol, $(\text{C}_4\text{H}_9)_7\text{Si}_7\text{O}_9(\text{OH})_2\text{OSiMe}_2\text{CH}=\text{CH}$

[0054] Zu einer Lösung von 61,8 g (78 mmol) $(i\text{-C}_4\text{H}_9)_7\text{Si}_7\text{O}_9(\text{OH})_3$ und 19 ml (150 mmol) Triethylamin in 600 ml THF wurde innerhalb von 30 Minuten eine Lösung von 9,50 g (79 mmol) Vinyldimethylchlorsilan in 10 ml Diethylether tropfenweise zugefügt. Die Suspension wurde 16 Stunden gerührt und anschließend 4 mal mit 1 M wässriger HCl extrahiert. Die organische Phase wurde über MgSO_4 getrocknet und auf ihr halbes Volumen aufkonzentriert. Nach Zugabe von Acetonitril schied sich das Produkt als Öl ab, das bei Kühlung auf 0°C kristallisierte. Es wurde kalt abfiltriert und bei 50°C im Vakuum getrocknet. Ausbeute 62,9 g (72 mmol, 93%). ^1H - und ^{13}C -NMR waren in Übereinstimmung mit der Struktur.

D) Herstellung von M5,

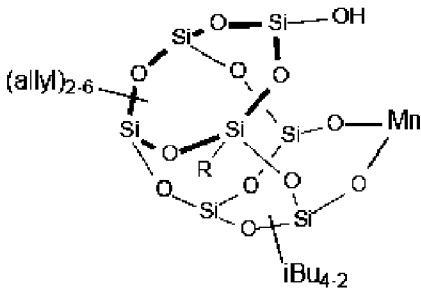


[0055] Zu einer Lösung von 8,77 g (10,0 mmol) $(\text{C}_4\text{H}_9)_7\text{Si}_7\text{O}_9(\text{OH})_2\text{OSiMe}_2\text{CH}=\text{CH}_2$ in 50 ml Diethylether wurde innerhalb von 30 Minuten eine Lösung von 3,76 g (10,0 mmol) $\text{Mn}(\text{N}(\text{SiMe}_3)_2)_2$ in 20 ml Diethylether tropfenweise zugefügt. Die leicht rosafarbene Lösung wurde 16 Stunden gerührt, das Lösungsmittel wurde abgezogen und das als Schaum angefallene Produkt isoliert. Ausbeute 8,76 g.

E) Synthese von $(\text{Allyl})_{2,6}(\text{isobutyl})_{4,2}\text{Si}_7\text{O}_9(\text{OH})_3$:

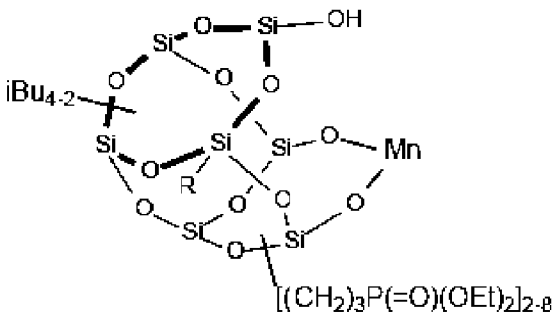
[0056] Eine Lösung von 36,00 g Lithiumhydroxid-Monohydrat, 70,75 g Allyltrimethoxysilan und 116,41 g Isobutyltrimethoxysilan und 10,88 g Wasser in 820 ml Ethanol wurde über Nacht unter Rückfluß erhitzt. Die Lösung wurde auf Raumtemperatur abgekühlt, auf eine Mischung von 1 kg Eis mit 150 ml 37% HCl gegossen und mit 300 ml Pentan extrahiert. Die organische Phase wurde abgetrennt, 4 mal mit je 1 ml HCl in 100 ml Eiswasser gewaschen. Nach Trocknen wurde das Lösungsmittel abgezogen; man erhielt ein sirup-artiges Produkt. Ausbeute 101,29 g.

F) Herstellung von M6,



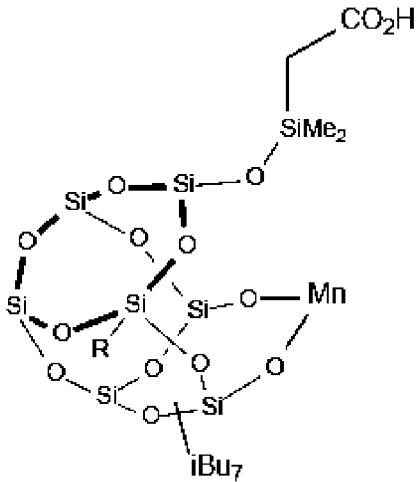
[0057] Zu einer Lösung von 16,2 g $(\text{Allyl})_{2,6}(\text{isobutyl})_{4,2}\text{Si}_7\text{O}_9(\text{OH})_3$ in 150 ml Diethylether wurde eine Lösung von 8,0 g $\text{Mn}(\text{N}(\text{SiMe}_3)_2)_2$ in 60 ml Diethylether zugefügt. Die rosa-braune Lösung wurde 3 Tage gerührt, das Lösungsmittel wurde abgezogen und das als rosa Schaum angefallene Produkt isoliert. Ausbeute 16,6 g.

G), Herstellung von M7,



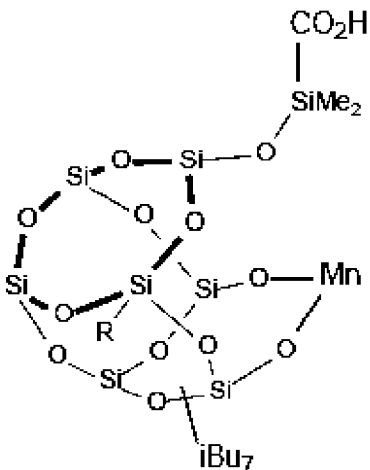
[0058] Eine Mischung von 5,46 g M6, 12 ml Toluol und 5,0 g (3,5 Äquivalente) frisch destilliertes $\text{HPO}(\text{OEt})_2$ wurde bei 90°C für 2 Stunden gerührt. Der Überstand wurde vom sich nach Stehenlassen über Nacht gebildeten Niederschlag dekantiert, der Niederschlag mit Toluol gewaschen und im Vakuum getrocknet; man erhielt 1,75 g M7. Das Toluol wurde mit dem Dekantat vereinigt, nach Abziehen des Lösungsmittels erhielt man weitere 4,12 g M7.

H) Herstellung von M8,



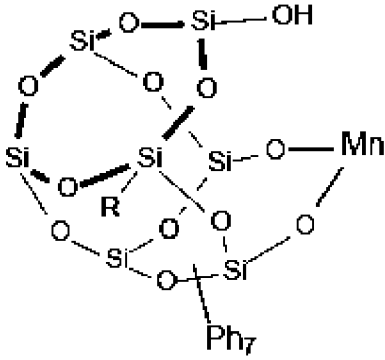
[0059] Eine auf -78°C gekühlte Lösung von 1,56 g M4 in 35 ml Dichlormethan, durch die gasförmiger Sauerstoff (ca. 200 ml pro Minute) geleitet wurde, wurde unter Rühren mit Hilfe eines mit 50% Leistung betriebenen Ozongenerators (Ozonetech) 5 Sekunden lang ozonolysiert. Das Reaktionsgemisch wurde auf Raumtemperatur erwärmen lassen und die Ozonolyse wurde für 30 Minuten fortgesetzt. Anschließend wurde 1 weitere Stunde gerührt. Das Lösungsmittel wurde abgezogen, man erhielt 1,36 g M8 als klebrigen Feststoff.

I) Herstellung von M9,



[0060] Eine auf -78°C gekühlte Lösung von 1,53 g M5 in 55 ml Dichlormethan, durch die gasförmiger Sauerstoff (ca. 200 ml pro Minute) geleitet wurde, wurde unter Rühren mit Hilfe eines mit 50% Leistung betriebenen Ozongenerators (Ozonetech) 20 Minuten und anschließend 7 Minuten ohne Kühlung ozonolysiert. Das Reaktionsgemisch wurde 2 weitere Stunden gerührt. Das Lösungsmittel wurde abgezogen, man erhielt 1,51 g festes M9.

J) Herstellung von M10,



[0061] Zu einer Lösung von 13,3 g $\text{Ph}_7\text{Si}_7\text{O}_9(\text{OH})_3$ in 150 ml Diethylether wurde eine Lösung von 5,7 g Mn $(\text{N}(\text{SiMe}_3)_2)_2$ in 60 ml Diethylether zugefügt. Das Reaktionsgemisch wurde über Nacht gerührt, filtriert, und das Lösungsmittel wurde abgezogen. Man erhielt M10 als weißen Feststoff. Ausbeute 15,4 g.

Beispiel 5: Bleichversuche

[0062] Es wurden miniaturisierte Waschversuche bei den in der nachfolgenden Tabelle angegebenen Temperaturen mit standardisierten Heidelbeersaft- oder Teeansammlungen auf Baumwolle unter Einsatz eines TAED- und bleichmittelhaltigen Waschmittels V1 (enthaltend 12,5 Gew.-% Natriumpercarbonat und 3,5 Gew.-% TAED), das zusammen mit jeweils einer der in den Beispielen 1 bis 3 hergestellten Verbindung (Einsatzmenge jeweils 1,67 g/l) in Wasser gegeben wurde. Zum Vergleich wurde eine ansonsten identische Waschlauge angesetzt, die nur das Waschmittel V1 enthielt. Die Auswertung erfolgte über Farbabstandsmessung gemäß der $L^*a^*b^*$ -Werte und der daraus berechneten Y-Werte als Maß für die Helligkeit. Die folgende Tabelle zeigt die dY-Werte, die sich aus der Differenz $Y(\text{nach dem Waschen}) - Y(\text{vor dem Waschen})$ ergaben.

	V1	V1 + M1	V1 + M2	V1 + M3
Heidelbeere, 20°C	52,9	54,9	54,5	55,2
Tee, 20°C	49,7	n.b.	n.b.	51,4
Heidelbeere, 40°C	63,9	64,3	n.b.	64,8
Tee, 40°C	57,3	57,8	n.b.	59,4

n.b.: nicht bestimmt

[0063] Die dY-Werte bei Einsatz der erfindungswesentlichen Kombination sind größer als diejenigen, die sich beim Einsatz nur des Waschmittels ergeben, was einem höheren Weißgrad und somit einer verbesserten Fleckentfernung entspricht.

ZITATE ENTHALTEN IN DER BESCHREIBUNG

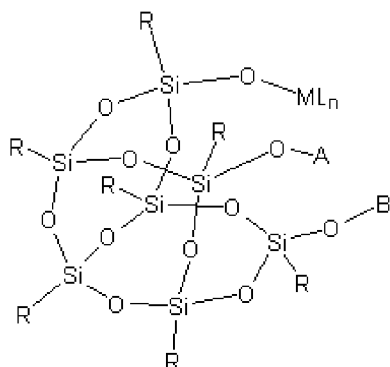
Diese Liste der vom Anmelder aufgeführten Dokumente wurde automatisiert erzeugt und ist ausschließlich zur besseren Information des Lesers aufgenommen. Die Liste ist nicht Bestandteil der deutschen Patent- bzw. Gebrauchsmusteranmeldung. Das DPMA übernimmt keinerlei Haftung für etwaige Fehler oder Auslassungen.

Zitierte Nicht-Patentliteratur

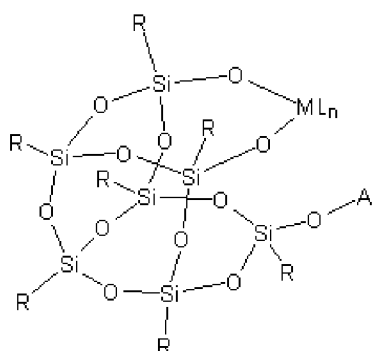
- D.B. Cordes, P.D. Lickiss und F. Rataboul in Chem. Rev. 2010, 110, 2081–2173 [0008]
- Inorg. Chem. Comm., 6, 2008, 431 [0050]
- Chem. Eur. J., 11, 2005, 7358 [0051]

Patentansprüche

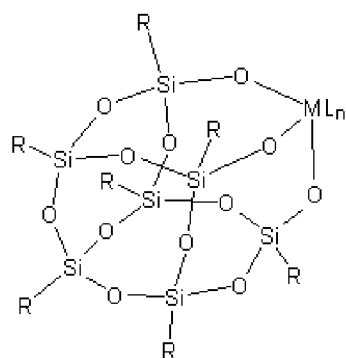
1. Verwendung eines Systems aus unter Perhydrolysebedingungen peroxocarbonsäureliefernder Substanz und einem metallmodifizierten polyhedralen Oligosilsesquioxan der allgemeinen Formel I, II, III oder IV



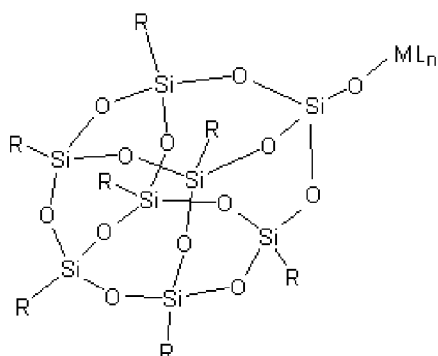
I



II



III



IV

in denen

M für ein Metallatom, insbesondere ausgewählt aus Al, Mn, Fe, In, Co, Ni, Ti, V, Ce, W, Mo, Au, Pd, Pt und Cu, steht,

L für einen anionischen oder neutralen Liganden steht,

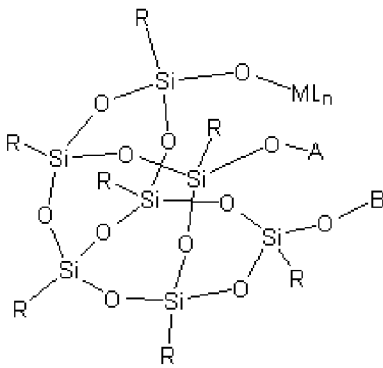
n für 0 oder eine ganze Zahl von 1 bis 5, steht,

A und B für $-H$, $-ML_n$ oder $-SiR^1R^2R^3$ stehen, wobei R^1 , R^2 und R^3 unabhängig voneinander für $-OH$, $-COOH$, $-OR$ oder R stehen,

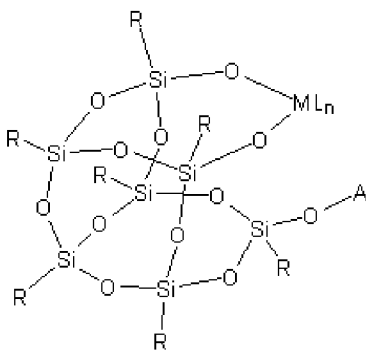
R für eine gewünschtenfalls ein- oder mehrfach carboxy-, phosphono-, sulfo-, sulfato- und/oder hydroxy-substituierte Alkyl-, Aryl-, Alkaryl- oder Aralkylgruppe mit 1 bis 44 C-Atomen, die in ihrer Alkylkette auch durch ein oder mehrere nicht benachbarte O-Atome unterbrochen sein kann, steht,

wobei in der Verbindung gemäß Formel I, Formel II, Formel III oder Formel IV nicht alle L die gleiche Bedeutung haben müssen und nicht alle R die gleiche Bedeutung haben müssen, als Aktivator für insbesondere anorganische Persauerstoffverbindungen in Oxidations-, Wasch-, Reinigungs- oder Desinfektionslösungen.

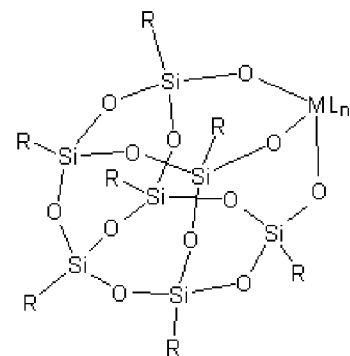
2. Verwendung eines Systems aus unter Perhydrolysebedingungen peroxocarbonsäureliefernder Substanz und einem metallmodifizierten polyhedralem Oligosilsesquioxan der allgemeinen Formel I, II, III oder IV



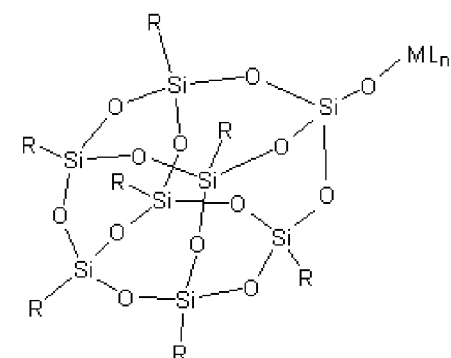
I



II



III



IV

in denen

M für ein Metallatom, insbesondere ausgewählt aus Al, Mn, Fe, In, Co, Ni, Ti, V, Ce, W, Mo, Au, Pd, Pt und Cu, steht,

L für einen anionischen oder neutralen Liganden steht,

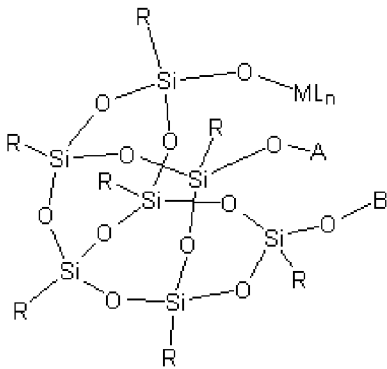
n für 0 oder eine ganze Zahl von 1 bis 5, steht,

A und B für -H, $-ML_n$ oder $-SiR^1R^2R^3$ stehen, wobei R^1 , R^2 und R^3 unabhängig voneinander für -OH, -COOH, -OR oder R stehen,

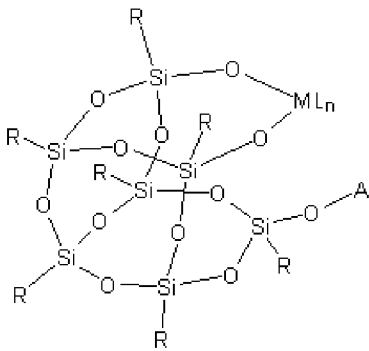
R für eine gewünschtenfalls ein- oder mehrfach carboxy-, phosphono-, sulfo-, sulfato- und/oder hydroxy-substituierte Alkyl-, Aryl-, Alkaryl- oder Aralkylgruppe mit 1 bis 44 C-Atomen, die in ihrer Alkylkette auch durch ein oder mehrere nicht benachbarte O-Atome unterbrochen sein kann, steht,

wobei in der Verbindung gemäß Formel I, Formel II, Formel III oder Formel IV nicht alle L die gleiche Bedeutung haben müssen und nicht alle R die gleiche Bedeutung haben müssen, zum Bleichen von Farbansammlungen beim Waschen von Textilien, insbesondere in wässriger, tensidhaltiger Flotte, oder in Reinigungslösungen für harte Oberflächen, insbesondere für Geschirr, zum Bleichen von gefärbten Ansammlungen, insbesondere von Tee.

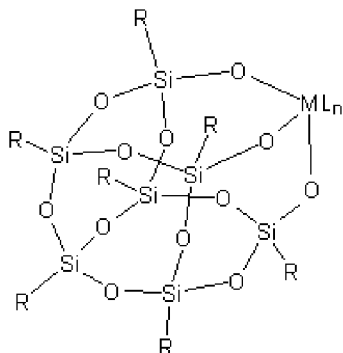
3. Verfahren zur Herstellung von Peroxocarbonsäure aus Persauerstoffverbindung und unter Perhydrolysebedingungen peroxocarbonsäureliefernder Substanz, **dadurch gekennzeichnet**, dass man ein metallmodifiziertes polyhedrales Oligosilsesquioxan der allgemeinen Formel I, II, III oder IV



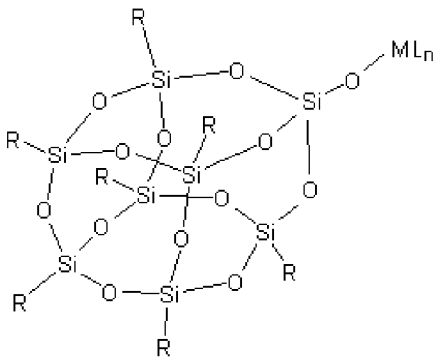
I



II



III



IV

in denen

M für ein Metallatom, insbesondere ausgewählt aus Al, Mn, Fe, In, Co, Ni, Ti, V, Ce, W, Mo, Au, Pd, Pt und Cu, steht,

L für einen anionischen oder neutralen Liganden steht,

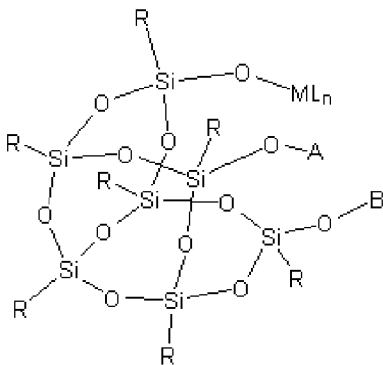
n für 0 oder eine ganze Zahl von 1 bis 5, steht,

A und B für -H, $-ML_n$ oder $-SiR^1R^2R^3$ stehen, wobei R^1 , R^2 und R^3 unabhängig voneinander für -OH, -COOH, -OR oder R stehen,

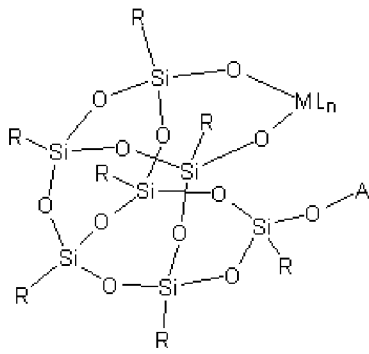
R für eine gewünschtenfalls ein- oder mehrfach carboxy-, phosphono-, sulfo-, sulfato- und/oder hydroxy-substituierte Alkyl-, Aryl-, Alkaryl- oder Aralkylgruppe mit 1 bis 44 C-Atomen, die in ihrer Alkylkette auch durch ein oder mehrere nicht benachbarte O-Atome unterbrochen sein kann, steht,

wobei in der Verbindung gemäß Formel I, Formel II, Formel III oder Formel IV nicht alle L die gleiche Bedeutung haben müssen und nicht alle R die gleiche Bedeutung haben müssen, einsetzt.

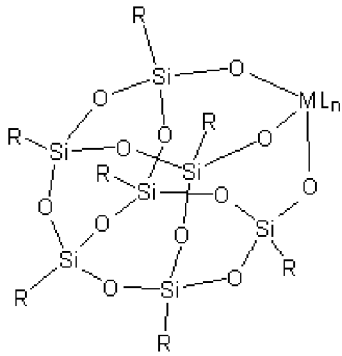
4. Wasch-, Reinigungs- oder Desinfektionsmittel, **dadurch gekennzeichnet**, daß es unter Perhydrolysebedingungen Peroxocarbonsäure-liefernde Verbindung und ein metallmodifiziertes polyhedrales Oligosilsesquioxan der allgemeinen Formel I, II, III oder IV



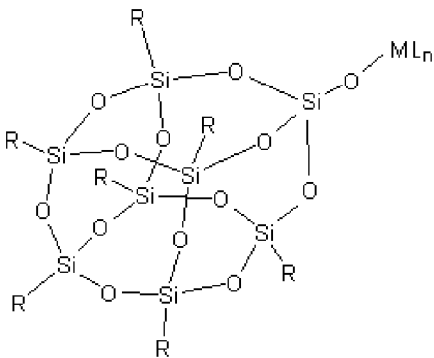
I



II



III



IV

in denen

M für ein Metallatom, insbesondere ausgewählt aus Al, Mn, Fe, In, Co, Ni, Ti, V, Ce, W, Mo, Au, Pd, Pt und Cu, steht,

L für einen anionischen oder neutralen Liganden steht,

n für 0 oder eine ganze Zahl von 1 bis 5, steht,

A und B für -H, -ML_n oder -SiR¹R²R³ stehen, wobei R¹, R² und R³ unabhängig voneinander für -OH, -COOH, -OR oder R stehen,

R für eine gewünschtenfalls ein- oder mehrfach carboxy-, phosphono-, sulfo-, sulfato- und/oder hydroxy-substituierte Alkyl-, Aryl-, Alkaryl- oder Aralkylgruppe mit 1 bis 44 C-Atomen, die in ihrer Alkylkette auch durch ein oder mehrere nicht benachbarte O-Atome unterbrochen sein kann, steht,

wobei in der Verbindung gemäß Formel I, Formel II, Formel III oder Formel IV nicht alle L die gleiche Bedeutung haben müssen und nicht alle R die gleiche Bedeutung haben müssen, enthält.

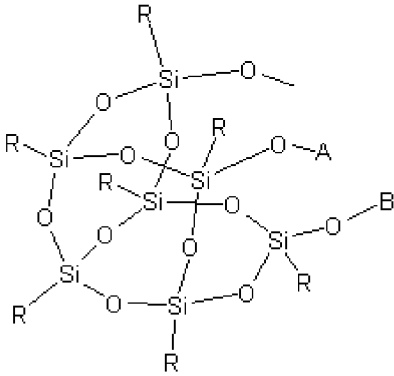
5. Mittel nach Anspruch 4, **dadurch gekennzeichnet**, dass es Persauerstoffverbindung enthält.

6. Mittel nach Anspruch 4 oder 5, **dadurch gekennzeichnet**, dass es 0,01 Gew.-% bis 15 Gew.-%, insbesondere 1 Gew.-% bis 11 Gew.-% unter Perhydrolysebedingungen Peroxocarbonsäure-liefernder Verbindung enthält.

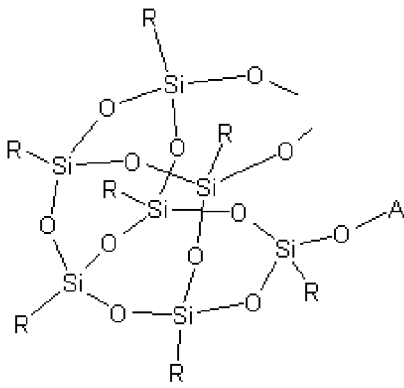
7. Verwendung nach Anspruch 1 oder 2, oder Verfahren nach Anspruch 3, oder Mittel nach Anspruch 5, **dadurch gekennzeichnet**, dass es sich um eine anorganische Persauerstoffverbindung handelt.

8. Verwendung, Verfahren oder Mittel nach einem der voranstehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet**, dass das Molverhältnis von Peroxocarbonsäure-liefernder Verbindung zu der Verbindung gemäß allgemeiner Formel I, II, III oder IV 20:1 bis 1:10, insbesondere 10:1 bis 1:2 beträgt.

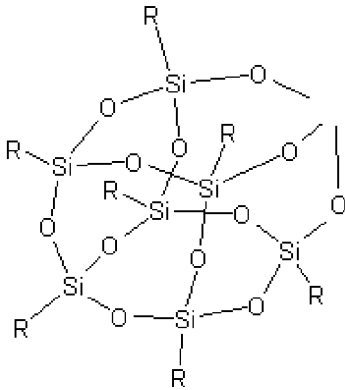
9. Verwendung, Verfahren oder Mittel nach einem der voranstehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet**, dass in der Verbindung der allgemeinen Formel I, II, III oder IV das Metall M aus Al, In, Fe und deren Mischungen ausgewählt wird, und/oder dass der Ligand L aus CO , Br^- , Cl^- , I^- , OH^- , BF_4^- , NO_3^- , CH_3SO_3^- , SCN^- , PF_6^- , $\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_6\text{SO}_3^-$, SO_4^{2-} und/oder der monodentaten Gruppe G1, der bidentaten Gruppe G2, der tridentaten Gruppe G3 und/oder der monodentaten Gruppe G4



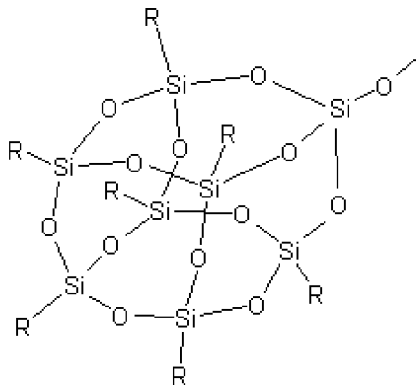
G1



G2



G3



G4

und deren Mischungen ausgewählt wird, und/oder dass der Substituent R aus den Alkylgruppen mit 1 bis 13 C-Atomen, insbesondere 1 bis 6 C-Atomen, den Gruppen $-(CH_2)_p-COOH$, $-(CH_2)_p-PO(OH)_2$, $-(CH_2)_p-PO(OR')_2$, $-(CH_2)_p-SO_3H$, $-(CH_2)_q-(O-CH_2-CH_2)_r-OR'$, $-(CH_2)_p-O-SO_3H$, $-(CH_2)_q-CHOH-CH_2OH$, $-(CH_2)_q-CH(COOH)-CH_2-COOH$, in denen p für eine Zahl von 1 bis 4, q für eine Zahl von 0 bis 4, r für eine Zahl von 0 bis 20 und R' für eine Alkylgruppe mit 1 bis 13 C-Atomen, insbesondere 1 bis 6 C-Atomen steht, und deren Mischungen ausgewählt wird.

10. Verwendung, Verfahren oder Mittel nach einem der voranstehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet**, dass man die unter Perhydrolysebedingungen Peroxocarbonsäure-liefernde Verbindung aus den Verbindungen, die unter Perhydrolysebedingungen gegebenenfalls substituierte Perbenzoesäure und/oder aliphatische Peroxocarbonsäuren mit 1 bis 12 C-Atomen, insbesondere 2 bis 4 C-Atomen ergeben, allein oder in Mischungen, auswählt.

Es folgen keine Zeichnungen