(19) Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets

(11) **EP 3 516 033 B1**

(12) **EUROPÄISCHE PATENTSCHRIFT**

(45) Veröffentlichungstag und Bekanntmachung des Hinweises auf die Patenterteilung:
05.08.2020 Patentblatt 2020/32

(21) Anmeldenummer: **17771764.2**

(22) Anmeldetag: **22.09.2017**

(51) Int Cl.:
C11D 3/37 *(2006.01)* ***C11D 3/50*** *(2006.01)*
C11D 11/00 *(2006.01)*

(86) Internationale Anmeldenummer:
PCT/EP2017/074105

(87) Internationale Veröffentlichungsnummer:
WO 2018/055117 (29.03.2018 Gazette 2018/13)

(54) **KONTINUIERLICHES VERFAHREN ZUR HERSTELLUNG PARFÜMHALTIGER SCHMELZKÖRPER**

CONTINUOUS METHOD FOR PRODUCING PERFUME-CONTAINING MELTING BODIES

PROCÉDÉ DE PRODUCTION EN CONTINU DE CORPS FUSIBLES CONTENANT DU PARFUM

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

(30) Priorität: **26.09.2016 DE 102016218483**
05.10.2016 DE 102016219295

(43) Veröffentlichungstag der Anmeldung:
31.07.2019 Patentblatt 2019/31

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

(72) Erfinder: **HOLDERBAUM, Thomas**
40723 Hilden (DE)

(56) Entgegenhaltungen:
DE-A1-102007 037 147 **US-A1- 2012 270 765**

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

EP 3 516 033 B1

Beschreibung

[0001] Die vorliegende Erfindung betrifft ein kontinuierliches Verfahren zur Herstellung parfümhaltiger Schmelzkörper umfassend mindestens ein wasserlösliches oder wasserdispergierbares Trägerpolymer mit einem Schmelzpunkt >30°C und mindestens einen Duftstoff, umfassend die hierin beschriebenen Verfahrensschritte sowie die derart hergestellten parfümhaltigen Schmelzkörper.

[0002] Bei der Anwendung von Wasch- und Reinigungsmitteln verfolgt der Verbraucher nicht nur das Ziel, die zu behandelnden Objekte zu waschen, zu reinigen oder zu pflegen, sondern er wünscht sich auch, dass die behandelten Objekte, wie z.B. Textilien, nach der Behandlung, beispielsweise nach der Wäsche, angenehm riechen. Insbesondere aus diesem Grunde enthalten die meisten kommerziell verfügbaren Wasch- und Reinigungsmittel Duftstoffe.

[0003] Oftmals werden Duftstoffe in Form von Duftstoffpartikeln entweder als integraler Bestandteil eines Wasch- oder Reinigungsmittels verwendet, oder aber direkt zu Beginn eines Waschgangs in separater Form in die Waschtrommel dosiert. Auf diese Weise kann der Verbraucher durch individuelle Dosierung die Beduftung der zu waschenden Wäsche kontrollieren.

[0004] Derartige Duftstoffpartikel werden üblicherweise in Form parfümhaltiger Schmelzkörper in Batch-Verfahren bereitgestellt. Solche aus Schmelzen hergestellte parfümhaltige Formkörper erfordern während der Herstellung, dass das Parfüm höheren Temperaturen ausgesetzt wird. Die Fertigproduktschmelze wird dann mittels Kühlung in einen Formkörper überführt. Etwaige Produktionsstörungen führen dazu, dass die Schmelze längere Zeit bei höheren Temperaturen verweilen muss. Dies kann zum Abbau thermolabiler Bestandteile, wie mancher Parfümbstandteile führen. Außerdem führt bereits das Aufschmelzen der Inhaltstoffe des Formkörpers inklusive des Parfüms dazu, dass letzteres unnötig lange hohen Temperaturen ausgesetzt wird, was aus den oben genannten Gründen ebenfalls nachteilig sein kann.

[0005] Die Patentanmeldungen US 2012/0270765 A1 und DE 10 2007 037 147 A1 beschreiben duftstoffhaltige Textilbehandlungsmittel und Verfahren zu deren Herstellung.

[0006] Aufgabe der vorliegenden Erfindung war es daher, die vorstehend genannten Probleme bei der Herstellung parfümhaltiger Schmelzkörper zu überwinden.

[0007] Die Aufgabe wurde erfindungsgemäß gelöst durch ein kontinuierliches Verfahren, in welchem zu einer Schmelze eines oder mehrerer Bestandteile des Formkörpers, d.h. üblicherweise das mindestens eine Trägerpolymer, die Duftstoffe kontinuierlich zudosiert werden.

[0008] Besonders vorteilhaft ist ein kontinuierliches Verfahren, in welchem erst einer oder mehrere Bestandteile des Formkörpers, d.h. üblicherweise das mindestens eine Trägerpolymer, aufgeschmolzen und die Duftstoffe kontinuierlich zu der Schmelze zudosiert werden.

[0009] In einem ersten Aspekt richtet sich die vorliegende Erfindung daher auf ein kontinuierliches Verfahren zur Herstellung parfümhaltiger Schmelzkörper umfassend mindestens ein wasserlösliches oder wasserdispergierbares Trägerpolymer mit einem Schmelzpunkt >30°C bis 250°C, vorzugsweise >40°C bis 150°C, vorzugsweise ausgewählt aus Polyalkylenglykolen, besonders bevorzugt Polyethylenglykol, und mindestens einen Duftstoff, dadurch gekennzeichnet, dass das Verfahren die Schritte umfasst:

(a) kontinuierliches Fördern, optional kontinuierliches Erzeugen und Fördern, einer Schmelze umfassend das mindestens eine wasserlösliche oder wasserdispergierbare Trägerpolymer;
(b) kontinuierliches Zudosieren des mindestens einen Duftstoffs zu der Schmelze umfassend das mindestens eine wasserlösliche oder wasserdispergierbare Trägerpolymer;
(c) Mischen der Schmelze umfassend das mindestens eine wasserlösliche oder wasserdispergierbare Trägerpolymer und des mindestens einen Duftstoffs; und
(d) Abkühlen und optional Umformen der Mischung um parfümhaltige Schmelzkörper zu erhalten.

[0010] Insbesondere betrifft dieser Aspekt der vorliegenden Erfindung daher ein kontinuierliches Verfahren zur Herstellung parfümhaltiger Schmelzkörper umfassend mindestens ein wasserlösliches oder wasserdispergierbares Trägerpolymer mit einem Schmelzpunkt >30°C bis 250°C, vorzugsweise >40°C bis 150°C, vorzugsweise ausgewählt aus Polyalkylenglykolen, besonders bevorzugt Polyethylenglykol, und mindestens einen Duftstoff, dadurch gekennzeichnet, dass das Verfahren die Schritte umfasst:

(a) kontinuierliches Erzeugen und Fördern, einer Schmelze umfassend das mindestens eine wasserlösliche oder wasserdispergierbare Trägerpolymer;
(b) kontinuierliches Zudosieren des mindestens einen Duftstoffs zu der Schmelze umfassend das mindestens eine wasserlösliche oder wasserdispergierbare Trägerpolymer;
(c) Mischen der Schmelze umfassend das mindestens eine wasserlösliche oder wasserdispergierbare Trägerpolymer und des mindestens einen Duftstoffs; und

(d) Abkühlen und optional Umformen der Mischung um parfümhaltige Schmelzkörper zu erhalten.

[0011] Mit Schmelze wird eine Zusammensetzung gemeint, die förder- und pumpbar und fließfähig ist, bezeichnet.

[0012] Der Schmelze umfassend das mindestens eine wasserlösliche oder wasserdispergierbare Trägerpolymer, die gemäß vorliegender Erfindung kontinuierlich gefördert wird, kann von der Förderung räumlich entkoppelt erzeugt werden.

[0013] Diese und weitere Aspekte, Merkmale und Vorteile der Erfindung werden für den Fachmann aus dem Studium der folgenden detaillierten Beschreibung und Ansprüche ersichtlich. Dabei kann jedes Merkmal aus einem Aspekt der Erfindung in jedem anderen Aspekt der Erfindung eingesetzt werden. Ferner ist es selbstverständlich, dass die hierin enthaltenen Beispiele die Erfindung beschreiben und veranschaulichen sollen, diese aber nicht einschränken und insbesondere die Erfindung nicht auf diese Beispiele beschränkt ist.

[0014] Alle Prozentangaben sind, sofern nicht anders angegeben, Gewichts-%. Numerische Bereiche, die in dem Format "von x bis y" angegeben sind, schließen die genannten Werte ein. Wenn mehrere bevorzugte numerische Bereiche in diesem Format angegeben sind, ist es selbstverständlich, dass alle Bereiche, die durch die Kombination der verschiedenen Endpunkte entstehen, ebenfalls erfasst werden.

[0015] "Mindestens ein", wie hierin verwendet, bezieht sich auf 1 oder mehr, beispielsweise 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9 oder mehr. Insbesondere bezieht sich diese Angabe auf die Art des Mittels/der Verbindung und nicht die absolute Zahl der Moleküle. "Mindestens ein Duftstoff", bedeutet daher, dass mindestens eine Art von Duftstoff erfasst wird, aber auch 2 oder mehr verschiedene Arten von Duftstoffen enthalten sein können.

[0016] Ein erster Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist ein kontinuierliches Verfahren zur Herstellung parfümhaltiger Schmelzkörper umfassend mindestens ein wasserlösliches oder wasserdispergierbares Trägerpolymer mit einem Schmelzpunkt >30°C bis 250°C, vorzugsweise >40°C bis 150°C, vorzugsweise ausgewählt aus Polyalkylenglykolen, besonders bevorzugt Polyethylenglykol, und mindestens einen Duftstoff, dadurch gekennzeichnet, dass das Verfahren die Schritte umfasst:

(a) kontinuierliches Fördern, optional kontinuierliches Erzeugen und Fördern, einer Schmelze umfassend das mindestens eine wasserlösliche oder wasserdispergierbare Trägerpolymer;
(b) kontinuierliches Zudosieren des mindestens einen Duftstoffs zu der Schmelze umfassend das mindestens eine wasserlösliche oder wasserdispergierbare Trägerpolymer;
(c) Mischen der Schmelze umfassend das mindestens eine wasserlösliche oder wasserdispergierbare Trägerpolymer und des mindestens einen Duftstoffs; und
(d) Abkühlen und optional Umformen der Mischung um parfümhaltige Schmelzkörper zu erhalten.

[0017] Die erhaltenen Schmelzkörper sind bei Raumtemperatur und Temperaturen bis 30°C, vorzugsweise bis 40°C fest. Bei der Hauptkomponente der gemäß der hierin beschrieben Verfahren hergestellten Schmelz- oder Formkörper, wobei diese beiden Ausdrücke hierin austauschbar verwendet werden, handelt es sich um mindestens ein wasserlösliches oder wasserdispergierbares Trägerpolymer. In verschiedenen Ausführungsformen zeichnet sich das mindestens eine Trägerpolymer dadurch aus, dass es einen Schmelzpunkt von 48°C bis 120°C, vorzugsweise von 48°C bis 80°C aufweist. "Wasserlöslich", wie hierin verwendet, bedeutet eine Löslichkeit in Wasser bei 20°C von mindestens 1 g/L, vorzugsweise mindestens 10 g/L, noch bevorzugter mindestens 50 g/L. "Wasserdispergierbar", wie hierin verwendet, bedeutet, dass sich das Trägerpolymer mit bekannten Verfahren in Wasser bei einer Temperatur von 20°C dispergieren lässt.

[0018] Gemäß der vorliegenden Erfindung ist das mindestens eine Trägerpolymer vorzugsweise ausgewählt aus Polyalkylenglykolen.

[0019] Im Kontext der vorliegenden Erfindung sind solche Polyalkylenglykole geeignet, die ein mittleres Molekulargewicht von >1000 g/mol, insbesondere >1500 g/mol, vorzugsweise ein mittleres Molekulargewicht zwischen 3.000 und 15.000, noch bevorzugter ein mittleres Molekulargewicht zwischen 4.000 und 13.000 und insbesondere bevorzugt ein mittleres Molekulargewicht zwischen 9.000 und 12.000 aufweisen.

[0020] Wenn im Rahmen dieser Anmeldung von "mittlerem Molekulargewicht von Polyalkylenglykolen" gesprochen wird, so beziehen sich diese Angaben jeweils auf die Werte, die sich rechnerisch aus der OH-Zahl gemessen gemäß DIN 53240 ergeben.

[0021] Gemäß der vorliegenden Erfindung sind insbesondere solche Polyalkylglykole geeignet, die einen Schmelzpunkt zwischen 40 °C und 90 °C aufweisen, insbesondere im Bereich von 45 bis 70°C. Beispiele für Polyalkylenglykole, die im Kontext der vorliegenden Erfindung geeignet sind, sind Polypropylenglykol und Polyethylenglykol.

[0022] Gemäß einigen Ausführungsformen handelt es sich bei dem mindestens einen Trägerpolymer vorzugsweise um Polyethylenglykol.

[0023] In einigen Ausführungsformen handelt es sich bei dem mindestens einen Trägerpolymer um ein Polyethylenglykol mit einem mittleren Molekulargewicht von >1500 g/mol, vorzugsweise einem mittleren Molekulargewicht zwischen 3.000 und 15.000, noch bevorzugter mit einem mittleren Molekulargewicht zwischen 4.000 und 13.000 und insbesondere

bevorzugt mit einem mittleren Molekulargewicht zwischen 6.000 und 8.000 oder 9.000 bis 12.000. In einigen Ausführungsformen zeichnet sich ein solches Polyethylenglykol durch einen Schmelzpunkt im Bereich von 45 bis 70°C, vorzugsweise 50 bis 65°C aus, noch bevorzugter 50 bis 60°C.

[0024] In verschiedenen Ausführungsformen ist das mindestens eine Trägerpolymer in einer Menge von 30 bis 95 Gew.-%, vorzugsweise von 35 bis 85 Gew.-%, beispielsweise 40 bis 80 oder 40 bis 78 Gew.-% in dem Schmelzkörper enthalten, basierend auf dem Gesamtgewicht des Schmelzkörpers

Eine weitere Komponente des Schmelzkörper ist mindestens ein Duftstoff. Bei einem Duftstoff handelt es sich um eine den Geruchsinn anregende, chemische Substanz. Um den Geruchssinn anregen zu können, sollte die chemische Substanz zumindest teilweise in der Luft verteilbar sein, d.h. der Duftstoff sollte bei 25°C zumindest in geringem Maße flüchtig sein. Ist der Duftstoff nun sehr flüchtig, klingt die Geruchsintensität dann schnell wieder ab. Bei einer geringeren Flüchtigkeit ist der Gerucheindruck jedoch nachhaltiger, d.h. er verschwindet nicht so schnell. In einer Ausführungsform weist der Duftstoff daher einen Schmelzpunkt auf, der im Bereich von -100°C bis 100°C, bevorzugt von -80°C bis 80°C, noch bevorzugter von -20°C bis 50°C, insbesondere von - 30°C bis 20°C liegt. In einer weiteren Ausführungsform weist der Duftstoff einen Siedepunkt auf, der im Bereich von 25°C bis 400°C, bevorzugt von 50°C bis 380°C, mehr bevorzugt von 75°C bis 350°C, insbesondere von 100°C bis 330°C liegt.

[0025] Insgesamt sollte eine chemische Substanz eine bestimmte Molekülmasse nicht überschreiten, um als Duftstoff zu fungieren, da bei zu hoher Molekülmasse die erforderliche Flüchtigkeit nicht mehr gewährleitstet werden kann. In einer Ausführungsform weist der Duftstoff eine Molekülmasse von 40 bis 700 g/mol, noch bevorzugter von 60 bis 400 g/mol auf.

[0026] Der Geruch eines Duftstoffes wird von den meisten Menschen als angenehm empfunden und entspricht häufig dem Geruch nach beispielsweise Blüten, Früchten, Gewürzen, Rinde, Harz, Blättern, Gräsern, Moosen und Wurzeln. So können Duftstoffe auch dazu verwendet werden, um unangenehme Gerüche zu überlagern oder aber auch um einen nicht riechenden Stoff mit einem gewünschten Geruch zu versehen. Als Duftstoffe können einzelne Riechstoffverbindungen, z.B. die synthetischen Produkte vom Typ der Ester, Ether, Aldehyde, Ketone, Alkohole und Kohlenwasserstoffe verwendet werden.

[0027] Duftstoffverbindungen vom Typ der Aldehyde sind beispielsweise Adoxal (2,6,10-Trimethyl-9-undecenal), Anisaldehyd (4-Methoxybenzaldehyd), Cymal (3-(4-Isopropyl-phenyl)-2-methylpropanal), Ethylvanillin, Florhydral (3-(3-isopropylphenyl)butanal), Helional (3-(3,4-Methylendioxyphenyl)-2-methylpropanal), Heliotropin, Hydroxycitronellal, Lauraldehyd, Lyral (3- und 4-(4-Hydroxy-4-methylpentyl)-3- cyclohexen-1-carboxaldehyd), Methylnonylacetaldehyd, Lilial (3-(4-tert-Butylphenyl)-2-methylpropanal), Phenylacetaldehyd, Undecylenaldehyd, Vanillin, 2,6,10-Trimethyl-9-undecenal, 3-Dodecen-1-al, alpha-n-Amylzimtaldehyd, Melonal (2,6-Dimethyl-5-heptenal), 2,4-Di-methyl-3-cyclohexen-1-carboxaldehyd (Triplal), 4-Methoxybenzaldehyd, Benzaldehyd, 3-(4-tert- Butylphenyl)-propanal, 2-Methyl-3-(para-methoxyphenyl)propanal, 2-Methyl-4-(2,6,6-timethyl-2(1)-cyclohexen-1-yl)butanal, 3-Phenyl-2-propenal, cis-/trans-3,7-Dimethyl-2,6-octadien-1-al, 3,7-Dimethyl-6-octen-1-al, [(3,7-Dimethyl-6-octenyl)oxy]acetaldehyd, 4-Isopropylbenzylaldehyd, 1,2,3,4,5,6,7,8-Octahydro-8,8-dimethyl-2-naphthaldehyd, 2,4-Dimethyl-3-cyclohexen-1-carboxaldehyd, 2-Methyl-3-(isopropylphenyl)propanal, 1-Decanal, 2,6-Dimethyl-5-heptenal, 4-(Tricyclo[5.2.1.0(2,6)]-decyliden-8)-butanal, Octahydro-4,7-methan-1H-indencarboxaldehyd, 3-Ethoxy-4-hydroxybenzaldehyd, para-Ethyl-alpha,alpha-dimethylhydrozimtaldehyd, alpha-Methyl-3,4-(methylendioxy)-hydrozimtaldehyd, 3,4-Methylendioxybenzaldehyd, alpha-n-Hexylzimtaldehyd, m-Cymen-7-carboxaldehyd, alpha-Methylphenylacetaldehyd, 7-Hydroxy-3,7-dimethyloctanal, Undecenal, 2,4,6-Trimethyl-3-cyclohexen-1-carboxaldehyd, 4-(3)(4-Methyl-3-pentenyl)-3-cyclohexencarboxaldehyd, 1-Dodecanal, 2,4-Dimethylcyclohexen-3-carboxaldehyd, 4-(4-Hydroxy-4-methylpentyl)-3-cylohexen-1-carboxaldehyd, 7-Methoxy-3,7-dimethyloctan-1-al, 2-Methyl- undecanal, 2-Methyldecanal, 1-Nonanal, 1-Octanal, 2,6,10-Trimethyl-5,9-undecadienal, 2-Methyl-3-(4-tert-butyl)propanal, Dihydrozimtaldehyd, 1-Methyl-4-(4-methyl-3-pentenyl)-3-cyclohexen-1-carboxaldehyd, 5- oder 6-Methoxyhexahydro-4,7-methanindan-1- oder -2-carboxaldehyd, 3,7-Dimethyloctan-1-al, 1-Undecanal, 10-Undecen-1-al, 4-Hydroxy-3-methoxybenzaldehyd, 1-Methyl-3-(4-methylpentyl)-3-cyclohexencarboxaldehyd, 7-Hydroxy-3J-dimethyl-octanal, trans-4-Decenal, 2,6-Nonadienal, para-Tolylacetaldehyd, 4-Methylphenylacetaldehyd, 2-Methyl-4-(2,6,6-trimethyl-1-cyclohexen-1-yl)-2-butenal, ortho-Methoxyzimtaldehyd, 3,5,6-Trimethyl-3-cyclohexen- carboxaldehyd, 3J-Dimethyl-2-methylen-6-octenal, Phenoxyacetaldehyd, 5,9-Dimethyl-4,8- decadienal, Päonienaldehyd (6,10-Dimethyl-3-oxa-5,9-undecadien-1-al), Hexahydro-4,7-methanindan-1-carboxaldehyd, 2-Methyloctanal, alpha-Methyl-4-(1-methylethyl)benzolacetaldehyd, 6,6-Dimethyl-2-norpinen-2-propionaldehyd, para-Methylphenoxyacetaldehyd, 2-Methyl-3-phenyl-2-propen-1-al, 3,5,5-Trimethylhexanal, Hexahydro-8,8-dimethyl-2-naphthaldehyd, 3-Propyl-bicyclo-[2.2.1]-hept-5-en-2-carbaldehyd, 9-Decenal, 3-Methyl-5-phenyl-1-pentanal, Methylnonylacetaldehyd, Hexanal und trans-2-Hexenal.

[0028] Duftstoffverbindungen vom Typ der Ketone sind beispielsweise Methyl-beta-naphthylketon, Moschusindanon (1,2,3,5,6,7-Hexahydro-1,1,2,3,3- pentamethyl-4H-inden-4-on), Tonalid (6-Acetyl-1,1,2,4,4,7-hexamethyltetralin), alpha-Damascon, beta-Damascon, delta-Damascon, iso-Damascon, Damascenon, Methyldihydrojasmonat, Menthon, Carvon, Kampfer, Koavon (3,4,5,6,6-Pentamethylhept-3-en-2-on), Fenchon, alpha-Ionon, beta- Ionon, gamma-Methyl-Ionon, Fleuramon (2-heptylcyclopen-tanon), Dihydrojasmon, cis-Jasmon, iso-E-Super (1-(1,2,3,4,5,6J,8-octahydro-

2,3,8,8-tetramethyl-2-naphthalenyl)-ethan-1-on (und Isomere)), Methylcedrenylketon, Acetophenon, Methylacetophenon, para-Methoxyacetophenon, Methyl-beta-naphtylketon, Benzylaceton, Benzophenon, para-Hydroxyphenylbutanon, Sellerie- Keton(3-methyl-5-propyl-2-cyclohexenon), 6-Isopropyldecahydro-2-naphton, Dimethyloctenon, Frescomenthe (2-butan-2-yl-cyclohexan-1-on), 4-(1-Ethoxyvinyl)-3,3,5,5-tetramethylcyclohexanon, Methylheptenon, 2-(2-(4-Methyl-3-cyclohexen-1-yl)propyl)cyclopentanon, 1-(p-Menthen-6(2)yl)-1-propanon, 4-(4-Hydroxy-3-methoxyphenyl)-2-butanon, 2-Acetyl-3,3-dimethylnorbornan, 6,7- Dihydro-1,1,2,3,3-pentamethyl-4(5H)-indanon, 4-Damascol, Dulcinyl(4-(1,3-benzodioxol-5-yl) butan-2-on), Hexalon (1-(2,6,6-trimethyl-2-cyclohexene-1-yl)-1,6-heptadien-3-on), IsocyclemonE(2-acetonaphthon-1,2,3,4,5,6,7,8-octahydro-2,3,8,8-tetramethyl), Methylnonylketon, Methylcyclocitron, Methyllavendelketon, Orivon (4-tert-Amyl-cyclohexanon), 4-tert-Butylcyclohexanon, Delphon (2-pentyl-cyclopentanon), Muscon (CAS 541-91-3), Neobutenon (1-(5,5-dimethyl-1- cyclohexenyl)pent-4-en-1-on), Plicaton (CAS 41724-19-0), Velouton (2,2,5-Trimethyl-5- pentylcyclopentan-1-on),2,4,4,7-Tetramethyl-oct-6-en-3-on und Tetrameran (6,10- Dimethylundecen-2-on).

[0029] Duftstoffverbindungen vom Typ der Alkohole sind beispielsweise 10-Undecen-1-ol, 2,6-Dimethylheptan-2-ol, 2-Methyl-butanol, 2-Methylpentanol, 2- Phenoxyethanol, 2-Phenylpropanol, 2-tert.-Butycyclohexanol, 3,5,5-Trimethylcyclohexanol, 3-Hexanol, 3-Methyl-5-phenyl-pentanol, 3-Octanol, 3-Phenyl-propanol, 4-Heptenol, 4-Isopropyl-cyclohexanol, 4-tert.-Butycyclohexanol, 6,8-Dimethyl-2-nona-nol, 6-Nonen-1-ol, 9-Decen-1-ol, α-Methylbenzylalkohol, α-Terpineol, Amylsalicylat, Benzylalkohol, Benzylsalicylat, β-Terpineol, Butylsalicylat, Citronellol, Cyclohexylsalicylat, Decanol, Di-hydromyrcenol, Dimethylbenzylcarbinol, Dimethylheptanol, Dimethyloctanol, Ethylsalicylat, Ethylvanilin, Eugenol, Farnesol, Geraniol, Heptanol, Hexylsalicylat, Isoborneol, Isoeugenol, Isopulegol, Linalool, Menthol, Myrtenol, n-Hexanol, Nerol, Nonanol, Octanol, p-Menthan-7-ol, Phenylethylalkohol, Phenol, Phenylsalicylat, Tetrahydrogeraniol, Tetrahydrolinalool, Thymol, trans-2-cis-6-Nonadicnol, trans-2-Nonen-1-ol, trans-2-Octenol, Undecanol, Vanillin, Champiniol, Hexenol und Zimtalkohol.

[0030] Duftstoffverbindungen vom Typ der Ester sind z.B. Benzylacetat, Phenoxyethylisobutyrat, p-tert-Butylcyclohexylacetat, Linalylacetat, Dimethylbenzylcarbinylacetat (DMBCA), Phenylethylacetat, Benzylacetat, Ethylmethylphenylglycinat, Allylcyclohexylpropionat, Styrallylpropionat, Benzylsalicylat, Cyclohexylsalicylat, Floramat, Melusat und Jasmacyclat.

[0031] Zu den Ethern zählen beispielsweise Benzylethylether und Ambroxan. Zu den Kohlenwasserstoffen gehören hauptsächlich Terpene wie Limonen und Pinen.

[0032] Bevorzugt werden Mischungen verschiedener Duftstoffe verwendet, die gemeinsam eine ansprechende Duftnote erzeugen. Ein derartiges Gemisch an Duftstoffen kann auch als Parfüm oder Parfümöl bezeichnet werden. Solche Parfümöle können auch natürliche Duftstoffgemische enthalten, wie sie aus pflanzlichen Quellen zugänglich sind.

[0033] Zu den Duftstoffen pflanzlichen Ursprungs zählen ätherische Öle wie Angelikawurzelöl, Anisöl, Arnikablütenöl, Basilikumöl, Bayöl, Champacablütenöl, Citrusöl, Edeltannenöl, Edeltannenzapfenöl, Elemiöl, Eukalyptusöl, Fenchelöl, Fichtennadelöl, Galbanumöl, Geraniumöl, Gingergrasöl, Guajakholzöl, Gurjunbalsamöl, Helichrysumöl, Ho-Öl, Ingweröl, Irisöl, jasminöl, Kajeputöl, Kalmusöl, Kamillenöl, Kampferöl, Kanagaöl, Kardamomenöl, Kassiaöl, Kiefernnadelöl, Kopaivabalsamöl, Korianderöl, Krauseminzeöl, Kümmelöl, Kuminöl, Labdanumöl, Lavendelöl, Lemongrasöl, Lindenblütenöl, Limettenöl, Mandarinenöl, Melissenöl, Minzöl, Moschuskörneröl, Muskatelleröl, Myrrhenöl, Nelkenöl, Neroliöl, Niaouliöl, Olibanumöl, Orangenblütenöl, Orangenschalenöl, Origanumöl, Palmarosaöl, Patschuliöl, Perubalsamöl, Petitgrainöl, Pfefferöl, Pfefferminzöl, Pimentöl, Pine-Öl, Rosenöl, Rosmarinöl, Salbeiöl, Sandelholzöl, Sellerieöl, Spiköl, Sternanisöl, Terpentinöl, Thujaöl, Thymianöl, Verbenaöl, Vetiveröl, Wacholderbeeröl, Wermutöl, Wintergrünöl, Ylang-Ylang-Öl, Ysop-Öl, Zimtöl, Zimtblätteröl, Zitronellöl, Zitronenöl sowie Zypressenöl sowie Ambrettolid, Ambroxan, alpha-Amylzimtaldehyd, Anethol, Anisaldehyd, Anisalkohol, Anisol, Anthranilsäuremethylester, Acetophenon, Benzylaceton, Benzaldehyd, Benzoesäureethylester, Benzophenon, Benzylalkohol, Benzylacetat, Benzylbenzoat, Benzylformiat, Benzylvalerianat, Borneol, Bornylacetat, Boisambrene forte, alpha-Bromstyrol, n-Decylaldehyd, n-Dodecylaldehyd, Eugenol, Eugenolmethylether, Eukalyptol, Farnesol, Fenchon, Fenchylacetat, Geranylacetat, Geranylformiat, Heliotropin, Heptincarbonsäuremethylester, Heptaldehyd, Hydrochinon-Dimethylether, Hydroxyzimtaldehyd, Hydroxyzimtalkohol, Indol, Iron, Isoeugenol, Isoeugenolmethylether, Isosafrol, Jasmon, Kampfer, Karvakrol, Karvon, p-Kresolmethylether, Cumarin, p-Methoxyacetophenon, Methyl-n-amylketon, Methylanthranilsäuremethylester, p-Methylacetophenon, Methylchavikol, p-Methylchinolin, Methyl-beta-naphthylketon, Methyl-n-nonylacetaldehyd, Methyl-n-nonylketon, Muskon, beta-Naphtholethylether, beta-Naphtholmethylether, Nerol, n-Nonylaldehyd, Nonylalkohol, n-Octylaldehyd, p-Oxy-Acetophenon, Pentadekanolid, beta-Phenylethylalkohol, Phenylessigsäure, Pulegon, Safrol, Salicylsäureisoamylester, Salicylsäuremethylester, Salicylsäurehexylester, Salicylsäurecyclohexylester, Santalol, Sandelice, Skatol, Terpineol, Thymen, Thymol, Troenan, gamma-Undelacton, Vanillin, Veratrumaldehyd, Zimtaldehyd, Zimtalkohol, Zimtsäure, Zimtsäureethylester, Zimtsäurebenzylester, Diphenyloxid, Limonen, Linalool, Linalylacetat und - Propionat, Melusat, Menthol, Menthon, Methyl-n-heptenon, Pinen, Phenylacetaldehyd, Terpinylacetat, Citral, Citronellal, sowie Mischungen daraus.

[0034] In einer alternativen Ausführungsform kann es bevorzugt sein, dass zumindest ein Teil des Duftstoffs als Duftstoffvorläufer oder in verkapselter Form (Duftstoffkapseln), insbesondere in Mikrokapseln, eingesetzt wird. Bei den Mikrokapseln kann es sich um wasserlösliche und/oder wasserunlösliche Mikrokapseln handeln. Es können beispiels-

weise Melamin-Harnstoff-Formaldehyd-Mikrokapseln, Melamin-Formaldehyd-Mikrokapseln, Harnstoff-Formaldehyd-Mikrokapseln oder Stärke-Mikrokapseln eingesetzt werden. "Duftstoffvorläufer" bezieht sich auf Verbindungen, die erst nach chemischer Umwandlung/Spaltung, typischerweise durch Einwirkung von Licht oder anderen Umgebungsbedingungen, wie pH-Wert, Temperatur, den eigentlichen Duftstoff freisetzen. Derartige Verbindungen werden häufig auch als Duftspeicherstoffe oder "Pro-Fragrance" bezeichnet.

[0035] Unabhängig davon in welcher Form sie eingesetzt werden, beträgt die Menge an Duftstoff in den Schmelzkörpern vorzugsweise zwischen 0,1 bis 20 Gew.-%, vorzugsweise 1 bis 15 Gew.-%, insbesondere von 3 bis 10 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der Zusammensetzung.

[0036] In verschiedenen Ausführungsformen kann der parfümhaltige Schmelzkörper, wie hierin beschrieben, ferner mindestens eine Textil-pflegende Verbindung umfassen. Unter einer Textil-pflegenden Verbindung wird in diesem Zusammenhang jede Verbindung verstanden, die damit behandelten textilen Flächengebilden einen vorteilhaften Effekt vermittelt, wie beispielsweise einen Textil-weichmachenden Effekt, Knitterfestigkeit bzw. die schädliche oder negative Effekte, die beim Reinigen und/oder Konditionieren und/oder Tragen auftreten können, wie beispielsweise Verblassen, Vergrauung, usw., reduziert.

[0037] Die Textil-pflegende Verbindung kann vorzugsweise aus Textil-weichmachenden Verbindungen, Bleichmitteln, Bleichaktivatoren, Enzymen, Silikonölen, Antiredepositionsmittel, optischen Aufheller, Vergrauungsinhibitoren, Einlaufverhinderer, Knitterschutzmittel, Farbübertragungsinhibitoren, antimikrobiellen Wirkstoffen, Germiziden, Fungiziden, Antioxidantien, Antistatika, Bügelhilfsmitteln, Phobier- und Imprägniermitteln, Quell- und Schiebefestmitteln, UV-Absorber sowie Mischungen daraus ausgewählt werden.

[0038] Es ist insbesondere bevorzugt, dass die Textil-pflegende Verbindung eine Textil-weichmachende Verbindung ist. Dabei ist ganz besonders bevorzugt, dass die Textil-weichmachende Verbindung aus Polysiloxanen, Textil-weichmachenden Tonen, kationischen Polymeren und Mischungen daraus ausgewählt ist.

[0039] Die Verwendung von Polysiloxanen und/oder kationischen Polymeren als Textil-pflegende Verbindung in den Schmelzkörpern ist vorteilhaft, da diese nicht nur einen weichmachenden Effekt zeigen, sondern auch den Parfümeindruck auf der Wäsche verstärken. Die Verwendung von weichmachenden Tonen als Textil-pflegende Verbindung in der Zusammensetzung ist vorteilhaft, da diese zusätzlich einen Wasser-enthärtenden Effekt aufweisen und so beispielsweise Kalkablagerungen auf der Wäsche verhindert werden können. Um eine optimale Leistung zu erzielen, kann es bevorzugt sein, dass ein Schmelzkörper eine Kombination von wenigstens zwei Textil-pflegenden Verbindungen enthält.

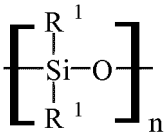
[0040] Wenn die erfindungsgemäß hergestellten Schmelzkörper derartige Textil-pflegende Verbindungen enthält, werden sie insbesondere als Textilpflegemittel oder Weichspüler oder als Bestandteil eines solchen Mittels oder auch als Bestandteil eines Waschmittels eingesetzt.

[0041] Ein solcher Weichspüler kann im Hauptwaschgang eines automatischen Wasch- oder Reinigungsverfahrens eingesetzt werden. Die Zusammensetzung kann beispielsweise zusammen mit dem Wasch- oder Reinigungsmittel in die Trommel oder die Einspülkammer einer Waschmaschine gegeben werden. Dies hat den Vorteil, dass kein zusätzlicher Spülgang notwendig ist und keine unschönen Ablagerungen in der Einspülkammer auftreten

[0042] Weiterhin kann ein solcher fester Schmelzkörper im Waschgang eines Wäschereinigungsverfahrens eingesetzt werden und so die Textil-pflegende Verbindung und das Parfüm bereits direkt zu Beginn des Waschverfahrens zur Wäsche transportieren, um so ihr volles Potential entfalten zu können. Weiterhin ist dieser Schmelzkörper einfacher und besser zu handhaben als flüssige Zusammensetzungen, da keine Tropfen am Flaschenrand zurückbleiben, die bei der anschließenden Lagerung der Flasche zu Rändern auf dem Untergrund oder zu unschönen Ablagerungen im Bereich des Verschlusses führen. Dasselbe gilt für den Fall, dass bei der Dosierung etwas von dem Schmelzkörper versehentlich verschüttet wird. Die verschüttete Menge kann auch einfacher und sauberer entfernt werden.

[0043] Ein bevorzugt einsetzbares Polysiloxan weist zumindest folgende Struktureinheit auf

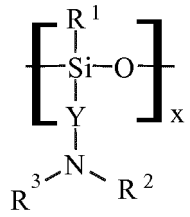
a)



mit

R^1= unabhängig von einander C_1-C_{30}-Alkyl, vorzugsweise C_1-C_4-Alkyl, insbesondere Methyl oder Ethyl,
n = 1 bis 5000, vorzugsweise 10 bis 2500, insbesondere 100 bis 1500.

[0044] Es kann bevorzugt sein, dass das Polysiloxan zusätzlich auch folgende Struktureinheit aufweist:

b) 

mit

R^1= C_1-C_{30}-Alkyl, vorzugsweise C_1-C_4-Alkyl, insbesondere Methyl oder Ethyl,
Y = ggf. substituiertes, lineares oder verzweigtes C_1-C_{20}-Alkylen, vorzugsweise -$(CH_2)_m$- mit m= 1 bis 16, vorzugsweise 1 bis 8, insbesondere 2 bis 4, im speziellen 3,
R^2, R^3 = unabhängig voneinander H oder gegebenenfalls substituiertes, lineares oder verzweigtes C_1-C_{30}-Alkyl, vorzugsweise mit Aminogruppen substituiertes C_1-C_{30}-Alkyl, besonders bevorzugt -$(CH_2)_b$-NH_2 mit b = 1 bis 10, äußerst bevorzugt b = 2,
x = 1 bis 5000, vorzugsweise 10 bis 2500, insbesondere 100 bis 1500.

[0045] Weist das Polysiloxan nur die Struktureinheit a) mit R^1 = Methyl auf, handelt es sich um ein Polydimethylsiloxan. Polydimethylpolysiloxane sind als effiziente Textil-pflegende Verbindungen bekannt.

[0046] Geeignete Polydimethysiloxane umfassen DC-200 (ex Dow Corning), Baysilone® M 50, Baysilone® M 100, Baysilone® M 350, Baysilone® M 500, Baysilone® M 1000, Baysilone® M 1500, Baysilone® M 2000 oder Baysilone® M 5000 (alle ex GE Bayer Silicones).

[0047] Es kann allerdings auch bevorzugt sein, dass das Polysiloxan die Struktureinheiten a) und b) enthält. Ein besonders bevorzugtes Polysiloxan weist die folgende Struktur auf:

$$(CH_3)_3Si\text{-}[O\text{-}Si(CH_3)_2]_n\text{-}[O\text{-}Si(CH_3)\{(CH_2)_3\text{-}NH\text{-}(CH_2)_2\text{-}NH_2\}]_x\text{-}OSi(CH_3)_3$$

wobei die Summe n + x eine Zahl zwischen 2 und 10.000 ist.

[0048] Geeignete Polysiloxane mit den Struktureinheiten a) und b) sind beispielsweise kommerziell unter den Marknamen DC2-8663, DC2-8035, DC2-8203, DC05-7022 oder DC2-8566 (alle ex Dow Corning) erhältlich. Erfindungsgemäß ebenfalls geeignet sind beispielsweise die im Handel erhältlichen Produkte Dow Corning® 7224, Dow Corning® 929 Cationic Emulsion oder Formasil 410 (GE Silicones).

[0049] Ein geeigneter Textil-weichmachender Ton ist beispielsweise ein Smectit-Ton. Bevorzugte Smectit-Tone sind Beidellit-Tone, Hectorit-Tone, Laponit-Tone, Montmorillonit-Tone, Nontronit-Tone, Saponit-Tone, Sauconit-Tone und Mischungen daraus. Montmorillonit-Tone sind die bevorzugten weichmachenden Tone. Bentonite enthalten hauptsächlich Montmorillonite und können als bevorzugte Quelle für den Textil-weichmachenden Ton dienen. Die Bentonite können als Pulver oder Kristalle eingesetzt werden.

[0050] Geeignete Bentonite werden beispielsweise unter den Bezeichnungen Laundrosil® von der Firma Süd-Chemie oder unter der Bezeichnung Detercal von der Firma Laviosa vertrieben. Es ist bevorzugt, dass die Textil-pflegende Zusammensetzung einen pulverförmigen Bentonit als Textil-pflegende Verbindung enthält.

[0051] Geeignete kationische Polymere umfassen insbesondere solche, die in "CTFA International Cosmetic Ingredient Dictionary", Fourth Edition, J. M. Nikitakis, et al, Editors, veröffentlicht durch die Cosmetic, Toiletry, and Fragrance Association, 1991 beschrieben sind und unter der Sammelbezeichnung "Polyquaternium" zusammengefasst sind. Im Folgenden sind einige geeignete Polyquaternium-Verbindungen genauer aufgeführt.

POLYQUATERNIUM-1 (CAS-Nummer: 68518-54-7)
Definition: $\{(HOCH_2CH_2)_3N^+\text{-}CH_2CH{=}CHCH_2\text{-}[N^+(CH_3)_2\text{-}CH_2CH{=}CHCH_2]_x\text{-}N^+(CH_2CH_2OH)_3\}[Cl^-]_{x+2}$

POLYQUATERNIUM-2 (CAS-Nummer: 63451-27-4)
Definition: $[\text{-}N(CH_3)_2\text{-}CH_2CH_2CH_2\text{-}NH\text{-}C(O)\text{-}NH\text{-}CH_2CH_2CH_2\text{-}N(CH_3)_2\text{-}CH_2CH_2OCH_2CH_2\text{-}]^{2+}\ (Cl^-)_2$

POLYQUATERNIUM-3
Definition: Copolymer von Acrylamid und Trimethylammoniumethylmethacrylatmethosulfat

POLYQUATERNIUM-4 (CAS-Nummer: 92183-41-0)
Definition: Copolymer von Hydroxyethylcellulose und Diallyldimethylammoniumchlorid Beispielsweise erhältlich als Celquat® H 100 oder Celquat® L200 (ex National Starch)

POLYQUATERNIUM-5 (CAS-Nummer: 26006-22-4)
Definition: Copolymer von Acrylamid und β-Methacrylyloxyethyltrimethylammoniummethosulfat.

POLYQUATERNIUM-6 (CAS-Nummer: 26062-79-3)
Definition: Polymer von Dimethyldiallylammoniumchlorid

POLYQUATERNIUM-7 (CAS-Nummer: 26590-05-6)
Definition: Polymeres quaternäres Ammoniumsalz bestehend aus Acrylamid- und Dimethyldiallylammoniumchlorid-Monomeren.

POLYQUATERNIUM-8
Definition: Polymeres quaternäres Ammoniumsalz von Methyl- und Stearyldimethylaminoethylmethacrylat, welches mit Dimethylsulfat quaternierte wurde

POLYQUATERNIUM-9
Definition: Polymeres quaternäres Ammoniumsalz von Polydimethylaminoethylmethacrylat, welches mit Methylbromid quaternierte wurde

POLYQUATERNIUM-10 (CAS-Nummer: 68610-92-4)
Definition: Quaternisierte Hydroxyethylcellulose

POLYQUATERNIUM-11 (CAS-Nummer: 53633-54-8)
Definition: Quaternäres Ammoniumpolymer, welches durch Umsetzung von Diethylsulfat mit dem Copolymer von Vinylpyrrolidon und Dimethylaminoethylmethacrylat gebildet wird.

POLYQUATERNIUM-12 (CAS-Nummer: 68877-50-9)
Definition: Quaternäres Ammoniumpolymersalz, welches durch Umsetzung des Ethylmethacrylat/- Abietylmethacrylat/Diethylaminoethylmethacrylat-Copolymers mit Dimethylsulfat erhältlich ist

POLYQUATERNIUM-13 (CAS Nummer: 68877-47-4)
Definition: Polymeres quaternäres Ammoniumsalz, welches durch Umsetzung des Ethylmethacrylat/Oleylmethacrylat/Diethylaminoethylmethacrylat-Copolymers mit Dimethylsulfat erhältlich ist

POLYQUATERNIUM-14 (CAS-Nummer: 27103-90-8)
Definition: Polymeres quaternäres Ammoniumsalz der Formel $-\{-CH_2-C-(CH_3)-[C(O)O-CH_2CH_2-N(CH_3)_3^-]\}_x^+ [CH_3SO_4]^-_x$

POLYQUATERNIUM-15 (CAS-Nummer: 35429-19-7)
Definition: Copolymer von Acrylamid und β-Methacrylyloxyethyltrimethylammoniumchlorid

POLYQUATERNIUM-16 (CAS-Nummer: 95144-24-4)
Definition: Polymeres quaternäres Ammoniumsalz, gebildet aus Methylvinylimidazoliumchlorid und Vinylpyrrolidon

POLYQUATERNIUM-17 (CAS-Nummer: 90624-75-2)
Definition: Polymeres quaternäres Ammoniumsalz, welches durch Umsetzung von Adipinsäure und Dimethylaminopropylamin mit Dichlorethylether erhältlich ist.

POLYQUATERNIUM-18
Definition: Polymeres quaternäres Ammoniumsalz, welches durch Umsetzung von Azelainsäure und Dimethylaminopropylamin mit Dichlorethylether erhältlich ist.

POLYQUATERNIUM-19
Definition: Polymeres quaternäres Ammoniumsalz, welches durch Umsetzung von Polyvinylalkohol mit 2,3-Epoxypropylamin erhältlich ist.

POLYQUATERNIUM-20
Definition: Polymeres quaternäres Ammoniumsalz, welches durch Umsetzung von Polyvinyloctadecylether mit 2,3-Epoxypropylamin erhältlich ist.

POLYQUATERNIUM-21 (CAS-Nummer: 102523-94-4)
Definition: Polysiloxan/Polydimethyldialkylammoniumacetat-Copolymer

POLYQUATERNIUM-22 (CAS-Nummer: 53694-17-0)
Definition: Dimethyldiallylammoniumchlorid/Acrylsäure-Copolymer

POLYQUATERNIUM-24 (CAS-Nummer: 107987-23-5)
Definition: Polymeres quaternäres Ammoniumsalz aus der Umsetzung von Hydroxyethylcellulose mit einem mit Lauryldimethylammonium substituierten-Epoxid

POLYQUATERNIUM-27
Definition: Blockcopolymer aus der Umsetzung von Polyquaternium-2 mit Polyquaternium-17.

POLYQUATERNIUM-28 (CAS-Nummer: 131954-48-8)
Definition: Vinylpyrrolidon/Methacrylamidopropyltrimethylammoniumchlorid-Copolymer

POLYQUATERNIUM-29
Definition: Chitosan, welches mit Propylenoxid umgesetzt und mit Epichlorhydrin quaternisiert wurde

POLYQUATERNIUM-30
Definition: Polymeres quaternäres Ammoniumsalz der Formel: $-[CH_2C(CH_3)(C(O)OCH_3)]_x-[CH_2C(CH_3)(C(O)OCH_2CH_2N^+(CH_3)_2CH_2COO^-)]_y-$

POLYQUATERNIUM-31 (CAS-Nummer. 136505-02-7)

POLYQUATERNIUM-32 (CAS-Nummer: 35429-19-7)
Definition: Polymer von N,N,N-Trimethyl-2-[(2-methyl-1-oxo-2-propenyl)oxy]-ethanaminiumchlorid mit 2-Propenamid

POLYQUATERNIUM-37 (CAS-Nummer: 26161-33-1)
Definition: Homopolymer von Methacryloyltrimethylchlorid
Beispielsweise erhältlich als Synthalen® CR (ex 3V Sigma)

POLYQUATERNIUM-44 (CAS-Nummer: 150595-70-5)
Definition: Quaternäres Ammoniumsalz des Copolymers von Vinylpyrrolidon und quaternisiertem Imidazolin

POLYQUATERNIUM-68 (CAS-Nummer: 827346-45-2)
Definition: Quaternisiertes Copolymer von Vinylpyrrolidon, Methacrylamid, Vinylimidazol und quaternisiertem Vinylimidazol

[0052] Es kann bevorzugt sein, dass die Schmelzkörper eine Textil-weichmachende Verbindung und eine oder mehr weitere Textil-pflegende Verbindung(en) enthalten.

[0053] Die Menge an Textil-pflegender Verbindung in den Schmelzkörper kann, in verschiedenen Ausführungsformen, 0,1 bis 15 Gew.-% und bevorzugt 2 bis 12 Gew.-% betragen.

[0054] Die Schmelzkörper können optional weitere Inhaltsstoffe enthalten. Um die anwendungstechnischen und/oder ästhetischen Eigenschaften unabhängig von ihrem Einsatzzweck zu verbessern, werden diese zusätzliche Inhaltsstoffe vorzugsweise ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Farbstoffen, Füllstoffen, Polysaccharide, Perlglanzmitteln, Hautpflegenden Verbindungen, Bitterstoffen und Mischungen daraus.

[0055] Um den ästhetischen Eindruck der Schmelzkörper zu verbessern, können sie mit geeigneten Farbstoffen eingefärbt werden. Bevorzugte Farbstoffe, deren Auswahl dem Fachmann keinerlei Schwierigkeit bereitet, sollten eine hohe Lagerstabilität und Unempfindlichkeit gegenüber den übrigen Inhaltsstoffen der Wasch- oder Reinigungsmittel und gegen Licht sowie keine ausgeprägte Substantivität gegenüber Textilfasern aufweisen, um diese nicht anzufärben.

[0056] Weiterhin können die Schmelzkörper einen Füllstoff, wie Silica oder anorganische Salze, wie beispielsweise Natriumsulfat, enthalten. Die Menge an Füllstoff kann zwischen 0 und 30 Gew.-% betragen und beträgt bevorzugt 1 bis 30 Gew.-%.

[0057] Geeignete Polysaccharide schließen beispielsweise Stärke ein. Die Menge kann ebenfalls zwischen 0 und 30 Gew.-% betragen und beträgt bevorzugt 1 bis 30 Gew.-%.

[0058] Die Schmelzkörper können zur Erhöhung des Glanzes auch ein Perlglanzmittel enthalten. Beispiele für geeig-

nete Perlglanzmittel sind Ethylenglykolmono- und -distearat sowie PEG-3-distearat.

[0059] Weiterhin können die Schmelzkörper eine hautpflegende Verbindung umfassen.

[0060] Unter einer hautpflegenden Verbindung wird eine Verbindung oder eine Mischung aus Verbindungen verstanden, die bei Kontakt eines Textils mit dem Waschmittel auf das Textil aufziehen und bei Kontakt des Textils mit Haut der Haut einen Vorteil verleihen verglichen mit einem Textil, welche nicht mit der erfindungsgemäßen Zusammensetzung behandelt wurde. Dieser Vorteil kann beispielsweise den Transfer der hautpflegenden Verbindung vom Textil auf die Haut, einen geringeren Wassertransfer von der Haut auf das Textil oder eine geringere Reibung auf der Hautoberfläche durch das Textil umfassen.

[0061] Die hautpflegende Verbindung ist vorzugsweise hydrophob, kann flüssig oder fest sein und muss kompatibel mit den anderen Inhaltsstoffen der festen, Textil-pflegenden Zusammensetzung sein. Die hautpflegende Verbindung kann beispielsweise

a) Wachse wie Carnauba, Spermaceti, Bienenwachs, Lanolin, Derivate davon sowie Mischungen daraus;
b) Pflanzenextrakte, zum Beispiel pflanzliche Öle wie Avokadoöl, Olivenöl, Palmöl, Palmenkernöl, Rapsöl, Leinöl, Sojaöl, Erdnussöl, Korianderöl, Ricinusöl, Mohnöl, Kakaoöl, Kokosnussöl, Kürbiskernöl, Weizenkeimöl, Sesamöl, Sonnenblumenöl, Mandelöl, Macadamianussöl, Aprikosenkernöl, Haselnussöl, Jojobaöl oder Canolaöl, Kamille, Aloe Vera sowie Mischungen daraus;
c) höhere Fettsäuren wie Laurinsäure, Myristinsäure, Palmitinsäure, Stearinsäure, Behensäure, Ölsäure, Linolsäure, Linolensäure, Isostearinsäure oder mehrfach ungesättigte Fettsäuren;
d) höhere Fettalkohole wie Laurylalkohol, Cetylalkohol, Stearylalkohol, Oleylalkohol, Behenylalkohol oder 2-Hexadecanol,
e) Ester wie Cetyloctanoat, Lauryllactat, Myristyllactat, Cetyllactat, Isopropylmyristat, Myristylmyristat, Isopropylpalmitat, Isopropyladipat, Butylstearat, Decyloleat, Cholesterolisostearat, Glycerolmonostearat, Glyceroldistearat, Glyceroltristearat, Alkyllactat, Alkylcitrat oder Alkyltartrat;
f) Kohlenwasserstoffe wie Paraffine, Mineralöle, Squalan oder Squalen;
g) Lipide;
h) Vitamine wie Vitamin A, C oder E oder Vitaminalkylester;
i) Phospholipide;
j) Sonnenschutzmittel wie Octylmethoxylcinnamat und Butylmethoxybenzoylmethan;
k) Silikonöle wie lineare oder cyclische Polydimethylsiloxane, Amino-, Alkyl-, Alkylaryl- oder Arylsubstituierte Silikonöle und
l) Mischungen daraus

umfassen.

[0062] Die Menge an hautpflegender Verbindung beträgt vorzugsweise zwischen 0,01 und 10 Gew.-%, vorzugsweise zwischen 0,1 und 5 Gew.-% und ganz besonders bevorzugt zwischen 0,3 und 3 Gew.-% bezogen auf das Gesamtgewicht des Schmelzkörpers. Es kann sein, dass die Hautpflegende Verbindung zusätzlich auch einen Textil-pflegenden Effekt besitzt.

[0063] Um eine orale Aufnahme der Schmelzkörper-Zusammensetzung durch Menschen, insbesondere Kinder, oder Tiere zu verhindern, kann diese einen Bitterstoff wie Bitrex® enthalten.

[0064] Beispielrezepturen geeigneter Schmelzkörper umfassen die folgenden Inhaltsstoffe:

0,01 bis 20, insbesondere 0,1 bis 20 Gew.-% Parfümöl und/oder Duftstoffkapseln
0,00 bis 5 Gew.-% Bentonit
0,00 bis <1 Gew.-% Farbstoff(e)
0,00 bis 30, vorzugsweise 1 bis 30 Gew.-% eines anorganischen Salzes, insbesondere Natriumsulfat
0,00 bis 30, vorzugsweise 1 bis 30 Gew.-% eines Polysaccharids, insbesondere Stärke,
ad 100 Gew.-% Polyethylenglykol mit 4000 bis 15.000 g/mol, vorzugsweise 9.000 bis 12.000 g/mol.

[0065] Die Schmelzkörper, die mittels den hierin beschriebenen Verfahren hergestellt werden können jede beliebige Form haben. Die Formgebung erfolgt insbesondere in Schritt (d) des beschriebenen Verfahrens. Bevorzugt sind feste, partikuläre Formen, wie beispielsweise um im Wesentlichen sphärische, figürliche, schuppen-, quader-, zylinder-, kegel- oder nadelförmige Partikel. Beispielsweise können die Partikel eine Gummibärchen-artige, figürliche Ausgestaltung haben. Dabei beträgt die maximale Ausdehnung der Partikel in einer räumlichen Dimension vorzugsweise von 0,5 bis 10 mm, insbesondere 0,8 bis 7 mm und besonders bevorzugt 1 bis 3 mm. Das bedeutet, dass, beispielsweise im Falle von sphärischen Partikeln, der Durchmesser der Partikel von 0,5 bis 10 mm, insbesondere 0,8 bis 7 mm und besonders bevorzugt 1 bis 3 mm beträgt. Üblicherweise liegt das Gewicht der einzelnen Partikel zwischen 2 bis 150 mg, vorzugsweise zwischen 5 bis 10 mg.

[0066] In verschiedenen Ausführungsformen erfolgt das Erzeugen einer Schmelze, das Schmelzen, in Schritt (a) der hierin beschriebenen Verfahren durch Erwärmen auf eine Temperatur, die nicht mehr als 20 °C über dem Schmelzpunkt des Trägerpolymers liegt. Das Schmelzen kann mit allen üblichen und dem Fachmann bekannten Verfahren und Vorrichtungen erfolgen. Die Schmelze, die das mindestens eine Trägerpolymer enthält, wird beispielsweise kontinuierlich erzeugt, indem das mindestens eine Trägerpolymer und ggf. weitere Bestandteile des Schmelzkörpers kontinuierlich einer entsprechenden Vorrichtung zugeführt werden, in welcher sie erwärmt und die so erzeugte Schmelze weitergefördert, beispielsweise gepumpt wird. Die Schmelze kann aber auch separat, beispielsweise in einem Batch-Verfahren, hergestellt werden. Erfindungsgemäß sind auch solche Ausführungsformen umfasst, bei denen die Bestandteile der Schmelze zu einem beliebigen Zeitpunkt vor Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens miteinander vermischt werden und die Mischung bis zur Durchführung des Verfahrens in geschmolzener oder in abgekühlter fester Form gelagert wird.

[0067] In einem nächsten Schritt wird dann der mindestens eine Duftstoff kontinuierlich zu der Schmelze zudosiert. Dazu wird der mindestens eine Duftstoff vorzugsweise in flüssiger Form eingesetzt, beispielsweise als Parfümöl, Lösung in einem geeigneten Lösungsmittel oder als Aufschlämmung von Parfümkapseln in einem, typischerweise wasserhaltigen, Lösungsmittel. "Flüssig" wie in diesem Zusammenhang verwendet, bedeutet unter den Einsatzbedingungen flüssig, vorzugsweise bei 20°C flüssig.

[0068] Bei der Herstellung kann der Durchfluss optional mittels Durchflussmengenmessung der einzelnen Dosierströme, d.h. der Schmelze, des Duftstoffstroms und ggf. weitere Inhaltsstoffströme gesteuert werden. Hierüber lassen sich beispielsweise auch die Mengenverhältnisse der einzelnen Bestandteile einstellen. Die Inhaltstoffe neben dem Trägerpolymer(en) und den Duftstoffen können entweder direkt mit dem Trägerpolyer zusammen als Schmelze erzeugt werden, mit den Duftstoffen zusammen oder separat zu der Schmelze zudosiert werden. Bei letzterer Alternative kann die Zudosierung vor oder nach Zudosierung der Duftstoffe erfolgen.

In einigen Ausführungsformen ist das erfindungsgemäße Verfahren dadurch gekennzeichnet, dass die mindestens eine Textil-pflegende Verbindung und/oder die zusätzlichen Inhaltsstoffe (A) zu der in Schritt (a) geförderten, optional erzeugt und geförderten, Schmelze zudosiert werden und/oder (B) in der in Schritt (a) geförderten, optional erzeugt und geförderten, Schmelze enthalten sind.

[0069] Dabei kann das erfindungsgemäße Verfahren dadurch gekennzeichnet, dass die mindestens eine Textil-pflegende Verbindung und/oder die zusätzlichen Inhaltsstoffe (A) zu der in Schritt (a) erzeugt und geförderten, Schmelze zudosiert werden und/oder (B) in der in Schritt (a) erzeugt und geförderten, Schmelze enthalten sind.

[0070] Das Mischen der vereinigten Dosierströme kann dann jeweils direkt nach dem Zudosieren oder stromabwärts nach Zudosierung mehrerer oder aller Inhaltsstoffe mit geeigneten Mischern, wie üblichen statischen oder dynamischen Mischaggregaten erfolgen.

[0071] Nach dem Mischen wird die Schmelze, die die Duftstoffe und ggf. weitere Inhaltsstoffe sowie das Trägerpolymer enthält abgekühlt und optional der Umformung zugeführt, wo die Schmelze erstarrt und ihre endgültige Form erhält. Geeignete Verfahren zur Formgebung sind dem Fachmann bekannt. Übliche Formen wurden bereits oben beschrieben.

Patentansprüche

1. Kontinuierliches Verfahren zur Herstellung parfümhaltiger Schmelzkörper umfassend mindestens ein wasserlösliches oder wasserdispergierbares Trägerpolymer mit einem Schmelzpunkt >30°C bis 250°C, vorzugsweise >40°C bis 150°C, vorzugsweise ausgewählt aus Polyalkylenglykolen, besonders bevorzugt Polyethylenglykol, und mindestens einen Duftstoff, **dadurch gekennzeichnet, dass** das Verfahren die Schritte umfasst:

   (a) kontinuierliches Fördern, optional kontinuierliches Erzeugen und Fördern, einer Schmelze umfassend das mindestens eine wasserlösliche oder wasserdispergierbare Trägerpolymer;
   (b) kontinuierliches Zudosieren des mindestens einen Duftstoffs zu der Schmelze umfassend das mindestens eine wasserlösliche oder wasserdispergierbare Trägerpolymer;
   (c) Mischen der Schmelze umfassend das mindestens eine wasserlösliche oder wasserdispergierbare Trägerpolymer und des mindestens einen Duftstoffs; und
   (d) Abkühlen und optional Umformen der Mischung um parfümhaltige Schmelzkörper zu erhalten.

2. Verfahren gemäß Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet, dass** das wasserlösliche Trägerpolymer

   (A) einen Schmelzpunkt von 48°C bis 120°C, vorzugsweise von 48°C bis 80°C aufweist; und/oder
   (B) in einer Menge von 30 bis 95 Gew.-% bezogen auf das Gesamtgewicht der Schmelzkörper in diesen enthalten ist; und/oder
   (C) ein Polyethylenglykol mit einem mittleren Molekulargewicht von >1500 g/mol, vorzugsweise einem mittleren

Molekulargewicht zwischen 3.000 und 15.000, noch bevorzugter mit einem mittleren Molekulargewicht zwischen 4.000 und 13.000 und insbesondere bevorzugt mit einem mittleren Molekulargewicht zwischen 9.000 und 12.000 und einem Schmelzpunkt im Bereich von 45 bis 70°C, vorzugsweise 50 bis 65°C ist.

3. Verfahren gemäß Anspruch 1 oder 2, **dadurch gekennzeichnet, dass** der mindestens eine Duftstoff

(A) in einer Menge von 0,1 bis 20 Gew.-% in der Zusammensetzung enthalten ist; und/oder
(B) in Form von Duftstoffkapseln und/oder Parfümölen eingesetzt wird.

4. Verfahren gemäß einem der Ansprüche 1 bis 3, **dadurch gekennzeichnet, dass** der Schmelzkörper ferner mindestens eine Textil-pflegende Verbindung enthält, wobei diese vorzugsweise ausgewählt wird aus Textil-weichmachenden Verbindungen, Silikonölen, Antiredepositionsmitteln, optischen Aufhellern, Vergrauungsinhibitoren, Einlaufverhinderern, Knitterschutzmitteln, Farbübertragungsinhibitoren, antimikrobiellen Wirkstoffen, Germiziden, Fungiziden, Antioxidantien, Antistatika, Bügelhilfsmitteln, Phobier- und Imprägniermitteln, Quell- und Schiebefestmitteln, UV-Absorber sowie Mischungen daraus ausgewählt ist.

5. Verfahren gemäß einem der Ansprüche 1 bis 4, **dadurch gekennzeichnet, dass** die Textil-pflegende Verbindung eine Textil-weichmachende Verbindung ist, vorzugsweise ausgewählt aus Polysiloxanen, Textil-weichmachenden Tonen, kationischen Polymeren und Mischungen daraus.

6. Verfahren gemäß einem der Ansprüche 1 bis 5, **dadurch gekennzeichnet, dass** der Schmelzkörper zusätzliche Inhaltsstoffe enthält, vorzugsweise ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Farbstoffen, Füllstoffen, Perlglanzmitteln, hautpflegenden Verbindungen, Bitterstoffen und Mischungen daraus.

7. Verfahren gemäß einem der Ansprüche 4 bis 6, **dadurch gekennzeichnet, dass** die mindestens eine Textil-pflegende Verbindung und/oder die zusätzlichen Inhaltsstoffe (A) zu der in Schritt (a) geförderten, optional erzeugt und geförderten, Schmelze zudosiert werden und/oder (B) in der in Schritt (a) geförderten, optional erzeugt und geförderten, Schmelze enthalten sind.

8. Verfahren gemäß einem der Ansprüche 1 bis 7, **dadurch gekennzeichnet, dass** der Durchfluss der Schmelze und/oder des mindestens einen Duftstoffs mittels Durchflussmengenmessung der Dosierströme gesteuert wird.

9. Verfahren gemäß einem der Ansprüche 1 bis 8, **dadurch gekennzeichnet, dass** das Mischen in Schritt (c) mit einem statischen oder dynamischen Mischer erfolgt.

Claims

1. A continuous method for the preparation of perfume-containing melt bodies comprising at least one water-soluble or water-dispersible carrier polymer having a melting point of > 30 °C to 250 °C, preferably > 40 °C to 150 °C, preferably selected from polyalkylene glycols, particularly preferably polyethylene glycol, and at least one fragrance, **characterized in that** the method comprises the steps of:

(a) continuously conveying, optionally continuously producing and conveying, a melt comprising the at least one water-soluble or water-dispersible carrier polymer;
(b) continuously metering in the at least one fragrance to the melt comprising the at least one water-soluble or water-dispersible carrier polymer;
(c) mixing the melt comprising the at least one water-soluble or water-dispersible carrier polymer and the at least one fragrance; and
(d) cooling and optionally reshaping the mixture to obtain perfume-containing melt bodies.

2. The method according to claim 1, **characterized in that** the water-soluble carrier polymer:

(A) has a melting point of from 48 °C to 120 °C, preferably 48 °C to 80 °C; and/or
(B) is contained in the melt bodies in an amount of from 30 to 95 wt.%, based on the total weight of said bodies; and/or
(C) is a polyethylene glycol having an average molecular weight of > 1,500 g/mol, preferably an average molecular weight of between 3,000 and 15,000, more preferably having an average molecular weight of between 4,000

and 13,000, and particularly preferably having an average molecular weight of between 9,000 and 12,000 and a melting point in the range of from 45 to 70 °C, preferably 50 to 65 °C.

3. The method according to claim 1 or 2, **characterized in that** the at least one fragrance:

(A) is contained in the composition in an amount of from 0.1 to 20 wt.%; and/or
(B) is used in the form of fragrance capsules and/or perfume oils.

4. The method according to one of claims 1 to 3, **characterized in that** the melt body further contains at least one textile care compound, said compound preferably being selected from textile-softening compounds, silicone oils, anti-redeposition agents, optical brighteners, graying inhibitors, anti-shrink agents, anti-crease agents, dye transfer inhibitors, antimicrobial active ingredients, germicides, fungicides, antioxidants, antistatic agents, ironing aids, repellants and impregnating agents, anti-swelling and anti-slip agents, UV absorbers and mixtures thereof.

5. The method according to one of claims 1 to 4, **characterized in that** the textile care compound is a textile-softening compound, preferably selected from polysiloxanes, textile-softening clays, cationic polymers and mixtures thereof.

6. The method according to one of claims 1 to 5, **characterized in that** the melt body contains additional ingredients, preferably selected from the group consisting of dyes, fillers, pearlescing agents, skin care compounds, bitterns and mixtures thereof.

7. The method according to one of claims 4 to 6, **characterized in that** the at least one textile care compound and/or the additional ingredients (A) are metered into the melt conveyed, optionally produced and conveyed, in step (a), and/or (B) are contained in the melt conveyed, optionally produced and conveyed, in step (a).

8. The method according to one of claims 1 to 7, **characterized in that** the flow of the melt and/or of the at least one fragrance is controlled by means of flow rate measurement of the metered flows.

9. The method according to one of claims 1 to 8, **characterized in that** the mixing in step (c) is carried out by means of a static or dynamic mixer.

Revendications

1. Procédé de production en continu de corps fusibles contenant du parfum, comprenant au moins un polymère de support hydrosoluble ou hydrodispersable ayant un point de fusion > 30 °C à 250 °C, de préférence > 40 °C à 150 °C, choisi de préférence parmi les polyalkylèneglycols, de préférence encore le polyéthylèneglycol, et au moins une matière odorante, **caractérisé en ce que** le procédé comprend les étapes :

(a) de transport en continu, éventuellement de génération et de transport en continu, d'une masse fondue comprenant l'au moins un polymère de support hydrosoluble ou hydrodispersable ;
(b) d'ajout de manière dosée en continu de l'au moins une matière odorante à la masse fondue comprenant l'au moins un polymère de support hydrosoluble ou hydrodispersable ;
(c) de mélange de la masse fondue comprenant l'au moins un polymère de support hydrosoluble ou hydrodispersable et de l'au moins une matière odorante ; et
(d) de refroidissement et éventuellement de façonnage du mélange afin d'obtenir des corps fusibles contenant du parfum.

2. Procédé selon la revendication 1, **caractérisé en ce que** le polymère de support hydrosoluble

(A) présente un point de fusion de 48 °C à 120 °C, de préférence de 48 °C à 80 °C ; et/ou
(B) est contenu dans les corps fusibles en une quantité de 30 à 95 % en poids par rapport au poids total de ceux-ci ; et/ou
(C) est un polyéthylèneglycol ayant un poids moléculaire moyen > 1 500g/mol, de préférence un poids moléculaire moyen compris entre 3 000 et 15 000, plus préférentiellement un poids moléculaire moyen compris entre 4 000 et 13 000 et plus préférentiellement encore un poids moléculaire moyen compris entre 9 000 et 12 000, et un point de fusion dans la plage de 45 à 70 °C, de préférence de 50 à 65 °C.

3. Procédé selon la revendication 1 ou 2, **caractérisé en ce que** l'au moins une matière odorante

(A) est contenue dans la composition en une quantité de 0,1 à 20 % en poids ; et/ou
(B) est utilisée sous forme de capsules de matière odorante et/ou d'huiles de parfum.

4. Procédé selon l'une des revendications 1 à 3, **caractérisé en ce que** le corps fusible contient en outre au moins un composé d'entretien textile, celui-ci étant choisi de préférence parmi les composés adoucissants textiles, les huiles de silicone, les agents anti-redéposition, les azurants optiques, les inhibiteurs de grisonnement, les agents anti-rétrécissement, les agents anti-froissage, les inhibiteurs de transfert de couleur, les antimicrobiens, les germicides, les fongicides, les antioxydants, les antistatiques, les auxiliaires de repassage, les agents d'étanchéité et d'imprégnation, les agents gonflants et antidérapants, les absorbeurs d'UV ainsi que des mélanges de ceux-ci.

5. Procédé selon l'une des revendications 1 à 4, **caractérisé en ce que** le composé d'entretien textile est un composé adoucissant textile, choisi de préférence parmi les polysiloxanes, les argiles adoucissantes textiles, les polymères cationiques et des mélanges de ceux-ci.

6. Procédé selon l'une des revendications 1 à 5, **caractérisé en ce que** le corps fusible contient des constituants supplémentaires, choisis de préférence dans le groupe constitué par les colorants, les charges, les nacres, les composés de soin de la peau, les substances amères et des mélanges de ceux-ci.

7. Procédé selon l'une des revendications 4 à 6, **caractérisé en ce que** l'au moins un composé d'entretien textile et/ou les constituants supplémentaires (A) sont ajoutés de manière dosée à la masse fondue transportée, éventuellement générée et transportée, à l'étape (a), et/ou (B) sont contenus dans la masse fondue transportée, éventuellement générée et transportée, à l'étape (a).

8. Procédé selon l'une des revendications 1 à 7, **caractérisé en ce que** l'écoulement de la masse fondue et/ou de l'au moins une matière odorante est commandé en mesurant le taux d'écoulement des flux de dosage.

9. Procédé selon l'une des revendications 1 à 8, **caractérisé en ce que** le mélange à l'étape (c) est effectué avec un mélangeur statique ou dynamique.

IN DER BESCHREIBUNG AUFGEFÜHRTE DOKUMENTE

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

In der Beschreibung aufgeführte Patentdokumente

- US 20120270765 A1 **[0005]**
- DE 102007037147 A1 **[0005]**

In der Beschreibung aufgeführte Nicht-Patentliteratur

- *CHEMICAL ABSTRACTS,* 541-91-3 **[0028]**
- CTFA International Cosmetic Ingredient Dictionary. Toiletry, and Fragrance Association, 1991 **[0051]**
- *CHEMICAL ABSTRACTS,* 68518-54-7 **[0051]**
- *CHEMICAL ABSTRACTS,* 63451-27-4 **[0051]**
- *CHEMICAL ABSTRACTS,* 92183-41-0 **[0051]**
- *CHEMICAL ABSTRACTS,* 26006-22-4 **[0051]**
- *CHEMICAL ABSTRACTS,* 26062-79-3 **[0051]**
- *CHEMICAL ABSTRACTS,* 26590-05-6 **[0051]**
- *CHEMICAL ABSTRACTS,* 68610-92-4 **[0051]**
- *CHEMICAL ABSTRACTS,* 53633-54-8 **[0051]**
- *CHEMICAL ABSTRACTS,* 68877-50-9 **[0051]**
- *CHEMICAL ABSTRACTS,* 68877-47-4 **[0051]**
- *CHEMICAL ABSTRACTS,* 27103-90-8 **[0051]**
- *CHEMICAL ABSTRACTS,* 35429-19-7 **[0051]**
- *CHEMICAL ABSTRACTS,* 95144-24-4 **[0051]**
- *CHEMICAL ABSTRACTS,* 90624-75-2 **[0051]**
- *CHEMICAL ABSTRACTS,* 102523-94-4 **[0051]**
- *CHEMICAL ABSTRACTS,* 53694-17-0 **[0051]**
- *CHEMICAL ABSTRACTS,* 107987-23-5 **[0051]**
- *CHEMICAL ABSTRACTS,* 131954-48-8 **[0051]**
- *CHEMICAL ABSTRACTS,* 136505-02-7 **[0051]**
- *CHEMICAL ABSTRACTS,* 26161-33-1 **[0051]**
- *CHEMICAL ABSTRACTS,* 150595-70-5 **[0051]**
- *CHEMICAL ABSTRACTS,* 827346-45-2 **[0051]**