

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES
PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum
Internationales Büro



(43) Internationales Veröffentlichungsdatum
25. September 2003 (25.09.2003)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 03/078561 A1

(51) Internationale Patentklassifikation⁷: **C11D 3/39**,
C07C 255/24

[DE/DE]; Luisenweg 7, 65719 Hofheim (DE). **REINHARDT, Gerd** [DE/DE]; Freiherr-von-Stein-Strasse 37, 65779 Kelkheim (DE).

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP03/02543

(22) Internationales Anmeldedatum:
12. März 2003 (12.03.2003)

(74) **Anwalt: PACZKOWSKI, Marcus, Dr.**; Clariant Service GmbH, Patente, Marken, Lizenzen, Am Unisys-Park 1, 65843 Sulzbach (DE).

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(81) **Bestimmungsstaaten (national):** AU, BR, CA, CN, DZ, ID, IL, IN, JP, KR, MX, PL, RU, SG, UA, US, ZA.

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(84) **Bestimmungsstaaten (regional):** europäisches Patent (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL, PT, RO, SE, SI, SK, TR).

(30) Angaben zur Priorität:
102 11 389.0 15. März 2002 (15.03.2002) DE

Veröffentlicht:

— mit internationalem Recherchenbericht

(71) **Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von US): CLARIANT GMBH** [DE/DE]; Brünigstrasse 50, 65929 Frankfurt am Main (DE).

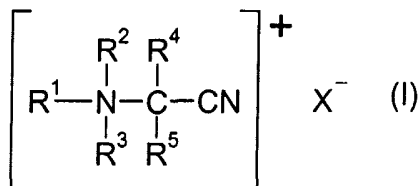
(72) **Erfinder; und**

(75) **Erfinder/Anmelder (nur für US): SEEBACH, Michael**

Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes und der anderen Abkürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on Codes and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe der PCT-Gazette verwiesen.

(54) **Title:** AMMONIUM NITRILES AND THE USE THEREOF AS HYDROPHOBIC BLEACHING ACTIVATORS

(54) **Bezeichnung:** AMMONIUMNITRILE UND DEREN VERWENDUNG ALS HYDROPHOBE BLEICHAKTIVATOREN



(57) **Abstract:** The invention relates to ammonium nitriles of general formula (I), wherein the radicals R³, R⁴, R⁵ and X have the meaning as cited in the description and R¹ and R² respectively represent individually a straight or branched chained C₅-C₂₄-alkyl, alkenyl or alkylether group. The inventive compounds are used as bleaching activators in washing, cleaning, and disinfective agents and in textile and paper bleaching.

(57) **Zusammenfassung:** Ammoniumnitrile und deren Verwendung als hydrophobe Bleichaktivatoren Ammoniumnitrile der allgemeinen Formel: (Formel I); worin die Reste R³, R⁴, R⁵ und X die in der Beschreibung angegebenen Bedeutungen haben und R¹ und R² jeweils einzeln eine gerad- oder verzweigt-kettige C₅-C₂₄-Alkyl-, Alkenyl- oder Alkylethergruppe bedeuten. Die erfindungsgemässen Verbindungen werden als Bleichaktivatoren in Wasch-, Reinigungs- und Desinfektionsmitteln sowie bei der Textil- und Papierbleiche eingesetzt.

WO 03/078561 A1

Beschreibung

Ammoniumnitrile und deren Verwendung als hydrophobe Bleichaktivatoren

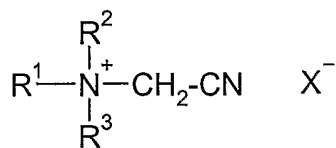
- 5 Diese Erfindung betrifft Ammoniumnitrile sowie deren Verwendung zur Verstärkung der Bleichwirkung von Persauerstoffverbindungen beim Bleichen von gefärbten Anschmutzungen sowohl an Textilien wie auch an harten Oberflächen, sowie Wasch- und Reinigungsmittel, die diese Nitrile als Bleichaktivatoren enthalten.
- 10 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
- 15 verwendet. Die Oxidationswirkung dieser Substanzen hängt in verdünnten Lösungen stark von der Temperatur ab; so erzielt man beispielsweise mit Wasserstoffperoxid oder Perborat in alkalischen Bleichflotten erst bei Temperaturen oberhalb von etwa 80°C eine ausreichend schnelle Bleiche verschmutzter Textilien.
- 20 Es ist bekannt, dass die Oxidationswirkung peroxidischer Bleichmittel, wie Perborate, Percarbonate, Persilikate und Perphosphate bei niedrigen Temperaturen verbessert werden kann, indem man Vorstufen von bleichenden Peroxysäuren, sogenannte Bleichaktivatoren, zusetzt. Viele Substanzen sind nach dem Stand der Technik als Bleichaktivatoren bekannt. Gewöhnlich handelt es sich
- 25 dabei um reaktive organische Verbindungen mit einer O-Acyl- oder N-Acyl-Gruppe, die in alkalischer Lösung zusammen mit einer Quelle für Wasserstoffperoxid die entsprechenden Peroxysäuren bilden.
- Repräsentative Beispiele für Bleichaktivatoren sind etwa
- 30 N,N,N',N'-Tetraacetylethylendiamin (TAED), Glucosepentaacetat (GPA), Xylosetetraacetat (TAX), Natrium-4-benzoyloxybenzolsulfonat (SBOBS), Natriumtrimethylhexanoyloxy-benzolsulfonat (STHOBS), Tetraacetylglucuril (TAGU), Tetraacetylcycansäure (TACA), Di-N-acetyldimethylglyoxim (ADMG),

1-Phenyl-3-acetylhydantoin (PAH), Natrium-nonanoyloxy-benzolsulfonat (NOBS) und Natrium-isononanoyloxy-benzolsulfonat (ISONOBS).

Durch Zusatz dieser Substanzen kann die Bleichwirkung wässriger Peroxidlösungen so weit gesteigert werden, dass bereits bei Temperaturen um 60°C im wesentlichen die gleichen Wirkungen wie mit der Peroxidlösung allein bei 95°C eintreten.

Mittlerweile haben einige kationische Verbindungen, die eine quartäre Ammoniumgruppe enthalten, an Bedeutung gewonnen, da sie hocheffektive Bleichaktivatoren darstellen. Solche kationischen Bleichaktivatoren sind beispielsweise in GB-A-1 382 594, US-A-4 751 015, EP-A-0 284 292, EP-A-0 331 229 beschrieben.

Ammoniumnitrile der Formel



bilden dabei eine besondere Klasse kationischer Bleichaktivatoren. Verbindungen dieser Art und deren Verwendung als Aktivatoren in Bleichmitteln sind beschrieben in EP-A-303 520, EP-A-458 396 und EP-A-464 880. Bei den dort beschriebenen Verbindungen ist das Stickstoffatom der Ammoniumgruppe durch Alkyl-, Alkenyl- oder Arylgruppen substituiert, wobei höchstens einer der Substituenten eine größere Kettenlänge als C4 aufweist. Ammoniumnitrile dieses Typs, wobei zwei der Gruppen R¹, R² oder R³ eine langkettige Alkylgruppe darstellen, fallen unter die allgemeine Formel in WO 98/23719 und WO 00/36061, sind aber dort nicht ausdrücklich vorbeschrieben.

Wahrscheinlich bilden diese Verbindungen bei der Perhydrolyse eine Peroxyimidsäure, welche als bleichendes Agens wirkt.

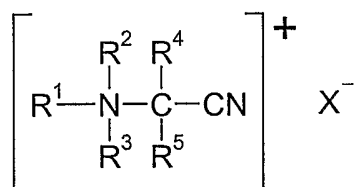
Die beschriebenen Verbindungen entfalten ihre Bleichwirkung vor allem an hydrophilen Anschmutzungen wie Tee oder Rotwein, während ihre Wirksamkeit an

hydrophoben Anschmutzungen wie Curry- oder Ketchupflecken deutlich verringert ist.

Überraschenderweise wurde nun gefunden, dass Ammoniumnitrile der zuvor beschriebenen Art, die mindestens zwei Alkyl-, Alkenyl- oder Alkylether-

- 5 Substituenten mit einer Kettenlänge größer C₄ aufweisen, an hydrophoben Anschmutzungen eine bessere Bleichwirkung entfalten als die Nitrile gemäß dem Stand der Technik.

Gegenstand der vorliegenden Erfindung sind somit Verbindungen der allgemeinen Formel



10

worin R¹ und R² jeweils einzeln eine gerad- oder verzweigt-kettige C₅- bis C₂₄-Alkyl-, Alkenyl- oder Alkylethergruppe, vorzugsweise eine C₅- bis C₁₈-Alkyl-, Alkenyl- oder Alkylethergruppe bedeuten,

- 15 R³ C₁- bis C₂₄-Alkyl, C₂- bis C₂₄-Alkenyl, Cyanomethyl oder C₁-C₄-Alkoxy-C₁- bis C₄-Alkyl, vorzugsweise C₁- bis C₈-Alkyl, C₂- bis C₈-Alkenyl oder C₁-Alkoxy-C₁- bis C₄-Alkyl ist,

R⁴ und R⁵ Wasserstoff, C₁- bis C₄-Alkyl, C₂- bis C₄-Alkenyl, C₁-C₄-Alkoxy-C₁-C₄-Alkyl, Phenyl, C₁- bis C₃-Alkylphenyl sind oder zusammen mit dem gemeinsamen

- 20 Kohlenstoffatom eine C₅- bis C₇-Cycloalkylgruppe bilden, vorzugsweise Wasserstoff, Methyl oder Phenyl, wobei insbesondere R₄ Wasserstoff bedeutet, wenn R₅ kein Wasserstoff ist, und

X⁻ ein Anion ist, beispielsweise Chlorid, Bromid, Jodid, Fluorid, Sulfat, Hydrogensulfat, Carbonat, Hydrogencarbonat, Phosphat, Mono- und

- 25 Dihydrogenphosphat, Pyrophosphat, Metaphosphat, Nitrat, Methosulfat, Dodecylsulfat, Dodecylbenzolsulfonat, Phosphonat, Methylphosphonat, Methandisulfonat, Methylsulfonat, Ethansulfonat, Toluolsulfonat, Benzolsulfonat oder Cumolsulfonat.

Besonders bevorzugt sind solche kationischen Nitrile, bei denen

R^1 und R^2 C_6 - bis C_{10} -Alkyl bedeutet,

R^3 C_1 - bis C_6 -Alkyl ist,

R^4 und R^5 für Wasserstoff stehen und

- 5 X^- Chlorid, Hydrogensulfat, Sulfat, Methosulfat, Toluolsulfonat, Benzolsulfonat oder Cumolsulfonat bedeutet.

Beispiele für diese besonders bevorzugten kationischen Nitrile sind

- 10 (Cyanomethyl)-di-n-hexyl-methyl-ammonium-tosylat, (Cyanomethyl)-methyl-di-n-octyl-ammonium-chlorid, (Cyanomethyl)-ethyl-di-n-hexyl-ammonium-methosulfat, (Cyanomethyl)-di-n-decyl-methyl-ammonium-hydrogensulfat, (Cyanomethyl)-di-n-hexyl-methyl-ammonium-benzolsulfonat oder (Cyanomethyl)-di-n-octyl-methyl-ammonium-cumolsulfonat.

- 15 Anhand einiger allgemeiner Beispiele sollen die Synthesewege für die kationischen Nitrile dieser Erfindung dargestellt werden:

1. Das sekundäre Amin der Formel NHR^1R^2 wird zusammen mit einer Base, vorzugsweise Alkalicarbonat oder Alkalihydroxid, in einem Lösemittel, vorzugsweise in absolutem Ethanol oder in einem Toluol/Wasser-Gemisch, vorgelegt. Bei Temperaturen zwischen 0 und 50°C, vorzugsweise bei 10 bis 30°C, wird Chloracetonitril zugetropft. Nach 1 bis 50 Stunden Reaktionszeit wird die organische Phase abgetrennt und die wässrige Phase mit einem organischen Lösungsmittel extrahiert. Von den vereinigten organischen Phasen wird das Lösungsmittel abgezogen. Das erhaltene Rohprodukt kann durch fraktionierende Destillation weiter gereinigt werden. Das entstandene Dialkylaminoacetonitril wird in einem organischen Lösungsmittel aufgenommen und mit einem Alkylierungsmittel wie Methylchlorid, Dimethylsulfat oder Arylsulfonsäurealkylester bei Temperaturen zwischen 20 und 100°C zum entsprechenden N-Cyanomethyl-ammonium-Salz umgesetzt. Das Salz kann durch herkömmliche Methoden der Aufarbeitung, wie Extraktion, Kristallisation, Abnutschen, Waschen des Kristallbreis auf der Nutsche und Trocknen, gewonnen werden.
- 20
- 25
- 30

2. Tertiäres Amin und Chloracetonitril werden in einem geeigneten Lösungsmittel, z.B. in Aceton für 1 bis 12 Stunden bei Temperaturen zwischen 10 und 70°C zur Reaktion gebracht. Der entstandene Niederschlag, das N-Cyanomethyl-ammonium-Chlorid wird abfiltriert, mit einem organischen Lösungsmittel gewaschen und getrocknet.
3. Sekundäres Amin, Natriumcyanid und ein Aldehyd oder ein Keton, vorzugsweise Formaldehyd in Form einer 36%igen Formalinlösung, werden in einem Lösungsmittel, vorzugsweise ein Ethanol/Wasser-Gemisch oder Wasser zusammengegeben. Nach einer Reaktionszeit von 1 bis 12 Stunden bei Temperaturen zwischen 10 und 80°C, vorzugsweise bei 10 bis 30°C wird dem Ansatz wässrige Salzsäure zugesetzt. Die wässrige Phase wird mit einem geeigneten organischen Lösungsmittel, z.B. Methylenchlorid oder Diethylether extrahiert. Von den vereinigten organischen Phasen wird nach Trocknen über Magnesiumsulfat das Lösungsmittel abgezogen. Das erhaltene Rohprodukt kann durch fraktionierende Destillation weiter gereinigt werden. Das entstandene Dialkylaminoacetonitril wird in einem organischen Lösungsmittel aufgenommen und mit einem Alkylierungsmittel wie Methylchlorid, Dimethylsulfat oder Arylsulfonsäurealkylester bei Temperaturen zwischen 20 und 100°C zum entsprechenden N-Cyanomethyl-ammonium-Salz umgesetzt. Das Salz kann durch herkömmliche Methoden der Aufarbeitung, wie Extraktion, Kristallisation, Abnutschen, Waschen des Kristallbreis auf der Nutsche und Trocknen, gewonnen werden.
- Gegenstand der Erfindung ist auch die Verwendung dieser Ammoniumnitrile als Bleichaktivatoren in bleichenden Wasch- und Reinigungsmitteln. Unter dem Begriff der Bleiche wird hier sowohl das Bleichen von sich auf der Textiloberfläche befindendem Schmutz als auch das Bleichen von in der Waschflotte befindlichem, von der textilen Oberfläche abgelöstem Schmutz verstanden. Für das Bleichen von auf harten Oberflächen befindlichen Anschmutzungen gilt sinngemäß das gleiche. Weitere potentielle Anwendungen finden sich im Personal Care Bereich z.B. bei der Bleiche von Haaren und zur Verbesserung der Wirksamkeit von Gebissreinigern. Des weiteren finden die

erfindungsgemäßen Komplexe Verwendung in gewerblichen Wäschereien, bei der Holz- und Papierbleiche, der Bleiche von Baumwolle und in Desinfektionsmitteln.

5 Weiterhin betrifft die Erfindung ein Verfahren zur Reinigung von Textilien wie auch von harten Oberflächen, insbesondere von Geschirr, unter Einsatz der genannten kationischen Nitrile in wässriger, gegebenenfalls weitere Wasch- beziehungsweise Reinigungsmittelbestandteile, insbesondere Oxidationsmittel auf Persauerstoffbasis, enthaltender Lösung, und Waschmittel sowie Reinigungsmittel für harte Oberflächen, insbesondere Reinigungsmittel für Geschirr, wobei solche
10 für den Einsatz in maschinellen Verfahren bevorzugt sind, die derartige kationischen Nitrile enthalten.

Die erfindungsgemäße Verwendung besteht im wesentlichen darin, in Gegenwart einer mit gefärbten Anschmutzungen verunreinigten harten Oberfläche
15 beziehungsweise eines entsprechend verschmutzten Textils Bedingungen zu schaffen, unter denen ein peroxidisches Oxidationsmittel und das kationische Nitril miteinander reagieren können, mit dem Ziel, stärker oxidierend wirkende Folgeprodukte zu erhalten. Solche Bedingungen liegen insbesondere dann vor, wenn die Reaktionspartner in wässriger Lösung aufeinander treffen. Dies kann
20 durch separate Zugabe der Persauerstoffverbindung und des kationischen Nitrils zu einer gegebenenfalls Wasch- beziehungsweise Reinigungsmittel-haltigen Lösung geschehen. Besonders vorteilhaft wird das erfindungsgemäße Verfahren jedoch unter Verwendung eines erfindungsgemäßen Waschmittels beziehungsweise Reinigungsmittels für harte Oberflächen, das die kationischen
25 Nitrile und gegebenenfalls ein persauerstoffhaltiges Oxidationsmittel enthält, durchgeführt. Die Persauerstoffverbindung kann auch separat in Substanz oder als vorzugsweise wässrige Lösung oder Suspension zur Lösung zugegeben werden, wenn ein persauerstofffreies Wasch- oder Reinigungsmittel verwendet wird.

30

Die erfindungsgemäßen Wasch- und Reinigungsmittel, die als Granulate, pulver- oder tablettenförmige Feststoffe, als sonstige Formkörper, homogene Lösungen oder Suspensionen vorliegen können, können außer dem genannten

bleichverstärkenden Wirkstoff im Prinzip alle bekannten und in derartigen Mitteln üblichen Inhaltsstoffe enthalten. Die erfindungsgemäßen Mittel können insbesondere Buildersubstanzen, oberflächenaktive Tenside, Persauerstoffverbindungen, zusätzliche Persauerstoff-Aktivatoren oder organische
5 Persäuren, wassermischbare organische Lösungsmittel, Sequestrierungsmittel, Verdickungsmittel, Konservierungsmittel, Perlglanzmittel, Emulgatoren und Enzyme, sowie spezielle Additive mit farb- oder faserschonender Wirkung enthalten. Weitere Hilfsstoffe wie Elektrolyte, pH-Regulatoren, Silberkorrosionsinhibitoren, Schaumregulatoren sowie Farb- und Duftstoffe sind
10 möglich.

Ein erfindungsgemäßes Reinigungsmittel für harte Oberflächen kann darüber hinaus abrasiv wirkende Bestandteile, insbesondere aus der Gruppe umfassend Quarzmehle, Holzmehle, Kunststoffmehle, Kreiden und Mikroglasskugeln sowie
15 deren Gemische, enthalten. Abrasivstoffe sind in den erfindungsgemäßen Reinigungsmitteln vorzugsweise nicht über 20 Gew.-%, insbesondere von 5 bis 15 Gew.-%, enthalten.

Geeignete peroxidische Bleichmittel sind Wasserstoffperoxid und unter den
20 Wasch- und Reinigungsbedingungen Wasserstoffperoxid abgebende Verbindungen wie Alkalimetallperoxide, organische Peroxide wie Harnstoff-Wasserstoffperoxid-Addukte und anorganische Persalze, wie Alkaliperborate, -percarbonate, -perphosphate, -persilikate, -persulfate und -peroxynitrite. Mischungen aus zwei oder mehreren dieser Verbindungen sind ebenfalls
25 geeignet. Besonders bevorzugt sind Natriumperborat-Tetrahydrat und insbesondere Natriumperborat-Monohydrat sowie Natriumpercarbonat. Natriumperborat-Monohydrat ist wegen seiner guten Lagerbeständigkeit und seiner guten Löslichkeit in Wasser bevorzugt. Natriumpercarbonat kann aus ökologischen Gründen bevorzugt sein.
30 Alkalihydroperoxide sind eine weitere geeignete Gruppe von Peroxidverbindungen. Beispiele für diese Stoffe sind Cumolhydroperoxid und t-Butylhydroperoxid.

Auch aliphatische oder aromatische Mono- oder Dipercarbonsäuren sowie die entsprechenden Salze eignen sich als Peroxyverbindungen. Beispiele hierfür sind Peroxynaphthoesäure, Peroxylaurinsäure, Peroxystearinsäure, N,N-Phthaloylaminoperoxycaprinsäure, 1,12-Diperoxydodecandisäure, 1,9-Diperoxyazelaensäure, Diperoxysebacinsäure, Diperoxyisophthalsäure, 2-Decyldiperoxybutan-1,4-disäure und 4,4'-Sulfonyl-bisperoxybenzoesäure.

In derartigen Wasch- und Reinigungsmitteln kann der erfindungsgemäße kationische, nitrilische Bleichaktivator mit einem Gewichtsanteil von etwa 0,1 bis 20 %, bevorzugt von 0,5 bis 10 %, insbesondere von 0,5 bis 5,0 % enthalten sein, zusammen mit einer Peroxyverbindung. Der Gewichtsanteil dieser Peroxyverbindung beträgt gewöhnlich von 2 bis 40 %, bevorzugt von 4 bis 30 %, insbesondere von 10 bis 25 %.

In den Wasch- und Reinigungsmitteln können neben den erfindungsgemäßen kationischen, nitrilischen Bleichaktivatoren noch andere geeignete Bleichaktivatoren in den üblichen Mengen (ca. 1 bis 10 Gew.-%) enthalten sein. Als Bleichaktivatoren geeignet sind organische Verbindungen mit einer O-Acyl- oder N-Acyl-Gruppe, insbesondere aus der Gruppe der aktivierten Carbonsäureester, insbesondere Natrium-nonanoyloxy-benzolsulfonat, Natrium-isononanoyloxy-benzolsulfonat, Natrium-4-benzoyloxy-benzolsulfonat, Natrium-trimethylhexanoyloxy-benzolsulfonat, Carbonsäureanhydride, insbesondere Phthalsäureanhydrid, acylierte mehrwertige Alkohole, insbesondere Triacetin, Ethylenglykoldiacetat, 2,5-Diacetoxy-2,5-dihydrofuran, Lactone, Acylale, Carbonsäureamide, Acyllactame, acylierte Harnstoffe und Oxamide, N-acylierte Hydantoine, beispielsweise 1-Phenyl-3-acetylhydantoin, Hydrazide, Triazole, Hydrotriazine, Urazole, Diketopiperazide, Sulfurylamide mehrfach acylierte Alkylendiamine beispielsweise N,N,N',N'-Tetraacetylethylendiamin, acylierte Triazinderivate, insbesondere 1,5-Diacetyl-2,4-dioxohexahydro-1,3,5-triazin, acylierte Glykolorile, insbesondere Tetraacetylglykoloril, N-Acylimide, insbesondere N-Nonaoylsuccinimid, und acylierte Zuckerderivate, insbesondere Pentaacetylglukose (PAG), Pentaacetylfructose, Tetraacetylxylose und

Octaacetyllactose, sowie acetyliertes, gegebenenfalls N-alkyliertes Glucamin und Gluconolacton und/oder N-acylierte Lactame, beispielsweise N-Benzoylcaprolactam, aber auch quaternäre Nitrilverbindungen, beispielsweise quaternäre Trialkylammoniumnitrilsalze wie sie in EP-A-303 520, 5 EP-A-458 396 und EP-A-464 880 beschrieben sind, insbesondere das Cyanomethyltrimethylammoniumsalz, aber auch heterocyclisch substituierte quaternäre Nitrilverbindungen, wie in EP-A-790 244 beschrieben.

10 Zusätzlich zu den oben aufgeführten konventionellen Bleichaktivatoren oder an deren Stelle können auch Sulfonimine, offenkettige oder cyclische quaternäre Iminiumverbindungen wie Dihydroisochinoliniumbetaine und/oder weitere bleichverstärkende Übergangsmetallsalze beziehungsweise ein- oder mehrkernige Übergangsmetallkomplexe mit acyclischen oder makrocyclischen Liganden, 15 enthalten sein.

Die Wasch- und Reinigungsmittel können ein oder mehrere Tenside enthalten, wobei insbesondere anionische Tenside, nichtionische Tenside und deren Gemische, aber auch kationische, zwitterionische und amphotere Tenside in Frage kommen. Derartige Tenside sind in erfindungsgemäßen Waschmitteln in 20 Mengenanteilen von vorzugsweise 1 bis 50 Gew.-%, insbesondere von 3 bis 30 Gew.-%, enthalten, wohingegen in Reinigungsmitteln für harte Oberflächen normalerweise geringere Anteile, das heißt Mengen bis zu 20 Gew.-%, insbesondere bis zu 10 Gew.-% und vorzugsweise im Bereich von 0,5 bis 5 Gew.-% enthalten sind. In Reinigungsmitteln für den Einsatz in maschinellen 25 Geschirrspülverfahren werden normalerweise schaumarme Verbindungen eingesetzt.

Geeignete anionische Tenside sind insbesondere Seifen und solche, die Sulfat- oder Sulfonat-Gruppen enthalten. Als Tenside vom Sulfonat-Typ kommen 30 vorzugsweise C₉-C₁₃-Alkylbenzolsulfonate, Olefinsulfonate, das heißt Gemische aus Alken- und Hydroxyalkansulfonaten sowie Disulfonaten, wie man sie beispielsweise aus Monoolefinen mit end- oder innenständiger Doppelbindung durch Sulfonieren mit gasförmigem Schwefeltrioxid und anschließende alkalische

- oder saure Hydrolyse der Sulfonierungsprodukte erhält, in Betracht. Geeignet sind auch Alkansulfonate, die aus C₁₂-C₁₈-Alkanen beispielsweise durch Sulfochlorierung oder Sulfoxidation mit anschließender Hydrolyse beziehungsweise Neutralisation gewonnen werden. Geeignet sind auch die Ester
- 5 von alpha-Sulfofettsäuren (Estersulfonate), zum Beispiel die alpha-sulfonierten Methylester der hydrierten Kokos-, Palmkern- oder Talgfettsäuren, die durch Sulfonierung der Methylester von Fettsäuren pflanzlichen und/oder tierischen Ursprungs mit 8 bis 20 C-Atomen im Fettsäuremolekül und nachfolgende Neutralisation zu wasserlöslichen Mono-Salzen hergestellt werden.
- 10 Weitere geeignete Aniontenside sind sulfierte Fettsäureglycerinester, welche Mono-, Di- und Triester sowie deren Gemische darstellen. Als Alk(en)ylsulfate werden die Alkali- und insbesondere die Natriumsalze der Schwefelsäurehalbester der C₁₂-C₁₈-Fettalkohole beispielsweise aus Kokosfettalkohol, Talgfettalkohol,
- 15 Lauryl-, Myristyl-, Cetyl- oder Stearylalkohol oder der C₈-C₂₀-Oxoalkohole und diejenigen Halbester sekundärer Alkohole dieser Kettenlänge bevorzugt. Weiterhin bevorzugt sind Alk(en)ylsulfate der genannten Kettenlänge, welche einen synthetischen, auf petrochemischer Basis hergestellten geradkettigen Alkylrest enthalten. Auch 2,3-Alkylsulfate, sind geeignete Anionentenside. Geeignet sind
- 20 auch die Schwefelsäurermonoester der mit 1 bis 6 Mol Ethylenoxid ethoxylierten geradkettigen oder verzweigten Alkohole, wie 2-Methylverzweigte C₉-C₁₁-Alkohole mit im Durchschnitt 3,5 Mol Ethylenoxid (EO) oder C₁₂-C₁₈-Fettalkohole mit 1 bis 4 EO.
- 25 Zu den bevorzugten Aniontensiden gehören auch die Salze der Alkylsulfobernsteinsäure, die auch als Sulfosuccinate oder als Sulfobernsteinsäureester bezeichnet werden, und die Monoester und/oder Diester der Sulfobernsteinsäure mit Alkoholen, vorzugsweise Fettalkoholen und insbesondere ethoxylierten Fettalkoholen darstellen. Bevorzugte Sulfosuccinate
- 30 enthalten C₈-C₁₈-Fettalkoholreste oder Mischungen aus diesen. Als weitere anionische Tenside kommen Fettsäurederivate von Aminosäuren, beispielsweise von N-Methyltaurin (Tauride) und/oder von N-Methylglycin (Sarkosinate) in Betracht. Als weitere anionische Tenside kommen insbesondere Seifen,

- beispielsweise in Mengen von 0,2 bis 5 Gew.-%, in Betracht. Geeignet sind insbesondere gesättigte Fettsäureseifen, wie die Salze der Laurinsäure, Myristinsäure, Palmitinsäure, Stearinsäure, hydrierten Erucasäure und Behensäure sowie insbesondere aus natürlichen Fettsäuren, z.B. Kokos-,
- 5 Palmkern- oder Talgfettsäuren, abgeleitete Seifengemische.

- Die anionischen Tenside, einschließlich der Seifen, können in Form ihrer Natrium-, Kalium- oder Ammoniumsalze sowie als lösliche Salze organischer Basen, wie Mono-, Di- oder Triethanolamin, vorliegen. Vorzugsweise liegen die anionischen
- 10 Tenside in Form ihrer Natrium- oder Kaliumsalze, insbesondere in Form der Natriumsalze vor. Anionische Tenside sind in erfindungsgemäßen Waschmitteln vorzugsweise in Mengen von 0,5 bis 10 Gew.-% und insbesondere in Mengen von 5 bis 25 Gew.-% enthalten.
- 15 Als nichtionische Tenside werden vorzugsweise alkoxylierte, vorteilhafterweise ethoxylierte, insbesondere primäre Alkohole mit vorzugsweise 8 bis 18 C-Atomen und durchschnittlich 1 bis 12 Mol Ethylenoxid (EO) pro Mol Alkohol eingesetzt, in denen der Alkoholrest linear oder bevorzugt in 2-Stellung methylverzweigt sein kann, beziehungsweise lineare und methylverzweigte Reste im Gemisch enthalten
- 20 kann, so wie sie üblicherweise in Oxoalkoholresten vorliegen. Insbesondere sind jedoch Alkoholethoxylate mit linearen Resten aus Alkoholen nativen Ursprungs mit 12 bis 18 C-Atomen, z.B. aus Kokos-, Palm, Talgfett- oder Oleylalkohol, und durchschnittlich 2 bis 8 EO pro Mol Alkohol bevorzugt. Zu den bevorzugten ethoxylierten Alkoholen gehören beispielsweise C₁₂-C₁₄-Alkohole mit 3 EO oder
- 25 4 EO, C₉-C₁₁-Alkohole mit 7 EO, C₁₃-C₁₅-Alkohole mit 3 EO, 5 EO, 7 EO oder 8 EO, C₁₂-C₁₈-Alkohole mit 3 EO, 5 EO oder 7 EO und Mischungen aus diesen, wie Mischungen aus C₁₂-C₁₄-Alkohol mit 3 EO und C₁₂-C₁₈-Alkohol mit 7 EO. Die angegebenen Ethoxylierungsgrade stellen statistische Mittelwerte dar, die für ein spezielles Produkt eine ganze oder eine gebrochene Zahl sein können.
- 30 Bevorzugte Alkoholethoxylate weisen eine eingeeengte Homologenverteilung auf (narrow range ethoxylates, NRE). Zusätzlich zu diesen nichtionischen Tensiden können auch Fettalkohole mit mehr als 12 EO eingesetzt werden. Beispiele hierfür sind (Talg-) Fettalkohole mit 14 EO, 16 EO, 20 EO, 25 EO, 30 EO oder 40 EO.

Zu den nichtionischen Tensiden zählen auch Alkylglykoside der allgemeinen Formel $RO(G)_x$, in der R einen primären geradkettigen oder methylverzweigten, insbesondere in 2-Stellung methylverzweigten aliphatischen Rest mit 8 bis 22, vorzugsweise 12 bis 18 C-Atomen bedeutet und 6 für eine Glykosideinheit mit 5 oder 6 C-Atomen, vorzugsweise für Glucose, steht. Der Oligomerisierungsgrad x, der die Verteilung von Monoglykosiden und Oligoglykosiden angibt, ist eine beliebige Zahl - die als analytisch zu bestimmende Größe auch gebrochene Werte annehmen kann - zwischen 1 und 10; vorzugsweise liegt x bei 1,2 bis 1,4. Ebenfalls geeignet sind Polyhydroxyfettsäureamide der Formel (I), in der Rest R^1CO für einen aliphatischen Acylrest mit 6 bis 22 Kohlenstoffatomen, R^2 für Wasserstoff; einen Alkyl- oder Hydroxyalkylrest mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen und [Z] für einen linearen oder verzweigten Polyhydroxyalkylrest mit 3 bis 10 Kohlenstoffatomen und 3 bis 10 Hydroxylgruppen steht



Vorzugsweise leiten sich die Polyhydroxyfettsäureamide von reduzierenden Zuckern mit 5 oder 6 Kohlenstoffatomen, insbesondere von der Glucose ab. Zur Gruppe der Polyhydroxyfettsäureamide gehören auch Verbindungen der Formel (II) R^3 für einen linearen oder verzweigten Alkyl- oder Alkenylrest mit 7 bis 12 Kohlenstoffatomen, R^4 für einen linearen, verzweigten oder cyclischen Alkylenrest oder einen Arylenrest mit 2 bis 8 Kohlenstoffatomen und R^5 für einen linearen, verzweigten oder cyclischen Alkylrest oder einen Arylrest oder einen Oxy-Alkylrest mit 1 bis 8 Kohlenstoffatomen steht, wobei C_1 - C_4 -Alkyl- oder Phenylreste bevorzugt sind, und [Z] für einen linearen Polyhydroxyalkylrest, dessen Alkylkette mit mindestens zwei Hydroxylgruppen substituiert ist, oder alkoxylierte, vorzugsweise ethoxylierte oder propoxylierte Derivate dieses Restes steht. [Z] wird auch hier vorzugsweise durch reduktive Aminierung eines Zuckers wie Glucose, Fructose, Maltose, Lactose, Galactose, Mannose oder Xylose erhalten. Die N-Alkoxy- oder N-Alyloxy-substituierten Verbindungen können dann durch Umsetzung mit Fettsäuremethylestern in Gegenwart eines Alkoxids als Katalysator in die gewünschten Polyhydroxyfettsäureamide überführt werden.

Eine weitere Klasse bevorzugt eingesetzter nichtionischer Tenside, die entweder als alleiniges nichtionisches Tensid oder in Kombination mit anderen nichtionischen Tensiden, insbesondere zusammen mit alkoxylierten Fettalkoholen und/oder Alkylglykosiden, eingesetzt werden, sind alkoxylierte, vorzugsweise

5 ethoxylierte oder ethoxylierte und propoxylierte Fettsäurealkylester, vorzugsweise mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen in der Alkylkette, insbesondere Fettsäuremethylester.

Auch nichtionische Tenside vom Typ der Aminoxide, beispielsweise N-Kokosalkyl-N,N-dimethylaminoxid und N-Talgalkyl-N,N-dihydroxyethylaminoxid und der

10 Fettsäurealkanolamide können geeignet sein.

Als weitere Tenside kommen sogenannte Gemini-Tenside in Betracht. Hierunter werden im allgemeinen solche Verbindungen verstanden, die zwei hydrophile Gruppen pro Molekül besitzen. Diese Gruppen sind in der Regel durch einen

15 sogenannten "Spacer" voneinander getrennt. Dieser Spacer ist in der Regel eine Kohlenstoffkette, die lang genug sein sollte, dass die hydrophilen Gruppen einen ausreichenden Abstand haben, damit sie unabhängig voneinander agieren können. Derartige Tenside zeichnen sich allgemeinen durch eine ungewöhnlich geringe kritische Micellkonzentration und die Fähigkeit, die Oberflächenspannung

20 des Wassers stark zu reduzieren, aus. Eingesetzt werden können aber auch Gemini-Polyhydroxyfettsäureamide oder Poly-Polyhydroxyfettsäureamide. Weitere Tensidtypen können dendrimere Strukturen aufweisen.

Als organische und anorganische Gerüststoffe (Builder) eignen sich neutral oder

25 insbesondere alkalisch reagierende Salze, die Calciumionen ausfällen oder komplexieren können. Geeignet und insbesondere ökologisch unbedenkliche Buildersubstanzen, sind kristalline, schichtförmige Silikate der allgemeinen Formel $\text{NaMSi}_{(x)}\text{O}_{(2x+1)}$, wobei M für Natrium oder Wasserstoff, x für eine Zahl von 1,9 bis 22, vorzugsweise von 1,9 bis 4 und y für eine Zahl von 0 bis 33 steht,

30 beispielsweise Na-SKS-5 ($\alpha\text{-Na}_2\text{Si}_2\text{O}_5$), Na-SKS-7 ($\beta\text{-Na}_2\text{Si}_2\text{O}_5$, Natrosilit), Na-SKS-9 ($\text{NaHSi}_2\text{O}_5 \cdot \text{H}_2\text{O}$), Na-SKS-10 ($\text{NaHSi}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, Kanemit), Na-SKS-11 ($\text{t-Na}_2\text{Si}_2\text{O}_5$) und Na-SKS-13 (NaHSi_2O_5), insbesondere aber Na-SKS-6 ($\delta\text{-Na}_2\text{Si}_2\text{O}_5$) sowie feinkristalline, synthetische wasserhaltige Zeolithe,

insbesondere vom Typ NaA, die ein Calciumbindevermögen im Bereich von 100 bis 200 mg CaO/g aufweisen.

Zeolithe und Schichtsilikate können in einer Menge bis zu 20 Gew.-% im Mittel enthalten sein.

- 5 Des weiteren eignen sich nicht oder teilweise neutralisierte (co)polymere Polycarbonsäuren. Hierzu gehören die Homopolymere der Acrylsäure oder der Methacrylsäure bzw. deren Copolymere mit weiteren ethylenisch ungesättigten Monomeren wie beispielsweise Acrolein, Dimethylacrylsäure, Ethylacrylsäure, Vinyllessigsäure, Allylessigsäure, Maleinsäure, Fumarsäure, Itaconsäure,
- 10 Meth(-allylsulfonsäure), Vinylsulfonsäure, Styrolsulfonsäure, Acrylamidomethylpropansulfonsäure sowie Phosphorgruppen enthaltende Monomere wie beispielsweise Vinylphosphorsäure, Allylphosphorsäure und Acrylamidomethylpropanphosphorsäure und deren Salze, sowie Hydroxyethyl(meth)acrylatsulfat, Allylalkoholsulfat und Allylalkoholphosphate.

15

Bevorzugte (Co-)Polymere weisen eine mittlere Molmasse von 1000 bis 100 000 g/mol, vorzugsweise von 2000 bis 75000 g/mol und insbesondere von 2000 bis 35000 g/mol auf.

- Der Neutralisierungsgrad der Säuregruppen liegt vorteilhafterweise bei 0 bis 90 %, vorzugsweise bei 10 bis 80 % und insbesondere bei 30 bis 70 %.
- 20

Zu den geeigneten Polymeren zählen vor allem auch Homopolymere der Acrylsäure und Copolymere der (Meth-)Acrylsäure mit Maleinsäure bzw. Maleinsäureanhydrid.

25

- Weitere geeignete Copolymere leiten sich von Terpolymeren ab, die sich durch Polymerisation von 10 bis 70 Gew.-% monoethylenisch ungesättigten Dicarbonsäuren mit 4 bis 8 C-Atomen, deren Salzen, 20 bis 85 Gew.-% monoethylenisch ungesättigten Monocarbonsäuren mit 3 bis 10 C-Atomen bzw.
- 30 deren Salzen, 1 bis 50 Gew.-% einfach ungesättigten Monomeren, welche nach der Verseifung Hydroxylgruppen an der Polymerkette freisetzen, und 0 bis 10 Gew.-% weiteren, radikalisch copolymerisierbaren Monomeren erhalten lassen.

Ebenfalls geeignet sind Pfropfpolymerisate von Monosacchariden, Oligosacchariden, Polysacchariden und modifizierten Polysacchariden sowie tierischen oder pflanzlichen Proteinen.

Bevorzugt sind Copolymerisate aus Zucker und anderen

- 5 Polyhydroxyverbindungen und einer Monomermischung aus 45 bis 96 Gew.-% monoethylenisch ungesättigten C₃- bis C₁₀-Monocarbonsäuren oder Mischungen von C₃- bis C₁₀-Monocarbonsäuren und/oder deren Salze mit einwertigen Kationen, 4 bis 55 Gew.-% monoethylenisch ungesättigte Monosulfonsäuregruppen enthaltende Monomere, monoethylenisch ungesättigte
- 10 Schwefelsäureester, Vinylphosphorsäureester und/oder die Salze dieser Säuren mit einwertigen Kationen sowie 0 bis 30 Gew.-% wasserlösliche ungesättigte Verbindungen, die mit 2 bis 50 Mol Alkylenoxid pro Mol monoethylenisch ungesättigter Verbindungen modifiziert sind.
- 15 Weitere geeignete Polymere sind Polyasparaginsäure bzw. deren Derivate in nicht oder nur teilneutralisierter Form.
- Besonders geeignet sind auch Pfropfpolymerisate von Acrylsäure, Methacrylsäure, Maleinsäure und weiteren ethylenisch ungesättigten Monomeren auf Salze der Polyasparaginsäure, wie sie üblicherweise bei der zuvor
- 20 beschriebenen Hydrolyse des Polysuccinimids anfallen. Hierbei kann auf die sonst notwendige Zugabe von Säure zur Herstellung der nur teilweise neutralisierten Form der Polyasparaginsäure verzichtet werden. Die Menge an Polyaspartat wird üblicherweise so gewählt, dass der Neutralisationsgrad aller im Polymerisat eingebauten Carboxylgruppen 80 %, vorzugsweise 60 %, nicht überschreitet.
- 25 Weitere einsetzbare Gerüststoffe sind beispielsweise die bevorzugt in Form ihrer Natriumsalze eingesetzten Percarbonsäuren, wie Zitronensäure, insbesondere Trinatriumcitrat und Trinatriumcitratdihydrat, Nitrilotriessigsäure und ihre wasserlöslichen Salze; die Alkalimetallsalze der Carboxymethoxybernsteinsäure,
- 30 Ethylendiamintetraessigsäure, Mono-, Dihydroxybernsteinsäure, α -Hydroxypropionsäure, Gluconsäure, Mellithsäure, Benzopolycarbonsäuren und solche wie in US-P-4 144 226 und 4 146 495 offenbart.
- Auch phosphathaltige Builder, beispielsweise Alkaliphosphate, die in Form ihrer

alkalischen neutralen oder sauren Natrium- oder Kaliumsalze vorliegen können, sind geeignet.

Beispiele hierfür sind Trinatriumphosphat, Tetranatriumdiphosphat, Dinatriumdihydrogenphosphat, Pentanatriumtriphosphat, sogenanntes

- 5 Natriumhexametaphosphat, oligomeres Trinatriumphosphat mit Oligomerisierungsmengen im Bereich von 5 bis 1000, insbesondere 5 bis 50, sowie Gemische aus Natrium- und Kaliumsalzen.
Diese Buildersubstanzen können von 5 bis 80 Gew.-% enthalten sein, bevorzugt ist ein Anteil von 10 bis 60 Gew.-%.

10

Die gewünschte Viskosität der flüssigen Mittel kann durch Zugabe von Wasser und/oder organischen Lösungsmitteln oder durch Zugabe einer Kombination aus organischen Lösungsmitteln und Verdickungsmitteln eingestellt werden.

- 15 Prinzipiell kommen als organische Lösungsmittel alle ein- oder mehrwertigen Alkohole in Betracht. Bevorzugt werden Alkohole mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen, wie Methanol, Ethanol, Propanol, Isopropanol, geradkettiges und verzweigtes Butanol, Glycerin und Mischungen aus den genannten Alkoholen eingesetzt. Weitere bevorzugte Alkohole sind Polyethylenglykole mit einer relativen
- 20 Molekülmasse unter 2000. Insbesondere ist ein Einsatz von Polyethylenglykol mit einer relativen Molekülmasse zwischen 200 und 600 und in Mengen bis zu 45 Gew.-% und von Polyethylenglykol mit einer relativen Molekülmasse zwischen 400 und 600 in Mengen von 5 bis 25 Gew.-% bevorzugt. Eine vorteilhafte Mischung aus Lösungsmitteln besteht aus monomerem Alkohol, beispielsweise
- 25 Ethanol und Polyethylenglykol im Verhältnis 0,5 : 1 bis 1,2 : 1.

Weitere geeignete Lösungsmittel sind beispielsweise Triacetin (Glycerintriacetat) und 1-Methoxy-2-propanol.

- 30 Als Verdickungsmittel werden bevorzugt gehärtetes Rizinusöl, Salze von langkettigen Fettsäuren, die vorzugsweise in Mengen von 0 bis 5 Gew.-% und insbesondere in Mengen von 0,5 bis 2 Gew.-%, beispielsweise Natrium-, Kalium-, Aluminium-, Magnesium- und Titanstearate oder die Natrium- und/oder

Kaliumsalze der Behensäure, sowie Polysaccharide, insbesondere Xanthan-Gum, Guar-Guar, Agar-Agar, Alginate und Tylosen, Carboxymethylcellulose und Hydroxyethylcellulose, ferner höhermolekulare Polyethylenglycolmono- und -diester von Fettsäuren, Polyacrylate, Polyvinylalkohol und Polyvinylpyrrolidon sowie Elektrolyte wie Kochsalz und Ammoniumchlorid eingesetzt.

Als Verdicker eignen sich wasserlösliche Polyacrylate, die beispielsweise mit etwa 1 % eines Polyallylethers der Sucrose quervernetzt sind und die eine relative Molekülmasse oberhalb einer Million besitzen. Beispiele hierfür sind die unter dem Namen Carbopol® 940 und 941 erhältlichen Polymere. Die quervernetzten Polyacrylate werden in Mengen nicht über 1 Gew.-%, vorzugsweise in Mengen von 0,2 bis 0,7 Gew.-% eingesetzt.

Zu den in erfindungsgemäßen Mitteln gegebenenfalls enthaltenen Enzymen gehören Proteasen, Amylasen, Pullulanasen, Cellulasen, Cutinasen und/oder Lipasen, beispielsweise Proteasen wie BLAP®, Optimase®, Opticlean®, Maxacal®, Maxapem®, Durazym®, Purafect® OxP, Esperase® und/oder Savinase®, Amylasen wie Termamy®, Amylase-LT, Maxamyl®, Duramyl®, Purafectel OxAm, Cellulasen wie Celluzyme®, Carezyme®, K-AC® und/oder die aus den internationalen Patentanmeldungen WO 96/34108 und WO 96/34092 bekannten Cellulasen und/oder Lipasen wie Lipolase®, Lipomax®, Lumafast® und/oder Lipozym®. Die verwendeten Enzyme können, wie zum Beispiel in den internationalen Patentanmeldungen WO 92/111347 oder WO 94/23005 beschrieben, an Trägerstoffen adsorbiert und/oder in Hüllsubstanzen eingebettet sein, um sie gegen vorzeitige Inaktivierung zu schützen. Sie sind in erfindungsgemäßen Wasch- und Reinigungsmitteln vorzugsweise in Mengen bis zu 10 Gew.-%, insbesondere von 0,05 bis 5 Gew.-%, enthalten, wobei besonders bevorzugt gegen oxidativen Abbau stabilisierte Enzyme, eingesetzt werden.

Vorzugsweise enthalten erfindungsgemäße maschinelle Geschirreinigungsmittel die üblichen Alkaliträger wie zum Beispiel Alkalisilikate, Alkalicarbonate und/oder Alkalihydrogencarbonate. Zu den üblicherweise eingesetzten Alkaliträgern zählen Carbonate, Hydrogencarbonate und Alkalisilikate mit einem Molverhältnis $\text{SiO}_2/\text{M}_2\text{O}$ (M = Alkaliatom) von 1 : 1 bis 2,5 : 1. Alkalisilikate können dabei in

Mengen von bis zu 40 Gew.-%, insbesondere 3 bis 30 Gew.-%, bezogen auf das gesamte Mittel, enthalten sein. Das in erfindungsgemäßen Reinigungsmitteln bevorzugt eingesetzte Alkaliträgersystem ist ein Gemisch aus Carbonat und Hydrogencarbonat, vorzugsweise Natriumcarbonat und -hydrogencarbonat, das in
5 einer Menge von bis zu 50 Gew.-%, vorzugsweise 5 bis 40 Gew.-%, enthalten sein kann.

Ein weiterer Erfindungsgegenstand ist ein Mittel zum maschinellen Reinigen von Geschirr, enthaltend 15 bis 65 Gew.-%, insbesondere 20 bis 60 Gew.-%
10 wasserlösliche Builderkomponente, 5 bis 25 Gew.-%, insbesondere 8 bis 17 Gew.-%. Bleichmittel auf Sauerstoffbasis, jeweils; bezogen auf das gesamte Mittel, und 0,1 bis 5 Gew.-% einer oder mehrerer der oben definierten kationischen nitrilischen Aktivatoren. Ein derartiges Mittel ist vorzugsweise niederalkalisch, das heißt seine Gewichtsprozentige Lösung weist einen pH-Wert
15 von 8 bis 11,5, insbesondere 9 bis 11 auf.

In einer weiteren Ausführungsform erfindungsgemäßer Mittel zur automatischen Reinigung von Geschirr sind 20 bis 60 Gew.-% wasserlöslicher organischer Builder, insbesondere Alkalicitrat, 3 bis 20 Gew.-% Alkalicarbonat und 3 bis
20 40 Gew.-% Alkalidisilikat enthalten.

Um einen Silberkorrosionsschutz zu bewirken, können in erfindungsgemäßen Reinigungsmitteln für Geschirr Silberkorrosionsinhibitoren eingesetzt werden. Bevorzugte Silberkorrosionsschutzmittel sind organische Sulfide wie Cystin und
25 Cystein, zwei- oder dreiwertige Phenole, gegebenenfalls alkyl- oder arylsubstituierte Triazole wie Benzotriazol, Isocyanursäure, Titan-, Zirkonium-, Hafnium-, Molybdän-, Vanadium- oder Cersalze und/oder -komplexe.

Sofern die Mittel bei der Anwendung zu stark schäumen, können ihnen noch bis
30 zu 6 Gew.-%, vorzugsweise etwa 0,5 bis 4 Gew.-% einer schaumregulierenden Verbindung, vorzugsweise aus der Gruppe umfassend Silikone, Paraffine, Paraffin-Alkohol-Kombinationen, hydrophobierte Kieselsäuren, Bisfettsäureamide sowie deren Gemische und sonstige weitere bekannte im Handel erhältliche

Schauminhibitoren zugesetzt werden. Vorzugsweise sind die Schauminhibitoren, insbesondere Silikon- und/oder Paraffin-haltige Schauminhibitoren, an eine granulare, in Wasser lösliche beziehungsweise dispergierbare Trägersubstanz gebunden. Insbesondere sind dabei Mischungen aus Paraffinen und

5 Bistearylethylendiamid bevorzugt. Weitere fakultative Inhaltsstoffe in den erfindungsgemäßen Mitteln sind zum Beispiel Parfümole.

Zu den in den erfindungsgemäßen Mitteln, insbesondere wenn sie in flüssiger oder pastöser Form vorliegen, verwendbaren organischen Lösungsmitteln gehören

10 Alkohole mit 1 bis 4 C-Atomen, insbesondere Methanol, Ethanol, Isopropanol und tert-Butanol, Diöle mit 2 bis 4 C-Atomen, insbesondere Ethylenglykol und Propylenglykol, sowie deren Gemische und die aus den genannten Verbindungsklassen ableitbaren Ether. Derartige wassermischbare Lösungsmittel sind in den erfindungsgemäßen Reinigungsmitteln vorzugsweise nicht über

15 20 Gew.-%, insbesondere von 1 bis 15 Gew.-%, vorhanden.

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

20 Zitronensäure, 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

25 10 Gew.-%, insbesondere von 0,5 bis 6 Gew.-%, enthalten.

Als Konservierungsmittel eignen sich beispielsweise Phenoxyethanol, Formaldehydlösung, Pentandiol oder Sorbinsäure.

30 Als Perlglanzmittel kommen beispielsweise Glycoldistearinsäureester wie Ethylenglycoldistearat, aber auch Fettsäuremonoglykolester in Betracht. Als Salze bzw. Stellmittel kommen beispielsweise Natriumsulfat, Natriumcarbonat oder Natriumsilikat (Wasserglas) in Betracht.

Als typische Einzelbeispiele für weitere Zusatzstoffe sind Natriumborat, Stärke, Saccharose, Polydextrose, RAED, Stilbenverbindungen, Methylcellulose, Toluolsulfonat, Cumolsulfonat, Seifen und Silicone zu nennen.

- 5 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
- 10 der Bleichkatalysator zu rechnen sind, hergestellt werden können. 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.

15

Zur Herstellung von teilchenförmigen Mitteln mit erhöhtem Schüttgewicht, insbesondere im Bereich von 650 g/l bis 950 g/l, ist ein aus der europäischen Patentschrift EP 0 486 592 bekanntes, einen Extrusionsschritt aufweisendes Verfahren bevorzugt. Eine weitere bevorzugte Herstellung mit Hilfe eines

- 20 Granulationsverfahrens ist in der europäischen Patentschrift EP 0 642 576 beschrieben. 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 Verfahrensstufe die Builder-Komponenten mit wenigstens
- 25 einem Anteil flüssiger Mischungskomponenten unter Erhöhung der Schüttdichte dieses Vorgemisches vermischt und nachfolgend - gewünschtenfalls nach einer Zwischentrocknung - die weiteren Bestandteile des Mittels, darunter den kationischen, nitrilischen Aktivator, mit dem so gewonnenen Vorgemisch vereinigt.

- 30 Zur Herstellung von erfindungsgemäßen Mitteln in Tablettenform geht man vorzugsweise derart vor, dass man alle Bestandteile in einem Mischer miteinander vermischt und das Gemisch mittels herkömmlicher Tablettenpressen, beispielsweise Exzeriterpressen oder Rundläuferpressen verpresst. Man erhält so

problemlos bruchfeste und dennoch unter Anwendungsbedingungen ausreichend schnell lösliche Tabletten mit Biegefestigkeiten von normalerweise über 150 N. Vorzugsweise weist eine derart hergestellte Tablette ein Gewicht von 1-5 g bis 40 g, insbesondere von 20 g bis 30 g auf; bei einem Durchmesser von 3-5 mm bis 5 40 mm.

Neben den bereits erwähnten Inhaltsstoffen können die Wasch- und Reinigungsmittel jeden der konventionellen Zusatzstoffe in Mengen enthalten, die man üblicherweise in solchen Mitteln vorfindet.

10

Beispiele

Beispiel 1: Synthese von (Cyanomethyl)-di-n-hexyl-methyl-ammoniumchlorid

15 10 g (0,05 mol) Dihexyl-methylamin wurden in 50 ml Aceton bei Raumtemperatur vorgelegt. Innerhalb von 10 Minuten tropfte man 3,8 g (0,05 mol) Chloracetonitril zu und rührte ca. 8 Stunden bei 50°C. Nach dieser Zeit zeigt die DC-Kontrolle kein Ausgangsprodukt mehr an. Der Ansatz wurde vollständig eingeeengt und der Rückstand dreimal mit Diethylether gewaschen. Die vereinigten etherischen 20 Phasen wurden am Rotationsverdampfer vollständig vom Lösungsmittel befreit. Man erhielt 12,7 g (0,046 mol) (Cyanomethyl)-di-n-hexyl-methylammoniumchlorid als gelbes, viskoses Öl, entsprechend einer Ausbeute von 92 %.

Beispiel 2: Synthese von Di-n-hexylaminoacetonitril

25

95,6 g (0,5 mol) Di-n-hexylamin wurden in 200 ml absolutem Ethanol gelöst und mit 26,5 g (0,25 mol) Natriumcarbonat versetzt. Bei Raumtemperatur wurden innerhalb von 30 min 37,8 g (0,5 mol) Chloracetonitril zugetropft. Man rührte 16 Stunden bei 60°C nach und goss das Reaktionsgemisch auf 800 ml Wasser. 30 Nach der Phasentrennung wurde die organische Phase dreimal mit jeweils 50 ml Wasser gewaschen, in Methylenchlorid aufgenommen, über Magnesiumsulfat getrocknet, filtriert und eingeeengt. Man erhielt eine hellbraune Flüssigkeit, die durch fraktionierende Destillation gereinigt wird. Die Fraktionen zwischen 104

bis 111°C bei 25 mbar wurden gesammelt. Man erhielt 95,6 g (0,43 mol) reines Di-n-Hexylamino-acetonitril, entsprechend einer Ausbeute von 86 %.

Beispiel 3: Synthese von (Cyanomethyl)-di-n-hexyl-methyl-ammonium-methosulfat

5

11,2 g (0,05 mol) Di-n-hexylaminoacetonitril wurden in 50 ml Acetonitril vorgelegt. Innerhalb von 5 Minuten tropfte man 6,3 g (0,05 mol) Dimethylsulfat zu und rührte den Ansatz ca. 120 Stunden bei Raumtemperatur. Die klare Lösung wurde am Rotationsverdampfer eingedampft und der Rückstand aus Diethylether

10 auskristallisiert. Nach dem Absaugen des Kristallbreis wurde mit Diethylether nachgewaschen und im Vakuumtrockenschrank getrocknet. Man erhielt 16,8 g (0,048 mol) (Cyanomethyl)-di-n-hexyl-methylammonium-methosulfat als weißen kristallinen Feststoff, entsprechend einer Ausbeute von 96 %.

15 Beispiel 4: Synthese von (Cyanomethyl)-di-n-hexyl-methyl-ammonium-benzolsulfonat

18,0 g (0,08 mol) Dihexylaminoacetonitril wurden in 50 ml Essigsäureethylester vorgelegt. Zu dieser Lösung tropfte man bei Raumtemperatur innerhalb von

20 10 min 13,8 g (0,08 mol) Benzolsulfonsäuremethylester. Man rührte 24 Stunden bei Raumtemperatur nach und engte die klare Lösung am Rotationsverdampfer ein. Der Rückstand wurde mit Diethylether ausgerührt und der ausgefallene Feststoff abgenutscht. Nach dem Waschen mit Diethylether wurde bei 50°C im Vakuumtrockenschrank getrocknet. Man erhielt 20,5 g (0,052 mol) (Cyanomethyl)-

25 di-n-hexyl-methylammonium-benzolsulfonat als weißes Pulver, entsprechend einer Ausbeute von 65 %.

Beispiel 5: Synthese von Di-n-octylaminoacetonitril

30 73,9 g (0,3 mol) Di-n-octylamin wurden zusammen mit 31,8 g (0,3 mol) Natriumcarbonat in 240 ml absolutem Ethanol vorgelegt. Bei Raumtemperatur gab man 22,9 g (0,3 mol) Chloracetonitril hinzu und rührte so lange bei Rückfluss nach, bis mittels Dünnschichtchromatographie (stationäre Phase: Kieselgel;

mobile Phase: Methanol) kein Edukt mehr nachgewiesen werden konnte. Die Reaktionsmischung wurde filtriert und das Filtrat am Rotationsverdampfer zur Trockene eingengt. Der Rückstand wurde einer fraktionierenden Destillation unterworfen. Bei 145°C und 0,04 mbar erhielt man eine Fraktion, die nach NMR-Spektroskopie rein ist. Man isolierte 58,4 g (0,21 mol) Di-n-octylamino-acetonitril in Form einer klaren Flüssigkeit, entsprechend einer Ausbeute von 69 %.

Beispiel 6: Synthese von (Cyanomethyl)-di-n-octyl-methyl-ammonium-toluolsulfonat

10

28,1 g (0,1 mol) Di-n-octylaminoacetonitril wurden zusammen mit 18,6 g (0,1 mol) Toluolsulfonsäuremethylester in 100 ml Essigsäureethylester 16 Stunden bei 60°C gerührt. Die klare Lösung engte man am Rotationsverdampfer ein und rührte den Rückstand in Diethylether aus. Der erhaltene Feststoff wurde abgenutscht, mit Diethylether gewaschen und im Vakuum getrocknet. Man erhielt 15,7 g (0,034 mol) (Cyanomethyl)-di-n-octyl-methylammonium-toluolsulfonat als weißen Feststoff, entsprechend einer Ausbeute von 34 %.

20

Beispiel 7: Synthese von Cumolsulfonsäuremethylester

25

Man legte 594,9 g (5,0 mol) Thionylchlorid zusammen mit 1 g DMF vor und gab beginnend bei Raumtemperatur langsam 222,2 g (1,0 mol) Natriumcumolsulfonat portionsweise zu. Man rührte 16 Stunden am Rückfluss und gab nach dem Erkalten 250 ml Chloroform zu. Nach dem Filtrieren wurde überschüssiges Thionylchlorid zusammen mit dem Chloroform am Vakuum abgezogen. Man fügt 250 ml Methanol zu und stellte mit 25 %iger Natronlauge bei 25°C einen pH-Wert von 7,0 ein. Anschließend rührte man mit Dichlormethan aus, engte die organische Phase am Rotationsverdampfer ein und destillierte den erhaltenen Rückstand fraktionierend am Vakuum. Bei 102°C und 0,03 mbar isolierte man 96,9 g (0,44 mol) Cumolsulfonsäuremethylester in Form einer klaren Flüssigkeit, entsprechend einer Ausbeute von 44 %.

30

Beispiel 8: Synthese von (Cyanomethyl)-di-n-octyl-methylammonium-cumolsulfonat

28,1 g (0,1 mol) Di-n-octylaminoacetonitril wurden in 100 ml Essigsäureethylester
5 vorgelegt und nach der Zugabe von 21,4 g (0,1 mol) Cumolsulfonsäuremethylester
16 Stunden lang am Rückfluss gerührt. Der erhaltene Feststoff wurde
abgenutscht, mit Diethylether gewaschen und am Vakuum getrocknet. Man erhielt
20,0 g (0,04 mol) (Cyanomethyl)-di-n-octyl-methylammonium-cumolsulfonat in
Form eines weißen Feststoffs, entsprechend einer Ausbeute von 40 %.

10

Beispiel 9:

Mit den erfindungsgemäßen kationischen Nitrilverbindungen wurden
Bleichmittelformulierungen hergestellt, mit denen Waschversuche an einer
15 hydrophoben Anschmutzung (Curry) durchgeführt wurden. Basis der
Bleichmittelformulierungen war eine wässrige Lösung eines phosphatfreien
Grundwaschmittels (Referenzwaschmittel WMP der WFK-Testgewebe GmbH
Krefeld) mit einer Konzentration von 2 g/l WMP in Wasser von 15°dH. Hierzu
wurden 0,5 g/l Natriumperborat-Monohydrat sowie unterschiedliche Mengen der
20 kationischen Nitrilverbindungen eingewogen.

Mit diesen Formulierungen wurden bleichempfindliche Standardtestgewebe der
Wäschereiforschung Krefeld (WFK) mit der Anschmutzung Curry (BC-4) in einem
Linitest-Gerät (Heraeus) einer Behandlung bei einer Temperatur von 20 oder 40°C
25 unter isothermen Waschbedingungen unterworfen. Nach einer dreißigminütigen
Waschzeit wurden die Gewebestücke mit Wasser gespült, getrocknet und
gebügelt. Anschließend wurde die Bleichwirkung durch eine Bestimmung der
Differenz $\Delta R(\text{Formulierung} + \text{Aktivator})$ der Remissionen vor und nach dem
Waschvorgang mittels eines Weißgrad-Messgerätes (ELREPHO 2000, Datacolor)
30 quantifiziert. Aus diesen $\Delta R(\text{Formulierung} + \text{Aktivator})$ -Werten und den in
Kontrollversuchen ohne kationischer Nitrilverbindung ermittelten Werten
 $\Delta R(\text{Formulierung})$ wurden die in nachfolgenden Tabellen aufgelisteten $\Delta \Delta R$ -Werte

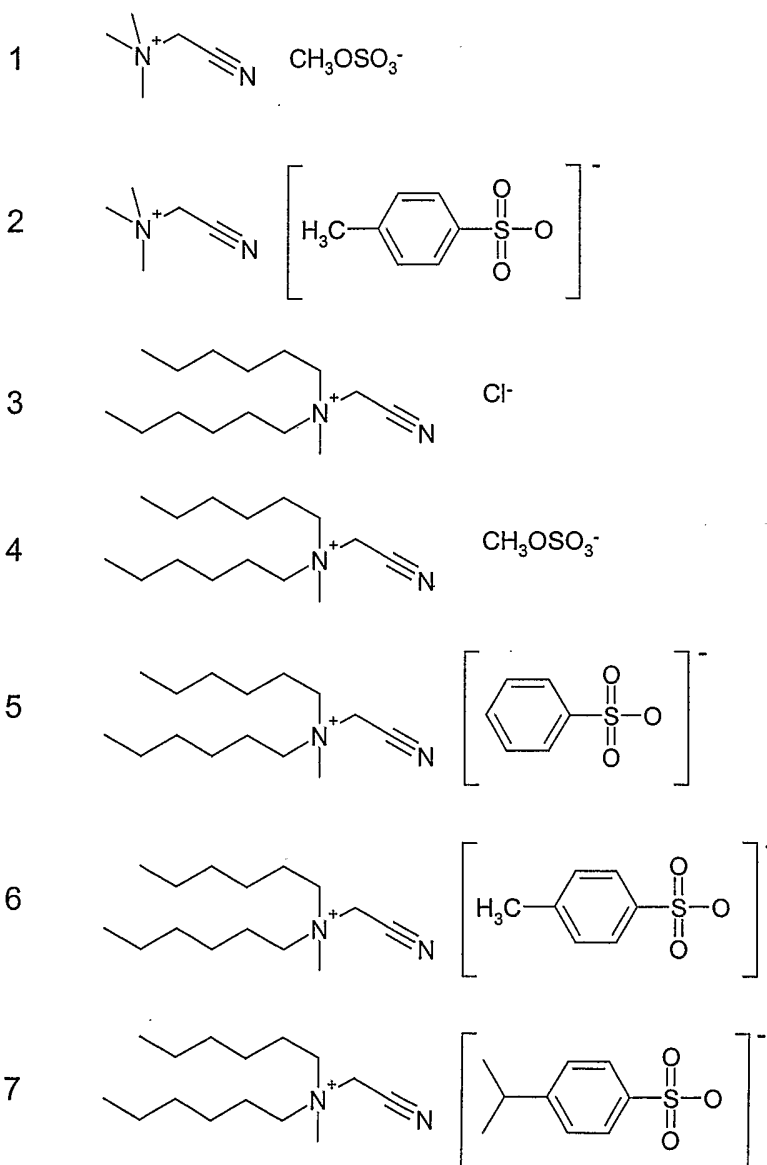
berechnet, die ein direktes Maß für die durch den Zusatz an kationischer Nitrilverbindung hervorgerufene Verbesserung der Bleichwirkung darstellen:

$$\Delta\Delta R = \Delta R(\text{Formulierung} + \text{Aktivator}) - \Delta R(\text{Formulierung})$$

5

Es wurden Bleichmittelzusammensetzungen mit den erfindungsgemäßen kationischen Nitrilverbindungen 3 bis 7 sowie den Vergleichssubstanzen 1 und 2 hergestellt.

10 Die Verbindungen 1 bis 7 sind



Mit den Aktivatoren 3 und 4 wurden Waschversuche bei 20 bzw. 40°C bei Konzentrationen von 0,3 bzw. 0,5 g/l durchgeführt. Die Ergebnisse werden in Tabelle 1 mit dem Aktivator 1 verglichen:

5 Tabelle 1: Prüfergebnisse ($\Delta\Delta R$ -Werte) für die Aktivatoren 3 und 4

Waschbedingungen	Aktivator 3	Aktivator 4	Aktivator 1
20°C; c(Aktivator) = 0,3 g/l	4,1	2,3	1,8
20°C; c(Aktivator) = 0,5 g/l	4,0	3,5	2,0
40°C; c(Aktivator) = 0,3 g/l	5,0	4,7	4,2
40°C; c(Aktivator) = 0,5 g/l	7,3	5,6	4,1

10 Für die Aktivatoren 5 bis 7 wurden Waschversuche bei 20 bzw. 40°C bei einer Konzentration von 0,25 g/l durchgeführt. Die Ergebnisse werden in Tabelle 2 mit dem Aktivator 2 sowie mit TAED verglichen:

Tabelle 2: Prüfergebnisse ($\Delta\Delta R$ -Werte) für die Aktivatoren 5 bis 7;
c(Aktivator) = 0,25 g/l

15

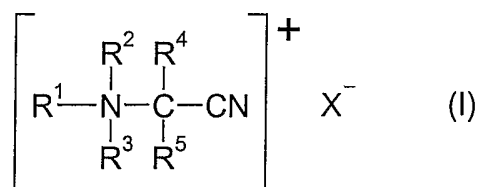
Wasch- bedingungen	Aktivator 5	Aktivator 6	Aktivator 7	Aktivator 2	TAED
20°C	2,9	2,8	4,1	2,6	0,1
40°C	4,6	4,6	5,6	3,1	1,3

Die Untersuchungen zeigen, dass die erfindungsgemäßen kationischen Nitrile an hydrophoben Anschmutzungen eine bessere Bleichwirkung entfalten als die kationischen Aktivatoren des Standes der Technik oder als TAED.

Weitere nützliche Eigenschaften der kationischen Nitrile sind geringe Farbschädigung und geringe Faserschädigung.

Patentansprüche

1. Verbindungen der allgemeinen Formel (I)



5

worin R¹ und R² jeweils einzeln eine gerad- oder verzweigt-kettige C₅- bis C₂₄-Alkyl-, Alkenyl- oder Alkylethergruppe bedeuten,

R³ C₁-C₂₄-Alkyl, C₂-C₂₄-Alkenyl, Cyanomethyl oder C₁-C₄-Alkoxy-C₁-C₄-Alkyl ist,

- 10 R⁴ und R⁵ Wasserstoff, C₁-C₄-Alkyl, C₂-C₄-Alkenyl, C₁-C₄-Alkoxy-C₁-C₄-Alkyl, Phenyl, C₁- bis C₃-Alkylphenyl sind oder zusammen mit dem gemeinsamen Kohlenstoffatom eine C₅-C₇-Cycloalkylgruppe bilden, R₄ Wasserstoff bedeutet, wenn R₅ kein Wasserstoff ist, und X⁻ ein Anion ist.

15

2. Verbindungen der allgemeinen Formel (I) nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass R¹ und R² jeweils einzeln eine C₅-C₁₈-Alkyl-, Alkenyl- oder Alkylethergruppe bedeuten.

- 20 3. Verbindungen der allgemeinen Formel (I) nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass R³ C₁-C₈-Alkyl, C₂-C₈-Alkenyl oder C₁-Alkoxy-C₁-C₄-Alkyl ist.

4. Verbindungen der allgemeinen Formel (I) nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass R⁴ und R⁵ Wasserstoff bedeuten.

25

5. Verbindungen der allgemeinen Formel (I) nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass X⁻ ein Anion ist, beispielsweise Chlorid, Bromid, Jodid, Fluorid, Sulfat, Hydrogensulfat, Carbonat, Hydrogencarbonat, Phosphat, Mono-

und Dihydrogenphosphat, Pyrophosphat, Metaphosphat, Nitrat, Methosulfat, Dodecylsulfat, Dodecylbenzolsulfonat, Phosphonat, Methylphosphonat, Methandisulfonat, Methylsulfonat, Ethansulfonat, Toluolsulfonat, Benzolsulfonat oder Cumolsulfonat ist.

5

6. Verbindungen der allgemeinen Formel (I) nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass R^1 und R^2 C_6 - C_{10} -Alkyl bedeutet, R^3 C_1 - C_6 -Alkyl ist, R^4 und R^5 für Wasserstoff stehen und X^- ein Anion bedeutet.

10 7. Verbindung der allgemeinen Formel (I) nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass R^1 und R^2 C_6 - C_{10} -Alkyl bedeutet, R^3 C_1 - C_2 -Alkyl ist, R^4 und R^5 für Wasserstoff stehen und X^- Chlorid, Hydrogensulfat, Sulfat, Methosulfat, Toluolsulfonat, Benzolsulfonat oder Cumolsulfonat bedeutet.

15 8. Wasch-, Reinigungs- und Desinfektionsmittel enthaltend eine Verbindung der Formel (I) gemäß Anspruch 1.

9. Maschinengeschirrspülmittel enthaltend eine Verbindung der Formel (I) gemäß Anspruch 1.

20

10. Waschmittelformulierungen enthaltend eine Verbindung der Formel (I) gemäß Anspruch 1.

11. Verwendung der Verbindungen nach Anspruch 1 bei der Bleiche von
25 Textilmaterial und Papier.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/EP 03/02543

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

IPC 7 C11D3/39 C07C255/24

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 7 C11D C07C

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

EPO-Internal, BEILSTEIN Data, WPI Data, PAJ, CHEM ABS Data

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	DAVID B. LUTEN, JR: "The Preparation of Aminonitriles and their Quaternary Ammonium Derivatives" JOURNAL OF ORGANIC CHEMISTRY, no. 3, 1938, pages 588-597, XP002245667 page 592; example 28; table II ---	1-5
A	EP 0 464 880 A (UNILEVER PLC ;UNILEVER NV (NL)) 8 January 1992 (1992-01-08) ---	
A	EP 0 303 520 A (KAO CORP) 15 February 1989 (1989-02-15) ---	
A	US 6 174 853 B1 (SCHUERMANN GREGOR ET AL) 16 January 2001 (2001-01-16) -----	

☐ Further documents are listed in the continuation of box C.

Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents:

- *A* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- *E* earlier document but published on or after the international filing date
- *L* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- *O* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- *P* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- *T* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- *X* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- *Y* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.
- *G* document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

26 June 2003

Date of mailing of the international search report

10/07/2003

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Bede1, C

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/EP 03/02543

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
EP 0464880	A	08-01-1992	AU 635842 B2	01-04-1993
			AU 7731991 A	05-12-1991
			BR 9102223 A	07-01-1992
			CA 2043210 A1	01-12-1991
			DE 69105836 D1	26-01-1995
			EP 0464880 A1	08-01-1992
			IN 172906 A1	01-01-1994
			JP 4253947 A	09-09-1992
			JP 8032672 B	29-03-1996
			KR 9502601 B1	23-03-1995
			NO 912036 A	02-12-1991
			US 5281361 A	25-01-1994
			ZA 9104149 A	27-01-1993
EP 0303520	A	15-02-1989	JP 1242699 A	27-09-1989
			JP 2017160 A	22-01-1990
			JP 2538646 B2	25-09-1996
			JP 1045499 A	17-02-1989
			JP 1953305 C	28-07-1995
			JP 6078555 B	05-10-1994
			JP 1069697 A	15-03-1989
			JP 1963530 C	25-08-1995
			JP 6089358 B	09-11-1994
			JP 1068347 A	14-03-1989
			JP 1905935 C	24-02-1995
			JP 6029230 B	20-04-1994
			AU 617686 B2	05-12-1991
			AU 2092088 A	16-02-1989
			DE 3889165 D1	26-05-1994
			DE 3889165 T2	04-08-1994
			DK 451488 A	15-02-1989
			EP 0303520 A2	15-02-1989
			ES 2063040 T3	01-01-1995
			KR 9105027 B1	22-07-1991
			NO 883581 A ,B,	15-02-1989
			NZ 225815 A	26-04-1991
			NZ 233651 A	26-04-1991
			US 4915863 A	10-04-1990
			US 4978770 A	18-12-1990
			CN 1022929 B	01-12-1993
US 6174853	B1	16-01-2001	DE 19649384 A1	04-06-1998
			AT 204901 T	15-09-2001
			AU 5653998 A	22-06-1998
			BR 9713457 A	28-03-2000
			DE 59704478 D1	04-10-2001
			DK 941299 T3	08-10-2001
			WO 9823718 A2	04-06-1998
			EP 0941299 A2	15-09-1999
			ES 2162687 T3	01-01-2002
			JP 2001504882 T	10-04-2001

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 03/02543

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES
IPK 7 C11D3/39 C07C255/24

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)
IPK 7 C11D C07C

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

EPO-Internal, BEILSTEIN Data, WPI Data, PAJ, CHEM ABS Data

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	DAVID B. LUTEN, JR: "The Preparation of Aminonitriles and their Quaternary Ammonium Derivatives" JOURNAL OF ORGANIC CHEMISTRY, Nr. 3, 1938, Seiten 588-597, XP002245667 Seite 592; Beispiel 28; Tabelle II ---	1-5
A	EP 0 464 880 A (UNILEVER PLC ;UNILEVER NV (NL)) 8. Januar 1992 (1992-01-08) ---	
A	EP 0 303 520 A (KAO CORP) 15. Februar 1989 (1989-02-15) ---	
A	US 6 174 853 B1 (SCHUERMANN GREGOR ET AL) 16. Januar 2001 (2001-01-16) -----	

☐

Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen

☒

Siehe Anhang Patentfamilie

* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

A Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

E älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

L Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

O Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

P Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

T Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

X Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden

Y Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

Z Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

26. Juni 2003

Absendedatum des internationalen Recherchenberichts

10/07/2003

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde
Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Bedel, C

INTERNATIONAL RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 03/02543

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
EP 0464880	A	08-01-1992	AU 635842 B2 01-04-1993
			AU 7731991 A 05-12-1991
			BR 9102223 A 07-01-1992
			CA 2043210 A1 01-12-1991
			DE 69105836 D1 26-01-1995
			EP 0464880 A1 08-01-1992
			IN 172906 A1 01-01-1994
			JP 4253947 A 09-09-1992
			JP 8032672 B 29-03-1996
			KR 9502601 B1 23-03-1995
			NO 912036 A 02-12-1991
			US 5281361 A 25-01-1994
			ZA 9104149 A 27-01-1993
EP 0303520	A	15-02-1989	JP 1242699 A 27-09-1989
			JP 2017160 A 22-01-1990
			JP 2538646 B2 25-09-1996
			JP 1045499 A 17-02-1989
			JP 1953305 C 28-07-1995
			JP 6078555 B 05-10-1994
			JP 1069697 A 15-03-1989
			JP 1963530 C 25-08-1995
			JP 6089358 B 09-11-1994
			JP 1068347 A 14-03-1989
			JP 1905935 C 24-02-1995
			JP 6029230 B 20-04-1994
			AU 617686 B2 05-12-1991
			AU 2092088 A 16-02-1989
			DE 3889165 D1 26-05-1994
			DE 3889165 T2 04-08-1994
			DK 451488 A 15-02-1989
			EP 0303520 A2 15-02-1989
			ES 2063040 T3 01-01-1995
			KR 9105027 B1 22-07-1991
			NO 883581 A ,B, 15-02-1989
			NZ 225815 A 26-04-1991
			NZ 233651 A 26-04-1991
			US 4915863 A 10-04-1990
			US 4978770 A 18-12-1990
			CN 1022929 B 01-12-1993
US 6174853	B1	16-01-2001	DE 19649384 A1 04-06-1998
			AT 204901 T 15-09-2001
			AU 5653998 A 22-06-1998
			BR 9713457 A 28-03-2000
			DE 59704478 D1 04-10-2001
			DK 941299 T3 08-10-2001
			WO 9823718 A2 04-06-1998
			EP 0941299 A2 15-09-1999
			ES 2162687 T3 01-01-2002
			JP 2001504882 T 10-04-2001