

(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
24. Februar 2005 (24.02.2005)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 2005/017084 A1

(51) Internationale Patentklassifikation⁷: **C11D 3/50**,
3/12, 3/37

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP2004/008231

(22) Internationales Anmeldedatum:
23. Juli 2004 (23.07.2004)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:
103 35 455.7 2. August 2003 (02.08.2003) DE

(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von
US): **HENKEL KOMMANDITGESELLSCHAFT AUF
AKTIEN** [DE/DE]; Henkelstrasse 67, 40589 Düsseldorf
(DE).

(72) Erfinder; und

(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): **BAYERSDÖRFER,
Rolf** [DE/DE]; Am Nettesfeld 17, 40589 Düsseldorf
(DE). **JEKEL, Maren** [DE/DE]; Hardt 9, 47877 Willich
(DE).

(81) Bestimmungsstaaten (soweit nicht anders angegeben, für
jede verfügbare nationale Schutzrechtsart): AE, AG, AL,

AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BW, BY, BZ, CA, CH,
CN, CO, CR, CU, CZ, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI,
GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE,
KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD,
MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NA, NI, NO, NZ, OM, PG,
PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SY, TJ, TM,
TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM,
ZW.

(84) Bestimmungsstaaten (soweit nicht anders angegeben, für
jede verfügbare regionale Schutzrechtsart): ARIPO (BW,
GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG,
ZM, ZW), eurasisches (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU,
TJ, TM), europäisches (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK,
EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL, PL, PT,
RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA,
GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Erklärung gemäß Regel 4.17:

— Erfindererklärung (Regel 4.17 Ziffer iv) nur für US

Veröffentlicht:

— mit internationalem Recherchenbericht

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

(54) Title: DISHWASHING LIQUID WITH IMPROVED FLAVOUR PERCEPTION

(54) Bezeichnung: GESCHIRRSPÜLMITTEL MIT VERBESSERTER DUFTWAHRNEHMUNG

(57) Abstract: The invention makes it possible to obtain more agreeable flavour perceptions after a washing program of a dish-
washing machine when perfumes or perfume oils are placed on water-insoluble supports whose density without charges is less than
1 gcm⁻³, said supports being incorporated into a dishwashing liquid for a dishwashing machine.

(57) Zusammenfassung: Verbesserte Dufteindrücke auch Ablauf des Spülprogramms beim maschinellen Geschirrspülen lassen
sich realisieren, wenn Parfüme bzw. Parfümöle auf wasserunlösliche Trägermaterialien, welche unbeladen eine Dichte unterhalb von
1 gcm⁻³ aufweisen, aufgebracht und diese parfümbeladenen Träger in maschinelle Geschirrspülmittel inkorporiert werden.



WO 2005/017084 A1

„Geschirrspülmittel mit verbesserter Duftwahrnehmung“

Die vorliegende Erfindung liegt auf dem Gebiet der maschinellen Geschirrspülmittel für haushaltsübliche Geschirrspülmaschinen. Sie betrifft Reinigungsmittel für den Einsatz beim maschinellen Geschirrspülen (MGSM), die auch als maschinelle Geschirrspülmittel oder kurz als Geschirrspülmittel bezeichnet werden.

Das maschinelle Reinigen von Geschirr in Haushaltsgeschirrspülmaschinen umfaßt üblicherweise einen Vorspülgang, einen Hauptspülgang und einen Klarspülgang, die von Zwischenspülgängen unterbrochen werden. Bei den meisten Maschinen ist der Vorspülgang für stark verschmutztes Geschirr zuschaltbar, wird aber nur in Ausnahmefällen vom Verbraucher gewählt, so daß in den meisten Maschinen ein Hauptspülgang, ein Zwischenspülgang mit reinem Wasser und ein Klarspülgang durchgeführt werden. Die Temperatur des Hauptspülgangs variiert dabei je nach Maschinentyp und Programmstufenwahl zwischen 40 und 65°C. Im Klarspülgang werden aus einem Dosiertank in der Maschine Klarspülmittel zugegeben, die üblicherweise als Hauptbestandteil nichtionische Tenside enthalten. Solche Klarspüler liegen in flüssiger Form vor und sind im Stand der Technik breit beschrieben. Ihre Aufgabe besteht vornehmlich darin, Kalkflecken und Beläge auf dem gereinigten Geschirr zu verhindern. Neben Wasser und schwachschäumenden Niotensiden enthalten diese Klarspüler oft auch Hydrotope, pH-Stellmittel wie Citronensäure oder belagsinhibierende Polymere sowie oftmals Parfüm.

Auch die maschinellen Geschirrspülmittel an sich sind oftmals parfümiert. Hier stellt sich das zusätzliche Problem, daß bei den Wasserwechseln zwischen den einzelnen Spülgängen das Parfüm mit abgepumpt wird, so daß zwar das Mittel beim Kauf riecht, der Verbraucher aber den Dufteindruck nicht nach dem Reinigungsvorgang wahrnehmen kann. Zudem leiden die zum Teil empfindlichen Duftstoffe unter den drastischen Bedingungen im Klarspülgang. Als Folge hiervon wird der vom Verbraucher als unangenehm empfundene „Laugengeruch“ beim Öffnen der Spülmaschine nur unzureichend überdeckt. Darüber hinaus gelangt nur ein geringer Anteil der kostenintensiven Duftstoffe dorthin, wo er seine Wirkung entfalten soll.

Als Lösung für dieses Problem schlägt die internationale Patentanmeldung **WO98/07812** (Procter&Gamble) vor, Duftstoff-Freisetzungssysteme in maschinelle Geschirrspülmittel einzuarbeiten, welche β -Ketoester von Duftalkoholen enthalten. Diese Ester werden langsam gespalten und sollen so einen langanhaltenden Dufteindruck bewirken. Auch hier werden die Ester durch die chemische und thermische Belastung im Haupt- und Klarspülgang zum Teil

bereits gespalten, so daß die empfindlichen Duftstoffe zersetzt oder mit dem Spülwasser vor dem Klarspülgang abgepumpt werden. Noch immer ist der Anteil an Duftstoffen, der an den gewünschten Ort der Wirkung gelangt, gering.

Die deutsche Patentanmeldung **DE 199 48 667** (Henkel) schlägt vor, Reinigungsmittelkomponenten einzusetzen, die 0,1 bis 20 Gew.-% eines oder mehrerer Ester, Ether, Acetale oder Ketale von Duftstoffen, 20 bis 99,9 Gew.-% schmelzbare Substanz(en) mit einem Schmelzpunkt oberhalb von 30°C sowie 0 bis 60 Gew.-% weiterer Wirk- und/oder Hilfsstoffe umfassen. Durch die Einarbeitung der Duftstoffvorläufer in schmelzbare Substanzen kann die Freisetzung dieser empfindlichen Stoffe gezielt gesteuert werden, so daß die Belastung durch die alkalische Reinigungsflotte und die Umgebungstemperaturen vermieden wird, bis die schmelzbaren Substanzen die Duftstoffvorläufer freisetzen. Durch die erst jetzt einsetzende Spaltung der Duftstoffvorläufer wird das freigesetzte Parfüm insgesamt deutlich kürzer thermisch oder chemisch belastet, so daß weniger Parfüm durch Umgebungseinflüsse zerstört wird. Die in dieser Schrift offenbarten Duftstoff-Compounds führen zwar zu deutlich verbesserter Duftwahrnehmung und verhindern das zwischenzeitliche Abpumpen des Parfüms weitgehend, sie sind aber bei der Herstellung kostenintensiv, da die Duftstoffe zunächst verestert, verethert, acetalisiert bzw. ketlisiert und danach in eine Schmelze-Matrix eingebracht werden müssen.

Es bestand daher nach wie vor die Aufgabe, kostengünstig herstellbare Mittel bereitzustellen, die das in ihnen enthaltene Parfüm zu einem höheren Prozentsatz oder idealerweise vollständig dort freisetzen, wo es einerseits nicht mehr zersetzt und andererseits vom Verbraucher wahrgenommen werden kann. Dabei sollte nach Möglichkeit das Parfüm direkt eingesetzt werden können. Die Lösung dieser Aufgabenstellung war Ziel der vorliegenden Erfindung.

Es wurde nun gefunden, daß sich ein verbesserter Dufteindruck auch nach Ablauf des Spülprogramms ergibt, wenn die Parfüme bzw. Parfümöle auf spezielle Trägermaterialien aufgebracht und diese parfümbeladenen Träger in maschinelle Geschirrspülmittel inkorporiert werden.

Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist ein Geschirrspülmittel, enthaltend Parfüm auf einem wasserunlöslichen Trägermaterial, welches unbeladen eine Dichte unterhalb von 1 gcm⁻³ aufweist.

Erfindungsgemäß wird das Parfüm (üblicherweise ein Gemisch verschiedener Duftstoffe, gegebenenfalls in einem inerten Lösungsmittel, siehe weiter unten) auf ein Trägermaterial ausgebracht, welches wasserunlöslich ist und eine Dichte unterhalb von 1 gcm⁻³ aufweist. Der Begriff „wasserunlöslich“ kennzeichnet dabei im Rahmen der vorliegenden Erfindung Stoffe,

welche sich nicht oder nur in kaum meßbaren Mengen in Wasser lösen. Bevorzugte wasserunlösliche Trägermaterialien besitzen Löslichkeiten unterhalb von 0,1 g pro Liter destilliertem Wasser bei 20°C, vorzugsweise unterhalb von 0,05 g pro Liter destilliertem Wasser bei 20°C, besonders bevorzugt unterhalb von 0,01 g pro Liter destilliertem Wasser bei 20°C, weiter bevorzugt unterhalb von 0,005 g pro Liter destilliertem Wasser bei 20°C, noch weiter bevorzugt unterhalb von 0,001 g pro Liter destilliertem Wasser bei 20°C, insbesondere unterhalb von 0,0001 g pro Liter destilliertem Wasser bei 20°C.

Die Dichte des Trägermaterials liegt erfindungsgemäß unter 1 gcm^{-3} . Hierbei kennzeichnet der Begriff „Dichte“ im Rahmen der vorliegenden Erfindung das Schüttgewicht des teilchenförmigen Trägermaterials. Besonders bevorzugte erfindungsgemäße Geschirrspülmittel sind dadurch gekennzeichnet, daß das unbeladene Trägermaterial eine Dichte von 0,1 bis $0,95 \text{ gcm}^{-3}$, vorzugsweise von 0,2 bis $0,9 \text{ gcm}^{-3}$, besonders bevorzugt von 0,25 bis $0,85 \text{ gcm}^{-3}$ und insbesondere von 0,3 bis $0,8 \text{ gcm}^{-3}$, aufweist.

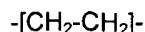
Bevorzugte Trägermaterialien weisen vor ihrer Beladung mit Parfüm eine Partikelgrößenverteilung auf, bei der die Menge an Partikeln mit Größen unter $100 \mu\text{m}$ und über $1200 \mu\text{m}$ unter 5 Gew.-% liegt. Besonders bevorzugte Trägermaterialien bestehen zu mindestens 70 Gew.-%, vorzugsweise mindestens 80 Gew.-% und insbesondere mindestens 90 Gew.-% aus Partikeln, welche größer als $300 \mu\text{m}$ aber kleiner als $800 \mu\text{m}$ sind.

Trägermaterialien, die den vorstehend genannten Kriterien genügen, können aus unterschiedlichen Stoffklassen stammen. Besonders bevorzugt als Trägermaterialien einsetzbar sind Gläser und/oder natürliche bzw. synthetische Polymere. Besonders bevorzugte erfindungsgemäße Geschirrspülmittel sind dadurch gekennzeichnet, daß das Trägermaterial ein wasserunlösliches Glas ist.

Solche Gläser bestehen aus abgekühlten Schmelzen von SiO_2 , CaO , Na_2O mit zum Teil größeren Mengen von B_2O_3 , Al_2O_3 , PbO , MgO , BaO , K_2O usw..

Eine weitere Klasse von erfindungsgemäß besonders geeigneten Trägermaterialien sind Polymere, wobei neben natürlichen wasserunlöslichen Polymeren insbesondere synthetische Polymere bevorzugt sind. Besonders bevorzugte erfindungsgemäße Geschirrspülmittel sind dadurch gekennzeichnet, daß das Trägermaterial aus einem Polyolefin, vorzugsweise aus Polyethylen oder Polypropylen, und/oder aus einem Polyamid, vorzugsweise aus PA 6, PA 12, PA 66, PA 610 oder PA 612 und/oder aus einem Polyurethan besteht.

Als Trägermaterialien haben sich insbesondere Polyolefine, vorzugsweise Polyethylen oder Polypropylen, bewährt. Polyethylene (PE) sind dabei zu den Polyolefinen gehörende Polymere mit Gruppierungen des Typs

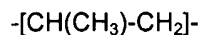


als charakteristischer Grundeinheit der Polymerkette. Polyethylene werden durch Polymerisation von Ethylen nach zwei grundsätzlich unterschiedlichen Methoden, dem Hochdruck- und dem Niederdruck-Verfahren hergestellt. Die resultierenden Produkte werden entsprechend häufig als Hochdruck-Polyethylen bzw. Niederdruck-Polyethylen bezeichnet; sie unterscheiden sich hauptsächlich hinsichtlich ihres Verzweigungsgrades und damit verbunden in ihrem Kristallinitätsgrad und ihrer Dichte. Beide Verfahren können als Lösungspolymerisation, Emulsionspolymerisation oder Gasphasenpolymerisation durchgeführt werden.

Beim Hochdruck-Verfahren fallen verzweigte Polyethylene mit niedriger Dichte (ca. 0,915–0,935 g/cm³) und Kristallinitätsgraden von ca. 40–50% an, die man als LDPE-Typen bezeichnet. Produkte mit höherer Molmasse und dadurch bedingter verbesserter Festigkeit und Streckbarkeit tragen die Kurzbezeichnung HMW-LDPE (HMW=high molecular weight). Durch Copolymerisation des Ethylens mit länger-kettigen Olefinen, insbesondere mit Buten und Octen, kann der ausgeprägte Verzweigungsgrad der im Hochdruck-Verfahren hergestellten Polyethylene reduziert werden; die Copolymere haben das Kurzzeichen LLD-PE (linear low density polyethylene).

Die Makromoleküle der Polyethylene aus Niederdruck-Verfahren sind weitgehend linear und unverzweigt. Diese Polyethylene (HDPE) haben Kristallinitätsgrade von 60–80% und eine Dichte von ca. 0,94–0,965 g/cm³. Sie sind als Trägermaterialien besonders geeignet.

Polypropylene (PP) sind thermoplastische Polymere des Propylens mit Grundeinheiten des Typs



Polypropylene können durch stereospezifische Polymerisation von Propylen in der Gasphase oder in Suspension zu hochkristallinen isotaktischen oder zu weniger kristallinen syndiotaktischen bzw. zu amorphen ataktischen Polypropylenen hergestellt werden. Technisch wichtig ist insbesondere das isotaktische Polypropylen, bei dem alle Methylgruppen auf einer Seite der Polymerkette lokalisiert sind. Polypropylen zeichnet sich durch hohe Härte, Rückstellfähigkeit, Steifheit und Wärmebeständigkeit aus und ist im Rahmen der vorliegenden Erfindung somit ein ideales Trägermaterial.

Eine Verbesserung der mechanischen Eigenschaften der Polypropylene erreicht man durch Verstärkung mit Talkum, Kreide, Holzmehl oder Glasfasern, und auch das Aufbringen metallischer Überzüge ist möglich.

Neben den Polyolefinen sind Polyamide im Rahmen der vorliegenden Erfindung bevorzugt einsetzbare Trägermaterialien. Polyamide sind hochmolekulare Verbindungen, die aus durch Peptid-Bindungen verknüpften Bausteinen bestehen. Die synthet. Polyamide (PA) sind bis auf wenige Ausnahmen thermoplastische, kettenförmige Polymere mit wiederkehrenden Säureamid-Gruppierungen in der Hauptkette. Nach dem chemischen Aufbau lassen sich die sogenannten Homopolyamide in zwei Gruppen einteilen: den Aminocarbonsäure-Typen (AS) und den Diamin-Dicarbonsäure-Typen (AA-SS); dabei bezeichnen A Amino-Gruppen und S Carboxy-Gruppen. Erstere werden aus einem Baustein durch Polykondensation (Aminosäure) oder Polymerisation (ω -Lactam), letztere aus zwei Bausteinen durch Polykondensation (Diamin und Dicarbonsäure) gebildet.

Codiert werden die Polyamide aus unverzweigten aliphatischen Bausteinen nach der Anzahl der C-Atome. So ist die Bezeichnung PA 6 beispielsweise das aus ϵ -Aminocapronsäure oder ϵ -Caprolactam aufgebaute Polyamid und. PA 12 ist ein Poly(ϵ -laurinlactam) aus ϵ -Laurinlactam. Beim Typ AA-SS werden zuerst die Kohlenstoff-Anzahl des Diamins und dann die der Dicarbonsäure genannt: PA 66 (Polyhexamethylenadipinamid) entsteht aus Hexamethyldiamin (1,6-Hexandiamin) und Adipinsäure, PA 610 (Polyhexamethylensebacinamid) aus 1,6-Hexandiamin und Sebacinsäure, PA 612 (Polyhexamethyldodecanamid) aus 1,6-Hexandiamin und Dodecandisäure. Die genannten Polyamid-Typen sind im Rahmen der vorliegenden Erfindung bevorzugte Trägermaterialien.

Polyurethane (PUR) sind durch Polyaddition aus zwei- und höherwertigen Alkoholen und Isocyanaten zugängliche Polymere (Polyaddukte) mit Gruppierungen des Typs



als charakteristische Grundeinheiten der Basis-Makromoleküle, bei denen R^1 für einen niedermolekularen oder polymeren Diol-Rest und R^2 für eine aliphatische oder aromatische Gruppe steht. Technisch wichtige PUR werden hergestellt aus Polyester- und/oder Polyetherdiolen und beispielsweise aus 2,4- bzw. 2,6-Toluoldiisocyanat (TDI, $\text{R}^2=\text{C}_6\text{H}_3-\text{CH}_3$), 4,4'-Methylendi(phenylisocyanat) (MDI, $\text{R}^2=\text{C}_6\text{H}_4-\text{CH}_2-\text{C}_6\text{H}_4$) oder Hexamethyldiisocyanat [HMDI, $\text{R}^2=(\text{CH}_2)_6$].

Vor ihrer Einarbeitung in die erfindungsgemäßen Reinigungsmittel werden die Trägermaterialien mit Parfüm beladen. dabei sind bevorzugte Geschirrspülmittel dadurch gekennzeichnet, daß das

beladene Trägermaterial mindestens 40 Gew.-%, vorzugsweise mindestens 50 Gew.-%, besonders bevorzugt mindestens 60 Gew.-% und insbesondere mindestens 70 Gew.-% Parfümöl enthält.

Als Parfümöle bzw. Duftstoffe können erfindungsgemäß einzelne Riechstoffverbindungen, z.B. die synthetischen Produkte vom Typ der Ester, Ether, Aldehyde, Ketone, Alkohole und Kohlenwasserstoffe verwendet werden. Riechstoffverbindungen vom Typ der Ester sind z.B. Benzylacetat, Phenoxyethylisobutyrat, p-tert.-Butylcyclohexylacetat, Linalylacetat, Dimethylbenzylcarbonylacetat (DMBCA), Phenylethylacetat, Benzylacetat, Ethylmethylphenylglycinat, Allylcyclohexylpropionat, Styrallylpropionat, Benzylsalicylat, Cyclohexylsalicylat, Floramat, Melusat und Jasmecyclat. Zu den Ethern zählen beispielsweise Benzylethylether und Ambroxan, zu den Aldehyden z.B. die linearen Alkanale mit 8 - 18 C-Atomen, Citral, Citronellal, Citronellyloxy-acetaldehyd, Cyclamenaldehyd, Lilial und Bourgeonal, zu den Ketonen z.B. die Jonone, α -Isomethylionon und Methyl-cedrylketon, zu den Alkoholen Anethol, Citronellol, Eugenol, Geraniol, Linalool, Phenylethylalkohol und Terpeneol, zu den Kohlenwasserstoffen gehören hauptsächlich die Terpene wie Limonen und Pinen. Bevorzugt werden jedoch Mischungen verschiedener Riechstoffe verwendet, die gemeinsam eine ansprechende Duftnote erzeugen.

Solche Parfümöle können auch natürliche Riechstoffgemische enthalten, wie sie aus pflanzlichen Quellen zugänglich sind, z.B. Pine-, Citrus-, Jasmin-, Patchouly-, Rosen- oder Ylang-Ylang-Öl. Ebenfalls geeignet sind Muskateller-Salbeiöl, Kamillenöl, Nelkenöl, Melissenöl, Minzöl, Zimtblätteröl, Lindenblütenöl, Wacholderbeeröl, Vetiveröl, Olibanumöl, Galbanumöl und Labdanumöl sowie Orangenblütenöl, Neroliöl, Orangenschalenöl und Sandelholzöl.

Der Gesamt-Parfümgehalt der Mittel kann auch aufgeteilt werden, indem ein Teil des Parfüms auf die beschriebene Weise mittels der wasserunlöslichen Trägermaterialien niedriger Dichte in die Reinigungsmittel eingebracht wird, während ein anderer Teil auf herkömmliche Weise beduftet wird. Hierdurch läßt sich eine Vielzahl von Produktcharakteristiken realisieren. So ist es beispielsweise denkbar und möglich, den Gesamt-Parfümgehalt der Mittel in zwei Portionen x und y aufzuteilen, wobei der Anteil x aus haftfesten, d.h. weniger flüchtigen und der Anteil y aus leichter flüchtigen Parfümölen besteht.

Es sind nun Reinigungsmittel herstellbar, in denen der Anteil des Parfüms, der über die vorstehend beschriebene Weise auf wasserunlöslichen Trägermaterialien niedriger Dichte in die Mittel eingebracht wird, hauptsächlich aus haftfesten Riechstoffen zusammengesetzt ist. Auf diese Weise können haftfeste Riechstoffe im Produkt „festgehalten“ werden und ihre Wirkung dadurch hauptsächlich im Spülgang entfalten. Demgegenüber tragen die leichter flüchtigen

Riechstoffe zu einer intensiveren Beduftung der Mittel an sich bei. Auf diese Weise ist es auch möglich, Reinigungsmittel herzustellen, die als Mittel einen Geruch aufweisen, der sich vom Geruch beim Öffnen der Geschirrspülmaschine unterscheidet. Der Kreativität von Parfümeuren sind dabei kaum Grenzen gesetzt, da über die Wahl der Riechstoffe einerseits und über die Wahl der Einarbeitungsmethode in die Mittel andererseits nahezu grenzenlose Möglichkeiten existieren, die Mittel und über die Mittel die Geschirrspülmaschine.

Das oben beschriebene Prinzip läßt sich selbstverständlich auch umkehren, indem die leichter flüchtigen Riechstoffe in die wasserunlöslichen Trägermaterialien niedriger Dichte inkorporiert und die schwerer flüchtigen, hafteren Riechstoffe auf die Mittel aufgesprüht werden. Auf diese Weise wird der Verlust der leichter flüchtigen Riechstoffe aus der Verpackung bei Lagerung und Transport minimiert, während die Duftcharakteristik der Mittel von den hafteren Parfümen bestimmt wird.

Die allgemeine Beschreibung der einsetzbaren Parfüme (siehe oben) stellte allgemein die unterschiedlichen Substanzklassen von Riechstoffen dar. Um wahrnehmbar zu sein, muß ein Riechstoff flüchtig sein, wobei neben der Natur der funktionellen Gruppen und der Struktur der chemischen Verbindung auch die Molmasse eine wichtige Rolle spielt. So besitzen die meisten Riechstoffe Molmassen bis etwa 200 Dalton, während Molmassen von 300 Dalton und darüber eher eine Ausnahme darstellen. Aufgrund der unterschiedlichen Flüchtigkeit von Riechstoffen verändert sich der Geruch eines aus mehreren Riechstoffen zusammengesetzten Parfüms bzw. Duftstoffs während des Verdampfens, wobei man die Geruchseindrücke in „Kopfnote“ (top note), „Herz- bzw. Mittelnote“ (middle note bzw. body) sowie „Basisnote“ (end note bzw. dry out) unterteilt. Da die Geruchswahrnehmung zu einem großen Teil auch auf der Geruchsintensität beruht, besteht die Kopfnote eines Parfüms bzw. Duftstoffs nicht allein aus leichtflüchtigen Verbindungen, während die Basisnote zum größten Teil aus weniger flüchtigen, d.h. hafteren Riechstoffen besteht. Bei der Komposition von Parfüms können leichter flüchtige Riechstoffe beispielsweise an bestimmte Fixative gebunden werden, wodurch ihr zu schnelles Verdampfen verhindert wird. Die oben beschriebene Ausführungsform der vorliegenden Erfindung, in der die leichter flüchtigen Riechstoffe bzw. Duftstoffe auf die wasserunlöslichen Trägermaterialien niedriger Dichte aufgebracht werden, ist eine solche Methode zur Riechstofffixierung. Bei der nachfolgenden Einteilung der Riechstoffe in „leichter flüchtige“ bzw. „hafteste“ Riechstoffe ist also über den Geruchseindruck und darüber, ob der entsprechende Riechstoff als Kopf- oder Herznote wahrgenommen wird, nichts ausgesagt.

Hafteste Riechstoffe, die im Rahmen der vorliegenden Erfindung einsetzbar sind, sind beispielsweise die ätherischen Öle wie Angelikawurzelöl, Anisöl, Arnikablütenöl, Basilikumöl, Bayöl, Bergamottöl, Champacablütenöl, Edeltannenöl, Edeltannenzapfenöl, Elemiöl,

Eukalyptusöl, Fenchelöl, Fichtennandelöl, Galbanumöl, Geraniumöl, Gingergrasöl, Guajakholzöl, Gurjunbalsamöl, Helichrysumöl, Ho-Öl, Ingweröl, Irisöl, Kajeputöl, Kalmusöl, Kamillenöl, Kampferöl, Kanagaöl, Kardamomenöl, Kassiaöl, Kiefernadelöl, Kopaivabalsamöl, Korianderöl, Krauseminzeöl, Kümmelöl, Kuminöl, Lavendelöl, Lemongrasöl, Limetteöl, Mandarinenöl, Melissenöl, Moschuskörneröl, Myrrhenöl, Nelkenöl, Neroliöl, Niaouliöl, Olibanumöl, Orangenöl, Origanumöl, Palmarosaöl, Patschuliöl, Perubalsamöl, Petitgrainöl, Pfefferöl, Pfefferminzöl, Pimentöl, Pine-Öl, Rosenöl, Rosmarinöl, Sandelholzöl, Sellerieöl, Spiköl, Sternanisöl, Terpentinöl, Thujaöl, Thymianöl, Verbenaöl, Vetiveröl, Wacholderbeeröl, Wermutöl, Wintergrünöl, Ylang-Ylang-Öl, Ysop-Öl, Zimtöl, Zimtblätteröl, Zitronellöl, Zitronenöl sowie Zypressenöl.

Aber auch die höhersiedenden bzw. festen Riechstoffe natürlichen oder synthetischen Ursprungs können im Rahmen der vorliegenden Erfindung als haffeste Riechstoffe bzw. Riechstoffgemische, also Duftstoffe, eingesetzt werden. Zu diesen Verbindungen zählen die nachfolgend genannten Verbindungen sowie Mischungen aus diesen: Ambrettolid, α -Amylzimtaldehyd, Anethol, Anisaldehyd, Anisalkohol, Anisol, Anthranilsäuremethylester, Acetophenon, Benzylacetone, Benzaldehyd, Benzoessäureethylester, Benzophenon, Benzylalkohol, Benzylacetat, Benzylbenzoat, Benzylformiat, Benzylvalerianat, Borneol, Bornylacetat, α -Bromstyrol, n-Decylaldehyd, n-Dodecylaldehyd, Eugenol, Eugenolmethylether, Eukalyptol, Farnesol, Fenchon, Fenchylacetat, Geranylacetat, Geranylformiat, Heliotropin, Heptincarbonsäuremethylester, Heptaldehyd, Hydrochinon-Dimethylether, Hydroxyzimtaldehyd, Hydroxyzimtalkohol, Indol, Ionon, Isoeugenol, Isoeugenolmethylether, Isosafrol, Jasmon, Kampfer, Karvakrol, Karvon, p-Kresolmethylether, Cumarin, p-Methoxyacetophenon, Methyl-n-amylnonon, Methylanthranilsäuremethylester, p-Methylacetophenon, Methylchavicol, p-Methylchinolin, Methyl- β -naphthylketon, Methyl-n-nonylacetaldehyd, Methyl-n-nonylketon, Muskon, β -Naphthoethylether, β -Naphtholmethylether, Nerol, Nitrobenzol, n-Nonylaldehyd, Nonylalkohol, n-Octylaldehyd, p-Oxyacetophenon, Pentadekanolid, β -Phenylethylalkohol, Phenylacetaldehyd-Dimethylacetal, Phenyllessigsäure, Pulegon, Safrol, Salicylsäureisoamylester, Salicylsäuremethylester, Salicylsäurehexylester, Salicylsäurecyclohexylester, Santalol, Skatol, Terpeneol, Thymen, Thymol, γ -Undelacton, Vanilin, Veratrumaldehyd, Zimtaldehyd, Zimtalkohol, Zimtsäure, Zimtsäureethylester, Zimtsäurebenzylester.

Zu den leichter flüchtigen Riechstoffen zählen insbesondere die niedriger siedenden Riechstoffe natürlichen oder synthetischen Ursprung, die allein oder in Mischungen eingesetzt werden können. Beispiele für leichter flüchtige Riechstoffe sind Alkylisothiocyanate (Alkylsenföle), Butandion, Limonen, Linalool, Linylacetat und -propionat, Menthol, Menthon, Methyl-n-heptenon, Phellandren, Phenylacetaldehyd, Terpinylacetat, Zitroneöl, Zitronellal.

Das Trägermaterial, das mit dem Parfüm beladen wird, kann eine einfache Struktur mit zugänglichen Hohlräumen aufweisen, in denen das Parfüm aufgenommen wird. Bevorzugt weist es jedoch eine offenzellige Schaumstruktur auf, da solche Strukturen besonders geeignet sind, große Mengen an Parfüm aufzunehmen. Bevorzugte erfindungsgemäße Geschirrspülmittel sind daher dadurch gekennzeichnet, daß das Trägermaterial aus kugel- oder polyederförmigen Zellen (Poren) gebildet wird, welche durch Zellstege begrenzt werden. Hierbei weisen die Zellstege in bevorzugten erfindungsgemäßen Geschirrspülmitteln eine Dicke von 1 bis 1000 nm, vorzugsweise von 4 bis 600 nm, besonders bevorzugt von 6 bis 500 nm, und insbesondere von 8 bis 400 nm auf.

Nach der Beladung mit Parfüm ändert sich die Dichte der Trägermaterialien bedingt dadurch, daß das Parfüm in den meisten Fällen eine andere Dichte hat als das unbeladene Trägermaterial. Erfindungsgemäß sind Geschirrspülmittel bevorzugt, bei denen das mit Parfüm beladene Trägermaterial eine Dichte von 0,5 bis 0,99 gcm⁻³, vorzugsweise von 0,55 bis 0,95 gcm⁻³, besonders bevorzugt von 0,6 bis 0,9 gcm⁻³ und insbesondere von 0,65 bis 0,85 gcm⁻³, aufweist.

Das parfümbeladene Trägermaterial kann den erfindungsgemäßen Reinigungsmitteln beigefügt werden. Dabei sind an die Konfektionierung der Mittel keine weiteren Anforderungen zu stellen. Partikelförmigen Mitteln kann das Trägermaterial in üblicher Weise zugemischt werden, ebenso Vorgemischen, die später zu Reinigungsmitteltabletten verpreßt werden. Auch flüssige Reinigungsmittel können die beladenen Trägermaterialien enthalten. Unabhängig von der Art und Konfektionierung der erfindungsgemäßen Mittel sind solche Geschirrspülmittel bevorzugte, die das parfümbeladene Trägermaterial in Mengen von 0,5 bis 30 Gew.-%, vorzugsweise von 1 bis 25 Gew.-%, besonders bevorzugt von 1,5 bis 20 Gew.-% und insbesondere von 2 bis 15 Gew.-%, jeweils bezogen auf das Geschirrspülmittel, enthalten.

Nachstehend werden weitere Inhaltsstoffe der erfindungsgemäßen Mittel beschrieben. Erfindungsgemäße Zusammensetzungen können wie vorstehend ausgeführt auch als maschinelle Geschirrspülmittel, Klarspülmittel oder Maschinenpfleger sowohl in fester als auch in flüssiger Form bereitgestellt werden.

Flüssige Reinigungsmittel, im Rahmen der vorliegenden Erfindung, sind wässrige und nichtwässrige Mittel auf Basis flüssiger Bestandteile, mit dynamischen Viskositäten im Bereich zwischen 0,2 und 1000 mPa·s, aber auch höherviskose Mittel mit Viskositäten oberhalb 1000 mPa·s bis hin zu schnittfesten und formstabilen Gelen sind mögliche Angebotsformen. Bevorzugte nichtwässrige flüssige Reinigungsmittel enthalten Lösungsmittel aus der Gruppe Ethanol, n-Propanol, i-Propanol, 1-Butanol, 2-Butanol, Glykol, Propandiol, Butandiol, Glycerin,

Diglykol, Propyldiglykol, Butyldiglykol, Hexylenglycol, Ethylenglykolmethylether, Ethylenglykolethylether, Ethylenglykolpropylether, Ethylenglykolmono-n-butylether, Diethylenglykol-methylether, Diethylenglykolethylether, Propylenglykolmethyl-, -ethyl- oder -propyl-ether, Dipropylenglykolmethyl-, oder -ethylether, Methoxy-, Ethoxy- oder Butoxytriglykol, 1-Butoxyethoxy-2-propanol, 3-Methyl-3-methoxybutanol, Propylen-glykol-t-butylether oder deren Mischungen.

Zur Einstellung der Viskosität flüssiger Angebotsformen der erfindungsgemäßen Reinigungsmittel enthalten diese typischerweise weiterhin ein oder mehrere Verdickungsmittel. Bevorzugte Verdickungsmittel sind Agar-Agar, Carrageen, Tragant, Gummi arabicum, Alginate, Pektine, Polyosen, Guar-Mehl, Johannisbrotbaumkernmehl, Stärke, Dextrine, Gelatine, Casein, Carboxymethylcellulose, Hydroxyethylcellulose, Hydroxypropylcellulose, Hydroxypropylmethylcellulose, Kernmehlether, Polyacryl- u. Polymethacryl-Verbindungen, Vinylpolymere, Polycarbonsäuren, Polyether, Polyimine, Polyamide, Polykieselsäuren, Tonmineralien wie Montmorillonite, Zeolithe und Kieselsäuren.

Ein weiterer typischer Bestandteil flüssiger wässriger Reinigungsmittel sind Hydrotrope. Der Zusatz solcher Stoffe bewirkt, daß eine schwerlösliche Substanz in Gegenwart des Hydrotrops, das selbst kein Lösungsmittel ist, wasserlöslich wird. Substanzen, die eine derartige Löslichkeitsverbesserung bewirken, werden als Hydrotrope oder Hydrotropika bezeichnet. Typische Hydrotrope, z.B. bei der Konfektionierung von flüssigen Wasch- oder Reinigungsmitteln, sind Xylol- und Cumolsulfonat. Andere Substanzen, z.B. Harnstoff od. N-Methylacetamid, steigern die Löslichkeit durch einen strukturbrechenden Effekt, bei dem die Wasserstruktur in der Umgebung der hydrophoben Gruppe eines schwerlöslichen Stoffes abgebaut wird.

Feste Angebotsformen des erfindungsgemäßen maschinellen Geschirrspülmittels sind beispielsweise fein- bis grobkörnige Pulver, wie sie zum Beispiel durch Sprühtrocknung oder Granulation erhalten werden, verdichtete Stoffgemische aus der Walzenkompaktierung, aber auch erstarrte Schmelzen oder durch Extrusion bzw. Tablettierung erhaltene Formkörper. Derartige Formkörper können im Rahmen der vorliegenden Erfindung praktisch alle sinnvoll handhabbaren Ausgestaltungen aufweisen, beispielsweise also in Form einer Tafel, in Stab- bzw. Barrenform, eines Würfels, eines Quaders und entsprechendes Raumelement mit ebenen Seitenflächen sowie insbesondere zylinderförmige Ausgestaltungen mit kreisförmigem oder ovalem Querschnitt aufweisen. Diese letzte Ausgestaltung erfaßt dabei die Darbietungsform von der eigentlichen Tablette bis zu kompakten Zylinderstücken mit einem Verhältnis von Höhe zu Durchmesser oberhalb 1. Bevorzugte tablettierte oder extrudierte Mittel weisen im Rahmen der vorliegenden Erfindung zwei oder mehr Phasen auf, die sich beispielsweise durch ihre

Zusammensetzung, ihren Anteil am Gesamtvolumen des Formkörpers und/oder ihr optisches Erscheinungsbild unterscheiden können.

Die Phasen derartiger mehrphasiger Formkörper können sich zusätzlich durch ein unterschiedliches Auflöseverhalten in wässriger Phase auszeichnen. Derartige Formkörper eignen sich zur zeitlich kontrollierten Freisetzung bestimmter Inhaltsstoffe (controlled release), beispielsweise in bestimmten Spülgängen des maschinellen Spülprogramms. In einer bevorzugten Ausführungsform weist eine der Phasen des Formkörpers als Hauptbestandteil schmelz- oder erweichbare Substanzen aus der Gruppe der Wachse, Paraffine und/oder Polyalkylenglycole auf. Weiterhin hat es sich als vorteilhaft erwiesen, wenn der diese schmelz- oder erweichbaren Substanzen enthaltene Formkörper bzw. Formkörperbestandteil wenigstens weitgehend wasserunlöslich ist. Die Löslichkeit in Wasser sollte bei einer Temperatur von etwa 30°C etwa 10 mg/l nicht übersteigen und vorzugsweise unterhalb 5 mg/l liegen. In solchen Fällen sollten die schmelz- oder erweichbaren Substanzen jedoch eine möglichst geringe Wasserlöslichkeit, auch in Wasser mit erhöhter Temperatur, aufweisen, um eine temperaturunabhängige Freisetzung der Aktivsubstanzen möglichst weitgehend zu vermeiden. Die Freisetzung der Aktivsubstanz erfolgt auf diese Weise bei Erreichen des Schmelz- oder Erweichungspunkts.

In einer speziellen Ausführungsform der vorliegenden Erfindung ist es schließlich bevorzugt, ein Mittel, enthaltend die wirkstoffhaltige Matrix, dem Spülprozeß zusätzlich zu einem handelsüblichen Reinigungsmittel, beispielsweise in Form eines speziellen Glasschutzmittels zuzudosieren. Eine derartige Dosierung kann dabei sowohl vor dem Beginn jedes Spülprogramms als auch in Form eines Depotproduktes, das eine kontinuierliche Freisetzung der erfindungsgemäßen Zink- und/oder Magnesiumsalze organischer Säure über mehrere Spülzyklen bewirkt, erfolgen.

Bevorzugte erfindungsgemäße maschinelle Geschirrspülmittel enthalten neben den parfümbeladenen Trägermaterialien weiter einen oder mehrere Stoffe aus der Gruppe der Gerüststoffe (Builder), Cobuilder, Tenside, Bleichmittel, Bleichaktivatoren, Enzyme, Farbstoffe, Duftstoffe, Korrosionsschutzmittel, Polymere, oder eines weiteren üblichen Bestandteils von Wasch- und Reinigungsmitteln. Diese Inhaltsstoffe werden in der Folge beschrieben.

Builder

Gemäß der vorliegenden Erfindung können in die Wasch- und Reinigungsmittel alle üblicherweise in Wasch- und Reinigungsmitteln eingesetzten Gerüststoffe eingearbeitet sein, insbesondere Silikate, Carbonate, organische Cobuilder und auch die Phosphate.

Geeignete kristalline, schichtförmige Natriumsilikate besitzen die allgemeine Formel $\text{NaMSi}_x\text{O}_{2x+1} \cdot y\text{H}_2\text{O}$, wobei M Natrium oder Wasserstoff bedeutet, x eine Zahl von 1,9 bis 4 und y eine Zahl von 0 bis 20 ist und bevorzugte Werte für x 2, 3 oder 4 sind. Bevorzugte kristalline Schichtsilikate der angegebenen Formel sind solche, in denen M für Natrium steht und x die Werte 2 oder 3 annimmt. Insbesondere sind sowohl β - als auch δ -Natriumdisilikate $\text{Na}_2\text{Si}_2\text{O}_5 \cdot y\text{H}_2\text{O}$ bevorzugt.

Einsetzbar sind auch amorphe Natriumsilikate mit einem Modul $\text{Na}_2\text{O} : \text{SiO}_2$ von 1:2 bis 1:3,3, vorzugsweise von 1:2 bis 1:2,8 und insbesondere von 1:2 bis 1:2,6, welche löseverzögert sind und Sekundärwascheigenschaften aufweisen. Die Löseverzögerung gegenüber herkömmlichen amorphen Natriumsilikaten kann dabei auf verschiedene Weise, beispielsweise durch Oberflächenbehandlung, Compoundierung, Kompaktierung/ Verdichtung oder durch Übertrocknung hervorgerufen worden sein. Im Rahmen dieser Erfindung wird unter dem Begriff "amorph" auch "röntgenamorph" verstanden. Dies heißt, daß die Silikate bei Röntgenbeugungsexperimenten keine scharfen Röntgenreflexe liefern, wie sie für kristalline Substanzen typisch sind, sondern allenfalls ein oder mehrere Maxima der gestreuten Röntgenstrahlung, die eine Breite von mehreren Gradeinheiten des Beugungswinkels aufweisen. Es kann jedoch sehr wohl sogar zu besonders guten Buildereigenschaften führen, wenn die Silikatpartikel bei Elektronenbeugungsexperimenten verwaschene oder sogar scharfe Beugungsmaxima liefern. Dies ist so zu interpretieren, daß die Produkte mikrokristalline Bereiche der Größe 10 bis einige Hundert nm aufweisen, wobei Werte bis max. 50 nm und insbesondere bis max. 20 nm bevorzugt sind. Insbesondere bevorzugt sind verdichtete/kompaktierte amorphe Silikate, compoundierte amorphe Silikate und übertrocknete röntgenamorphe Silikate.

Als Carbonate können sowohl die Monoalkalimetallsalze als auch die Dialkalimetallsalze der Kohlensäure als auch Sesquicarbonat in den Mitteln enthalten sein. Bevorzugte Alkalimetallionen stellen Natrium- und/oder Kaliumionen dar. In einer Ausführungsform kann es bevorzugt sein, das Carbonat und/oder Bicarbonat zumindest teilweise als weitere Komponente separat bzw. nachträglich zuzumischen. Auch Compounds aus beispielsweise Carbonat, Silikat und gegebenenfalls weiteren Hilfsstoffen wie beispielsweise Aniontensiden oder anderen, insbesondere organischen Buildersubstanzen, können als separate Komponente in den fertigen Mitteln vorliegen.

Selbstverständlich ist auch ein Einsatz der allgemein bekannten Phosphate als Buildersubstanzen möglich, sofern ein derartiger Einsatz nicht aus ökologischen Gründen vermieden werden sollte. Unter der Vielzahl der kommerziell erhältlichen Phosphate haben die Alkalimetallphosphate unter besonderer Bevorzugung von Pentanatrium- bzw. Pentakaliumtriphosphat (Natrium- bzw. Kaliumtripolyphosphat) in der Wasch- und Reinigungsmittel-Industrie die größte Bedeutung.

Alkalimetallphosphate ist dabei die summarische Bezeichnung für die Alkalimetall- (insbesondere Natrium- und Kalium-) -Salze der verschiedenen Phosphorsäuren, bei denen man Metaphosphorsäuren $(\text{HPO}_3)_n$ und Orthophosphorsäure H_3PO_4 neben höhermolekularen Vertretern unterscheiden kann. Die Phosphate vereinen dabei mehrere Vorteile in sich: Sie wirken als Alkaliträger, verhindern Kalkbeläge auf Maschinenteilen bzw. Kalkablagerungen auf dem Spülgut und tragen überdies zur Reinigungsleistung bei.

Natriumdihydrogenphosphat, NaH_2PO_4 , existiert als Dihydrat (Dichte $1,91 \text{ gcm}^{-3}$, Schmelzpunkt 60°) und als Monohydrat (Dichte $2,04 \text{ gcm}^{-3}$). Beide Salze sind weiße, in Wasser sehr leicht lösliche Pulver, die beim Erhitzen das Kristallwasser verlieren und bei 200°C in das schwach saure Diphosphat (Dinatriumhydrogendiphosphat, $\text{Na}_2\text{H}_2\text{P}_2\text{O}_7$), bei höherer Temperatur in Natriumtrimetaphosphat ($\text{Na}_3\text{P}_3\text{O}_9$) und Maddrellsches Salz (siehe unten), übergehen. NaH_2PO_4 reagiert sauer; es entsteht, wenn Phosphorsäure mit Naronauge auf einen pH-Wert von 4,5 eingestellt und die Maische versprüht wird. Kaliumhydrogenphosphat (primäres oder einbasiges Kaliumphosphat, Kaliumbiphosphat, KDP), KH_2PO_4 , ist ein weißes Salz der Dichte $2,33 \text{ gcm}^{-3}$, hat einen Schmelzpunkt 253° [Zersetzung unter Bildung von Kaliumpolyphosphat $(\text{KPO}_3)_x$] und ist leicht löslich in Wasser.

Dinatriumhydrogenphosphat (sekundäres Natriumphosphat), Na_2HPO_4 , ist ein farbloses, sehr leicht wasserlösliches kristallines Salz. Es existiert wasserfrei und mit 2 Mol. (Dichte $2,066 \text{ gcm}^{-3}$, Wasserverlust bei 95°), 7 Mol. (Dichte $1,68 \text{ gcm}^{-3}$, Schmelzpunkt 48° unter Verlust von 5 H_2O) und 12 Mol. Wasser (Dichte $1,52 \text{ gcm}^{-3}$, Schmelzpunkt 35° unter Verlust von 5 H_2O), wird bei 100° wasserfrei und geht bei stärkerem Erhitzen in das Diphosphat $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$ über. Dinatriumhydrogenphosphat wird durch Neutralisation von Phosphorsäure mit Sodalösung unter Verwendung von Phenolphthalein als Indikator hergestellt. Dikaliumhydrogenphosphat (sekundäres od. zweibasiges Kaliumphosphat), K_2HPO_4 , ist ein amorphes, weißes Salz, das in Wasser leicht löslich ist.

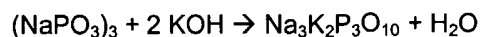
Trinatriumphosphat, tertiäres Natriumphosphat, Na_3PO_4 , sind farblose Kristalle, die als Dodecahydrat eine Dichte von $1,62 \text{ gcm}^{-3}$ und einen Schmelzpunkt von $73\text{--}76^\circ\text{C}$ (Zersetzung), als Decahydrat (entsprechend 19–20% P_2O_5) einen Schmelzpunkt von 100°C und in wasserfreier Form (entsprechend 39–40% P_2O_5) eine Dichte von $2,536 \text{ gcm}^{-3}$ aufweisen. Trinatriumphosphat ist in Wasser unter alkalischer Reaktion leicht löslich und wird durch Eindampfen einer Lösung aus genau 1 Mol Dinatriumphosphat und 1 Mol NaOH hergestellt. Trikaliumphosphat (tertiäres oder dreibasiges Kaliumphosphat), K_3PO_4 , ist ein weißes, zerfließliches, körniges Pulver der Dichte $2,56 \text{ gcm}^{-3}$, hat einen Schmelzpunkt von 1340° und ist in Wasser mit alkalischer Reaktion leicht löslich. Es entsteht z.B. beim Erhitzen von Thomasschlacke mit Kohle und Kaliumsulfat. Trotz des

höheren Preises werden in der Reinigungsmittel-Industrie die leichter löslichen, daher hochwirksamen, Kaliumphosphate gegenüber entsprechenden Natrium-Verbindungen vielfach bevorzugt.

Tetranatriumdiphosphat (Natriumpyrophosphat), $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$, existiert in wasserfreier Form (Dichte $2,534 \text{ gcm}^{-3}$, Schmelzpunkt 988° , auch 880° angegeben) und als Decahydrat (Dichte $1,815\text{--}1,836 \text{ gcm}^{-3}$, Schmelzpunkt 94° unter Wasserverlust). Bei Substanzen sind farblose, in Wasser mit alkalischer Reaktion lösliche Kristalle. $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$ entsteht beim Erhitzen von Dinatriumphosphat auf $>200^\circ$ oder indem man Phosphorsäure mit Soda im stöchiometrischem Verhältnis umsetzt und die Lösung durch Versprühen entwässert. Das Decahydrat komplexiert Schwermetall-Salze und Härtebildner und verringert daher die Härte des Wassers. Kaliumdiphosphat (Kaliumpyrophosphat), $\text{K}_4\text{P}_2\text{O}_7$, existiert in Form des Trihydrats und stellt ein farbloses, hygroskopisches Pulver mit der Dichte $2,33 \text{ gcm}^{-3}$ dar, das in Wasser löslich ist, wobei der pH-Wert der 1%igen Lösung bei 25° $10,4$ beträgt.

Durch Kondensation des NaH_2PO_4 bzw. des KH_2PO_4 entstehen höhermol. Natrium- und Kaliumphosphate, bei denen man cyclische Vertreter, die Natrium- bzw. Kaliummetaphosphate und kettenförmige Typen, die Natrium- bzw. Kaliumpolyphosphate, unterscheiden kann. Insbesondere für letztere sind eine Vielzahl von Bezeichnungen in Gebrauch: Schmelz- oder Glühphosphate, Grahamsches Salz, Kurrolsches und Maddrellsches Salz. Alle höheren Natrium- und Kaliumphosphate werden gemeinsam als kondensierte Phosphate bezeichnet.

Das technisch wichtige Pentanatriumtriphosphat, $\text{Na}_5\text{P}_3\text{O}_{10}$ (Natriumtripolyphosphat), ist ein wasserfrei oder mit $6 \text{ H}_2\text{O}$ kristallisierendes, nicht hygroskopisches, weißes, wasserlösliches Salz der allgemeinen Formel $\text{NaO}[\text{P}(\text{O})(\text{ONa})\text{--O}]_n\text{--Na}$ mit $n=3$. In 100 g Wasser lösen sich bei Zimmertemperatur etwa 17 g , bei 60° ca. 20 g , bei 100° rund 32 g des kristallwasserfreien Salzes; nach zweistündigem Erhitzen der Lösung auf 100° entstehen durch Hydrolyse etwa 8% Orthophosphat und 15% Diphosphat. Bei der Herstellung von Pentanatriumtriphosphat wird Phosphorsäure mit Sodalösung oder Natronlauge im stöchiometrischen Verhältnis zur Reaktion gebracht und die Lsg. durch Versprühen entwässert. Ähnlich wie Grahamsches Salz und Natriumdiphosphat löst Pentanatriumtriphosphat viele unlösliche Metall-Verbindungen (auch Kalkseifen usw.). Pentakaliumtriphosphat, $\text{K}_5\text{P}_3\text{O}_{10}$ (Kaliumtripolyphosphat), kommt beispielsweise in Form einer $50 \text{ Gew.}\%$ -igen Lösung ($> 23\% \text{ P}_2\text{O}_5$, $25\% \text{ K}_2\text{O}$) in den Handel. Die Kaliumpolyphosphate finden in der Wasch- und Reinigungsmittel-Industrie breite Verwendung. Weiter existieren auch Natriumkaliumtripolyphosphate, welche ebenfalls im Rahmen der vorliegenden Erfindung einsetzbar sind. Diese entstehen beispielsweise, wenn man Natriumtrimetaphosphat mit KOH hydrolysiert:



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

Im Rahmen der vorliegenden Erfindungen bevorzugte maschinelle Geschirrspülmittel enthalten kein Natrium- und/oder Kaliumhydroxid. Ein Verzicht auf Natrium- und/oder Kaliumhydroxid als Alkaliquelle hat sich insbesondere dann als vorteilhaft erwiesen, wenn als Zinksalze Zinkgluconat, Zinkformiat und Zinkacetat eingesetzt werden.

Cobuilder

Als organische Cobuilder können in den Reinigungsmitteln im Rahmen der vorliegenden Erfindung insbesondere Polycarboxylate / Polycarbonsäuren, polymere Polycarboxylate, Asparaginsäure, Polyacetale, Dextrine, weitere organische Cobuilder (siehe unten) sowie Phosphonate eingesetzt werden. Die Polymere können dabei auch Bestandteil der wirkstoffhaltigen Matrix sein, sie können aber auch völlig unabhängig von dieser in den erfindungsgemäßen Mitteln enthalten sein. Die genannten Stoffklassen werden nachfolgend beschrieben.

Brauchbare organische Gerüstsubstanzen sind beispielsweise die in Form ihrer Natriumsalze einsetzbaren Polycarbonsäuren, wobei unter Polycarbonsäuren solche Carbonsäuren verstanden werden, die mehr als eine Säurefunktion tragen. Beispielsweise sind dies Citronensäure, Adipinsäure, Bernsteinsäure, Glutarsäure, Äpfelsäure, Weinsäure, Maleinsäure, Fumarsäure, Zuckersäuren, Aminocarbonsäuren, Nitrilotriessigsäure (NTA), sofern ein derartiger Einsatz aus ökologischen Gründen nicht zu beanstanden ist, sowie Mischungen aus diesen. Bevorzugte Salze sind die Salze der Polycarbonsäuren wie Citronensäure, Adipinsäure, Bernsteinsäure, Glutarsäure, Weinsäure, Methylglycindiessigsäure, Zuckersäuren und Mischungen aus diesen.

Auch die Säuren an sich können eingesetzt werden. Die Säuren besitzen neben ihrer Builderwirkung typischerweise auch die Eigenschaft einer Säuerungskomponente und dienen somit auch zur Einstellung eines niedrigeren und milderer pH-Wertes von Wasch- oder Reinigungsmitteln. Insbesondere sind hierbei Citronensäure, Bernsteinsäure, Glutarsäure, Adipinsäure, Gluconsäure und beliebige Mischungen aus diesen zu nennen.

Als Builder sind weiter polymere Polycarboxylate geeignet, dies sind beispielsweise die Alkalimetallsalze der Polyacrylsäure oder der Polymethacrylsäure, beispielsweise solche mit einer relativen Molekülmasse von 500 bis 70000 g/mol.

Bei den für polymere Polycarboxylate angegebenen Molmassen handelt es sich im Sinne dieser Schrift um gewichtsmittlere Molmassen M_w der jeweiligen Säureform, die grundsätzlich mittels Gelpermeationschromatographie (GPC) bestimmt wurden, wobei ein UV-Detektor eingesetzt wurde. Die Messung erfolgte dabei gegen einen externen Polyacrylsäure-Standard, der aufgrund seiner strukturellen Verwandtschaft mit den untersuchten Polymeren realistische Molgewichtswerte liefert. Diese Angaben weichen deutlich von den Molgewichtsangaben ab, bei denen Polystyrolsulfonsäuren als Standard eingesetzt werden. Die gegen Polystyrolsulfonsäuren gemessenen Molmassen sind in der Regel deutlich höher als die in dieser Schrift angegebenen Molmassen.

Geeignete Polymere sind insbesondere Polyacrylate, die bevorzugt eine Molekülmasse von 1000 bis 20000 g/mol aufweisen. Aufgrund ihrer überlegenen Löslichkeit können aus dieser Gruppe wiederum die kurzkettigen Polyacrylate, die Molmassen von 1000 bis 10000 g/mol, und besonders bevorzugt von 1200 bis 4000 g/mol, aufweisen, bevorzugt sein.

Besonders bevorzugt werden in den erfindungsgemäßen Mitteln sowohl Polyacrylate als auch Copolymere aus ungesättigten Carbonsäuren, Sulfonsäuregruppen-haltigen Monomeren sowie gegebenenfalls weiteren ionischen oder nichtionogenen Monomeren eingesetzt. Die Sulfonsäuregruppen-haltigen Copolymere werden in der Folge ausführlich beschrieben.

Daneben können selbstverständlich auch die weiter oben beschriebenen Sulfonsäuregruppen-haltigen Polymere in den erfindungsgemäßen Mitteln enthalten sein, ohne zwingend Bestandteil der wirkstoffhaltigen Matrix sein zu müssen.

Wie bereits weiter oben erwähnt, werden in den erfindungsgemäßen Mitteln besonders bevorzugt sowohl Polyacrylate als auch die vorstehend beschriebenen Copolymere aus ungesättigten Carbonsäuren, Sulfonsäuregruppen-haltigen Monomeren sowie gegebenenfalls weiteren ionischen oder nichtionogenen Monomeren eingesetzt. Die Polyacrylate wurden dabei weiter oben ausführlich beschrieben. Besonders bevorzugt sind Kombinationen aus den vorstehend beschriebenen Sulfonsäuregruppen-haltigen Copolymeren mit Polyacrylaten niedriger Molmasse, beispielsweise im Bereich zwischen 1000 und 4000 Dalton. Solche Polyacrylate sind kommerziell unter dem Handelsnamen Sokalan[®] PA15 bzw. Sokalan[®] PA25 (BASF) erhältlich.

Geeignet sind weiterhin copolymere Polycarboxylate, insbesondere solche der Acrylsäure mit Methacrylsäure und der Acrylsäure oder Methacrylsäure mit Maleinsäure. Als besonders geeignet haben sich Copolymere der Acrylsäure mit Maleinsäure erwiesen, die 50 bis 90 Gew.-% Acrylsäure und 50 bis 10 Gew.-% Maleinsäure enthalten. Ihre relative Molekülmasse, bezogen auf freie Säuren, beträgt im allgemeinen 2000 bis 100000 g/mol, vorzugsweise 20000 bis 90000 g/mol und insbesondere 30000 bis 80000 g/mol.

Die (co-)polymeren Polycarboxylate können entweder als Pulver oder als wäßrige Lösung eingesetzt werden. Der Gehalt der Mittel an (co-)polymeren Polycarboxylaten beträgt vorzugsweise 0,5 bis 20 Gew.-%, insbesondere 3 bis 10 Gew.-%.

Zur Verbesserung der Wasserlöslichkeit können die Polymere auch Allylsulfonsäuren, wie beispielsweise Allyloxybenzolsulfonsäure und Methallylsulfonsäure, als Monomer enthalten.

Insbesondere bevorzugt sind auch biologisch abbaubare Polymere aus mehr als zwei verschiedenen Monomereinheiten, beispielsweise solche, die als Monomere Salze der Acrylsäure und der Maleinsäure sowie Vinylalkohol bzw. Vinylalkohol-Derivate oder die als Monomere Salze der Acrylsäure und der 2-Alkylallylsulfonsäure sowie Zucker-Derivate enthalten.

Weitere bevorzugte Copolymere weisen als Monomere vorzugsweise Acrolein und Acrylsäure/Acrylsäuresalze bzw. Acrolein und Vinylacetat auf.

Ebenso sind als weitere bevorzugte Buildersubstanzen polymere Aminodicarbonsäuren, deren Salze oder deren Vorläufersubstanzen zu nennen. Besonders bevorzugt sind Polyasparaginsäuren bzw. deren Salze und Derivate.

Weitere geeignete Buildersubstanzen sind Polyacetale, welche durch Umsetzung von Dialdehyden mit Polyolcarbonsäuren, welche 5 bis 7 C-Atome und mindestens 3 Hydroxylgruppen aufweisen, erhalten werden können. Bevorzugte Polyacetale werden aus Dialdehyden wie Glyoxal, Glutaraldehyd, Terephthalaldehyd sowie deren Gemischen und aus Polyolcarbonsäuren wie Gluconsäure und/oder Glucoheptonsäure erhalten.

Weitere geeignete organische Buildersubstanzen sind Dextrine, beispielsweise Oligomere bzw. Polymere von Kohlenhydraten, die durch partielle Hydrolyse von Stärken erhalten werden können. Die Hydrolyse kann nach üblichen, beispielsweise säure- oder enzymkatalysierten Verfahren durchgeführt werden. Vorzugsweise handelt es sich um Hydrolyseprodukte mit mittleren Molmassen im Bereich von 400 bis 500000 g/mol. Dabei ist ein Polysaccharid mit einem Dextrose-Äquivalent (DE) im Bereich von 0,5 bis 40, insbesondere von 2 bis 30 bevorzugt, wobei

DE ein gebräuchliches Maß für die reduzierende Wirkung eines Polysaccharids im Vergleich zu Dextrose, welche ein DE von 100 besitzt, ist. Brauchbar sind sowohl Maltodextrine mit einem DE zwischen 3 und 20 und Trockenglucosesirupe mit einem DE zwischen 20 und 37 als auch sogenannte Gelbdextrine und Weißdextrine mit höheren Molmassen im Bereich von 2000 bis 30000 g/mol.

Bei den oxidierten Derivaten derartiger Dextrine handelt es sich um deren Umsetzungsprodukte mit Oxidationsmitteln, welche in der Lage sind, mindestens eine Alkoholfunktion des Saccharidrings zur Carbonsäurefunktion zu oxidieren. Ein an C₆ des Saccharidrings oxidiertes Produkt kann besonders vorteilhaft sein.

Auch Oxydisuccinate und andere Derivate von Disuccinaten, vorzugsweise Ethylendi-amin-disuccinat, sind weitere geeignete Cobuilder. Dabei wird Ethylendiamin-N,N'-disuccinat (EDDS) bevorzugt in Form seiner Natrium- oder Magnesiumsalze verwendet. Weiterhin bevorzugt sind in diesem Zusammenhang auch Glycerindisuccinate und Glycerintrisuccinate. Geeignete Einsatzmengen liegen in zeolithhaltigen und/oder silicathaltigen Formulierungen bei 3 bis 15 Gew.-%.

Weitere brauchbare organische Cobuilder sind beispielsweise acetylierte Hydroxycarbonsäuren bzw. deren Salze, welche gegebenenfalls auch in Lactonform vorliegen können und welche mindestens 4 Kohlenstoffatome und mindestens eine Hydroxygruppe sowie maximal zwei Säuregruppen enthalten.

Eine weitere Substanzklasse mit Cobuildereigenschaften stellen die Phosphonate dar. Dabei handelt es sich insbesondere um Hydroxyalkan- bzw. Aminoalkanphosphonate. Unter den Hydroxyalkanphosphonaten ist das 1-Hydroxyethan-1,1-diphosphonat (HEDP) von besonderer Bedeutung als Cobuilder. Es wird vorzugsweise als Natriumsalz eingesetzt, wobei das Dinatriumsalz neutral und das Tetranatriumsalz alkalisch (pH 9) reagiert. Als Aminoalkanphosphonate kommen vorzugsweise Ethylendiamintetramethylenphosphonat (EDTMP), Diethylentriaminpentamethylenphosphonat (DTPMP) sowie deren höhere Homologe in Frage. Sie werden vorzugsweise in Form der neutral reagierenden Natriumsalze, z. B. als Hexanatriumsalz der EDTMP bzw. als Hepta- und Octa-Natriumsalz der DTPMP, eingesetzt. Als Builder wird dabei aus der Klasse der Phosphonate bevorzugt HEDP verwendet. Die Aminoalkanphosphonate besitzen zudem ein ausgeprägtes Schwermetallbindevermögen. Dementsprechend kann es, insbesondere wenn die Mittel auch Bleiche enthalten, bevorzugt sein, Aminoalkanphosphonate, insbesondere DTPMP, einzusetzen, oder Mischungen aus den genannten Phosphonaten zu verwenden.

Darüber hinaus können alle Verbindungen, die in der Lage sind, Komplexe mit Erdalkalitionen auszubilden, als Cobuilder eingesetzt werden.

Erfindungsgemäße Mittel sind im Rahmen der vorliegenden Anmeldung dadurch gekennzeichnet, daß sie Gerüststoffe, vorzugsweise aus der Gruppe der Silikate, Carbonate, organische Cobuilder und/oder Phosphate in Mengen von 0,1 bis 99,5 Gew.-%, vorzugsweise von 1 bis 95 Gew.-%, besonders bevorzugt von 5 bis 90 Gew.-% und insbesondere von 10 bis 80 Gew.-%, jeweils bezogen auf das Mittel, enthalten.

Tenside

Bevorzugte Reinigungsmittel enthalten im Rahmen der vorliegenden Anmeldung ein oder mehrere Tensid(e) aus den Gruppen der anionischen, nichtionischen, kationischen und/oder amphoteren Tenside.

Als anionische Tenside werden beispielsweise solche vom Typ der Sulfonate und Sulfate eingesetzt. Als Tenside vom Sulfonat-Typ kommen dabei vorzugsweise C₉₋₁₃-Alkylbenzolsulfonate, Olefinsulfonate, d.h. Gemische aus Alken- und Hydroxyalkansulfonaten sowie Disulfonaten, wie man sie beispielsweise aus C₁₂₋₁₈-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 C₁₂₋₁₈-Alkanen beispielsweise durch Sulfochlorierung oder Sulfoxidation mit anschließender Hydrolyse bzw. Neutralisation gewonnen werden. Ebenso sind auch die Ester von α -Sulfofettsäuren (Estersulfonate), z.B. die α -sulfonylierten Methylester der hydrierten Kokos-, Palmkern- oder Talgfettsäuren geeignet.

Weitere geeignete Aniontenside sind sulfurierte Fettsäureglycerinester. Unter Fettsäureglycerinestern sind die Mono-, Di- und Triester sowie deren Gemische zu verstehen, wie sie bei der Herstellung durch Veresterung von einem Monoglycerin mit 1 bis 3 Mol Fettsäure oder bei der Umesterung von Triglyceriden mit 0,3 bis 2 Mol Glycerin erhalten werden. Bevorzugte sulfurierte Fettsäureglycerinester sind dabei die Sulfierprodukte von gesättigten Fettsäuren mit 6 bis 22 Kohlenstoffatomen, beispielsweise der Capronsäure, Caprylsäure, Caprinsäure, Myristinsäure, Laurinsäure, Palmitinsäure, Stearinsäure oder Behensäure.

Als Alk(en)ylsulfate werden die Alkali- und insbesondere die Natriumsalze der Schwefelsäurehalbesten der C₁₂-C₁₈-Fettalkohole, beispielsweise aus Kokosfettalkohol, Talgfettalkohol, Lauryl-, Myristyl-, Cetyl- oder Stearylalkohol oder der C₁₀-C₂₀-Oxoalkohole und diejenigen

Halbester sekundärer Alkohole dieser Kettenlängen bevorzugt. Weiterhin bevorzugt sind Alk(en)ylsulfate der genannten Kettenlänge, welche einen synthetischen, auf petrochemischer Basis hergestellten geradkettigen Alkylrest enthalten, die ein analoges Abbauverhalten besitzen wie die adäquaten Verbindungen auf der Basis von fettchemischen Rohstoffen. Aus waschtechnischem Interesse sind die C₁₂-C₁₆-Alkylsulfate und C₁₂-C₁₅-Alkylsulfate sowie C₁₄-C₁₅-Alkylsulfate bevorzugt. Auch 2,3-Alkylsulfate, welche als Handelsprodukte der Shell Oil Company unter dem Namen DAN[®] erhalten werden können, sind geeignete Aniontenside.

Auch die Schwefelsäuremonoester der mit 1 bis 6 Mol Ethylenoxid ethoxylierten geradkettigen oder verzweigten C₇₋₂₁-Alkohole, wie 2-Methyl-verzweigte C₉₋₁₁-Alkohole mit im Durchschnitt 3,5 Mol Ethylenoxid (EO) oder C₁₂₋₁₈-Fettalkohole mit 1 bis 4 EO, sind geeignet. Sie werden in Reinigungsmitteln aufgrund ihres hohen Schaumverhaltens nur in relativ geringen Mengen, beispielsweise in Mengen von 1 bis 5 Gew.-%, eingesetzt.

Weitere geeignete Aniontenside sind 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 enthalten C₈₋₁₈-Fettalkoholreste oder Mischungen aus diesen. Insbesondere bevorzugte Sulfosuccinate enthalten einen Fettalkoholrest, der sich von ethoxylierten Fettalkoholen ableitet, die für sich betrachtet nichtionische Tenside darstellen (Beschreibung siehe unten). Dabei sind wiederum Sulfosuccinate, deren Fettalkohol-Reste sich von ethoxylierten Fettalkoholen mit eingengter Homologenverteilung ableiten, besonders bevorzugt. Ebenso ist es auch möglich, Alk(en)ylbernsteinsäure mit vorzugsweise 8 bis 18 Kohlenstoffatomen in der Alk(en)ylkette oder deren Salze einzusetzen.

Als weitere anionische Tenside kommen insbesondere Seifen in Betracht. Geeignet sind gesättigte Fettsäureseifen, wie die Salze der Laurinsäure, Myristinsäure, Palmitinsäure, Stearinsäure, hydrierte Erucasäure und Behensäure sowie insbesondere aus natürlichen Fettsäuren, z.B. Kokos-, 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 Tenside in Form ihrer Natrium- oder Kaliumsalze, insbesondere in Form der Natriumsalze vor.

Eine weitere Gruppe der waschaktiven Substanzen sind die nichtionischen Tenside. 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 bzw. lineare und methylverzweigte Reste im Gemisch enthalten 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 C₁₂₋₁₄-Alkohole mit 3 EO oder 4 EO, C₉₋₁₁-Alkohol mit 7 EO, C₁₃₋₁₅-Alkohole mit 3 EO, 5 EO, 7 EO oder 8 EO, C₁₂₋₁₈-Alkohole mit 3 EO, 5 EO oder 7 EO und Mischungen aus diesen, wie Mischungen aus C₁₂₋₁₄-Alkohol mit 3 EO und C₁₂₋₁₈-Alkohol mit 5 EO. Die angegebenen Ethoxylierungsgrade stellen statistische Mittelwerte dar, die für ein spezielles Produkt eine ganze oder eine gebrochene Zahl sein können. 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 Talgfettalkohol mit 14 EO, 25 EO, 30 EO oder 40 EO.

Eine weitere Klasse bevorzugt eingesetzter nichtionischer Tenside, die entweder als alleiniges nichtionisches Tensid oder in Kombination mit anderen nichtionischen Tensiden eingesetzt werden, sind alkoxylierte, vorzugsweise ethoxylierte oder ethoxylierte und propoxylierte Fettsäurealkylester, vorzugsweise mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen in der Alkylkette, insbesondere Fettsäuremethylester.

Eine weitere Klasse von nichtionischen Tensiden, die vorteilhaft eingesetzt werden kann, sind die Alkylpolyglycoside (APG). Einsetzbare Alkylpolyglycoside genügen der allgemeinen Formel RO(G)_z, in der R für einen linearen oder verzweigten, insbesondere in 2-Stellung methylverzweigten, gesättigten oder ungesättigten, aliphatischen Rest mit 8 bis 22, vorzugsweise 12 bis 18 C-Atomen bedeutet und G das Symbol ist, das für eine Glykoseeinheit mit 5 oder 6 C-Atomen, vorzugsweise für Glucose, steht. Der Glycosidierungsgrad z liegt dabei zwischen 1,0 und 4,0, vorzugsweise zwischen 1,0 und 2,0 und insbesondere zwischen 1,1 und 1,4. Bevorzugt eingesetzt werden lineare Alkylpolyglucoside, also Alkylpolyglycoside, die aus einem Glucoserest und einer n-Alkylkette bestehen.

Eine weitere Klasse bevorzugt eingesetzter nichtionischer Tenside, die entweder als alleiniges nichtionisches Tensid oder in Kombination mit anderen nichtionischen Tensiden eingesetzt werden, sind alkoxylierte, vorzugsweise ethoxylierte oder ethoxylierte und propoxylierte Fettsäurealkylester, vorzugsweise mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen in der Alkylkette.

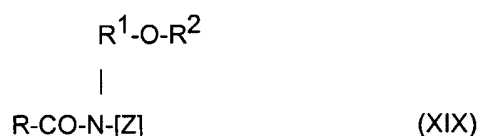
Auch nichtionische Tenside vom Typ der Aminoxide, beispielsweise N-Kokosalkyl-N,N-dimethylaminoxid und N-Talgalkyl-N,N-dihydroxyethylaminoxid, und der Fettsäurealkanolamide können geeignet sein. Die Menge dieser nichtionischen Tenside beträgt vorzugsweise nicht mehr als die der ethoxylierten Fettalkohole, insbesondere nicht mehr als die Hälfte davon.

Weitere geeignete Tenside sind Polyhydroxyfettsäureamide der Formel (XVIII),



in der RCO für einen aliphatischen Acylrest mit 6 bis 22 Kohlenstoffatomen, R^1 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. Bei den Polyhydroxyfettsäureamidinen handelt es sich um bekannte Stoffe, die üblicherweise durch reduktive Aminierung eines reduzierenden Zuckers mit Ammoniak, einem Alkylamin oder einem Alkanolamin und nachfolgende Acylierung mit einer Fettsäure, einem Fettsäurealkylester oder einem Fettsäurechlorid erhalten werden können.

Zur Gruppe der Polyhydroxyfettsäureamide gehören auch Verbindungen der Formel (XIX),



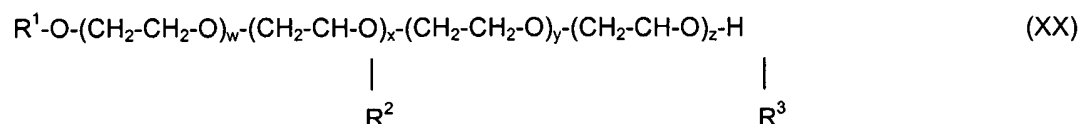
in der R für einen linearen oder verzweigten Alkyl- oder Alkenylrest mit 7 bis 12 Kohlenstoffatomen, R^1 für einen linearen, verzweigten oder cyclischen Alkylrest oder einen Arylrest mit 2 bis 8 Kohlenstoffatomen und R^2 für einen linearen, verzweigten oder cyclischen Alkylrest oder einen Arylrest oder einen Oxy-Alkylrest mit 1 bis 8 Kohlenstoffatomen steht, wobei C_{1-4} -Alkyl- oder Phenylreste bevorzugt sind und [Z] für einen linearen Polyhydroxyalkylrest steht, dessen Alkylkette mit mindestens zwei Hydroxylgruppen substituiert ist, oder alkoxylierte, vorzugsweise ethoxylierte oder Propoxylierte Derivate dieses Restes.

[Z] wird vorzugsweise durch reduktive Aminierung eines reduzierten Zuckers erhalten, beispielsweise Glucose, Fructose, Maltose, Lactose, Galactose, Mannose oder Xylose. Die N-Alkoxy- oder N-Aryloxy-substituierten Verbindungen können dann durch Umsetzung mit

Fettsäuremethylestern in Gegenwart eines Alkoxids als Katalysator in die gewünschten Polyhydroxyfettsäureamide überführt werden.

Bei Wasch- und Reinigungsmitteln für das maschinelle Geschirrspülen kommen als Tenside im allgemeinen alle Tenside in Frage. Bevorzugt sind für diesen Anwendungszweck aber die vorstehend beschriebenen nichtionischen Tenside und hier vor allem die schwachschäumenden nichtionischen Tenside. Besonders bevorzugt sind die alkoxylierten Alkohole, besonders die ethoxylierten und/oder propoxylierten Alkohole. Dabei versteht der Fachmann allgemein unter alkoxylierten Alkoholen die Reaktionsprodukte von Alkylenoxid, bevorzugt Ethylenoxid, mit Alkoholen, bevorzugt im Sinne der vorliegenden Erfindung die längerkettigen Alkohole (C₁₀ bis C₁₈, bevorzugt zwischen C₁₂ und C₁₆, wie z. B. C₁₁-, C₁₂-, C₁₃-, C₁₄-, C₁₅-, C₁₆-, C₁₇- und C₁₈-Alkohole). In der Regel entstehen aus n Molen Ethylenoxid und einem Mol Alkohol, abhängig von den Reaktionsbedingungen ein komplexes Gemisch von Additionsprodukten unterschiedlichen Ethoxylierungsgrades. Eine weitere Ausführungsform besteht im Einsatz von Gemischen der Alkylenoxide bevorzugt des Gemisches von Ethylenoxid und Propylenoxid. Auch kann man gewünschtenfalls durch eine abschließende Veretherung mit kurzkettigen Alkylgruppen, wie bevorzugt der Butylgruppe, zur Substanzklasse der "verschlossenen" Alkoholethoxylaten gelangen, die ebenfalls im Sinne der Erfindung eingesetzt werden kann. Ganz besonders bevorzugt im Sinne der vorliegenden Erfindung sind dabei hochethoxylierte Fettalkohole oder deren Gemische mit endgruppenverschlossenen Fettalkoholethoxylaten.

Als besonders bevorzugte Niotenside haben sich im Rahmen der vorliegenden Erfindung schwachschäumende Niotenside erwiesen, welche alternierende Ethylenoxid- und Alkylenoxideinheiten aufweisen. Unter diesen sind wiederum Tenside mit EO-AO-EO-AO-Blöcken bevorzugt, wobei jeweils eine bis zehn EO- bzw. AO-Gruppen aneinander gebunden sind, bevor ein Block aus den jeweils anderen Gruppen folgt. Hier sind erfindungsgemäße maschinelle Geschirrspülmittel bevorzugt, die als nichtionische(s) Tensid(e) Tenside der allgemeinen Formel XX enthalten



in der R¹ für einen geradkettigen oder verzweigten, gesättigten oder ein- bzw. mehrfach ungesättigten C₆₋₂₄-Alkyl- oder -Alkenylrest steht; jede Gruppe R² bzw. R³ unabhängig voneinander ausgewählt ist aus -CH₃; -CH₂CH₃, -CH₂CH₂-CH₃, -CH(CH₃)₂ und die Indizes w, x, y, z unabhängig voneinander für ganze Zahlen von 1 bis 6 stehen.

Die bevorzugten Niotenside der Formel XX lassen sich durch bekannte Methoden aus den entsprechenden Alkoholen R^1 -OH und Ethylen- bzw. Alkylenoxid herstellen. Der Rest R^1 in der vorstehenden Formel I kann je nach Herkunft des Alkohols variieren. Werden native Quellen genutzt, weist der Rest R^1 eine gerade Anzahl von Kohlenstoffatomen auf und ist in der Regel unverzweigt, wobei die linearen Resten aus Alkoholen nativen Ursprungs mit 12 bis 18 C-Atomen, z.B. aus Kokos-, Palm-, Talgfett- oder Oleylalkohol, bevorzugt sind. Aus synthetischen Quellen zugängliche Alkohole sind beispielsweise die Guerbetalkohole oder in 2-Stellung methylverzweigte bzw. lineare und methylverzweigte Reste im Gemisch, so wie sie üblicherweise in Oxoalkoholresten vorliegen. Unabhängig von der Art des zur Herstellung der erfindungsgemäß in den Mitteln enthaltenen Niotenside eingesetzten Alkohols sind erfindungsgemäße maschinelle Geschirrspülmittel bevorzugt, bei denen R^1 in Formel I für einen Alkylrest mit 6 bis 24, vorzugsweise 8 bis 20, besonders bevorzugt 9 bis 15 und insbesondere 9 bis 11 Kohlenstoffatomen steht.

Als Alkylenoxideinheit, die alternierend zur Ethylenoxideinheit in den bevorzugten Niotensiden enthalten ist, kommt neben Propylenoxid insbesondere Butylenoxid in Betracht. Aber auch weitere Alkylenoxide, bei denen R^2 bzw. R^3 unabhängig voneinander ausgewählt sind aus $-CH_2CH_2-CH_3$ bzw. $-CH(CH_3)_2$ sind geeignet. Bevorzugte maschinelle Geschirrspülmittel sind dadurch gekennzeichnet, daß R^2 bzw. R^3 für einen Rest $-CH_3$, w und x unabhängig voneinander für Werte von 3 oder 4 und y und z unabhängig voneinander für Werte von 1 oder 2 stehen.

Zusammenfassend sind zum Einsatz in den erfindungsgemäßen Mitteln insbesondere nichtionische Tenside bevorzugt, die einen C_{9-15} -Alkylrest mit 1 bis 4 Ethylenoxideinheiten, gefolgt von 1 bis 4 Propylenoxideinheiten, gefolgt von 1 bis 4 Ethylenoxideinheiten, gefolgt von 1 bis 4 Propylenoxideinheiten aufweisen.

Als bevorzugte zusätzliche Tenside werden schwachschäumende nichtionische Tenside eingesetzt. Mit besonderem Vorzug enthalten die erfindungsgemäßen maschinellen Geschirrspülmittel ein nichtionisches Tensid, das einen Schmelzpunkt oberhalb Raumtemperatur aufweist. Demzufolge sind bevorzugte Mittel dadurch gekennzeichnet, daß sie nichtionische(s) Tensid(e) mit einem Schmelzpunkt oberhalb von 20°C, vorzugsweise oberhalb von 25°C, besonders bevorzugt zwischen 25 und 60°C und insbesondere zwischen 26,6 und 43,3°C, enthalten.

Geeignete zusätzlich zu den erfindungsgemäß in den Mitteln enthaltenen Niotenside nichtionische Tenside, die Schmelz- bzw. Erweichungspunkte im genannten Temperaturbereich aufweisen, sind beispielsweise schwachschäumende nichtionische Tenside, die bei Raumtemperatur fest oder hochviskos sein können. Werden bei Raumtemperatur hochviskose

Niotenside eingesetzt, so ist bevorzugt, daß diese eine Viskosität oberhalb von 20 Pas, vorzugsweise oberhalb von 35 Pas und insbesondere oberhalb 40 Pas aufweisen. Auch Niotenside, die bei Raumtemperatur wachsartige Konsistenz besitzen, sind bevorzugt.

Bevorzugt als bei Raumtemperatur feste einzusetzende Niotenside stammen aus den Gruppen der alkoxylierten Niotenside, insbesondere der ethoxylierten primären Alkohole und Mischungen dieser Tenside mit strukturell komplizierter aufgebauten Tensiden wie Polyoxypropylen/Polyoxyethylen/Polyoxypropylen (PO/EO/PO)-Tenside. Solche (PO/EO/PO)-Niotenside zeichnen sich darüber hinaus durch gute Schaumkontrolle aus.

In einer bevorzugten Ausführungsform der vorliegenden Erfindung ist das nichtionische Tensid mit einem Schmelzpunkt oberhalb Raumtemperatur ein ethoxyliertes Niotensid, das aus der Reaktion von einem Monohydroxyalkanol oder Alkylphenol mit 6 bis 20 C-Atomen mit vorzugsweise mindestens 12 Mol, besonders bevorzugt mindestens 15 Mol, insbesondere mindestens 20 Mol Ethylenoxid pro Mol Alkohol bzw. Alkylphenol hervorgegangen ist.

Ein besonders bevorzugtes bei Raumtemperatur festes, einzusetzendes Niotensid wird aus einem geradkettigen Fettalkohol mit 16 bis 20 Kohlenstoffatomen (C_{16-20} -Alkohol), vorzugsweise einem C_{18} -Alkohol und mindestens 12 Mol, vorzugsweise mindestens 15 Mol und insbesondere mindestens 20 Mol Ethylenoxid gewonnen. Hierunter sind die sogenannten „narrow range ethoxylates“ (siehe oben) besonders bevorzugt.

Demnach enthalten besonders bevorzugte erfindungsgemäße Mittel ethoxylierte(s) Niotensid(e), das/die aus C_{6-20} -Monohydroxyalkanolen oder C_{6-20} -Alkylphenolen oder C_{16-20} -Fettalkoholen und mehr als 12 Mol, vorzugsweise mehr als 15 Mol und insbesondere mehr als 20 Mol Ethylenoxid pro Mol Alkohol gewonnen wurde(n).

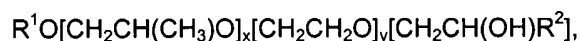
Das Niotensid besitzt vorzugsweise zusätzlich Propylenoxideinheiten im Molekül. Vorzugsweise machen solche PO-Einheiten bis zu 25 Gew.-%, besonders bevorzugt bis zu 20 Gew.-% und insbesondere bis zu 15 Gew.-% der gesamten Molmasse des nichtionischen Tensids aus. Besonders bevorzugte nichtionische Tenside sind ethoxylierte Monohydroxyalkanole oder Alkylphenole, die zusätzlich Polyoxyethylen-Polyoxypropylen Blockcopolymereinheiten aufweisen. Der Alkohol- bzw. Alkylphenolteil solcher Niotensidmoleküle macht dabei vorzugsweise mehr als 30 Gew.-%, besonders bevorzugt mehr als 50 Gew.-% und insbesondere mehr als 70 Gew.-% der gesamten Molmasse solcher Niotenside aus. Bevorzugte maschinelle Geschirrspülmittel sind dadurch gekennzeichnet, daß sie ethoxylierte und propoxylierte Niotenside enthalten, bei denen die Propylenoxideinheiten im Molekül bis zu 25 Gew.-%, bevorzugt bis zu 20 Gew.-% und

insbesondere bis zu 15 Gew.-% der gesamten Molmasse des nichtionischen Tensids ausmachen, enthalten.

Weitere besonders bevorzugt einzusetzende Niotenside mit Schmelzpunkten oberhalb Raumtemperatur enthalten 40 bis 70% eines Polyoxypropylen/Polyoxyethylen/Polyoxypropylen-Blockpolymerblends, der 75 Gew.-% eines umgekehrten Block-Copolymers von Polyoxyethylen und Polyoxypropylen mit 17 Mol Ethylenoxid und 44 Mol Propylenoxid und 25 Gew.-% eines Block-Copolymers von Polyoxyethylen und Polyoxypropylen, initiiert mit Trimethylolpropan und enthaltend 24 Mol Ethylenoxid und 99 Mol Propylenoxid pro Mol Trimethylolpropan.

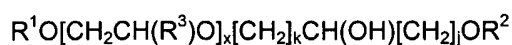
Nichtionische Tenside, die mit besonderem Vorzug eingesetzt werden können, sind beispielsweise unter dem Namen Poly Tergent® SLF-18 von der Firma Olin Chemicals erhältlich.

Ein weiter bevorzugtes erfindungsgemäßes maschinelles Geschirrspülmittel enthält nichtionische Tenside der Formel



in der R^1 für einen linearen oder verzweigten aliphatischen Kohlenwasserstoffrest mit 4 bis 18 Kohlenstoffatomen oder Mischungen hieraus steht, R^2 einen linearen oder verzweigten Kohlenwasserstoffrest mit 2 bis 26 Kohlenstoffatomen oder Mischungen hieraus bezeichnet und x für Werte zwischen 0,5 und 1,5 und y für einen Wert von mindestens 15 steht.

Weitere bevorzugt einsetzbare Niotenside sind die endgruppenverschlossenen Poly(oxyalkylierten) Niotenside der Formel



in der R^1 und R^2 für lineare oder verzweigte, gesättigte oder ungesättigte, aliphatische oder aromatische Kohlenwasserstoffreste mit 1 bis 30 Kohlenstoffatomen stehen, R^3 für H oder einen Methyl-, Ethyl-, n-Propyl-, iso-Propyl-, n-Butyl-, 2-Butyl- oder 2-Methyl-2-Butylrest steht, x für Werte zwischen 1 und 30, k und j für Werte zwischen 1 und 12, vorzugsweise zwischen 1 und 5 stehen. Wenn der Wert $x \geq 2$ ist, kann jedes R^3 in der obenstehenden Formel unterschiedlich sein. R^1 und R^2 sind vorzugsweise lineare oder verzweigte, gesättigte oder ungesättigte, aliphatische oder aromatische Kohlenwasserstoffreste mit 6 bis 22 Kohlenstoffatomen, wobei Reste mit 8 bis 18 C-Atomen besonders bevorzugt sind. Für den Rest R^3 sind H, $-CH_3$ oder $-CH_2CH_3$ besonders bevorzugt. Besonders bevorzugte Werte für x liegen im Bereich von 1 bis 20, insbesondere von 6 bis 15.

Wie vorstehend beschrieben, kann jedes R^3 in der obenstehenden Formel unterschiedlich sein, falls $x \geq 2$ ist. Hierdurch kann die Alkylenoxideinheit in der eckigen Klammer variiert werden. Steht x beispielsweise für 3, kann der Rest R^3 ausgewählt werden, um Ethylenoxid- ($R^3 = H$) oder Propylenoxid- ($R^3 = CH_3$) Einheiten zu bilden, die in jedweder Reihenfolge aneinandergesetzt sein können, beispielsweise (EO)(PO)(EO), (EO)(EO)(PO), (EO)(EO)(EO), (PO)(EO)(PO), (PO)(PO)(EO) und (PO)(PO)(PO). Der Wert 3 für x ist hierbei beispielhaft gewählt worden und kann durchaus größer sein, wobei die Variationsbreite mit steigenden x -Werten zunimmt und beispielsweise eine große Anzahl (EO)-Gruppen, kombiniert mit einer geringen Anzahl (PO)-Gruppen einschließt, oder umgekehrt.

Insbesondere bevorzugte endgruppenverschlossenen Poly(oxyalkylierte) Alkohole der obenstehenden Formel weisen Werte von $k = 1$ und $j = 1$ auf, so daß sich die vorstehende Formel zu

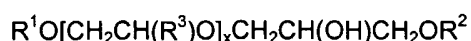


vereinfacht. In der letztgenannten Formel sind R^1 , R^2 und R^3 wie oben definiert und x steht für Zahlen von 1 bis 30, vorzugsweise von 1 bis 20 und insbesondere von 6 bis 18. Besonders bevorzugt sind Tenside, bei denen die Reste R^1 und R^2 9 bis 14 C-Atome aufweisen, R^3 für H steht und x Werte von 6 bis 15 annimmt.

Faßt man die letztgenannten Aussagen zusammen, sind erfindungsgemäße Geschirrspülmittel bevorzugt, die endgruppenverschlossenen Poly(oxyalkylierten) Niotenside der Formel



enthalten, in der R^1 und R^2 für lineare oder verzweigte, gesättigte oder ungesättigte, aliphatische oder aromatische Kohlenwasserstoffreste mit 1 bis 30 Kohlenstoffatomen stehen, R^3 für H oder einen Methyl-, Ethyl-, n-Propyl-, iso-Propyl, n-Butyl-, 2-Butyl- oder 2-Methyl-2-Butylrest steht, x für Werte zwischen 1 und 30, k und j für Werte zwischen 1 und 12, vorzugsweise zwischen 1 und 5 stehen, wobei Tenside des Typs



in denen x für Zahlen von 1 bis 30, vorzugsweise von 1 bis 20 und insbesondere von 6 bis 18 steht, besonders bevorzugt sind.

In Verbindung mit den genannten Tensiden können auch anionische, kationische und/oder amphotere Tenside eingesetzt werden, wobei diese wegen ihres Schaumverhaltens in maschinellen Geschirrspülmitteln nur untergeordnete Bedeutung besitzen und zumeist nur in Mengen unterhalb von 10 Gew.-%, meistens sogar unterhalb von 5 Gew.-%, beispielsweise von 0,01 bis 2,5 Gew.-%, jeweils bezogen auf das Mittel, eingesetzt werden. Die erfindungsgemäßen Mittel können somit als Tensidkomponente auch anionische, kationische und/oder amphotere Tenside enthalten.

Im Rahmen der vorliegenden Erfindung ist es bevorzugt, daß die Maschinellen Geschirrspülmittel Tensid(e), vorzugsweise nichtionische(s) Tensid(e), in Mengen von 0,5 bis 10 Gew.-%, vorzugsweise von 0,75 bis 7,5 Gew.-% und insbesondere von 1,0 bis 5 Gew.-%, jeweils bezogen auf das gesamte Mittel, enthalten.

Bleichmittel

Bleichmittel und Bleichaktivatoren sind wichtige Bestandteile von Wasch- und Reinigungsmitteln und ein Wasch- und Reinigungsmittel kann im Rahmen der vorliegenden Erfindung ein oder mehrere Substanzen aus den genannten Gruppen enthalten. Unter den als Bleichmittel dienenden, in Wasser H_2O_2 liefernden Verbindungen hat das Natriumpercarbonat besondere Bedeutung. Weitere brauchbare Bleichmittel sind beispielsweise Natriumperborattetrahydrat und das Natriumperboratmonohydrat, Peroxypyrophosphate, Citratperhydrate sowie H_2O_2 liefernde persäure Salze oder Persäuren, wie Perbenzoate, Peroxophthalate, Diperazelaensäure, Phthaloiminopersäure oder Diperdodecandisäure.

„Natriumpercarbonat“ ist eine in unspezifischer Weise verwendete Bezeichnung für Natriumcarbonat-Peroxohydrate, welche streng genommen keine „Percarbonate“ (also Salze der Perkohlensäure) sondern Wasserstoffperoxid-Addukte an Natriumcarbonat sind. Die Handelsware hat die durchschnittliche Zusammensetzung $2 Na_2CO_3 \cdot 3 H_2O_2$ und ist damit kein Peroxycarbonat. Natriumpercarbonat bildet ein weißes, wasserlösliches Pulver der Dichte $2,14 gcm^{-3}$, das leicht in Natriumcarbonat und bleichend bzw. oxidierend wirkenden Sauerstoff zerfällt.

Natriumcarbonatperoxohydrat wurde erstmals 1899 durch Fällung mit Ethanol aus einer Lösung von Natriumcarbonat in Wasserstoffperoxid erhalten, aber irrtümlich als Peroxycarbonat angesehen. Erst 1909 wurde die Verbindung als Wasserstoffperoxid-Anlagerungsverbindung erkannt, dennoch hat die historische Bezeichnung „Natriumpercarbonat“ sich in der Praxis durchgesetzt.

Die industrielle Herstellung von Natriumpercarbonat wird überwiegend durch Fällung aus wäßriger Lösung (sogenanntes Naßverfahren) hergestellt. Hierbei werden wäßrige Lösungen von Natriumcarbonat und Wasserstoffperoxid vereinigt und das Natriumpercarbonat durch Aussalzmittel (überwiegend Natriumchlorid), Kristallisierungsmittel (beispielsweise Polyphosphate, Polyacrylate) und Stabilisatoren (beispielsweise Mg^{2+} -Ionen) gefällt. Das ausgefällte Salz, das noch 5 bis 12 Gew.-% Mutterlauge enthält, wird anschließend abzentrifugiert und in Fließbett-Trocknern bei 90°C getrocknet. Das Schüttgewicht des Fertigprodukts kann je nach Herstellungsprozeß zwischen 800 und 1200 g/l schwanken. In der Regel wird das Percarbonat durch ein zusätzliches Coating stabilisiert. Coatingverfahren und Stoffe, die zur Beschichtung eingesetzt werden, sind in der Patentliteratur breit beschrieben. Grundsätzlich können erfindungsgemäß alle handelsüblichen Percarbonattypen eingesetzt werden, wie sie beispielsweise von den Firmen Solvay Interlox, Degussa, Kemira oder Akzo angeboten werden.

Reinigungsmittel für das maschinelle Geschirrspülen können auch Bleichmittel aus der Gruppe der organischen Bleichmittel enthalten. Typische organische Bleichmittel, die als Inhaltsstoffe im Rahmen der vorliegenden Erfindung eingesetzt werden können, sind die Diacylperoxide, wie z.B. Dibenzoylperoxid. Weitere typische organische Bleichmittel sind die Peroxysäuren, wobei als Beispiele besonders die Alkylperoxysäuren und die Arylperoxysäuren genannt werden. Bevorzugte Vertreter sind (a) die Peroxybenzoesäure und ihre ringsubstituierten Derivate, wie Alkylperoxybenzoesäuren, aber auch Peroxy- α -Naphthoesäure und Magnesium-monoperphthalat, (b) die aliphatischen oder substituiert aliphatischen Peroxysäuren, wie Peroxylaurinsäure, Peroxystearinsäure, ϵ -Phthalimidoperoxycapronsäure [Phthalimidoperoxycapronsäure (PAP)], o-Carboxybenzamidoperoxycapronsäure, N-nonylamidoperadipinsäure und N-nonylamidopersuccinate, und (c) aliphatische und araliphatische Peroxydicarbonsäuren, wie 1,12-Diperoxydicarbonsäure, 1,9-Diperoxyazelaensäure, Diperoxysebacinsäure, Diperoxybrassylsäure, die Diperoxyphthalsäuren, 2-Decyldiperoxybutan-1,4-disäure, N,N-Terephthaloyl-di(6-aminopercapronsäure) können eingesetzt werden.

Als Bleichmittel für das maschinelle Geschirrspülen können gemäß der vorliegenden Erfindung auch Chlor oder Brom freisetzende Substanzen eingesetzt werden. Unter den geeigneten Chlor oder Brom freisetzenden Materialien kommen beispielsweise heterocyclische N-Brom- und N-Chloramide, beispielsweise Trichlorisocyanursäure, Tribromisocyanursäure, Dibromisocyanursäure und/oder Dichlorisocyanursäure (DICA) und/oder deren Salze mit Kationen wie Kalium und Natrium in Betracht. Hydantoinverbindungen, wie 1,3-Dichlor-5,5-dimethylhydantoin sind ebenfalls geeignet.

Vorteilhafte Mittel im Rahmen der vorliegenden Erfindung enthalten ein oder mehrere Bleichmittel, vorzugsweise aus der Gruppe der Sauerstoff- oder Halogen-Bleichmittel, insbesondere der Chlorbleichmittel, unter besonderer Bevorzugung von Natriumpercarbonat und/oder

Natriumperborat-Monohydrat, in Mengen von 0,5 bis 40 Gew.-%, vorzugsweise von 1 bis 30 Gew.-%, besonders bevorzugt von 2,5 bis 25 Gew.-% und insbesondere von 5 bis 20 Gew.-%, jeweils bezogen auf das gesamte Mittel.

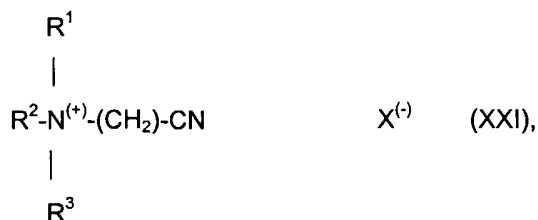
Bleichaktivatoren

Um beim Reinigen bei Temperaturen von 60 °C und darunter eine verbesserte Bleichwirkung zu erreichen, können Reinigungsmittel im Rahmen der vorliegenden Erfindung Bleichaktivatoren enthalten. Als Bleichaktivatoren können Verbindungen, die unter Perhydrolysebedingungen aliphatische Peroxocarbonsäuren mit vorzugsweise 1 bis 10 C-Atomen, insbesondere 2 bis 4 C-Atomen, und/oder gegebenenfalls substituierte Perbenzoesäure ergeben, eingesetzt werden. Geeignet sind Substanzen, die O- und/oder N-Acylgruppen der genannten C-Atomzahl und/oder gegebenenfalls substituierte Benzoylgruppen tragen. Bevorzugt sind mehrfach acylierte Alkylendiamine, insbesondere Tetraacetylenhendi-amin (TAED), acylierte Triazinderivate, insbesondere 1,5-Diacetyl-2,4-dioxohexahydro-1,3,5-triazin (DADHT), acylierte Glykolorile, insbesondere Tetraacetyl-glykoloril (TAGU), N-Acylimide, insbesondere N-Nonanoylsuccinimid (NOSI), acylierte Phenolsulfonate, insbesondere n-Nonanoyl- oder Isononanoyloxybenzolsulfonat (n- bzw. iso-NOBS), Carbonsäureanhydride, insbesondere Phthalsäureanhydrid, acylierte mehrwertige Alkohole, insbesondere Triacetin, Ethylenglykoldiacetat und 2,5-Diacetoxy-2,5-dihydrofuran.

Zusätzlich zu den konventionellen Bleichaktivatoren oder an deren Stelle können gemäß der vorliegenden Erfindung auch sogenannte Bleichkatalysatoren in die Reinigungsmittel eingearbeitet werden. Bei diesen Stoffen handelt es sich um bleichverstärkende Übergangsmetallsalze bzw. Übergangsmetallkomplexe wie beispielsweise Mn-, Fe-, Co-, Ru- oder Mo-Salenkomplexe oder -carbonylkomplexe. Auch Mn-, Fe-, Co-, Ru-, Mo-, Ti-, V- und Cu-Komplexe mit N-haltigen Tripod-Liganden sowie Co-, Fe-, Cu- und Ru-Amminkomplexe sind als Bleichkatalysatoren verwendbar.

Erfindungsgemäß werden Mittel bevorzugt, einen oder mehrerer Stoffe aus der Gruppe der Bleichaktivatoren, insbesondere aus den Gruppen der mehrfach acylierten Alkylendiamine, insbesondere Tetraacetylenhendi-amin (TAED), der N-Acylimide, insbesondere N-Nonanoylsuccinimid (NOSI), der acylierten Phenolsulfonate, insbesondere n-Nonanoyl- oder Isononanoyloxybenzolsulfonat (n- bzw. iso-NOBS) und n-Methyl-Morpholinium-Acetonitril-Methylsulfat (MMA), in Mengen von 0,1 bis 20 Gew.-%, vorzugsweise von 0,5 bis 15 Gew.-% und insbesondere von 1 bis 10 Gew.-%, jeweils bezogen auf das gesamte Mittel, enthalten.

Zu den im Rahmen der vorliegenden Erfindung bevorzugten Bleichaktivatoren gehören weiterhin die „Nitrilquats“, kationische Nitrile der Formel (XXI),



in denen R^1 für -H, - CH_3 , einen C_{2-24} -Alkyl- oder -Alkenylrest, einen substituierten C_{2-24} -Alkyl- oder -Alkenylrest mit mindestens einem Substituenten aus der Gruppe -Cl, -Br, -OH, - NH_2 , -CN, einen Alkyl- oder Alkenylarylrest mit einer C_{1-24} -Alkylgruppe, oder für einen substituierten Alkyl- oder Alkenylarylrest mit einer C_{1-24} -Alkylgruppe und mindestens einem weiteren Substituenten am aromatischen Ring steht, R^2 und R^3 unabhängig voneinander ausgewählt sind aus - $\text{CH}_2\text{-CN}$, - CH_3 , - $\text{CH}_2\text{-CH}_3$, - $\text{CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_3$, - $\text{CH}(\text{CH}_3)\text{-CH}_3$, - $\text{CH}_2\text{-OH}$, - $\text{CH}_2\text{-CH}_2\text{-OH}$, - $\text{CH}(\text{OH})\text{-CH}_3$, - $\text{CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-OH}$, - $\text{CH}_2\text{-CH}(\text{OH})\text{-CH}_3$, - $\text{CH}(\text{OH})\text{-CH}_2\text{-CH}_3$, - $(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{-O})_n\text{H}$ mit $n = 1, 2, 3, 4, 5$ oder 6 und X ein Anion ist.

Unter die allgemeine Formel (XXI) fällt eine Vielzahl von kationischen Nitrilen, die im Rahmen der vorliegenden Erfindung einsetzbar sind. Mit besonderem Vorteil enthalten die erfindungsgemäßen Wasch- und Reinigungsmittelformkörper dabei kationische Nitrile, in denen R^1 für Methyl, Ethyl, Propyl, Isopropyl oder einen n-Butyl, n-Hexyl, n-Octyl, n-Decyl, n-Dodecyl, n-Tetradecyl, n-Hexadecyl oder n-Octadecylrest steht. R^2 und R^3 sind vorzugsweise ausgewählt aus Methyl, Ethyl, Propyl, Isopropyl und Hydroxyethyl, wobei einer oder beide Reste vorteilhaft auch noch ein Cyanomethylenrest sein kann.

Aus Gründen der leichteren Synthese sind Verbindungen bevorzugt, in denen die Reste R^1 bis R^3 identisch sind, beispielsweise $(\text{CH}_3)_3\text{N}^{(+)}\text{CH}_2\text{-CN X}^-$, $(\text{CH}_3\text{CH}_2)_3\text{N}^{(+)}\text{CH}_2\text{-CN X}^-$, $(\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2)_3\text{N}^{(+)}\text{CH}_2\text{-CN X}^-$, $(\text{CH}_3\text{CH}(\text{CH}_3))_3\text{N}^{(+)}\text{CH}_2\text{-CN X}^-$, oder $(\text{HO-CH}_2\text{-CH}_2)_3\text{N}^{(+)}\text{CH}_2\text{-CN X}^-$, wobei X^- vorzugsweise für ein Anion steht, das aus der Gruppe Chlorid, Bromid, Iodid, Hydrogensulfat, Methosulfat, p-Toluolsulfonat (Tosylat) oder Xylolsulfonat ausgewählt ist.

Im Rahmen der vorliegenden Erfindung bevorzugte Wasch- und Reinigungsmittel sind dadurch gekennzeichnet, daß sie das kationische Nitril der Formel (XXI) in Mengen von 0,1 bis 20 Gew.-%, vorzugsweise von 0,25 bis 15 Gew.-% und insbesondere von 0,5 bis 10 Gew.-%, jeweils bezogen auf das Formkörpergewicht, enthalten.

Enzyme

Als Enzyme kommen insbesondere solche aus der Klassen der Hydrolasen wie der Proteasen, Esterasen, Lipasen bzw. lipolytisch wirkende Enzyme, Amylasen, Cellulasen bzw. andere Glykosylhydrolasen und Gemische der genannten Enzyme in Frage. Alle diese Hydrolasen tragen in der Wäsche zur Entfernung von Verfleckungen wie protein-, fett- oder stärkehaltigen Verfleckungen und Vergrauungen bei. Cellulasen und andere Glykosylhydrolasen können darüber hinaus durch das Entfernen von Pilling und Mikrofibrillen zur Farberhaltung und zur Erhöhung der Weichheit des Textils beitragen. Zur Bleiche bzw. zur Hemmung der Farbübertragung können auch Oxidoreduktasen eingesetzt werden. Besonders gut geeignet sind aus Bakterienstämmen oder Pilzen wie *Bacillus subtilis*, *Bacillus licheniformis*, *Streptomyces griseus*, *Coprinus Cinereus* und *Humicola insolens* sowie aus deren gentechnisch modifizierten Varianten gewonnene enzymatische Wirkstoffe. Vorzugsweise werden Proteasen vom Subtilisin-Typ und insbesondere Proteasen, die aus *Bacillus lentus* gewonnen werden, eingesetzt. Dabei sind Enzymmischungen, beispielsweise aus Protease und Amylase oder Protease und Lipase bzw. lipolytisch wirkenden Enzymen oder Protease und Cellulase oder aus Cellulase und Lipase bzw. lipolytisch wirkenden Enzymen oder aus Protease, Amylase und Lipase bzw. lipolytisch wirkenden Enzymen oder Protease, Lipase bzw. lipolytisch wirkenden Enzymen und Cellulase, insbesondere jedoch Protease und/oder Lipase-haltige Mischungen bzw. Mischungen mit lipolytisch wirkenden Enzymen von besonderem Interesse. Beispiele für derartige lipolytisch wirkende Enzyme sind die bekannten Cutinasen.

Auch Peroxidasen oder Oxidasen haben sich in einigen Fällen als geeignet erwiesen. Zu den geeigneten Amylasen zählen insbesondere alpha-Amylasen, Iso-Amylasen, Pullulanasen und Pektinasen. Als Cellulasen werden vorzugsweise Cellobiohydrolasen, Endoglucanasen und -Glucosidasen, die auch Cellobiasen genannt werden, bzw. Mischungen aus diesen eingesetzt. Da sich verschiedene Cellulase-Typen durch ihre CMCase- und Avicelase-Aktivitäten unterscheiden, können durch gezielte Mischungen der Cellulasen die gewünschten Aktivitäten eingestellt werden.

Die Enzyme können an Trägerstoffe adsorbiert oder in Hüllsubstanzen eingebettet sein, um sie gegen vorzeitige Zersetzung zu schützen. Bevorzugte erfindungsgemäße Mittel enthalten Enzyme, vorzugsweise in Form flüssiger und/oder fester Enzymzubereitungen, in Mengen von 0,1 bis 10 Gew.-%, vorzugsweise von 0,5 bis 8 Gew.-% und insbesondere von 1 bis 5 Gew.-%, jeweils bezogen auf das gesamte Mittel.

Farbstoffe

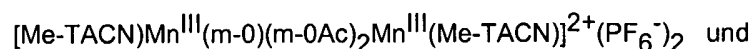
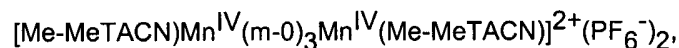
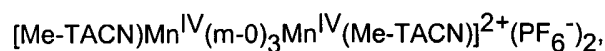
Um den ästhetischen Eindruck der Wasch- und Reinigungsmittel zu verbessern, können sie mit geeigneten Farbstoffen eingefärbt werden. Im Rahmen der vorliegenden Erfindung bevorzugte Farbstoffe, deren Auswahl dem Fachmann keinerlei Schwierigkeit bereitet, besitzen eine hohe Lagerstabilität und Unempfindlichkeit gegenüber den übrigen Inhaltsstoffen der Mittel und gegen Licht sowie keine ausgeprägte Substantivität gegenüber Textilfasern, um diese nicht anzufärben.

Bevorzugt für den Einsatz in den erfindungsgemäßen Wasch- und Reinigungsmitteln sind alle Färbemittel, die im Reinigungsprozeß oxidativ zerstört werden können sowie Mischungen derselben mit geeigneten blauen Farbstoffen, sog. Blautönern. Es hat sich als vorteilhaft erwiesen Färbemittel einzusetzen, die in Wasser oder bei Raumtemperatur in flüssigen organischen Substanzen löslich sind. Geeignet sind beispielsweise anionische Färbemittel, z.B. anionische Nitrosofarbstoffe. Ein mögliches Färbemittel ist beispielsweise Naphtholgrün (Colour Index (CI) Teil 1: Acid Green 1; Teil 2: 10020), das als Handelsprodukt beispielsweise als Basacid® Grün 970 von der Fa. BASF, Ludwigshafen, erhältlich ist, sowie Mischungen dieser mit geeigneten blauen Farbstoffen. Als weitere Färbemittel kommen Pigmosol® Blau 6900 (CI 74160), Pigmosol® Grün 8730 (CI 74260), Basonyl® Rot 545 FL (CI 45170), Sandolan® Rhodamin EB400 (CI 45100), Basacid® Gelb 094 (CI 47005), Sicovit® Patentblau 85 E 131 (CI 42051), Acid Blue 183 (CAS 12217-22-0, CI Acidblue 183), Pigment Blue 15 (CI 74160), Supranol® Blau GLW (CAS 12219-32-8, CI Acidblue 221)), Nylosan® Gelb N-7GL SGR (CAS 61814-57-1, CI Acidyellow 218) und/oder Sandolan® Blau (CI Acid Blue 182, CAS 12219-26-0) zum Einsatz.

Bei der Wahl des Färbemittels muß beachtet werden, daß die Färbemittel keine zu starke Affinität gegenüber den textilen Oberflächen und hier insbesondere gegenüber Kunstfasern aufweisen. Gleichzeitig ist auch bei der Wahl geeigneter Färbemittel zu berücksichtigen, daß Färbemittel unterschiedliche Stabilitäten gegenüber der Oxidation aufweisen. Im allgemeinen gilt, daß wasserunlösliche Färbemittel gegen Oxidation stabiler sind als wasserlösliche Färbemittel. Abhängig von der Löslichkeit und damit auch von der Oxidationsempfindlichkeit variiert die Konzentration des Färbemittels in den Wasch- oder Reinigungsmitteln. Bei gut wasserlöslichen Färbemitteln, z.B. dem oben genannten Basacid® Grün oder dem gleichfalls oben genannten Sandolan® Blau, werden typischerweise Färbemittel-Konzentrationen im Bereich von einigen 10^{-2} bis 10^{-3} Gew.-% gewählt. Bei den auf Grund ihrer Brillanz insbesondere bevorzugten, allerdings weniger gut wasserlöslichen Pigmentfarbstoffen, z.B. den oben genannten Pigmosol®-Farbstoffen, liegt die geeignete Konzentration des Färbemittels in Wasch- oder Reinigungsmitteln dagegen typischerweise bei einigen 10^{-3} bis 10^{-4} Gew.-%.

Korrosionsschutzmittel

Reinigungsmittel, für das maschinelle Geschirrspülen, können zum Schutze des Spülgutes oder der Maschine Korrosionsinhibitoren enthalten, wobei besonders Silberschutzmittel im Bereich des maschinellen Geschirrspülens eine besondere Bedeutung haben. Einsetzbar sind die bekannten Substanzen des Standes der Technik. Allgemein können vor allem Silberschutzmittel ausgewählt aus der Gruppe der Triazole, der Benzotriazole, der Bisbenzotriazole, der Aminotriazole, der Alkylaminotriazole und der Übergangsmetallsalze oder -komplexe eingesetzt werden. Besonders bevorzugt zu verwenden sind Benzotriazol und/oder Alkylaminotriazol. Man findet in Reinigerformulierungen darüber hinaus häufig aktivchlorhaltige Mittel, die das Korrodieren der Silberoberfläche deutlich vermindern können. In chlorfreien Reinigern werden besonders Sauerstoff- und stickstoffhaltige organische redoxaktive Verbindungen, wie zwei- und dreiwertige Phenole, z. B. Hydrochinon, Brenzkatechin, Hydroxyhydrochinon, Gallussäure, Phloroglucin, Pyrogallol bzw. Derivate dieser Verbindungsklassen. Auch salz- und komplexartige anorganische Verbindungen, wie Salze der Metalle Mn, Ti, Zr, Hf, V, Co und Ce finden häufig Verwendung. Bevorzugt sind hierbei die Übergangsmetallsalze, die ausgewählt sind aus der Gruppe der Mangan und/oder Cobaltsalze und/oder -komplexe, besonders bevorzugt der Cobalt(ammin)-Komplexe, der Cobalt(acetat)-Komplexe, der Cobalt-(Carbonyl)-Komplexe, der Chloride des Cobalts oder Mangans und des Mangansulfats sowie den Mangankomplexen



$[\text{Me-MeTACN}]\text{Mn}^{\text{III}}(\text{m-O})(\text{m-OAc})_2\text{Mn}^{\text{III}}(\text{Me-MeTACN})]^{2+}(\text{PF}_6^-)_2$, wobei Me-TACN für 1,4,7-trimethyl-1,4,7-triazacyclononan und Me-MeTACN für 1,2,4,7-tetramethyl-1,4,7-triazacyclononan steht. Ebenfalls können Zinkverbindungen zur Verhinderung der Korrosion am Spülgut eingesetzt werden.

Ein weiterer Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist die Verwendung von parfümbeladenen wasserunlöslichen Trägermaterialien in Geschirrspülmitteln.

Patentansprüche:

1. Geschirrspülmittel, enthaltend Parfüm auf einem wasserunlöslichen Trägermaterial, welches unbeladen eine Dichte unterhalb von 1 gcm^{-3} aufweist.
2. Geschirrspülmittel nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß das unbeladene Trägermaterial eine Dichte von 0,1 bis $0,95 \text{ gcm}^{-3}$, vorzugsweise von 0,2 bis $0,9 \text{ gcm}^{-3}$, besonders bevorzugt von 0,25 bis $0,85 \text{ gcm}^{-3}$ und insbesondere von 0,3 bis $0,8 \text{ gcm}^{-3}$, aufweist.
3. Geschirrspülmittel nach einem der Ansprüche 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß das Trägermaterial ein wasserunlösliches Glas ist.
4. Geschirrspülmittel nach einem der Ansprüche 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß das Trägermaterial aus einem Polyolefin, vorzugsweise aus Polyethylen oder Polypropylen, und/oder aus einem Polyamid, vorzugsweise aus PA 6, PA 12, PA 66, PA 610 oder PA 612 und/oder aus einem Polyurethan besteht.
5. Geschirrspülmittel nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß das beladene Trägermaterial mindestens 40 Gew.-%, vorzugsweise mindestens 50 Gew.-%, besonders bevorzugt mindestens 60 Gew.-% und insbesondere mindestens 70 Gew.-% Parfümöl enthält.
6. Geschirrspülmittel nach einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß das Trägermaterial aus kugel- oder polyederförmigen Zellen (Poren) gebildet wird, welche durch Zellstege begrenzt werden.
7. Geschirrspülmittel nach Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet, daß die Zellstege eine Dicke von 1 bis 1000 nm, vorzugsweise von 4 bis 600 nm, besonders bevorzugt von 6 bis 500 nm, und insbesondere von 8 bis 400 nm aufweisen.
8. Geschirrspülmittel nach einem der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, daß das mit Parfüm beladene Trägermaterial eine Dichte von 0,5 bis $0,99 \text{ gcm}^{-3}$, vorzugsweise von 0,55 bis $0,95 \text{ gcm}^{-3}$, besonders bevorzugt von 0,6 bis $0,9 \text{ gcm}^{-3}$ und insbesondere von 0,65 bis $0,85 \text{ gcm}^{-3}$, aufweist.
9. Geschirrspülmittel nach einem der Ansprüche 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, daß es das parfümbeladene Trägermaterial in Mengen von 0,5 bis 30 Gew.-%, vorzugsweise von 1 bis

25 Gew.-%, besonders bevorzugt von 1,5 bis 20 Gew.-% und insbesondere von 2 bis 15 Gew.-%, jeweils bezogen auf das Geschirrspülmittel, enthält.

10. Verwendung von parfümbeladenen wasserunlöslichen Trägermaterialien in Geschirrspülmitteln.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/EP2004/008231

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER IPC 7 C11D3/50 C11D3/12 C11D3/37		
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		
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, WPI Data, PAJ		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category °	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	EP 0 397 245 A (PROCTER & GAMBLE) 14 November 1990 (1990-11-14) claims; examples I,III -----	1,2,4-9
X	GB 2 066 839 A (VYSOKA SKOLA CHEM TECH) 15 July 1981 (1981-07-15) claims -----	1,2,4-9
X	WO 02/10330 A (RECKITT BENCKISER) 7 February 2002 (2002-02-07) claims; example 2 -----	1,2,5-10
X	DE 199 48 667 A (HENKEL KGAA) 12 April 2001 (2001-04-12) cited in the application column 8 - column 11; claims ----- -/--	1,2,5-10
☒ 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. *&* document member of the same patent family		
Date of the actual completion of the international search 17 November 2004		Date of mailing of the international search report 25/11/2004
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 Pfannenstein, H

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No
PCT/EP2004/008231

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	EP 0 820 762 A (UNILEVER PLC) 28 January 1998 (1998-01-28) claims; examples -----	1,2,5-10
A	DE 101 26 966 A (HENKEL KGAA) 12 December 2002 (2002-12-12) page 5; claims -----	1-3
A	DE 38 24 252 A (COLGATE PALMOLIVE CO) 9 February 1989 (1989-02-09) claims; example 1 -----	1-3
P,X	DE 102 47 289 A (SYMRISE GMBH & CO KG) 22 April 2004 (2004-04-22) claims; examples -----	1,2,4-10
P,X	WO 2004/020003 A (HENKEL KGAA) 11 March 2004 (2004-03-11) page 29 - page 71; claims -----	1,2,4-10

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/EP2004/008231

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
EP 0397245	A	14-11-1990	AR 245214 A1	30-12-1993
			AT 118244 T	15-02-1995
			AU 644357 B2	09-12-1993
			AU 5491290 A	29-11-1990
			BR 9002233 A	13-08-1991
			CA 2015736 A1	11-11-1990
			CN 1047336 A ,B	28-11-1990
			CN 1101071 A	05-04-1995
			DE 69016695 D1	23-03-1995
			DE 69016695 T2	13-07-1995
			DK 397245 T3	03-04-1995
			EG 19472 A	29-06-1995
			EP 0397245 A2	14-11-1990
			ES 2067647 T3	01-04-1995
			GR 3015030 T3	31-05-1995
			IE 66114 B1	13-12-1995
			JP 3033196 A	13-02-1991
			MA 21839 A1	31-12-1990
			MX 172021 B	29-11-1993
			NZ 233580 A	26-03-1993
			PT 94004 A ,B	08-01-1991
			TR 24664 A	01-03-1992
GB 2066839	A	15-07-1981	CS 215930 B1	29-10-1982
			CS 215850 B1	15-09-1982
			AT 376452 B	26-11-1984
			AT 615080 A	15-04-1984
			BE 886856 A1	16-04-1981
			CH 646993 A5	28-12-1984
			DE 3049284 A1	01-10-1981
			FR 2472606 A1	03-07-1981
			HU 191173 B	28-01-1987
			NL 8007006 A	03-08-1981
WO 0210330	A	07-02-2002	AU 2749702 A	13-02-2002
			EP 1307535 A1	07-05-2003
			WO 0210330 A1	07-02-2002
			GB 2367558 A ,B	10-04-2002
DE 19948667	A	12-04-2001	DE 19948667 A1	12-04-2001
			WO 0127234 A1	19-04-2001
EP 0820762	A	28-01-1998	EP 0820762 A1	28-01-1998
DE 10126966	A	12-12-2002	DE 10126966 A1	12-12-2002
			WO 02098998 A1	12-12-2002
			EP 1392785 A1	03-03-2004
			JP 2004530027 T	30-09-2004
DE 3824252	A	09-02-1989	AU 617333 B2	28-11-1991
			AU 1900688 A	19-01-1989
			BE 1003301 A4	25-02-1992
			BR 8803541 A	08-02-1989
			CA 1318210 C	25-05-1993
			CH 678629 A5	15-10-1991
			DE 3824252 A1	09-02-1989
			DK 399788 A	16-01-1989
			FR 2618156 A1	20-01-1989

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/EP2004/008231

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
DE 3824252 A		GB 2208233 A , B	15-03-1989
		IL 87008 A	29-03-1992
		IT 1224851 B	24-10-1990
		JP 1033268 A	03-02-1989
		LU 87279 A1	08-03-1989
		NL 8801792 A	01-02-1989
		NZ 225316 A	26-10-1990
		SE 8802629 A	16-01-1989
		US 5176713 A	05-01-1993
		ZA 8804860 A	28-03-1990
DE 10247289 A	22-04-2004	DE 10247289 A1	22-04-2004
WO 2004020003 A	11-03-2004	DE 10237066 A1	26-02-2004
		DE 10303352 A1	26-08-2004
		WO 2004020003 A1	11-03-2004
		WO 2004020004 A1	11-03-2004

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2004/008231

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES

IPK 7 C11D3/50 C11D3/12 C11D3/37

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

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)

IPK 7 C11D

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, WPI Data, PAJ

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	EP 0 397 245 A (PROCTER & GAMBLE) 14. November 1990 (1990-11-14) Ansprüche; Beispiele I,III -----	1,2,4-9
X	GB 2 066 839 A (VYSOKA SKOLA CHEM TECH) 15. Juli 1981 (1981-07-15) Ansprüche -----	1,2,4-9
X	WO 02/10330 A (RECKITT BENCKISER) 7. Februar 2002 (2002-02-07) Ansprüche; Beispiel 2 -----	1,2,5-10
X	DE 199 48 667 A (HENKEL KGAA) 12. April 2001 (2001-04-12) in der Anmeldung erwähnt Spalte 8 - Spalte 11; Ansprüche -----	1,2,5-10
	----- -/-	

☒ Weitere Veröffentlichungen sind die 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

8 Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

17. November 2004

Absenddatum des internationalen Recherchenberichts

25/11/2004

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

Pfannenstein, H

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen
PCT/EP2004/008231

C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie°	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	EP 0 820 762 A (UNILEVER PLC) 28. Januar 1998 (1998-01-28) Ansprüche; Beispiele -----	1,2,5-10
A	DE 101 26 966 A (HENKEL KGAA) 12. Dezember 2002 (2002-12-12) Seite 5; Ansprüche -----	1-3
A	DE 38 24 252 A (COLGATE PALMOLIVE CO) 9. Februar 1989 (1989-02-09) Ansprüche; Beispiel 1 -----	1-3
P,X	DE 102 47 289 A (SYMRISE GMBH & CO KG) 22. April 2004 (2004-04-22) Ansprüche; Beispiele -----	1,2,4-10
P,X	WO 2004/020003 A (HENKEL KGAA) 11. März 2004 (2004-03-11) Seite 29 - Seite 71; Ansprüche -----	1,2,4-10

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2004/008231

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
EP 0397245 A	14-11-1990	AR 245214 A1	30-12-1993
		AT 118244 T	15-02-1995
		AU 644357 B2	09-12-1993
		AU 5491290 A	29-11-1990
		BR 9002233 A	13-08-1991
		CA 2015736 A1	11-11-1990
		CN 1047336 A ,B	28-11-1990
		CN 1101071 A	05-04-1995
		DE 69016695 D1	23-03-1995
		DE 69016695 T2	13-07-1995
		DK 397245 T3	03-04-1995
		EG 19472 A	29-06-1995
		EP 0397245 A2	14-11-1990
		ES 2067647 T3	01-04-1995
		GR 3015030 T3	31-05-1995
		IE 66114 B1	13-12-1995
		JP 3033196 A	13-02-1991
		MA 21839 A1	31-12-1990
		MX 172021 B	29-11-1993
		NZ 233580 A	26-03-1993
		PT 94004 A ,B	08-01-1991
		TR 24664 A	01-03-1992
GB 2066839 A	15-07-1981	CS 215930 B1	29-10-1982
		CS 215850 B1	15-09-1982
		AT 376452 B	26-11-1984
		AT 615080 A	15-04-1984
		BE 886856 A1	16-04-1981
		CH 646993 A5	28-12-1984
		DE 3049284 A1	01-10-1981
		FR 2472606 A1	03-07-1981
		HU 191173 B	28-01-1987
		NL 8007006 A	03-08-1981
WO 0210330 A	07-02-2002	AU 2749702 A	13-02-2002
		EP 1307535 A1	07-05-2003
		WO 0210330 A1	07-02-2002
		GB 2367558 A ,B	10-04-2002
DE 19948667 A	12-04-2001	DE 19948667 A1	12-04-2001
		WO 0127234 A1	19-04-2001
EP 0820762 A	28-01-1998	EP 0820762 A1	28-01-1998
DE 10126966 A	12-12-2002	DE 10126966 A1	12-12-2002
		WO 02098998 A1	12-12-2002
		EP 1392785 A1	03-03-2004
		JP 2004530027 T	30-09-2004
DE 3824252 A	09-02-1989	AU 617333 B2	28-11-1991
		AU 1900688 A	19-01-1989
		BE 1003301 A4	25-02-1992
		BR 8803541 A	08-02-1989
		CA 1318210 C	25-05-1993
		CH 678629 A5	15-10-1991
		DE 3824252 A1	09-02-1989
		DK 399788 A	16-01-1989
		FR 2618156 A1	20-01-1989

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2004/008231

Im Recherchenbericht angeführtes Patentedokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
DE 3824252 A		GB 2208233 A , B	15-03-1989
		IL 87008 A	29-03-1992
		IT 1224851 B	24-10-1990
		JP 1033268 A	03-02-1989
		LU 87279 A1	08-03-1989
		NL 8801792 A	01-02-1989
		NZ 225316 A	26-10-1990
		SE 8802629 A	16-01-1989
		US 5176713 A	05-01-1993
		ZA 8804860 A	28-03-1990
DE 10247289 A	22-04-2004	DE 10247289 A1	22-04-2004
WO 2004020003 A	11-03-2004	DE 10237066 A1	26-02-2004
		DE 10303352 A1	26-08-2004
		WO 2004020003 A1	11-03-2004
		WO 2004020004 A1	11-03-2004