

(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
9. März 2006 (09.03.2006)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 2006/024434 A1

(51) Internationale Patentklassifikation:
C07C 255/25 (2006.01) CI1D 1/62 (2006.01)
CI1D 3/39 (2006.01)

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP2005/009118

(22) Internationales Anmeldedatum:
24. August 2005 (24.08.2005)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:
10 2004 041 760.1 28. August 2004 (28.08.2004) DE

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

(72) Erfinder; und

(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): REINHARDT, Gerd [DE/DE]; Freiherr-vom-Stein-Strasse 37, 65779 Kelkheim (DE). BORCHERS, Georg [DE/DE]; Lessingstrasse 37, 61231 Bad Nauheim (DE). CUYPERS, Lars [NL/DE]; Eppsteiner Weg 14, 65835 Liederbach (DE). JONAS, Ekaterina [DE/DE]; Altenhainer Strasse 25, 65812 Bad Soden (DE). LERCH, Alexander [DE/DE]; Mittelstrasse 7, 63571 Gelnhausen (DE). SEEBACH, Michael [DE/DE]; Luisenweg 7, 65719 Hofheim (DE).

(74) Anwalt: HÜTTER, Klaus; Clariant GmbH, Patente, Marken, Lizenzen, Am Unisys-Park 1, 65843 Sulzbach (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, KM, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, 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, IS, IT, LT, LU, LV, 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).

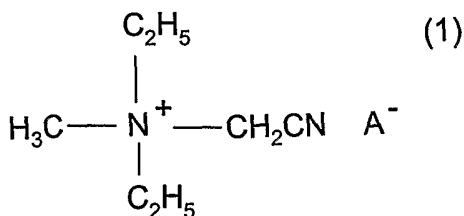
Veröffentlicht:

- mit internationalem Recherchenbericht
- vor Ablauf der für Änderungen der Ansprüche geltenden Frist; Veröffentlichung wird wiederholt, falls Änderungen eintreffen

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

(54) Title: DIETHYL METHYL AMMONIUM NITRILES AND DETERGENTS AND CLEANING AGENTS CONTAINING SAID AMMONIUM NITRILES

(54) Bezeichnung: DIETHYLMETHYL-AMMONIUMNITRILE UND WASCH- UND REINIGUNGSMITTEL, ENTHALTEND DIESE AMMONIUMNITRILE



(57) Abstract: The invention relates to diethyl methyl ammonium nitriles of formula (1), in which A represents an anion. Said compounds are suitable for use as bleach activators in detergents and cleaning agents.

(57) Zusammenfassung: Es werden Diethylmethyl-Ammoniumnitrile der Formel (1) worin A ein Anion bedeutet, beansprucht. Diese Verbindungen eignen sich als Bleichaktivator in Wasch- und Reinigungsmitteln.

WO 2006/024434 A1

Diethylmethyl-Ammoniumnitrile und Wasch- und Reinigungsmittel, enthaltend diese Ammoniumnitrile

5

Diese Erfindung betrifft geruchsneutrale kurzkettige Ammoniumnitrile, deren Granulate sowie deren Verwendung zur Verstärkung der Bleichwirkung von Persauerstoffverbindungen beim Bleichen von gefärbten Anschmutzungen sowohl an Textilien wie auch an harten Oberflächen, sowie Wasch- und Reinigungsmittel,
10 die diese Nitrile als Bleichaktivatoren enthalten.

Anorganische Persauerstoffverbindungen, insbesondere Wasserstoffperoxid und feste Persauerstoffverbindungen, die sich in Wasser unter Freisetzung von Wasserstoffperoxid lösen, wie Natriumperborat und Natriumcarbonat-Perhydrat,
15 werden seit langem als Oxidationsmittel zu Desinfektions- und Bleichzwecken verwendet. Die Oxidationswirkung dieser Substanzen hängt in verdünnten Lösungen stark von der Temperatur ab; so erzielt man beispielsweise mit Wasserstoffperoxid oder Perborat in alkalischen Bleichflotten erst bei Temperaturen oberhalb von etwa 80°C eine ausreichend schnelle Bleiche
20 verschmutzter Textilien.

Es ist bekannt, dass die Oxidationswirkung peroxidischer Bleichmittel, wie Perborate, Percarbonate, Persilikate und Perphosphate bei niedrigen Temperaturen verbessert werden kann, indem man Vorstufen von bleichenden Peroxysäuren, sogenannte Bleichaktivatoren, zusetzt. Viele Substanzen sind nach
25 dem Stand der Technik als Bleichaktivatoren bekannt. Gewöhnlich handelt es sich dabei um reaktive organische Verbindungen mit einer O-Acyl- oder N-Acyl-Gruppe, die in alkalischer Lösung zusammen mit einer Quelle für Wasserstoffperoxid die entsprechenden Peroxysäuren bilden.

Repräsentative Beispiele für Bleichaktivatoren sind etwa N,N,N',N'-

30

Tetraacetylenylendiamin (TAED), Glucosepentaacetat (GPA), Xylosetetraacetat (TAX), Natrium-4-benzoyloxybenzolsulfonat (SBOBS), Natriumtrimethylhexanoyloxy-benzolsulfonat (STHOBS), Tetraacetylglycoluril (TAGU), 1-Phenyl-3-acetylhydantoin (PAH), Natrium-nonanoyloxy-benzolsulfonat

(NOBS) und Natrium-isononanoyloxy-benzolsulfonat (ISONOBS). Eine interessante Gruppe stellen kationische Verbindungen, die eine quartäre Ammoniumgruppe enthalten, dar, da sie hocheffektive Bleichaktivatoren darstellen.

5

Durch Zusatz dieser Aktivatoren zu einer wässriger Peroxidlösungen findet eine Perhydrolyse unter Freisetzung einer organischen Persäure statt. Hierdurch wird die Bleichwirkung der Lösungen so weit gesteigert, dass sie bereits bei Temperaturen zwischen 40 und 60°C im wesentlichen die gleichen Wirkungen wie eine Peroxidlösung allein bei 95°C aufweisen.

10

Ein weitgehender Nachteil der genannten Bleichaktivatoren ist, dass sie meist nach erfolgter Perhydrolyse großvolumige Abgangsgruppen (z.B. Phenolsulfonate) hinterlassen, die von keinerlei Bedeutung für den Bleichprozess sind.

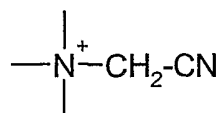
15

Aus ökologischer Sicht sind daher Bleichaktivatoren von Interesse, bei denen im Perhydrolyseschritt zwar eine hochreaktive Persäure aber keine Abgangsgruppe freigesetzt wird. Dies wird z.B. durch eine Cyanogruppe erreicht. Wahrscheinlich bildet diese bei der Perhydrolyse eine Peroxyimidsäure, welche dann als bleichendes Agens wirkt.

20

Beispiele hierfür sind Ammoniumnitrile, gekennzeichnet durch das Strukturelement

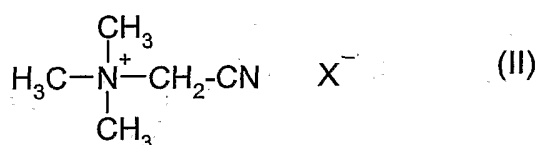
25



Verbindungen dieser Art und deren Verwendung als Aktivatoren in Bleichmitteln sind beschrieben in EP-A-303 520, EP-A-458 396 und EP-A-464 880.

30 Ammoniumnitrile, wobei zwei der Gruppen R¹, R² oder R³ eine langkettige Alkylgruppe darstellen, werden in WO 03/078561 beansprucht.

Von besonderem Interesse sind aber niedermolekulare Ammoniumnitrile mit in :
 Summe nicht mehr als 12 Kohlenstoffatomen, da sie ausgezeichnet wasserlöslich,
 hoch reaktive und zugleich besonders gewichtseffektiv sind. Letzteres spielt bei
 5 volumeneffektiven Waschmitteln mit niedriger Dosiermenge eine besondere Rolle.
 Es hat daher in der Vergangenheit nicht an Versuchen gemangelt, solche
 Verbindungen herzustellen. Zahlreiche Patentanmeldungen beschreiben daher
 die Verwendung von Trimethylammoniumacetonitrilen der Formel



10

wobei X⁻ ein Anion ist, beispielsweise Chlorid, Sulfat, Hydrogensulfat,
 Methylsulfonat, Ethansulfonat, Toluolsulfonat, Benzolsulfonat oder Cumolsulfonat.
 Beispiele für Synthese, Granulierung und Verwendung dieser
 15 Trimethylammoniumacetonitrile finden sich in WO 02/012175, WO 02/012427,
 DE 100 38 844 oder EP 13 12 665.

Ein gravierender Nachteil aller Trimethylammoniumacetonitrile ist jedoch, dass sie
 unter alkalischen Bedingungen, sei es in der Waschlauge oder bei verlängerter
 20 Lagerung in einem alkalischen Waschmittel, Spuren von Trimethylamin und damit
 einen fischartigen Geruch freisetzen, der ihren Einsatz im Haushaltsbereich
 unmöglich macht. Es hat deshalb nicht an Versuchen gemangelt, geruchsfreie
 Trimethylammoniumacetonitrile herzustellen, beispielsweise durch Austausch des
 Anions oder durch Deodorierung, wie in DE 102 24 509 beschrieben.

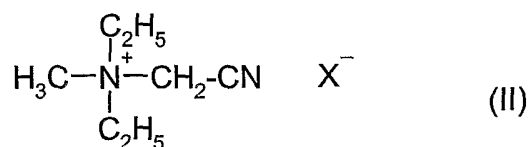
25

Überraschenderweise setzt auch das höhere Homologe
 (Dimethylethylammonium-acetonitril-tosylat) unter alkalischen Bedingungen
 Spuren Trimethylamin frei. Durch alkalische Behandlung können selbst aus N-
 Methylmorpholiniumacetonitril-methosulfat Spuren von Trimethylamin
 30 nachgewiesen werden. Der Mechanismus der Bildung ist unklar, wahrscheinlich
 wird jedoch eine der an Stickstoffatom gebundenen Methylgruppen auf Ammoniak

übertragen, der durch Hydrolyse des Nitrils freigesetzt wird. Durch mehrmalige Methylgruppenübertragung bilden sich dann Spuren von Trimethylamin.

Überraschenderweise wurde nun gefunden, dass N-Methyl-Ammoniumnitrile der
 5 zuvor beschriebenen Art, die zwei Ethyl-Substituenten aufweisen, wirksame Bleichaktivatoren darstellen, die unter alkalischen Bedingungen kein Trimethylamin bilden, obwohl noch eine Methylgruppe am Stickstoff sitzt.

Gegenstand der vorliegenden Erfindung sind somit Verbindungen der allgemeinen
 10 Formel



wobei X⁻ ein Anion ist, beispielsweise Chlorid, Bromid, Sulfat, Hydrogensulfat, Methosulfonat, Ethansulfonat, Toluolsulfonat, Benzolsulfonat oder Cumolsulfonat.

15 Besonders bevorzugt sind die Anionen Chlorid, Hydrogensulfat, Sulfat, Methosulfat und Toluolsulfonat.

Anhand einiger allgemeiner Beispiele sollen die Synthesewege für die Diethylmethyl-ammoniumacetonitrile dieser Erfindung dargestellt werden:

20

1. Diethylamin wird zusammen mit einer Base, vorzugsweise Alkalicarbonat oder Alkalihydroxid, in einem Lösemittel, vorzugsweise in absolutem Ethanol oder in einem Toluol/Wasser-Gemisch, vorgelegt. Bei Temperaturen zwischen 0 und 50°C, vorzugsweise bei 10 bis 30°C, wird
 25 Chloracetonitril zugetropft. Nach 1 bis 50 Stunden Reaktionszeit wird die organische Phase abgetrennt und die wässrige Phase mit einem organischen Lösungsmittel extrahiert. Von den vereinigten organischen Phasen wird das Lösungsmittel abgezogen. Das erhaltene Rohprodukt kann durch fraktionierende Destillation weiter gereinigt werden. Das
 30 entstandene Diethylaminoacetonitril wird in Wasser oder einem organischen Lösungsmittel aufgenommen und mit einem Alkylierungsmittel

- wie Methylchlorid, Dimethylsulfat oder p-Toluolsulfonsäuremethylester bei Temperaturen zwischen 20 und 100°C zum entsprechenden N-Cyanomethyl-ammonium-Salz umgesetzt. Das Salz kann durch herkömmliche Methoden der Aufarbeitung, wie Extraktion, Kristallisation, Abnutschen, Waschen des Kristallbreis auf der Nutsche und Trocknen, gewonnen werden. Analog kann von Ethylmethylamin ausgegangen werden, wobei die Quaternisierung dann mit einem Ethylderivat durchgeführt wird.
- 5
- 10 2. Diethylmethylamin und Chloracetonitril werden in einem geeigneten Lösungsmittel, z.B. in Aceton für 1 bis 12 Stunden bei Temperaturen zwischen 10 und 70°C zur Reaktion gebracht. Der entstandene Niederschlag, das N-Cyanomethyl-ammonium-Chlorid wird abfiltriert, mit einem organischen Lösungsmittel gewaschen und getrocknet.
- 15
3. Diethylamin, Natriumcyanid und ein Aldehyd oder ein Keton, vorzugsweise Formaldehyd in Form einer 36%igen Formalinlösung, werden in einem Lösungsmittel, vorzugsweise ein Ethanol/Wasser-Gemisch oder Wasser zusammengegeben. Nach einer Reaktionszeit von 1 bis 12 Stunden bei
- 20 Temperaturen zwischen 10 und 80°C, vorzugsweise bei 10 bis 30°C wird dem Ansatz wässrige Salzsäure zugesetzt. Die wässrige Phase wird mit einem geeigneten organischen Lösungsmittel, z.B. Methylenchlorid oder Diethylether extrahiert. Von den vereinigten organischen Phasen wird nach Trocknen über Magnesiumsulfat das Lösungsmittel abgezogen. Das
- 25 erhaltene Rohprodukt kann durch fraktionierende Destillation weiter gereinigt werden. Das entstandene Dialkylaminoacetonitril wird in einem organischen Lösungsmittel aufgenommen und mit einem Alkylierungsmittel wie Methylchlorid, Dimethylsulfat oder Arylsulfonsäurealkylester bei
- 30 Temperaturen zwischen 20 und 100°C zum entsprechenden N-Cyanomethyl-ammonium-Salz umgesetzt. Das Salz kann durch herkömmliche Methoden der Aufarbeitung, wie Extraktion, Kristallisation, Abnutschen, Waschen des Kristallbreis auf der Nutsche und Trocknen, gewonnen werden. Analog kann von Ethylmethylamin ausgegangen

werden, wobei die Quaternisierung dann mit einem Ethylderivat durchgeführt wird.

Gegenstand der Erfindung ist auch die Verwendung dieser Ammoniumnitrile als
5 Bleichaktivatoren in bleichenden Wasch- und Reinigungsmitteln. In einer besonderen Ausführungsform wird das erfindungsgemäße Diethylmethylammoniumacetonitril in Form eines Granulates in Wasch- und Reinigungsmitteln eingesetzt. Solche Granulate können 5 bis 95 Gew.-%, vorzugsweise jedoch 20 bis 90 Gew.-% des erfindungsgemäßen
10 Diethylmethylammoniumacetonitrils enthalten. Als weitere Bestandteile kann ein solches Granulat einen weiteren Bleichaktivator enthalten. Bevorzugt sind hier Decanoyloxybenzoesäure, Nonanoyloxybenzolsulfonat-Natrium, Tetraacetylethylendiamin oder 1,5-Diacetyl-2,4-dioxo-1,3,5-hexahydrotriazin. Zusätzlich können Granulierhilfsmittel und/oder Coatingmaterialien zum Aufbau
15 des Granulates verwandt werden.

Unter dem Begriff der Bleiche wird hier sowohl das Bleichen von sich auf der Textiloberfläche befindendem Schmutz als auch das Bleichen von in der Waschflotte befindlichem, von der textilen Oberfläche abgelöstem Schmutz
20 verstanden. Für das Bleichen von auf harten Oberflächen befindlichen Anschmutzungen gilt sinngemäß das gleiche. Weitere potentielle Anwendungen finden sich im Personal Care Bereich z.B. bei der Bleiche von Haaren und zur Verbesserung der Wirksamkeit von Gebissreinigern. Des weiteren finden die erfindungsgemäßen Komplexe Verwendung in gewerblichen Wäschereien, bei der
25 Holz- und Papierbleiche, der Bleiche von Baumwolle und in Desinfektionsmitteln.

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

für den Einsatz in maschinellen Verfahren bevorzugt sind, die derartige kationischen Nitrile enthalten.

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

Die erfindungsgemäßen Wasch- und Reinigungsmittel, die als Granulate, pulver- oder tablettenförmige Feststoffe, als sonstige Formkörper, homogene Lösungen oder Suspensionen vorliegen können, können außer dem genannten
25 bleichverstärkenden Wirkstoff sowie einer Persauerstoffverbindung im Prinzip alle bekannten und in derartigen Mitteln üblichen Inhaltsstoffe enthalten. Die erfindungsgemäßen Mittel können insbesondere Buildersubstanzen, oberflächenaktive Tenside, Persauerstoffverbindungen, zusätzliche Persauerstoff-Aktivatoren oder organische Persäuren, wassermischbare organische
30 Lösungsmittel, Sequestrierungsmittel, Verdickungsmittel, Konservierungsmittel, Perlglanzmittel, Emulgatoren und Enzyme, sowie spezielle Additive mit farb- oder faserschonender Wirkung enthalten. Weitere Hilfsstoffe wie Elektrolyte, pH-

Regulatoren, Silberkorrosionsinhibitoren, Schaumregulatoren sowie Farb- und Duftstoffe sind möglich.

- 5 Geeignete Persauerstoffverbindungen sind Wasserstoffperoxid und unter den Wasch- und Reinigungsbedingungen Wasserstoffperoxid abgebende Verbindungen wie Alkalimetallperoxide, organische Peroxide wie Harnstoff-Wasserstoffperoxid-Addukte und anorganische Persalze, wie Alkaliperborate, -percarbonate, -perphosphate, -persilikate, -persulfate und -peroxynitrite. Mischungen aus zwei oder mehreren dieser Verbindungen sind ebenfalls
- 10 geeignet. Besonders bevorzugt sind Natriumperborat-Tetrahydrat und insbesondere Natriumperborat-Monohydrat sowie Natriumpercarbonat. Natriumperborat-Monohydrat ist wegen seiner guten Lagerbeständigkeit und seiner guten Löslichkeit in Wasser bevorzugt. Natriumpercarbonat kann aus ökologischen Gründen bevorzugt sein.
- 15 Alkalihydroperoxide sind eine weitere geeignete Gruppe von Peroxidverbindungen. Beispiele für diese Stoffe sind Cumolhydroperoxid und t-Butylhydroperoxid.
- Auch aliphatische oder aromatische Mono- oder Dipercarbonsäuren sowie die entsprechenden Salze eignen sich als Peroxyverbindungen. Beispiele hierfür sind
- 20 Peroxynaphthoesäure, Peroxylaurinsäure, Peroxystearinsäure, N,N-Phthaloylaminoperoxycaprinsäure, 1,12-Diperoxydodecandisäure, 1,9-Diperoxyazelaensäure, Diperoxysebacinsäure, Diperoxyisophthalsäure, 2-Decyldiperoxybutan-1,4-disäure und 4,4'-Sulfonyl-bisperoxybenzoesäure.
- 25 In derartigen Wasch- und Reinigungsmitteln kann der erfindungsgemäße kationische, nitrilische Bleichaktivator mit einem Gewichtsanteil von etwa 0,1 bis 20 %, bevorzugt von 0,5 bis 10 %, insbesondere von 0,5 bis 5,0 % enthalten sein, zusammen mit einer Peroxyverbindung. Der Gewichtsanteil dieser
- 30 Peroxyverbindung beträgt gewöhnlich von 2 bis 40 %, bevorzugt von 4 bis 30 %, insbesondere von 10 bis 25 %.

In den Wasch- und Reinigungsmitteln können neben den erfindungsgemäßen kationischen, nitrilischen Bleichaktivatoren noch andere geeignete Bleichaktivatoren in den üblichen Mengen (ca. 1 bis 10 Gew.-%) enthalten sein. Als Bleichaktivatoren geeignet sind organische Verbindungen mit einer O-Acyl- oder

5 N-Acyl-Gruppe, insbesondere aus der Gruppe der aktivierten Carbonsäureester, insbesondere Natrium-nonanoyloxy-benzolsulfonat, Natrium-isononanoyloxy-benzolsulfonat, Natrium-4-benzoyloxy-benzolsulfonat, Natrium-trimethylhexanoyloxy-benzolsulfonat, Carbonsäureanhydride, insbesondere

10 Phthalsäureanhydrid, acylierte mehrwertige Alkohole, insbesondere Triacetin, Ethylenglykoldiacetat, 2,5-Diacetoxy-2,5-dihydrofuran, Lactone, Acylale, Carbonsäureamide, Acyllactame, acylierte Harnstoffe und Oxamide, N-acylierte Hydantoine, beispielsweise 1-Phenyl-3-acetylhydantoin, Hydrazide, Triazole, Hydrotriazine, Urazole, Diketopiperazide, Sulfurylamide mehrfach acylierte

15 Alkylendiamine beispielsweise N,N,N',N'-Tetraacetylethylendiamin, acylierte Triazinderivate, insbesondere 1,5-Diacetyl-2,4-dioxohexahydro-1,3,5-triazin, acylierte Glykolorile, insbesondere Tetraacetylglykoloril, N-Acylimide, insbesondere N-Nonaoylsuccinimid, und acylierte Zuckerderivate, insbesondere Pentaacetylglukose (PAG), Pentaacetylfructose, Tetraacetylxylose und

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

25 Cyanomethyltrimethylammoniumsalz, aber auch heterocyclisch substituierte quaternäre Nitrilverbindungen, wie in EP-A-790 244 beschrieben.

Zusätzlich zu den oben aufgeführten konventionellen Bleichaktivatoren oder an deren Stelle können auch Sulfonimine, offenkettige oder cyclische quaternäre

30 Iminiumverbindungen wie Dihydroisochinoliniumbetaine und/oder weitere bleichverstärkende Übergangsmetallsalze beziehungsweise ein- oder mehrkernige Übergangsmetallkomplexe mit acyclischen oder makrocyclischen Liganden, enthalten sein.

Die Wasch- und Reinigungsmittel können ein oder mehrere Tenside enthalten, wobei insbesondere anionische Tenside, nichtionische Tenside und deren Gemische, aber auch kationische, zwitterionische und amphotere Tenside in Frage kommen. Derartige Tenside sind in erfindungsgemäßen Waschmitteln in

5 Mengenanteilen von vorzugsweise 1 bis 50 Gew.-%, insbesondere von 3 bis 30 Gew.-%, enthalten, wohingegen in Reinigungsmitteln für harte Oberflächen normalerweise geringere Anteile, das heißt Mengen bis zu 20 Gew.-%, insbesondere bis zu 10 Gew.-% und vorzugsweise im Bereich von 0,5 bis

10 Geschirrspülverfahren werden normalerweise schaumarme Verbindungen eingesetzt.

Geeignete anionische Tenside sind insbesondere Seifen und solche, die Sulfat- oder Sulfonat-Gruppen enthalten. Als Tenside vom Sulfonat-Typ kommen

15 vorzugsweise C₉-C₁₃-Alkylbenzolsulfonate, Olefinsulfonate, das heißt Gemische aus Alken- und Hydroxyalkansulfonaten sowie Disulfonaten, wie man sie beispielsweise aus Monoolefinen mit end- oder innenständiger Doppelbindung durch Sulfonieren mit gasförmigem Schwefeltrioxid und anschließende alkalische oder saure Hydrolyse der Sulfonierungsprodukte erhält, in Betracht. Geeignet sind

20 auch Alkansulfonate, die aus C₁₂-C₁₈-Alkanen beispielsweise durch Sulfochlorierung oder Sulfoxidation mit anschließender Hydrolyse beziehungsweise Neutralisation gewonnen werden. Geeignet sind auch die Ester von alpha-Sulfofettsäuren (Estersulfonate), zum Beispiel die alpha-sulfonierten

25 Methylester der hydrierten Kokos-, Palmkern- oder Talgfettsäuren, die durch Sulfonierung der Methylester von Fettsäuren pflanzlichen und/oder tierischen Ursprungs mit 8 bis 20 C-Atomen im Fettsäuremolekül und nachfolgende Neutralisation zu wasserlöslichen Mono-Salzen hergestellt werden.

Weitere geeignete Aniontenside sind sulfierte Fettsäureglycerinester, welche

30 Mono-, Di- und Triester sowie deren Gemische darstellen. Als Alk(en)ylsulfate werden die Alkali- und insbesondere die Natriumsalze der Schwefelsäurehalbester der C₁₂-C₁₈-Fettalkohole beispielsweise aus Kokosfettalkohol, Talgfettalkohol, Lauryl-, Myristyl-, Cetyl- oder Stearylalkohol

- oder der C₈-C₂₀-Oxoalkohole und diejenigen Halbesten sekundärer Alkohole dieser Kettenlänge bevorzugt. Weiterhin bevorzugt sind Alk(en)ylsulfate der genannten Kettenlänge, welche einen synthetischen, auf petrochemischer Basis hergestellten geradkettigen Alkylrest enthalten. Auch 2,3-Alkylsulfate, sind
- 5 geeignete Anionentenside. Geeignet sind auch die Schwefelsäurermonoester der mit 1 bis 6 Mol Ethylenoxid ethoxylierten geradkettigen oder verzweigten Alkohole, wie 2-Methylverzweigte C₉-C₁₁-Alkohole mit im Durchschnitt 3,5 Mol Ethylenoxid (EO) oder C₁₂-C₁₈-Fettalkohole mit 1 bis 4 EO.
- 10 Zu den bevorzugten Aniontensiden gehören auch die Salze der Alkylsulfobernsteinsäure, die auch als Sulfosuccinate oder als Sulfobernsteinsäureester bezeichnet werden, und die Monoester und/oder Diester der Sulfobernsteinsäure mit Alkoholen, vorzugsweise Fettalkoholen und insbesondere ethoxylierten Fettalkoholen darstellen. Bevorzugte Sulfosuccinate
- 15 enthalten C₈-C₁₈-Fettalkoholreste oder Mischungen aus diesen. Als weitere anionische Tenside kommen Fettsäurederivate von Aminosäuren, beispielsweise von N-Methyltaurin (Tauride) und/oder von N-Methylglycin (Sarkosinate) in Betracht. Als weitere anionische Tenside kommen insbesondere Seifen, beispielsweise in Mengen von 0,2 bis 5 Gew.-%, in Betracht. Geeignet sind
- 20 insbesondere gesättigte Fettsäureseifen, wie die Salze der Laurinsäure, Myristinsäure, Palmitinsäure, Stearinsäure, hydrierten Erucasäure und Behensäure sowie insbesondere aus natürlichen Fettsäuren, z.B. Kokos-, Palmkern- oder Talgfettsäuren, abgeleitete Seifengemische.
- 25 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. Anionische Tenside sind in erfindungsgemäßen Waschmitteln
- 30 vorzugsweise in Mengen von 0,5 bis 10 Gew.-% und insbesondere in Mengen von 5 bis 25 Gew.-% enthalten.
- Als nichtionische Tenside werden vorzugsweise alkoxylierte, vorteilhafterweise ethoxylierte, insbesondere primäre Alkohole mit vorzugsweise 8 bis 18 C-Atomen

und durchschnittlich 1 bis 12 Mol Ethylenoxid (EO) pro Mol Alkohol eingesetzt, in denen der Alkoholrest linear oder bevorzugt in 2-Stellung methylverzweigt sein kann, beziehungsweise lineare und methylverzweigte Reste im Gemisch enthalten kann, so wie sie üblicherweise in Oxoalkoholresten vorliegen. Insbesondere sind

5 jedoch Alkoholethoxylate mit linearen Resten aus Alkoholen nativen Ursprungs mit 12 bis 18 C-Atomen, z.B. aus Kokos-, Palm, Talgfett- oder Oleylalkohol, und durchschnittlich 2 bis 8 EO pro Mol Alkohol bevorzugt. Zu den bevorzugten ethoxylierten Alkoholen gehören beispielsweise C₁₂-C₁₄-Alkohole mit 3 EO oder 4 EO, C₉-C₁₁-Alkohole mit 7 EO, C₁₃-C₁₅-Alkohole mit 3 EO, 5 EO, 7 EO oder 8 EO,

10 C₁₂-C₁₈-Alkohole mit 3 EO, 5 EO oder 7 EO und Mischungen aus diesen, wie Mischungen aus C₁₂-C₁₄-Alkohol mit 3 EO und C₁₂-C₁₈-Alkohol mit 7 EO. Die angegebenen Ethoxylierungsgrade stellen statistische Mittelwerte dar, die für ein spezielles Produkt eine ganze oder eine gebrochene Zahl sein können. Bevorzugte Alkoholethoxylate weisen eine eingeeengte Homologenverteilung auf

15 (narrow range ethoxylates, NRE). Zusätzlich zu diesen nichtionischen Tensiden können auch Fettalkohole mit mehr als 12 EO eingesetzt werden. Beispiele hierfür sind (Talg-) Fettalkohole mit 14 EO, 16 EO, 20 EO, 25 EO, 30 EO oder 40 EO.

Zu den nichtionischen Tensiden zählen auch Alkylglykoside der allgemeinen

20 Formel RO(G)_x, in der R einen primären geradkettigen oder methylverzweigten, insbesondere in 2-Stellung methylverzweigten aliphatischen Rest mit 8 bis 22, vorzugsweise 12 bis 18 C-Atomen bedeutet und G für eine Glykosideinheit mit 5 oder 6 C-Atomen, vorzugsweise für Glucose, steht. Der Oligomerisierungsgrad x, der die Verteilung von Monoglykosiden und Oligoglykosiden angibt, ist eine

25 beliebige Zahl - die als analytisch zu bestimmende Größe auch gebrochene Werte annehmen kann - zwischen 1 und 10; vorzugsweise liegt x bei 1,2 bis 1,4. Ebenfalls geeignet sind Polyhydroxyfettsäureamide der Formel (I), in der Rest R¹CO für einen aliphatischen Acylrest mit 6 bis 22 Kohlenstoffatomen, R² für Wasserstoff; einen Alkyl- oder Hydroxyalkylrest mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen und

30 [Z] für einen linearen oder verzweigten Polyhydroxyalkylrest mit 3 bis 10 Kohlenstoffatomen und 3 bis 10 Hydroxylgruppen steht



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

20

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

Auch nichtionische Tenside vom Typ der Aminoxide, beispielsweise N-Kokosalkyl-
 N,N-dimethylaminoxid und N-Talgalkyl-N,N-dihydroxyethylaminoxid und der
 30 Fettsäurealkanolamide können geeignet sein.

Als weitere Tenside kommen sogenannte Gemini-Tenside in Betracht. Hierunter werden im Allgemeinen solche Verbindungen verstanden, die zwei hydrophile Gruppen pro Molekül besitzen. Diese Gruppen sind in der Regel durch einen sogenannten "Spacer" voneinander getrennt. Dieser Spacer ist in der Regel eine Kohlenstoffkette, die lang genug sein sollte, dass die hydrophilen Gruppen einen ausreichenden Abstand haben, damit sie unabhängig voneinander agieren können. Derartige Tenside zeichnen sich allgemein durch eine ungewöhnlich geringe kritische Micellkonzentration und die Fähigkeit, die Oberflächenspannung des Wassers stark zu reduzieren, aus. Eingesetzt werden können aber auch Gemini-Polyhydroxyfettsäureamide oder Poly-Polyhydroxyfettsäureamide. Weitere Tensidtypen können dendrimere Strukturen aufweisen.

Als organische und anorganische Gerüststoffe (Builder) eignen sich neutral oder insbesondere alkalisch reagierende Salze, die Calciumionen ausfällen oder komplexieren können. Geeignet und insbesondere ökologisch unbedenkliche Buildersubstanzen, sind kristalline, schichtförmige Silikate der allgemeinen Formel $\text{NaMSi}_{(x)}\text{O}_{(2x+1)}$, wobei M für Natrium oder Wasserstoff, x für eine Zahl von 1,9 bis 22, vorzugsweise von 1,9 bis 4 und y für eine Zahl von 0 bis 33 steht, beispielsweise Na-SKS-5 ($\alpha\text{-Na}_2\text{Si}_2\text{O}_5$), Na-SKS-7 ($\beta\text{-Na}_2\text{Si}_2\text{O}_5$, Natrosilit), Na-SKS-9 ($\text{NaHSi}_2\text{O}_5 \cdot \text{H}_2\text{O}$), Na-SKS-10 ($\text{NaHSi}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, Kanemit), Na-SKS-11 ($t\text{-Na}_2\text{Si}_2\text{O}_5$) und Na-SKS-13 (NaHSi_2O_5), insbesondere aber Na-SKS-6 ($\delta\text{-Na}_2\text{Si}_2\text{O}_5$) sowie feinkristalline, synthetische wasserhaltige Zeolithe, insbesondere vom Typ NaA, die ein Calciumbindevermögen im Bereich von 100 bis 200 mg CaO/g aufweisen.

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

Des Weiteren eignen sich nicht oder teilweise neutralisierte (co)polymere Polycarbonsäuren. Hierzu gehören die Homopolymere der Acrylsäure oder der Methacrylsäure bzw. deren Copolymere mit weiteren ethylenisch ungesättigten Monomeren wie beispielsweise Acrolein, Dimethylacrylsäure, Ethylacrylsäure, Vinyllessigsäure, Allylessigsäure, Maleinsäure, Fumarsäure, Itaconsäure, Meth(-allylsulfonsäure), Vinylsulfonsäure, Styrolsulfonsäure, Acrylamidomethylpropansulfonsäure sowie Phosphorgruppen enthaltende

Monomere wie beispielsweise Vinylphosphorsäure, Allylphosphorsäure und Acrylamidomethylpropanphosphorsäure und deren Salze, sowie Hydroxyethyl(meth)acrylatsulfat, Allylalkoholsulfat und Allylalkoholphosphate.

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

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

10

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

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

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

Bevorzugt sind Copolymerisate aus Zucker und anderen Polyhydroxyverbindungen und einer Monomermischung aus 45 bis 96 Gew.-% monoethylenisch ungesättigten C₃- bis C₁₀-Monocarbonsäuren oder Mischungen von C₃- bis C₁₀-Monocarbonsäuren und/ oder deren Salze mit einwertigen

- 30 Kationen, 4 bis 55 Gew.-% monoethylenisch ungesättigte Monosulfonsäuregruppen enthaltende Monomere, monoethylenisch ungesättigte Schwefelsäureester, Vinylphosphorsäureester und/ oder die Salze dieser Säuren mit einwertigen Kationen sowie 0 bis 30 Gew.-% wasserlösliche ungesättigte

Verbindungen, die mit 2 bis 50 Mol Alkylenoxid pro Mol monoethylenisch ungesättigter Verbindungen modifiziert sind.

Weitere geeignete Polymere sind Polyasparaginsäure bzw. deren Derivate in nicht
5 oder nur teilneutralisierter Form.

Besonders geeignet sind auch Pfropfpolymerisate von Acrylsäure, Methacrylsäure, Maleinsäure und weiteren ethylenisch ungesättigten Monomeren auf Salze der Polyasparaginsäure, wie sie üblicherweise bei der zuvor
beschriebenen Hydrolyse des Polysuccinimids anfallen. Hierbei kann auf die sonst
10 notwendige Zugabe von Säure zur Herstellung der nur teilweise neutralisierten Form der Polyasparaginsäure verzichtet werden. Die Menge an Polyaspartat wird üblicherweise so gewählt, dass der Neutralisationsgrad aller im Polymerisat eingebauten Carboxylgruppen 80 %, vorzugsweise 60 %, nicht überschreitet.

15 Weitere einsetzbare Gerüststoffe sind beispielsweise die bevorzugt in Form ihrer Natriumsalze eingesetzten Carbonsäuren, wie Zitronensäure, insbesondere Trinatriumcitrat und Trinatriumcitratdihydrat, Nitrilotriessigsäure und ihre wasserlöslichen Salze; die Alkalimetallsalze der Carboxymethoxybernsteinsäure, Ethylendiamintetraessigsäure, Mono-, Dihydroxybernsteinsäure,
20 α -Hydroxypropionsäure, Gluconsäure, Mellithsäure, Benzopolycarbonsäuren und solche wie in US-P-4 144 226 und 4 146 495 offenbart.

Auch phosphathaltige Builder, beispielsweise Alkaliphosphate, die in Form ihrer alkalischen neutralen oder sauren Natrium- oder Kaliumsalze vorliegen können, sind geeignet.

25 Beispiele hierfür sind Trinatriumphosphat, Tetranatriumdiphosphat, Dinatriumdihydrogenphosphat, Pentanatriumtriphosphat, sogenanntes Natriumhexametaphosphat, oligomeres Trinatriumphosphat mit Oligomerisierungsmengen im Bereich von 5 bis 1000, insbesondere 5 bis 50, sowie Gemische aus Natrium- und Kaliumsalzen.

30 Diese Buildersubstanzen können von 5 bis 80 Gew.-% enthalten sein, bevorzugt ist ein Anteil von 10 bis 60 Gew.-%.

Die gewünschte Viskosität der flüssigen Mittel kann durch Zugabe von Wasser

und/oder organischen Lösungsmitteln oder durch Zugabe einer Kombination aus organischen Lösungsmitteln und Verdickungsmitteln eingestellt werden.

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

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

Als Verdickungsmittel werden bevorzugt gehärtetes Rizinusöl, Salze von
20 langkettigen Fettsäuren, die vorzugsweise in Mengen von 0 bis 5 Gew.-% und insbesondere in Mengen von 0,5 bis 2 Gew.-%, beispielsweise Natrium-, Kalium-, Aluminium-, Magnesium- und Titanstearate oder die Natrium- und/oder Kaliumsalze der Behensäure, sowie Polysaccharide, insbesondere Xanthan-Gum, Guar-Guar, Agar-Agar, Alginate und Tylosen, Carboxymethylcellulose und
25 Hydroxyethylcellulose, ferner höhermolekulare Polyethylenglycolmono- und -diester von Fettsäuren, Polyacrylate, Polyvinylalkohol und Polyvinylpyrrolidon sowie Elektrolyte wie Kochsalz und Ammoniumchlorid eingesetzt.

Als Verdicker eignen sich wasserlösliche Polyacrylate, die beispielsweise mit etwa
30 1 % eines Polyallylethers der Sucrose quervernetzt sind und die eine relative Molekülmasse oberhalb einer Million besitzen. Beispiele hierfür sind die unter dem Namen Carbopol[®] 940 und 941 erhältlichen Polymere. Die quervernetzten Polyacrylate werden in Mengen nicht über 1 Gew.-%, vorzugsweise in Mengen von 0,2 bis 0,7 Gew.-% eingesetzt.

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

Vorzugsweise enthalten erfindungsgemäße maschinelle Geschirreinigungsmitel die üblichen Alkaliträger wie zum Beispiel Alkalisilikate, Alkalicarbonate und/oder Alkalihydrogencarbonate. Zu den üblicherweise eingesetzten Alkaliträgern zählen
20 Carbonate, Hydrogencarbonate und Alkalisilikate mit einem Molverhältnis $\text{SiO}_2/\text{M}_2\text{O}$ (M = Alkaliatom) von 1 : 1 bis 2,5 : 1. Alkalisilikate können dabei in Mengen von bis zu 40 Gew.-%, insbesondere 3 bis 30 Gew.-%, bezogen auf das gesamte Mittel, enthalten sein. Das in erfindungsgemäßen Reinigungsmitteln bevorzugt
25 eingesetzte Alkaliträgersystem ist ein Gemisch aus Carbonat und Hydrogencarbonat, vorzugsweise Natriumcarbonat und -hydrogencarbonat, das in einer Menge von bis zu 50 Gew.-%, vorzugsweise 5 bis 40 Gew.-%, enthalten sein kann.

30 Ein weiterer Erfindungsgegenstand ist ein Mittel zum maschinellen Reinigen von Geschirr, enthaltend 15 bis 65 Gew.-%, insbesondere 20 bis 60 Gew.-% wasserlösliche Builderkomponente, 5 bis 25 Gew.-%, insbesondere 8 bis

17 Gew.-%. Bleichmittel auf Sauerstoffbasis, jeweils; bezogen auf das gesamte Mittel, und 0,1 bis 5 Gew.-% einer oder mehrerer der oben definierten kationischen nitrilischen Aktivatoren. Ein derartiges Mittel ist vorzugsweise niederalkalisch, das heißt seine Gewichtsprozentige Lösung weist einen pH-Wert
5 von 8 bis 11,5, insbesondere 9 bis 11 auf.

In einer weiteren Ausführungsform erfindungsgemäßer Mittel zur automatischen Reinigung von Geschirr sind 20 bis 60 Gew.-% wasserlöslicher organischer Builder, insbesondere Alkalicitrat, 3 bis 20 Gew.-% Alkalicarbonat und 3 bis
10 40 Gew.-% Alkalidisilikat enthalten.

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

Sofern die Mittel bei der Anwendung zu stark schäumen, können ihnen noch bis
20 zu 6 Gew.-%, vorzugsweise etwa 0,5 bis 4 Gew.-% einer schaumregulierenden Verbindung, vorzugsweise aus der Gruppe umfassend Silikone, Paraffine, Paraffin-Alkohol-Kombinationen, hydrophobierte Kieselsäuren, Bisfettsäureamide sowie deren Gemische und sonstige weitere bekannte im Handel erhältliche Schauminhibitoren zugesetzt werden. Vorzugsweise sind die Schauminhibitoren,
25 insbesondere Silikon- und/oder paraffinhaltige Schauminhibitoren, an eine granulare, in Wasser lösliche beziehungsweise dispergierbare Trägersubstanz gebunden. Insbesondere sind dabei Mischungen aus Paraffinen und Bistearylethylendiamid bevorzugt. Weitere fakultative Inhaltsstoffe in den erfindungsgemäßen Mitteln sind zum Beispiel Parfümöle.

30

Zu den in den erfindungsgemäßen Mitteln, insbesondere wenn sie in flüssiger oder pastöser Form vorliegen, verwendbaren organischen Lösungsmitteln gehören Alkohole mit 1 bis 4 C-Atomen, insbesondere Methanol, Ethanol,

Isopropanol und tert-Butanol, Diole mit 2 bis 4 C-Atomen, insbesondere Ethylenglykol und Propylenglykol, sowie deren Gemische und die aus den genannten Verbindungsklassen ableitbaren Ether. Derartige wassermischbare Lösungsmittel sind in den erfindungsgemäßen Reinigungsmitteln vorzugsweise

5 nicht über

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

Zur Einstellung eines gewünschten, sich durch die Mischung der übrigen Komponenten nicht von selbst ergebenden pH-Werts können die erfindungsgemäßen Mittel System- und umweltverträgliche Säuren, insbesondere

10 Zitronensäure, Essigsäure, Weinsäure, Äpfelsäure, Milchsäure, Glykolsäure, Bernsteinsäure, Glutarsäure und/oder Adipinsäure, aber auch Mineralsäuren, insbesondere Schwefelsäure oder Alkalihydrogensulfate, oder Basen, insbesondere Ammonium- oder Alkalihydroxide, enthalten. Derartige pH-

15 10 Gew.-%, insbesondere von 0,5 bis 6 Gew.-%, enthalten.

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

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

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

Die erfindungsgemäßen Mittel liegen vorzugsweise als pulverförmige, granulare

30 oder tablettenförmige Präparate vor, die in an sich bekannter Weise, beispielsweise durch Mischen, Granulieren, Walzenkompaktieren und/oder durch Sprühtrocknung der thermisch belastbaren Komponenten und Zumischen der empfindlicheren Komponenten, zu denen insbesondere Enzyme, Bleichmittel und

der Bleichkatalysator zu rechnen sind, hergestellt werden können.

Erfindungsgemäße Mittel in Form wässriger oder sonstige übliche Lösungsmittel
enthaltender Lösungen werden besonders vorteilhaft durch einfaches Mischen der
Inhaltsstoffe, die in Substanz oder als Lösung in einen automatischen Mischer
5 gegeben werden können, hergestellt.

Zur Herstellung von teilchenförmigen Mitteln mit erhöhtem Schüttgewicht,
insbesondere im Bereich von 650 g/l bis 950 g/l, ist ein aus der europäischen
Patentschrift EP 0 486 592 bekanntes, einen Extrusionsschritt aufweisendes
10 Verfahren bevorzugt. Eine weitere bevorzugte Herstellung mit Hilfe eines
Granulationsverfahrens ist in der europäischen Patentschrift EP 0 642 576
beschrieben. Die Herstellung erfindungsgemäßer Mittel in Form von nicht
staubenden, lagerstabil rieselfähigen Pulvern und/oder Granulaten mit hohen
Schüttdichten im Bereich von 800 bis 1000 g/l kann auch dadurch erfolgen, dass
15 man in einer ersten Verfahrensstufe die Builder-Komponenten mit wenigstens
einem Anteil flüssiger Mischungskomponenten unter Erhöhung der Schüttdichte
dieses Vorgemisches vermischt und nachfolgend - gewünschtenfalls nach einer
Zwischentrocknung - die weiteren Bestandteile des Mittels, darunter den
kationischen, nitrilischen Aktivator, mit dem so gewonnenen Vorgemisch vereinigt.

20

Zur Herstellung von erfindungsgemäßen Mitteln in Tablettenform geht man
vorzugsweise derart vor, dass man alle Bestandteile in einem Mischer miteinander
vermischt und das Gemisch mittels herkömmlicher Tablettenpressen,
beispielsweise Exzenterpressen oder Rundläuferpressen verpresst. Man erhält so
25 problemlos bruchfeste und dennoch unter Anwendungsbedingungen ausreichend
schnell lösliche Tabletten mit Biegefestigkeiten von normalerweise über 150 N.
Vorzugsweise weist eine derart hergestellte Tablette ein Gewicht von 1-5 g bis
40 g, insbesondere von 20 g bis 30 g auf; bei einem Durchmesser von 3-5 mm bis
40 mm.

30

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

Beispiele

Beispiel 1:

5 Synthese von (Cyanomethyl)-di-ethyl-methyl-ammoniumchlorid

17,4 g (0,2 mol) N,N-Diethylmethylamin wurden in 100 ml Aceton vorgelegt. Zu dieser Lösung tropfte man bei RT innerhalb von 10 min 15,1 g (0,2 mol) Chloracetonitril, wobei die Temperatur auf 27°C anstieg. Nach ca. 5 min wurden erste Ausfällungen sichtbar. Man rührt bei RT über Nacht nach, filtrierte das

10 Produkt auf der Saugnutsche ab und wusch mit Aceton. Anschließend wurde im Vakuumtrockenschrank getrocknet. Man erhielt 20,4 g (0,125 mol; 63 %) (Cyanomethyl)-di-ethyl-methyl-ammoniumchlorid.

$^1\text{H-NMR}$: δ = 1.3 ppm (t, 6H, Ethyl- CH_3); 3.2 (s, 3H, N- CH_3); 3.55 (q, 4H, Ethyl- CH_2); 5.15 (s, 2H, N- $\text{CH}_2\text{-CN}$).

15

Beispiel 2:

Synthese von (Cyanomethyl)-di-ethyl-methyl-ammonium-methosulfat

22,4 g (0,2 mol) Diethylaminoacetonitril wurden in 100 ml Essigsäureethylester vorgelegt. Innerhalb von 10 min wurden unter Eiskühlung bei einer

20 Innentemperatur von 10-15°C 25,2 g (0,2 mol) Dimethylsulfat zugetropft. Das Reaktionsgemisch wurde am Rotationsverdampfer zur Trockene einrotiert (40°C; 0,1 mbar). Man erhielt 43,2 g (0,181 mol; 91 %) (Cyanomethyl)-di-ethyl-methyl-ammonium-methosulfat.

$^1\text{H-NMR}$: δ = 1.3 ppm (t, 6H, Ethyl- CH_3); 3.1 (s, 3H, N- CH_3); 3.4 (s, 3H, CH_3OSO_3); 3.5 (q, 4H, Ethyl- CH_2); 4.85 (s, 2H, N- $\text{CH}_2\text{-CN}$).

25

Beispiel 3:

Synthese von (Cyanomethyl)-di-ethyl-methyl-ammonium-tosylat

56,1g (0,5 mol) Diethylaminoacetonitril wurden in 75 ml Toluol gelöst und

30 innerhalb von 30 Minuten eine Lösung von 93,1 g (0,5 mol) Methyltosylat in 75 ml Toluol zugetropft. Das Reaktionsgemisch wurde 4 Stunden unter Rückfluss gerührt. Das Reaktionsgemisch wurde auf Raumtemperatur abgekühlt und der

ausgefallene Feststoff abfiltriert. Der Filterkuchen wurde mit 100 ml Toluol gewaschen und der Feststoff bei 60°C im Vakuum getrocknet.

Es wurden 142,9 g (0,48 mol) reines (Cyanomethyl)-di-ethyl-methyl-ammonium-tosylat erhalten, entsprechend einer Ausbeute von 95,8 %.

5 Fp.: 115°C

¹H-NMR (D₂O): δ = 7,65 (2 H, d); δ = 7,32 (2 H, d); δ = 4,59 (2 H, s); δ = 3,51 (4 H, q); δ = 3,14 (3 H, s); δ = 2,35 (3 H, s); δ = 1,34 (6 H, t)

Beispiel 4:

10 Herstellung eines Granulates

In einem Labor-Pflugscharmischer (Typ: Lödige M5R mit Messerkopf) wurden 875 g (Cyanomethyl)-di-ethyl-methyl-ammonium-tosylat-Pulver vorgelegt und bei einer Mischerdrehzahl von $n = 100 \text{ min}^{-1}$ auf eine Temperatur von $T = 60^\circ\text{C}$ erwärmt. Bei Erreichen der Zieltemperatur wurde die Mischerdrehzahl auf

15 $n = 250 \text{ min}^{-1}$ erhöht, der Messerkopf zugeschaltet und innerhalb von 2 min eine Menge von 125 g einer Genapol T-500-Schmelze in den Mischer eindosiert.

(Genapol T-500 = Fettalkoholpolyglykoether – Handelsprodukt Clariant GmbH). Die Genapol-Schmelze war vor der Dosierung auf eine Temperatur von $T = 80^\circ\text{C}$ erwärmt. Die Produktmischung wurde nach dem Eintrag der Gesamtmenge der

20 Schmelze noch für ca. 30 sec. nachgemischt und anschließend aus dem Mischer entleert.

Zur Granulierung kam eine Labor-Ringkollerpresse (Typ: Schlüter PP 85) zum Einsatz, die mit einer 1 mm-Matrize ausgerüstet war. Vor der Granulierung wurden die wesentlichen Arbeitsbereiche, Matrize und Koller, auf eine Temperatur von

25 $T = 60^\circ\text{C}$ vorgewärmt. Die Produktmischung aus dem Pflugscharmischer wurde mit einer Dosierrate von ca. 80 – 100 g/min in die Ringkollerpresse eindosiert, die mit einer Drehzahl von $n = 300 \text{ min}^{-1}$ arbeitete. Der Abstand zwischen Koller und Ringmatrize war auf ca. 0,4 mm eingestellt, der Abstand des Abstreifermessers war auf ca. 4 mm justiert. Die entstandenen Nudelgranulate hatten eine

30 Temperatur von ca. 65 – 70°C und wurden vor der weiteren Verarbeitung auf Raumtemperatur abgekühlt. Produkt wurde abschließend auf einem Laborsieb (Typ. Retsch AS 200 control) fraktioniert, um Feinanteile < 400 µm und Grobanteile > 1600 µm aus dem Zielprodukt abzutrennen. Das fertige

Nudelgranulat lag mit einer Zusammensetzung von 87,5 % (Cyanomethyl)-diethyl-methyl-ammonium-tosylat und 12,5 % Genapol T-500 vor.

Beispiel 5:

Herstellung eines Co-Granulates aus TAED und (Cyanomethyl)-di-ethyl-methyl-ammonium-tosylat

5 In einem Labormischer (Typ: Eirich R-02) wurden vorgelegt 0,92 kg TAED-Pulver, 0,92 kg (Cyanomethyl)-di-ethyl-methyl-ammonium-tosylat-Pulver und 0,16 kg Bentonit (z.B. Ikomont NA weiß – Handelsprodukt der Fa. S&B Industrial Minerals GmbH). Die Produkte wurden bei einer Mischbehälterdrehzahl von $n = 32 \text{ min}^{-1}$

10 (Stufe I) und einer Wirbler-Drehzahl von $n = 750 \text{ min}^{-1}$ für 2 min intensiv gemischt

Die so hergestellte Pulvermischung wurde anschließend in einem Walzen-Kompaktor (Typ: Hosokawa-Bepex Pharmapaktor L 200/30 P) verpreßt. Die Drehzahl der Walzen wurde im Bereich von ca. $4 - 8 \text{ min}^{-1}$ und die Drehzahl der

15 Stopfschnecke wurde im Bereich von ca. $18 - 25 \text{ min}^{-1}$ variiert, um eine hinreichende Kompaktierung des Pulvers zu erreichen. Die Pressstücke wurden anschließend auf einer Siebmühle (Typ: Alexanderwerk SKM/NR) schonend zerkleinert, wobei mit einem Siebeinsatz mit einer Maschenweite von $1600 \mu\text{m}$ und einer Drehzahl von 33 min^{-1} gearbeitet wurde. Das zerkleinerte Produkt wurde

20 abschließend auf einem Laborsieb (Typ. Retsch AS 200 control) fraktioniert, um Feinanteile $< 400 \mu\text{m}$ aus dem Zielprodukt abzutrennen. Das fertige Kompaktat lag mit einer Zusammensetzung von 46 % TAED, 46 % (Cyanomethyl)-di-ethyl-methyl-ammonium-tosylat und 8 % Bentonit vor.

25 Beispiel 6:

Geruchstest

Jeweils 100 g Waschpulver (Ariel, Fa. Procter & Gamble) wurden in 250 ml Glasflaschen abgefüllt und jeweils 5 g eines Cyanomethylammoniumsalzes hinzugegeben. Anschließend wurden die Flaschen 4 Wochen bei 40°C gelagert.

30 Nach dieser Zeit wurde der Geruch des Waschpulvers von einem Testpennal abgerochen.

Cyanomethylammoniumsalz

Geruchsbeurteilung

Cyanomethyltrimethylammonium chlorid	stark fischartig
Cyanomethyldimethylethylammonium tosylat	schwach fischartig
Cyanomethyldiethylmethylammonium tosylat (gemäß Beispiel 3)	neutral

5

Die erfindungsgemäße Cyanomethylammoniumsalz weist keinen fischartigen Geruch auf und ist deshalb zum Einsatz in Handelsprodukten geeignet.

Beispiel 7:

10 Analytischer Nachweis von Trimethylamin, entstanden aus Cyanomethylammonium-Salzen unter alkalischen Bedingungen.

Eine 100 mg Probe der Cyanomethylammonium-Salze wurde in 100 µL Wasser und 2 mL einer 20 %igen Sodalösung gelöst und anschließend 16 h bei 70°C gelagert. Anschließend wurde der Gehalt des gebildeten Trimethylamins (TMA)

15 mittels Gaschromatographie bestimmt.

	TMA nach Reaktion
Cyanomethylammonium-Salz	
Cyanomethyltrimethylammonium-Tosylat	26 ppm
Cyanomethyl-dimethylethylammonium-Tosylat	20 ppm
20 Methyl-morpholiniumacetonitril-methosulfat	3 ppm
Cyanomethyl-diethylmethylammonium-Tosylat	0 ppm

Beispiel 8:

Bleichleistung von Cyanomethyl-trialkylammonium-Salzen

25 Die Bleichleistung der Cyanomethyl-trialkylammonium-Salzen wurde in einem Linitest-Gerät (Fa. Heraus) bei 40°C untersucht. Hierzu wurden 5 g/l eines bleichmittelfreien Grundwaschmittels (WMP, WFK, Krefeld) und 0,5 g/l Natriumperborat Monohydrat (Fa. Degussa) in Wasser der Härtestufe 3 gelöst. Anschließend wurden 100 mg/l Aktivator zugegeben. Die Waschzeit betrug

30 30 min. Als Bleichtestgewebe dienten Curry, Ketchup und Tee auf Baumwolle (BC-4, 10T und BC-1, WFK Testgewebe GmbH, Krefeld). Als Bleichergebnis wurde die Remissionsdifferenz, gemessen mit einem Elrepho-Gerät, nach der Wäsche im Vergleich zum ungewaschenen Gewebe gewertet.

Aktivator	Remissionsdifferenz (dR%)		
	BC-4	10T	BC-1
Cyanomethyl-trimethylammonium-Tosylat	62,1	74,7	55,1
Cyanomethyl-diethylmethyammonium-Tosylat	62,9	75,2	54,9

5

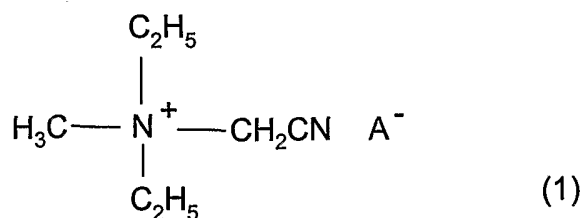
Man erkennt, dass der erfindungsgemäßen Bleichaktivator (hergestellt gemäß Beispiel 3) eine vergleichbare Bleichwirkung ausweist wie der Stand der Technik (Cyanomethyltrimethylammonium-Tosylat, hergestellt durch Umsetzung von Dimethylaminoacetonitril mit p-Toluolsulfonsäuremethylester).

10

Im wesentlichen gleiche Ergebnisse wurden erhalten, wenn man das Natriumperborat durch Natriumpercarbonat Monohydrat ersetzte.

Patentansprüche:

1. Diethylmethyl-Ammoniumnitrile der Formel (1)



5

worin A ein Anion bedeutet.

2. Verbindungen der Formel 1 nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet,
 10 dass A Chlorid, Bromid, Sulfat, Hydrogensulfat, Methosulfonat, Ethansulfonat, Toluolsulfonat, Benzolsulfonat oder Cumolsulfonat bedeutet.
3. Verbindungen der Formel 1 nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet,
 15 dass A Chlorid, Hydrogensulfat, Sulfat, Methosulfat, Ethansulfonat oder Toluolsulfonat bedeutet.
4. Wasch- und Reinigungsmittel enthaltend eine Verbindung der Formel 1 gemäß Anspruch 1.
- 20 5. Wasch- und Reinigungsmittel enthaltend eine Verbindung der Formel 1 gemäß Anspruch 1 in Form eines Granulats.
6. Verwendung der Diethyl-ammoniumnitrile der Formel (1) gemäß Anspruch 1 zusammen mit einer Persauerstoffverbindung zum Bleichen.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No
PCT/EP2005/009118

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER C07C255/25 C11D3/39 C11D1/62		
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) C07C 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, CHEM ABS Data, BEILSTEIN Data		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category ^o	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	DATABASE BEILSTEIN INSTITUT ZUR FÖRDERUNG DER CHEMISCHEN WISSENSCHAFTEN, FRANKFURT AM MAIN, DE; XP002363092 Database accession no. BRN 3767464, 3712022 abstract	1
X	-& KLAGES A: "MITTHEILUNG AUS DEM CHEMISCHEN INSTITUT DER UNIVERSITAET HEIDELBERG" JOURNAL FUER PRAKTISCHE CHEMIE, LEIPZIG, DE, vol. 65, 1902, pages 188-197, XP009058868 ISSN: 0021-8383 Seite 189, erster Absatz, Seite 194, Zeile 22 - Seite 195 ----- -/--	1
<input checked="" type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of box C. <input checked="" type="checkbox"/> Patent family members are listed in annex.		
^o 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 January 2006		Date of mailing of the international search report 02/02/2006
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 Grammenoudi, S

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No
PCT/EP2005/009118

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category °	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	<p>STEWART T D ET AL: "THE RATES OF THE HYDROLYSIS TO BETAINES OF SOME QUATERNARY BASES OF ALPHA-AMINONITRILES. A STUDY OF QUATERNARY AMMONIUM BASES" JOURNAL OF THE AMERICAN CHEMICAL SOCIETY, vol. 54, October 1932 (1932-10), pages 3977-3988, XP009058864 ISSN: 0002-7863 Seite 3987, Zeilen 8-13</p>	1
X	<p>DATABASE BEILSTEIN INSTITUT ZUR FÖRDERUNG DER CHEMISCHEN WISSENSCHAFTEN, FRANKFURT AM MAIN, DE;; XP002363093 Database accession no. BRN 4932041 abstract</p>	1
X	<p>-& KLAGES A ET AL: "SYNTHESE VON BETAINEN AUS DIALKYLIRTEN AMINONITRILEN" BERICHTE DER DEUTSCHEN CHEMISCHEN GESELLSCHAFT, vol. 36, 1903, pages 4188-4194, XP009058860 ISSN: 0365-9496 Seite 4189, Zeile 33 - Seite 4190, Zeile 5</p>	1
A	<p>EP 0 464 880 A (UNILEVER N.V; UNILEVER PLC) 8 January 1992 (1992-01-08) cited in the application Ansprüche 1, 5, 8; Beispiele I-V</p>	1-6
X	<p>DATABASE BEILSTEIN INSTITUT ZUR FÖRDERUNG DER CHEMISCHEN WISSENSCHAFTEN, FRANKFURT AM MAIN, DE; XP002363094 Database accession no. BRN 3915942 abstract & LUTEN: J. ORG.CHEM., vol. 3, 1938, pages 590-594,</p>	1

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/EP2005/009118

Patent document cited in search report	A	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
EP 0464880	A	08-01-1992	AU 635842 B2	01-04-1993
			AU 7731991 A	05-12-1991
			BR 9102223 A	07-01-1992
			CA 2043210 A1	01-12-1991
			DE 69105836 D1	26-01-1995
			IN 172906 A1	01-01-1994
			JP 4253947 A	09-09-1992
			JP 8032672 B	29-03-1996
			KR 9502601 B1	23-03-1995
			NO 912036 A	02-12-1991
			US 5281361 A	25-01-1994
			ZA 9104149 A	27-01-1993

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen
PCT/EP2005/009118

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES C07C255/25 C11D3/39 C11D1/62		
Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK		
B. RECHERCHIERTE GEBIETE		
Recherchiertes Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole) C07C 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, CHEM ABS Data, BEILSTEIN Data		
C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN		
Kategorie ^o	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	DATABASE BEILSTEIN INSTITUT ZUR FÖRDERUNG DER CHEMISCHEN WISSENSCHAFTEN, FRANKFURT AM MAIN, DE; XP002363092 Database accession no. BRN 3767464, 3712022 Zusammenfassung	1
X	- & KLAGES A: "MITTHEILUNG AUS DEM CHEMISCHEN INSTITUT DER UNIVERSITÄT HEIDELBERG" JOURNAL FUER PRAKTISCHE CHEMIE, LEIPZIG, DE, Bd. 65, 1902, Seiten 188-197, XP009058868 ISSN: 0021-8383 Seite 189, erster Absatz, Seite 194, Zeile 22 - Seite 195 ----- -/--	1
<input checked="" type="checkbox"/> Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen		
<input checked="" type="checkbox"/> Siehe Anhang Patentfamilie		
<ul style="list-style-type: none"> ^o Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen : *A* Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist *E* älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist *L* Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt) *O* Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht *P* Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist *T* Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist *X* Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden *Y* Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist *Z* Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist 		
Datum des Abschlusses der internationalen Recherche 17. Januar 2006		Absendedatum des internationalen Recherchenberichts 02/02/2006
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 Grammenoudi, S

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen
PCT/EP2005/009118

C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN		
Kategorie ^o	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	STEWART T D ET AL: "THE RATES OF THE HYDROLYSIS TO BETAINES OF SOME QUATERNARY BASES OF ALPHA-AMINONITRILES. A STUDY OF QUATERNARY AMMONIUM BASES" JOURNAL OF THE AMERICAN CHEMICAL SOCIETY, Bd. 54, Oktober 1932 (1932-10), Seiten 3977-3988, XP009058864 ISSN: 0002-7863 Seite 3987, Zeilen 8-13	1
X	DATABASE BEILSTEIN INSTITUT ZUR FÖRDERUNG DER CHEMISCHEN WISSENSCHAFTEN, FRANKFURT AM MAIN, DE;; XP002363093 Database accession no. BRN 4932041 Zusammenfassung	1
X	-& KLAGES A ET AL: "SYNTHESE VON BETAINEN AUS DIALKYLIRTEN AMINONITRILEN" BERICHTE DER DEUTSCHEN CHEMISCHEN GESELLSCHAFT, Bd. 36, 1903, Seiten 4188-4194, XP009058860 ISSN: 0365-9496 Seite 4189, Zeile 33 - Seite 4190, Zeile 5	1
A	EP 0 464 880 A (UNILEVER N.V; UNILEVER PLC) 8. Januar 1992 (1992-01-08) in der Anmeldung erwähnt Ansprüche 1, 5, 8; Beispiele I-V	1-6
X	DATABASE BEILSTEIN INSTITUT ZUR FÖRDERUNG DER CHEMISCHEN WISSENSCHAFTEN, FRANKFURT AM MAIN, DE; XP002363094 Database accession no. BRN 3915942 Zusammenfassung & LUTEN: J. ORG.CHEM., Bd. 3, 1938, Seiten 590-594,	1

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2005/009118

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument		Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie		Datum der Veröffentlichung
EP 0464880	A	08-01-1992	AU	635842 B2	01-04-1993
			AU	7731991 A	05-12-1991
			BR	9102223 A	07-01-1992
			CA	2043210 A1	01-12-1991
			DE	69105836 D1	26-01-1995
			IN	172906 A1	01-01-1994
			JP	4253947 A	09-09-1992
			JP	8032672 B	29-03-1996
			KR	9502601 B1	23-03-1995
			NO	912036 A	02-12-1991
			US	5281361 A	25-01-1994
			ZA	9104149 A	27-01-1993
