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

(11) **EP 2 032 268 B1**

(12) **EUROPÄISCHE PATENTSCHRIFT**

(45) Veröffentlichungstag und Bekanntmachung des Hinweises auf die Patenterteilung:
09.01.2013 Patentblatt 2013/02

(21) Anmeldenummer: **07723139.7**

(22) Anmeldetag: **09.03.2007**

(51) Int Cl.:
B05B 11/00 *(2006.01)* ***B65D 81/32*** *(2006.01)*

(86) Internationale Anmeldenummer:
PCT/EP2007/002057

(87) Internationale Veröffentlichungsnummer:
WO 2007/147457 (27.12.2007 Gazette 2007/52)

(54) **SPENDERVORRICHTUNG ZUR ABGABE EINER MEHRZAHL VONEINANDER VERSCHIEDENEN ZUBEREITUNGEN**

DISPENSING DEVICE FOR DISPENSING A PLURALITY OF DIFFERENT PREPARATIONS

DISPOSITIF DISTRIBUTEUR DESTINÉ À DISTRIBUER UNE PLURALITÉ DE PRÉPARATIONS DIFFÉRENTES

(84) Benannte Vertragsstaaten:
AT BE BG CH CY CZ DE DK EE ES FI FR GB GR HU IE IS IT LI LT LU LV MC MT NL PL PT RO SE SI SK TR

(30) Priorität: **23.06.2006 DE 102006029345**

(43) Veröffentlichungstag der Anmeldung:
11.03.2009 Patentblatt 2009/11

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

(72) Erfinder: **BRÜCKNER, Erik**
40723 Hilden (DE)

(56) Entgegenhaltungen:
US-A- 6 036 057 US-B1- 6 299 023

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

EP 2 032 268 B1

Beschreibung

[0001] Die Erfindung betrifft eine Spendervorrichtung zur im Wesentlichen simultanen Abgabe einer Mehrzahl voneinander verschiedenen Zubereitungen mit einem Anschluss zur lösbaren Fixierung von Portionspatronen, die insbesondere Additivstoffe enthalten.

Stand der Technik

[0002] Es besteht seit langem ein Bedürfnis darin, Produkte kundenspezifisch individualisieren zu können oder durch den Kunden in einem gewissen Maße individualisieren zu lassen. Ein besonders geeignetes Medium zur Individualisierung eines Produktes stellt seine Verpackung dar, da diese die unmittelbare Schnittstelle zwischen Verbraucher und Produkt ausbildet.

[0003] Daher ist es wünschenswert, Mittel zur Individualisierung oder weiteren Funktionalisierung eines Produktes unmittelbar mit der Verpackung eines Produktes zu koppeln.

[0004] Insbesondere im Bereich der Parfümierung von Produkten wie beispielsweise Reinigungsmittel, Waschmittel und dergleichen, ist es derzeit noch üblich die gesamte Verkaufseinheit mit einem bestimmten Duft zu konfektionieren. Oft wünscht sich jedoch der Anwender, dass für verschiedene Anwendungsgebiete ein unterschiedlicher Duft durch ein Reinigungsprodukt abgegeben wird. So ist es beispielsweise wünschenswert, dass ein Reinigungsmittel für den Toilettenbereich einen intensiveren Duft emittiert als im Wohnbereich, in dem intensive Düfte oftmals eher als störend empfunden werden. Bislang war es daher notwendig, eine Vielzahl von Spezialreinigern mit den entsprechenden Düften zu verwenden, obwohl die reinigungsaktiven Zubereitungen jeweils gleich oder zumindest sehr ähnlich sind.

[0005] Gerade bei sehr aggressiven Reinigungszubereitungen besteht darüber hinaus das Problem, dass die aggressiven Reinigungskomponenten auch die in den Zubereitungen anhaltenden Duftstoffe oder andere Wirksubstanzen zersetzen, so dass diese nur eine geringe Lagerstabilität aufweisen.

[0006] Zur Lösung des Problems der geringen Lagerstabilität wurden unter anderem Mehrkammerbehältnisse vorgeschlagen, in denen die nicht miteinander verträglichen Zusammensetzungen räumlich voneinander getrennt gelagert und erst zum Zeitpunkt der Applikation miteinander vermischt werden.

[0007] Zur konvenienten, insbesondere großflächigen und/oder schaumbildenden Applikation von derartigen Reinigungszubereitungen sind unter anderem Spendervorrichtung in Form von Trigger-Pumpen bekannt.

[0008] So ist beispielsweise aus US 6036057 bzv. US5857591 eine Spendervorrichtung zum simultanen Versprühen von zwei voneinander verschiedenen Zubereitungen bekannt. Diese Schrift offenbart eine Triggerpumpe, die gleichzeitig Zubereitungen aus voneinander getrennten Kammern einer Flasche fördert, wobei die Abgabe an die Umgebung durch zwei voneinander räumlich getrennten Leitungssysteme erfolgen kann, so dass es erst nach der Produktabgabe zu einer Vermischung beider Zubereitungen kommt.

[0009] Bei dieser Lösung besteht der Nachteil, dass eine komplex geformte Mehrkammerflasche verwendet wird. Die in US5857591 offenbarte Triggerpumpe hat ferner den Nachteil, dass keine Auswahl der miteinander zu dosierenden Zubereitungen erfolgen kann. Es können nur die in den beiden Kammern befindlichen Zubereitungen in einem bestimmten Mischungsverhältnis zueinander versprüht werden.

[0010] Eine Spendervorrichtung, die eine bestimmte Zubereitung aus einem Mehrkammerbehältnis fördern kann, ist aus US5152431 bekannt. US5152431 offenbart eine Triggerpumpe, die drehbar auf dem Verschluss einer Mehrkammerflasche angeordnet ist. Von einer Adapterplatte erstreckt sich jeweils ein Steigrohr in jede der Kammern, die mit unterschiedlichen Zusammensetzungen befüllt sind. Durch Drehung der Triggerpumpe kann ein saugseitiges Zuleitungsrohr, das mit der Pumpe verbunden ist, über die Adapterplatte mit einem Steigrohr kommunizierend gekoppelt werden. Auf diese Weise ist es möglich, wahlweise eine bestimmte Zubereitung aus einer der Kammern zu versprühen.

[0011] Nachteilig an dieser aus US5152431 bekannten Lösung ist, dass die Herstellung von derartigen Mehrkammerflaschen vergleichsweise kompliziert und kostenintensiv ist. Ferner kann durch die vorgeschlagene Lösung jeweils nur eine bestimmte Zubereitung dosiert werden.

[0012] Es ist jedoch wünschenswert, den Benutzer einer derartigen Spenderflasche die miteinander zu vermischenden Zubereitungen frei wählen zu lassen, um so beispielsweise das geförderte Produkt mit einem bestimmten Duft zu versetzen oder andere Additivsubstanzen beizumengen.

Aufgabe der Erfindung

[0013] Es ist daher die Aufgabe der Erfindung eine Spendervorrichtung zu schaffen, die die bekannten Nachteile des Standes der Technik überwindet und in einer für den Benutzer konvenienten Weise die simultane Förderung von wenigstens zwei unterschiedlichen Zusammensetzungen erlaubt, wobei eine der Zusammensetzungen vom Benutzer aus einer Anzahl an Möglichkeiten wählbar ist. Eine weitere Aufgabe der Erfindung besteht darin, die Spendervorrichtung derart auszugestalten, dass sie, ohne konstruktive Änderungen an Einkammerflaschen vornehmen zu müssen, verwen-

det werden kann.

[0014] Diese Aufgabe wird erfindungsgemäß durch eine Spendervorrichtung mit den Merkmalen des Anspruchs 1 gelöst.

[0015] Durch die mit der Erfindung realisierbaren räumlichen Trennung bestimmter Wirksubstanzen (Duft, Enzyme, Bleiche etc.) aus einer Zubereitung und deren portionierte Anordnung in der Spendervorrichtung ist das im Packmittel befindliche Produkt auf einfache Art zu konfektionieren.

[0016] Demnach ist ein wesentlicher Vorteil der erfindungsgemäßen Spendervorrichtung darin zu sehen, dass dem Benutzer durch die Verwendung von Portionspatronen eine große Auswahl an selbst zu wählenden Konfektionsmöglichkeiten für ein im Packmittel befindliches Produkt bereitgestellt werden kann. Durch die Standardisierung der Portionspatronen und deren Anschluss an die Spendervorrichtung können die Herstellungskosten verglichen mit Lösungen aus dem Stand der Technik gering gehalten werden.

[0017] Ferner kann die erfindungsgemäße Spendervorrichtung mit nur einem Fördermittel zur Abgabe der zwei voneinander verschiedenen Zubereitungen aus den Portionspatronen und dem Packmittel betrieben werden, wodurch der konstruktive und somit der Kostenaufwand gering gehalten werden kann.

[0018] Des Weiteren ist durch die Portionspatronen gewährleistet, dass beim Nachfüllen der Spendervorrichtung kein physischer Kontakt zwischen dem Benutzer und der in der Patrone befindlichen Zubereitung entstehen kann.

Anschluss

[0019] Die erfindungsgemäße Spendervorrichtung umfasst einen Anschluss an den lösbar Additivsubstanzzubereitung enthaltene Portionspatronen koppelbar sind.

[0020] In einer bevorzugten Ausführungsform der Spendervorrichtung ist genau eine Portionspatrone an den Anschluss koppelbar. Gemäß einer weiteren Ausführungsform der Erfindung ist es jedoch denkbar, dass der Anschluss in der Gestalt ausgebildet ist, dass mindestens zwei Portionspatronen gleichzeitig an den Anschluss gekoppelt sind.

Fördermittel

[0021] Im Sinne dieser Anmeldung ist ein Fördermittel eine Vorrichtung, die mit dem Betätigungselement gekoppelt und geeignet ist, eine Zubereitung aus dem Packmittel in die Umgebung zu fördern.

[0022] Insbesondere kann das Fördermittel als Pumpe ausgebildet sein. Die Pumpe kann mechanisch oder elektrisch angetrieben sein.

[0023] Eine Pumpe kann ausgewählt sein aus der Gruppe der Verdrängerpumpen, Förderschnecken (Archimedische Schraube), Balgpumpen, Kolbenpumpen, Rotationskolbenpumpen, Zahnradpumpen, Membranpumpen, Drehschieberpumpen, Schlauchpumpen, Zahnriemenpumpen, Exzenterschneckenpumpen, Schraubenpumpen, Strömungspumpen, Kreiselpumpen, Axialpumpen, Diagonalpumpen Schäumpumpen oder Radialpumpen.

[0024] In einer bevorzugten Ausführungsform der Erfindung kann das Fördermittel auch als eine unter Druck stehende Aerosolverpackung ausgestaltet sein, wobei das Fördermittel als solches durch das unter Druck stehende Treibmittel der Aerosolverpackung ausgebildet ist.

[0025] In einer weiteren Ausführungsform ist das Fördermittel als ein vorzugsweise elastisch verformbarer Behälter ausgeführt, bei dem die zur Förderung der Zubereitung aus dem Packmittel notwendige Druckerhöhung im Inneren des Packmittels durch ein ruckartiges Zusammenquetschen der Packmittelmantelwände bewirkt wird. In diesem Fall sind das Fördermittel und das Betätigungsmittel als eine Vorrichtung, nämlich den quetschbaren Behälter, ausgeführt.

Packmittel

[0026] Ein Packmittel im Sinne dieser Anmeldung ist eine Vorrichtung, die dazu bestimmt ist, eine Zubereitung derart zu umhüllen, dass sie versand-, lager- und/oder verkaufsfähig wird.

[0027] Das Packmittel weist üblicherweise einen Boden und eine Mantelflächeauf, durch die ein Volumen zur Aufnahme einer Zubereitung geformt wird. Ferner weist das Packmittel regelmäßig eine Öffnung zur Abgabe der Zubereitung aus dem Packmittel auf, wobei die Öffnung durch ein Verschließmittel verschließbar ist. Das Verschließmittel und die Spendervorrichtung können bevorzugt als ein Bauelement ausgeführt sein, beispielsweise in Form eines an der Spendervorrichtung angeformten, mit einem Innengewinde versehenen Überwurfrings.

[0028] Ein Packmittel kann insbesondere ausgewählt sein aus der Gruppe der Flaschen, Container, Dosen, Schachteln, Beutel etc.

[0029] Zur Verwendung mit Trigger-Spendervorrichtungen oder bei Spendervorrichtungen, die zur Produktabgabe einen vertikalen Hub der des Betätigungsmittels benötigen, ist es beispielsweise im Hinblick auf die Standfestigkeit bzw. Standstabilität eines derartigen Packmittelsystems vorteilhaft, das Packmittel insbesondere als form- bzw. volumenstabiler Behälter auszuformen.

[0030] In einer bevorzugten Ausführungsform der Erfindung, ist das Packmittel quetschbar ausgeformt. Das Packmittel kann insbesondere in der Art elastisch ausgeformt sein, dass das Packmittel nach einem Quetschen wieder seine ursprüngliche Form vor dem Quetschen annimmt. Durch die quetschbare Ausformung des Packmittels ist es möglich, einen hinreichenden Druck auf die im Packmittel befindliche Zubereitung auszuüben, der eine Abgabe der Zubereitung aus dem Packmittel an die Umgebung bewirkt. Hierdurch kann das Packmittel insbesondere die Funktion des Betätigungsmittels und des Fördermittels übernehmen.

[0031] In einer weiteren Ausführungsform der Erfindung ist das Packmittel als Aerosolverpackung ausgebildet. Hierbei formt eine Dose oder Flasche den druckfesten Grundkörper des Aerosolbehälters in dem ein durch ein Treibmittel unter Druck stehendes flüssiges, pastöses oder pulvriges Füllgut bei Betätigung eines Aerosolventils als Sprühnebel oder Schaum entnommen werden kann.

[0032] Das Packmittel weist ein Füllvolumen von 100ml-5.000ml, bevorzugt 125ml-2.000ml, besonders bevorzugt 150ml-1.500ml ganz besonders bevorzugt 175ml-1.250 ml auf.

Betätigungsmittel

[0033] Unter einem Betätigungsmittel wird im Sinne dieser Anmeldung eine Vorrichtung verstanden, die derart direkt oder indirekt mit dem Fördermittel gekoppelt ist, dass durch Betätigung des Betätigungsmittels durch den Benutzer die Abgabe einer Zubereitung aus einem Packmittel bewirkt wird.

[0034] Das Betätigungsmittel kann insbesondere als angelenkter Hebel beispielsweise in Form eines Triggers ausgebildet sein, wobei die Betätigung regelmäßig durch eine im Wesentlichen horizontale Bewegung des freien Hebelendes erfolgt.

[0035] Es ist auch möglich das Betätigungsmittel als Pump-Spender auszuformen, der üblicherweise eine vertikale Bewegungs- und Betätigungskinetik aufweist.

[0036] In einer Weiteren bevorzugten Ausführungsform der Erfindung, ist das Packmittel quetschbar ausgeformt. Durch die quetschbare Ausformung des Packmittels ist es möglich, einen hinreichenden Druck auf die im Packmittel befindliche Zubereitung auszuüben, der eine Abgabe der Zubereitung aus dem Packmittel an die Umgebung bewirkt. Hierdurch kann das Packmittel insbesondere die Funktion des Betätigungsmittels und des Fördermittels übernehmen.

[0037] Diese eingangs beschriebenen Betätigungsmittel sind hinlänglich aus dem Stand der Technik bekannt, so dass auf sie hier nicht näher eingegangen wird.

Aufnahmemittel

[0038] Im Sinne dieser Anmeldung wird unter Aufnahmemittel eine Vorrichtung zur Aufnahme einer Mehrzahl von Portionspatronen verstanden.

[0039] Insbesondere kann das Aufnahmemittel eine Mehrzahl von Portionspatronen mit voneinander verschiedenen Zubereitungen und Füllvolumen umfassen.

[0040] Das Aufnahmemittel weist eine Aufnahmekapazität zwischen 2-20 Portionspatronen, bevorzugt zwischen 2-15 Portionspatronen, besonders bevorzugt zwischen 2-10 Portionspatronen, ganz besonders bevorzugt zwischen 2-6 Portionspatronen auf.

[0041] Das Aufnahmemittel kann in einer besonders bevorzugten Ausführungsform der Erfindung als eine revolverartige Trommel mit einer Mehrzahl von konzentrisch um die Trommeldrehachse angeordneten Patronenkammern zur Aufnahme von jeweils einer Portionspatrone ausgeführt sein. Die Portionspatronen können hierbei fest oder lösbar mit der Aufnahmetrommel verbunden sein.

[0042] Besonders vorteilhaft ist es, die Aufnahmetrommel derart zu konfigurieren und drehbar in der Spendervorrichtung anzuordnen, dass die in der Aufnahmetrommel angeordneten Portionspatronen durch Drehung der Aufnahmetrommel in der Spendervorrichtung an den Anschluss der Spendervorrichtung koppelbar sind.

[0043] Die Aufnahmetrommel kann mit Portionspatronen deren Additivstoff-Zubereitungen z.B. auf einen bestimmten Verwendungszweck hin abgestimmt sind, vorkonfektioniert sein. Es ist jedoch auch denkbar, dass der Benutzer die Aufnahmetrommel entsprechend einer gegebenen Anwendungssituation bestückt.

[0044] In einer weiteren möglichen Ausführungsform ist das Aufnahmemittel als Magazin mit einer Patronenkammer zur Aufnahme einer Mehrzahl an Portionspatronen ausgebildet. Die Portionspatronen sind hierbei im Wesentlichen gerade über- bzw. nebeneinander angeordnet.

[0045] Ferner ist es möglich, das Aufnahmemittel als Blisterverpackung auszugestalten, wobei die Kavitäten des Blisters die Portionspatronen bilden und der Blisterstreifen das eigentliche Aufnahmemittel.

[0046] Zur optischen Kontrolle des Füllstandes der Portionspatronen oder der jeweiligen Bestückung einer Patronenkammer, kann das Aufnahmemittel Sichtfenster umfassen oder aus einem zumindest teil-transparenten Material geformt sein.

Portionspatrone

[0047] Im Sinne dieser Anmeldung ist eine Portionspatrone ein zur Kopplung an den Anschluss der Spendervorrichtung ausgeformtes Packmittel für eine zumindest einen Additivstoff enthaltene Zubereitung, die von der Zubereitung im Packmittel verschieden ist.

[0048] Die in einer Portionspatrone einzeln verpackten, portionierbaren additiven Produkteinheiten werden durch eine geeignete formschlüssige, kraftschlüssige oder stoffschlüssige Verbindung lösbar am Anschluss der Spendervorrichtung fixiert. Besonders bevorzugte Verbindungsarten sind Snap-In-Verbindungen, Schraub-, Steck- oder Pressverbindungen sowie Klebverbindungen.

[0049] Die Portionspatronen sind jeweils einzeln durch den Benutzer an den Anschluss koppelbar. Es ist besonders konvenient die Portionspatronen, die an den Anschluss koppelbar sind, an der Spendervorrichtung oder dem Packmittel für den Benutzer entnehmbar, insbesondere einzeln entnehmbar, anzuordnen. Beispielsweise können an der Spendervorrichtung oder dem Packmittel Aufnahmemittel vorgesehen sein, in oder an denen die Portionspatronen lösbar fixiert sind, so dass der Benutzer zur Verwendung einer bestimmten Portionspatrone diese dem Aufnahmemittel an der Spendervorrichtung oder Flasche entnehmen und an den Anschluss koppeln kann.

[0050] Um ein manuelles Auswechseln einzelner Portionspatronen vom Anschluss durch den Benutzer zu verhindern, kann eine Mehrzahl von Portionspatronen in einem Aufnahmemittel angeordnet sein, wobei die Kopplung einer Portionspatrone an den Anschluss dann durch eine relative Bewegung des Aufnahmemittels gegenüber dem Anschluss erfolgt, so dass zum Wechsel einer Portionspatrone diese nicht mehr der Spendervorrichtung entnommen werden muss.

[0051] Zur optischen Kontrolle des Füllstandes kann eine Portionspatrone über ein Sichtfenster verfügen oder aus einem zumindest teil-transparenten Material hergestellt sein.

[0052] Damit die während des Einsetzens einer Portionspatrone in ein Aufnahmemittel oder beim Koppeln einer Portionspatrone an den Anschluss auf die Portionspatrone einwirkenden Kräfte nicht zu einer Verformung der Portionspatrone führen, die den Druck auf die Zubereitung in der Patrone derart erhöht, dass unbeabsichtigt Zubereitung aus der Portionspatrone austritt, ist die Portionspatrone bevorzugt aus einem form- bzw. volumenstabilen Material geformt.

[0053] Eine Portionspatrone kann ein Füllvolumen aufweisen, das eine Einmaldosierung der Additivstoff enthaltenden Zubereitung erlaubt. Dies bedeutet, dass durch ein Betätigen des Betätigungselements nahezu der gesamte Inhalt der Portionspatrone der aus dem Packmittel geförderten Zubereitung beigemengt wird.

[0054] Es ist jedoch auch denkbar, dass eine Portionspatrone ein Füllvolumen aufweist, das eine Mehrfachdosierung der Additivstoff enthaltenden Zubereitung erlaubt, wobei durch ein Betätigen des Betätigungselements lediglich ein Teil des Inhalts der Portionspatrone der aus dem Packmittel geförderten Zubereitung beigemengt wird.

[0055] Um die Notwendigkeit eines manuellen Öffnens der Portionspatrone vor Gebrauch durch den Benutzer zu verhindern oder mechanisch aufwendige Öffnungsvorrichtungen in der Spendervorrichtung vorzusehen, kann gemäß einer weiteren Ausgestaltung der Erfindung die Portionspatrone einen Verschluss umfassen, der derart ausgeführt ist, dass durch den im Anschluss bei Betätigung des Fördermittels und der durch die Strömung in der Saugleitung oder Druckleitung entstehenden Unterdruck zumindest ein Teil der Zubereitung aus der Portionspatrone abgegeben wird. Hierzu kann der Verschluss beispielsweise als Membran oder Silikonventil ausgestaltet sein. Ferner kann der Verschluss derart geformt sein, dass aufgrund der Oberflächenspannung bzw. Viskosität der Zubereitung ein Herauslaufen verhindert wird.

[0056] Eine Portionspatrone weist ein Füllvolumen von 1 ml-200ml, bevorzugt 2ml-100ml, besonders bevorzugt 2,5 ml-50ml, ganz besonders bevorzugt 3ml-25ml auf.

[0057] Die Portionspatronen weisen zum Packmittel ein Volumenverhältnis zwischen 1:5000 und 1:20, bevorzugt zwischen 1:2500 und 1:25, besonders bevorzugt zwischen 1:1750 und 1:50 auf.

[0058] Eine an den Anschluss der Spendervorrichtung gekoppelte Portionspatrone kann direkt mit dem Fördermittel verbunden sein, wodurch eine genaue Einstellung der Druckverhältnisse eine exakte Dosierung der Zubereitung aus der Portionspatrone möglich ist. Ferner werden die Zubereitung aus der Portionspatrone und dem Packmittel erst unmittelbar in oder nach dem Fördermittel zusammengeführt, wodurch die Gefahr möglicher unerwünschter Effekte durch die Reaktion der beiden Zubereitungen, beispielsweise in Form von Ablagerungen oder Vergelung, die ein Verstopfen von Zuleitungen bewirken könnten, reduziert wird.

[0059] Um eine einfachere Adaption des Anschlusses für Portionspatronen ohne konstruktive Änderungen eines bestehenden Fördermittels zu realisieren, ist es jedoch auch denkbar, dass eine Portionspatrone indirekt, d.h. über eine mit dem Fördermittel bestehende Zuleitung ausgebildet ist. Eine Freisetzung der in der Portionspatrone enthaltenen Zubereitung erfolgt dann beispielsweise durch einen Venturi-Effekt, der durch die Strömung eines Fluids in der Zuleitung zum Fördermittel einen Unterdruck im Anschluss der Portionspatrone bewirkt.

[0060] Die Portionspatrone kann eine Zubereitung enthalten, die mit der im Packmittel befindlichen Zubereitung eine Emulsion oder Suspension bildet. So kann die Portionspatrone beispielsweise einen Feststoff in Form eines Pulvers beinhalten wobei das Pulver beispielsweise als Schleifkörper fungiert.

[0061] Der Inhalt der Portionspatronen kann aus einem oder mehreren gleichen oder unterschiedlichen Produkten

oder Additiven wie beispielsweise, Duftstoffen, Reinigungssubstanzen, Farbstoffen, Enzymen, hygroskopische Substanzen und dergleichen bestehen.

[0062] So wäre es beispielsweise denkbar, Substanzen mit unterschiedlichen Düften in jeweils separaten Portionspatronen anzuordnen um unterschiedliche Parfümierungen des Inhalts des Packmittels zu erlauben. So kann beispielsweise bei der Verwendung einer duftneutralen Reinigungsflüssigkeit, bei jeder Produktabgabe aus dem Packmittel ein Duftstoff aus einer anderen Portionspatrone zudosiert werden. Dies verhindert zum einen die olfaktometrische Anpassung an einen bestimmten Duft, zum anderen kann ein Duft gemäß den Anforderungen eines speziellen Anwendungsraumes (Toilette, Wohnzimmer, Küche) ausgewählt werden. Hierzu bedarf es dann nicht mehr der Verwendung mehrerer speziell parfümierter Reinigungssubstanzen, was auch unter Umweltschutzaspekten und Ressourcenschonung wünschenswert ist.

[0063] Des Weiteren ist es vorteilhaft, in den Portionspatronen saure oder alkalische Lösungen vorzusehen, wodurch, insbesondere mit einer im Wesentlichen neutralen Lösung in dem Packmittel, der pH-Wert der vermischten Zubereitung eingestellt werden kann. So ist es beispielsweise denkbar, bei einer Verwendung der erfindungsgemäßen Spendervorrichtung zur Reinigung von Badoberflächen von Kalkablagerungen einen geringen pH-Wert einzustellen, während beispielsweise bei der Lösung von fetthaltigen Ablagerungen durch die Auswahl der entsprechenden Portionspatrone ein hoher pH-Wert ausgewählt werden kann.

Zubereitung

[0064] Eine Zubereitung im Sinne dieser Anmeldung ist eine flüssige, pastöse, ' gelförmige oder pulverförmige, föderfähige Substanz oder ein Substanzgemisch.

[0065] Die Zubereitung kann als Lösung, Mischung, Emulsion oder Suspension von mehreren Substanzen vorhanden sein.

Additiv

[0066] Unter Additiv im Sinne dieser Anmeldung wird eine Substanz oder Substanzgemisch verstanden, welches geeignet ist durch Vermischung mit dem im Behältnis befindlichen Produkt eine Eigenschaft des Produktes zu erreichen oder zu beeinflussen, insbesondere zu verbessern, herzustellen, herauszuheben, abzuschwächen, einen zeitlichen Prozess zu beschleunigen oder zu verlangsamen, eine Reaktion zu initiieren, inhibitieren oder zu katalysieren. Ferner soll unter Additiv auch eine Substanz oder ein Substanzgemisch verstanden werden, welches geeignet ist, eine Eigenschaft des Behältnisses zu erreichen oder zu beeinflussen, insbesondere Duft- und/oder Wirkstoffabgabe, Adsorption oder Absorption am oder im Behältnis.

[0067] Das Additiv kann beispielsweise eine oder mehrere Substanzen aus der Gruppe der Duftstoffe, Bleichmittel, Reinigungssubstanzen, Lösemittel, Tenside, Farbstoffe, Enzyme, hygroskopische Substanzen, Flammhemmer, Härter, Verlaufsmittel, Netzmittel, Dispergiermittel, Schaumbildner, Entschäumer, Entlüfter, Korrosionsschutzmittel, Biozide, Wasserenthärter, Konservierungsmittel, Emulgatoren, Stabilisatoren, Vitamine, Mineralien und dergleichen umfassen

Duftstoffe

[0068] Als Parfümöle bzw. Duftstoffe können im Rahmen der vorliegenden Erfindung 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, Dimethylbenzyl-carbinylacetat, Phenylethylacetat, Linalylbenzoat, Benzylformiat, Ethylmethylphenyl-glycinat, Allylcyclohexylpropionat, Styrallylpropionat und Benzylsalicylat. Zu den Ethern zählen beispielsweise Benzylethylether, zu den Aldehyden z.B. die linearen Alkanale mit 8-18 C-Atomen, Citral, Citronellal, Citronellyloxyacetaldehyd, Cyclamenaldehyd, Hydroxycitronellal, Lilial und Bourgeonal, zu den Ketonen z.B. die Jonone, α-Isomethylionon und Methylcedrylketon, zu den Alkoholen Anethol, Citronellol, Eugenol, Geraniol, Linalool, Phenylethylalkohol und Terpineol, 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, Neroliol, Orangenschalenöl und Sandelholzöl.

[0069] Die allgemeine Beschreibung der einsetzbaren Parfüme (siehe oben) stellt dabei 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. Auf Grund 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 Geruchswahmehmung 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. haftfesten Riechstoffen besteht. Bei der Komposition von Parfüms können leichter flüchtige Riechstoffe beispielsweise an bestimmte Fixative gebunden werden, wodurch ihr zu schnelles Verdampfen verhindert wird. Bei der nachfolgenden Einteilung der Riechstoffe in "leichter flüchtige" bzw. "haftfeste" Riechstoffe ist also über den Geruchseindruck und darüber, ob der entsprechende Riechstoff als Kopf- oder Herznote wahrgenommen wird, nichts ausgesagt.

[0070] Durch eine geeignete Auswahl der genannten Duftstoffe bzw. Parfümöle kann auf diese Weise für erfindungsgemäße Mittel sowohl der Produktgeruch unmittelbar beim Öffnen des fabrikneuen Mittels als auch der Gebrauchsduft, beispielsweise beim Einsatz in einer Geschirrspülmaschine, beeinflußt werden. Diese Dufteindrücke können selbstverständlich gleich sein, können sich aber auch unterscheiden. Für den letzteren Geruchseindruck ist die Verwendung haftfesterer Riechstoffe vorteilhaft, während zur Produktbeduftung auch leichterflüchtige Riechstoffe einsetzbar sind. Haftfeste Riechstoffe, die im Rahmen der vorliegenden Erfindung einsetzbar sind, sind beispielsweise die ätherischen Öle wie Angelikawurzelöl, Anisöl, Amikablütenöl, Basilikumöl, Bayöl, Bergamottöl, Champacablütenöl, Edeltannenöl, Edeltannenzapfenöl, Elemiöl, Eukalyptusöl, Fenchelöl, Fichtennadelöl, 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, Moschuskömeröl, Myrrhenöl, Nelkenöl, Neroliöl, Niaouliöl, Olibanumöl, Orangenöl, Origanumöl, Palmarosaöl, Patschuliöl, Perubalsamöl, Petitgrainöl, Pfefferöl, Pfefferminzöl, Pimentöl, Pine-Öl, Rosenöl, Rosmarinöl, Sandelholzöl, Sellerieöl, Spiköl, Stemanisöl, 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 haftfeste 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, Benzylaceton, Benzaldehyd, Benzoesäureethylester, Benzophenon, Benzylalkohol, Benzylacetat, Benzylbenzoat, Benzylformiat, Benzylvalerianat, Borneol, Bomylacetat, α-Bromstyrol, n-Decylaldehyd, n-Dodecylaldehyd, Eugenol, Eugenolmethylether, Eukalyptol, Farnesol, Fenchon, Fenchylacetat, Geranylacetat, Geranylformiat, Heliotropin, Heptincarbonsäuremethylester, Heptaldehyd, Hydrochinon-Dimethylether, Hydroxyzimtaldehyd, Hydroxyzimtalkohol, Indol, Iron, Isoeugenol, Isoeugenolmethylether, Isosafrol, Jasmon, Kampfer, Karvakrol, Karvon, p-Kresolmethylether, Cumarin, p-Methoxyacetophenon, Methyl-n-amylketon, Methylanthranilsäuremethylester, p-Methylacetophenon, Methylchavikol, p-Methylchinolin, Methyl-β-naphthylketon, Methyl-n-nonylacetaldehyd, Methyl-n-nonylketon, Muskon, β-Naphtholethylether, β-Naphtholmethylether, Nerol, Nitrobenzol, n-Nonylaldehyd, Nonylakohol, n-Octylaldehyd, p-Oxy-Acetophenon, Pentadekanolid, β-Phenylethylalkohol, Phenylacetaldehyd-Dimethyacetal, Phenylessigsäure, Pulegon, Safrol, Salicylsäureisoamylester, Salicylsäuremethylester, Salicylsäurehexylester, Salicylsäurecyclohexylester, Santalol, Skatol, Terpineol, 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 Alkyisothiocyanate (Alkylsenföle), Butandion, Limonen, Linalool, Linaylacetat und -Propionat, Menthol, Menthon, Methyl-n-heptenon, Phellandren, Phenylacetaldehyd, Terpinylacetat, Zitral, Zitronellal.

[0071] Bevorzugt werden die Kunststoffpartikel bei einer Temperatur von 15 bis 30°C, vorzugsweise von 20 bis 25°C, mit dem ausgewählten Duftstoff beladen. Hierzu werden die Partikel mit der entsprechenden Menge des Duftstoffs versetzt und durchmischt. In jedem Fall sollte die Temperatur aber unterhalb der Schmelz- oder Zersetzungstemperatur des Kunststoffs und auch unterhalb des Flammpunkts des Parfumöls liegen. Der Duftstoff wird vorrangig durch Adhäsions-, Diffusions- und/oder Kapillarkräfte vom polymeren Trägermaterial oder von im Partikel enthaltenen weiteren Parfümträgermaterialien aufgenommen, wobei diese im Laufe dieses Vorgangs geringfügig quellen können.

Weitere Aktivsubstanzen

[0072] Wie zuvor erwähnt, können erfindungsgemäße Mittel außer den zur Beduftung und Desodorierung notwendigen Bestandteilen weitere Aktivsubstanzen enthalten. Von den Mitteln, welche ausschließlich der Beduftung dienen, lassen sich demnach weitere Produktgruppen unterscheiden, welche zusätzlich zu den vorgenannten erfindungsgemäßen Bestandteilen weitere bevorzugte Substanzen enthalten.

Farbstoffe

[0073] Eine erste dieser optional einsetzbaren bevorzugten Substanzen sind die Farbstoffe. Hierzu eignen sich generell sämtliche Farbstoffe, die dem Fachmann als geeignet zum Einfärben von Kunststoffen bzw. als löslich in Parfumölen bekannt sind. Es ist bevorzugt, den Farbstoff entsprechend des verwendeten Duftstoffs auszuwählen; beispielsweise weisen Partikel mit Zitronenduft vorzugsweise eine gelbe Farbe auf, während für Partikel mit Apfel- oder Kräuterduft eine grüne Farbe bevorzugt wird. Bevorzugte Farbstoffe besitzen eine hohe Lagerstabilität und Unempfindlichkeit gegenüber den übrigen Inhaltsstoffen der Mittel und gegen Licht. Werden die erfindungsgemäßen Mittel im Zusammenhang mit der Textil- oder Geschirreinigung eingesetzt, sollten die eingesetzten Farbstoffe keine ausgeprägte Substantivität gegenüber Textilfaser, Glas, Kunststoffgeschirr oder Keramik aufweisen, um diese nicht anzufärben.

[0074] Geeignete Farbstoffe und Farbstoffgemische sind unter verschiedenen Handelsnamen kommerziell erhältlich und werden unter anderem von den Firmen BASF AG, Ludwigshafen, Bayer AG, Leverkusen, Clariant GmbH, DyStar Textilfarben GmbH & Co. Deutschland KG, Les Colorants Wackherr SA und Ciba Specialty Chemicals angeboten. Zu den geeigneten fettlöslichen Farbstoffen und Farbstoffgemischen zählen beispielsweise Solvent Blue 35, Solvent Green 7, Solvent Orange 1 (Orange au Gras-W-2201), Sandoplast Blau 2B, Fettgelb 3G, Iragon® Red SRE 122, Iragon® Green SGR 3, Solvent Yellow 33 und Solvent Yellow 16, es können aber auch andere Farbstoffe enthalten sein.

[0075] In einer bevorzugten Ausführungsform besitzt der Farbstoff neben seiner ästhetischen Wirkung zusätzlich eine Indikatorfunktion. Hierdurch wird dem Konsumenten der aktuelle Verbrauchszustand des Deodorants angezeigt, so daß er neben dem fehlenden Dufteindruck, der beispielsweise auch auf einem Gewöhnungseffekt seitens des Benutzers beruhen kann, ein weiteres zuverlässiges Anzeichen erhält, wann das Deodorant durch ein neues zu ersetzen ist.

[0076] Die Indikatorwirkung kann auf verschiedenen Wegen erzielt werden: Einerseits kann ein Farbstoff verwendet werden, der im Laufe der Anwendungsdauer aus den Partikeln entweicht. Dies kann zum Beispiel durch die im Geschirrspülmittel enthaltenen Inhaltsstoffe bewirkt werden. Hierzu muß ein Farbstoff eingesetzt werden, der gut an den Partikeln haftet bzw. nur langsam aus ihnen herausdiffundiert, um zu gewährleisten, daß die Entfärbung nicht zu früh, nämlich wenn der Duftstoff noch nicht verbraucht ist, beendet ist. Andererseits kann aber auch durch eine chemische Reaktion oder thermische Zersetzung ein Farbumschlag hervorgerufen werden.

Antimikrobielle Wirkstoffe, Germizide, Fungizide

[0077] Weitere bevorzugte Bestandteile erfindungsgemäßer Mittel sind Substanzen wie antimikrobielle Wirkstoffe, Germizide, Fungizide, Antioxidantien oder Korrosionsinhibitoren, mit deren Hilfe sich Zusatznutzen, wie beispielsweise die Desinfektion oder der Korrosionsschutz realisieren lassen.

[0078] Zur Bekämpfung von Mikroorganismen können die erfindungsgemäßen Mittel antimikrobielle Wirkstoffe enthalten. Hierbei unterscheidet man je nach antimikrobiellem Spektrum und Wirkungsmechanismus zwischen Bakteriostatika und Bakteriziden, Fungistatika und Fungiziden usw.. Wichtige Stoffe aus diesen Gruppen sind beispielsweise Benzalkoniumchloride, Alkylarlylsulfonate, Halogenphenole und Phenolmercuriacetat.

Antioxidantien

[0079] Um unerwünschte, durch Sauerstoffeinwirkung und andere oxidative Prozesse verursachte Veränderungen an den erfindungsgemäßen Mitteln oder den beispielsweise behandelten Textilien zu verhindern, können die Mittel Antioxidantien enthalten. Zu dieser Verbindungsklasse gehören beispielsweise substituierte Phenole, Hydrochinone, Brenzcatechine und aromatische Amine sowie organische Sulfide, Polysulfide, Dithiocarbamate, Phosphite und Phosphonate.

[0080] Werden die erfindungsgemäßen Mittel in Geschirrspülmaschinen zum Einsatz gebracht, so können diese Mittel 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, eingesetzt. Auch salz- und komplexärtige 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. Ebenfalls können Zinkverbindungen

zur Verhinderung der Korrosion am Spülgut eingesetzt werden.

[0081] Anstelle von oder zusätzlich zu den vorstehend beschriebenen Silberschutzmitteln, beispielsweise den Benzotriazolen, können in den erfindungsgemäßen Mittel redoxaktive Substanzen eingesetzt werden. Diese Substanzen sind vorzugsweise anorganische redoxaktive Substanzen aus der Gruppe der Mangan-, Titan-, Zirkonium-, Hafnium-, Vanadium-, Cobalt- und Cer-Salze und/oder -Komplexe, wobei die Metalle vorzugsweise in einer der Oxidationsstufen II, III, IV, V oder VI vorliegen.

[0082] Die verwendeten Metallsalze bzw. Metallkomplexe sollen zumindest teilweise in Wasser löslich sein. Die zur Salzbildung geeigneten Gegenionen umfassen alle üblichen ein-, zwei-, oder dreifach negativ geladenen anorganischen Anionen, z. B. Oxid, Sulfat, Nitrat, Fluorid, aber auch organische Anionen wie z. B. Stearat.

[0083] Metallkomplexe im Sinne der Erfindung sind Verbindungen, die aus einem Zentralatom und einem oder mehreren Liganden sowie gegebenenfalls zusätzlich einem oder mehreren der o.g. Anionen bestehen. Das Zentralatom ist eines der o.g. Metalle in einer der o.g. Oxidationsstufen. Die Liganden sind neutrale Moleküle oder Anionen, die ein- oder mehrzähnig sind; der Begriff "Liganden" im Sinne der Erfindung ist z.B. in "Römpp Chemie Lexikon, Georg Thieme Verlag Stuttgart/New York, 9. Auflage, 1990, Seite 2507" näher erläutert. Ergänzen sich in einem Metallkomplex die Ladung des Zentralatoms und die Ladung des/der Liganden nicht auf Null, so sorgt, je nachdem, ob ein kationischer oder ein anionischer Ladungsüberschuß vorliegt, entweder eines oder mehrere der o.g. Anionen oder ein oder mehrere Kationen, z. B. Natrium-, Kalium-, Ammoniumionen, für den Ladungsausgleich. Geeignete Komplexbildner sind z.B. Citrat, Acetylacetonat oder 1-Hydroxyethan-1,1-diphosphonat.

[0084] Die in der Chemie geläufige Definition für "Oxidationsstufe" ist z.B. in "Römpp Chemie Lexikon, Georg Thieme Verlag Stuttgart/New York, 9. Auflage, 1991, Seite 3168" wiedergegeben.

[0085] Besonders bevorzugte Metallsalze und/oder Metallkomplexe sind ausgewählt aus der Gruppe $MnSO_4$, Mn (II)-citrat, Mn(II)-stearat, Mn(II)-acetylacetonat, Mn(II)-[1-Hydroxyethan-1,1-diphosphonat], V_2O_5, V_2O_4, VO_2, $TiOSO_4$, K_2TiF_6, K_2ZrF_6, $CoSO_4$, $Co(NO_3)_2$, $Ce(NO_3)_3$ sowie deren Gemische, so daß bevorzugte erfindungsgemäße Mittel dadurch gekennzeichnet sind, daß die Metallsalze und/oder Metallkomplexe ausgewählt sind aus der Gruppe $MnSO_4$, Mn(II)-citrat, Mn(II)stearat, Mn(II)-acetylacetonat, Mn(II)-[1-Hydroxyethan-1,1-diphosphonat], V_2O_5, V_2O_4, VO_2, $TiOSO_4$, K_2TiF_6,K_2ZrF_6, $CoSO_4$, $CO(NO_3)_2$, $Ce(NO_3)_3$.

[0086] Bei diesen Metallsalzen bzw. Metallkomplexen handelt es sich im allgemeinen um handelsübliche Substanzen, die zum Zwecke des Silberkorrosions-Schutzes ohne vorherige Reinigung in den erfindungsgemäßen Mitteln eingesetzt werden können. So ist z.B. das aus der SO_3-Herstellung (Kontaktverfahren) bekannte Gemisch aus fünf- und vierwertigem Vanadium (V_2O_5, VO_2, V_2O_4) geeignet, ebenso wie das durch Verdünnen einer $Ti(SO_4)_2$-Lösung entstehende Titanylsulfat, $TiOSO_4$.

[0087] Die genannten Metallsalze und/oder Metallkomplexe sind in den erfindungsgemäßen Mitteln, vorzugsweise in einer Menge von 0,05 bis 6 Gew.-%, vorzugsweise 0,2 bis 2,5 Gew.-%, bezogen auf das gesamte Mittel ohne den Behälter, enthalten

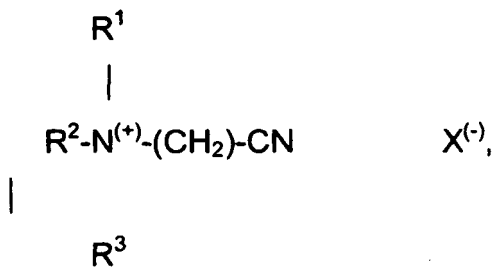
Bleichmittel

[0088] Zusätzlich zu den vorgenannten Aktivsubstanzen können die erfindungsgemäßen Mittel, insbesondere Mittel für den Einsatz in Geschirrspülmaschinen, Textilwaschmaschinen oder -trockern, selbstverständlich alle üblicherweise in Mitteln für die Textil- oder Geschirreinigung bzw. die Textil- oder Geschirrpflege enthaltenen Aktivsubstanzen aufweisen, wobei Substanzen aus der Gruppe der Bleichmittel, Bleichaktivatoren, Polymere, Gerüststoffe, Tenside, Enzyme, Elektrolyte, pH-Stellmittel, Duftstoffe, Parfümträger, Farbstoffe, Hydrotrope, Schauminhibitoren, Antiredepositionsmittel, optischen Aufheller, Vergrauungsinhibitoren, Einlaufverhinderer, Knitterschutzmittel, Farbübertragungs-inhibitoren, antimikrobiellen Wirkstoffe, Germizide, Fungizide, Antioxidantien, Korrosionsinhibitoren, Antistatika, Phobier- und Imprägniermittel, Quell- und Schiebefestmittel, nichtwässrigen Lösungsmittel, Weichspüler, Proteinhydrolysate, sowie UV-Absorber besonders bevorzugt sind. Derartige Kombinationsprodukte eignen sich dann neben der wiederholten Beduftung auch zur ein- oder mehrmaligen Pflege oder Reinigung von Textilien oder Geschirr. Als wichtige Bestandteile von Wasch- oder Reinigungsmitteln können in den erfindungsgemäßen Mitteln neben anderen Bestandteilen Bleichmittel und Bleichaktivatoren enthalten sein. Unter den als Bleichmittel dienenden, in Wasser H_2O_2 liefernden Verbindungen haben das Natriumperborattetrahydrat und das Natriumperboratmonohydrat besondere Bedeutung. Weitere brauchbare Bleichmittel sind beispielsweise Natriumpercarbonat, Peroxypyrophosphate, Citratperhydrate sowie H_2O_2 liefernde persaure Salze oder Persäuren, wie Perbenzoate, Peroxophthalate, Diperazelainsäure, Phthaloiminopersäure oder Diperdodecandisäure. Reinigungsmittelformkörper für das maschinelle Geschirrspülen können auch Bleichmittel aus der Gruppe der organischen Bleichmittel enthalten. Typische organische Bleichmittel 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-Naphtoesäure und Magnesiummonoperphthalat, (b) die aliphatischen oder substituiert aliphatischen Peroxysäuren, wie Peroxylaurinsäure, Peroxy-

stearinsäure, ε-Phthalimidoperoxycapronsäure [Phthaloiminoperoxyhexansäure (PAP)], o-Carboxybenzamidoperoxycapronsäure, N-nonenylamidoperadipinsäure und N-nonenylamidopersuccinate, und (c) aliphatische und araliphatische Peroxydicarbonsäuren, wie 1,12-Diperoxycarbonsäure, 1,9-Diperoxyazelainsäure, Diperocysebacinsäure, Diperoxybrassylsäure, die Diperoxyphthalsäuren, 2-Decyldiperoxybutan-1,4-disäure, N,N-Terephthaloyl-di(6-aminopercapronsäure) können eingesetzt werden.

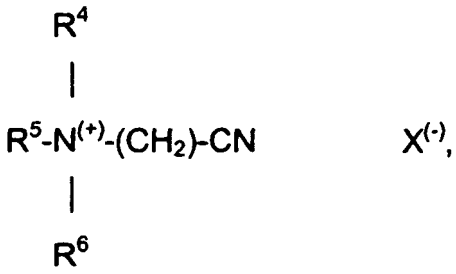
[0089] Werden die erfindungsgemäßen Mittel in Kombination mit maschinellen Geschirrspülmitteln eingesetzt, so können diese Bleichaktivatoren enthalten, um beim Reinigen bei Temperaturen von 60 °C und darunter eine verbesserte Bleichwirkung zu erreichen. Als Bleichaktivatoren können Verbindungen, die 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 Tetraacetylethylendiamin (TAED), acylierte Triazinderivate, insbesondere 1,5-Diacetyl-2,4-dioxohexahydro-1,3,5-triazin (DADHT), acylierte Glykolurile, insbesondere Tetraacetylglykoluril (TAGU), N-Acylimide, insbesondere N-Nonanoylsuccinimid (NOSI), acylierte Phenolsuffonate, 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.

[0090] Weitere im Rahmen der vorliegenden Anmeldung bevorzugt eingesetzte Bleichaktivatoren sind Verbindungen aus der Gruppe der kationischen Nitrile, insbesondere kationische Nitrile der Formel



in der 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 $-CH_2-CN$, $-CH_3$, $-CH_2-CH_3$, $-CH_2-CH_2-CH_3$, $-CH(CH_3)-CH_3$, $-CH_2-OH$, $-CH_2-CH_2-OH$, $-CH(OH)-CH_3$, $-CH_2-CH_2-CH_2-OH$, $-CH_2-CH(OH)-CH_3$, $-CH(OH)-CH_2-CH_3$, $-(CH_2CH_2-O)_nH$ mit n = 1, 2, 3, 4, 5 oder 6 und X ein Anion ist.

[0091] In besonders bevorzugten erfindungsgemäßen Mitteln ist ein kationisches Nitril der Formel



enthalten, in der R^4, R^5 und R^6 unabhängig voneinander ausgewählt sind aus $-CH_3$, $-CH_2-CH_3$, $-CH_2-CH_2-CH_3$, $-CH(CH_3)-CH_3$, wobei R^4 zusätzlich auch -H sein kann und X ein Anion ist, wobei vorzugsweise $R^5 = R^6 = -CH_3$ und insbesondere $R^4 = R^5 = R^6 = -CH_3$ gilt und Verbindungen der Formeln $(CH_3)_3N^{(+)}CH_2$-CN X^-, $(CH_3CH_2)_3N^{(+)}CH_2$-CN X^-, $(CH_3CH_2CH_2)_3N^{(+)}CH_2$-CN X^-, $(CH_3CH(CH_3))_3N^{(+)}CH_2$-CN X^-, oder $(HO-CH_2-CH_2)_3N^{(+)}CH_2$-CN X^- besonders bevorzugt sind, wobei aus der Gruppe dieser Substanzen wiederum das kationische Nitril der Formel $(CH_3)_3N^{(+)}CH_2$-CN X^-, in welcher X^- für ein Anion steht, das aus der Gruppe Chlorid, Bromid, Iodid, Hydrogensulfat, Methosulfat, p-Toluolsulfonat (Tosylat) oder Xylolsulfonat ausgewählt ist, besonders bevorzugt wird.

[0092] Zusätzlich zu den konventionellen Bleichaktivatoren oder an deren Stelle können auch sogenannte Bleichkatalysatoren in die Mittel eingearbeitet werden. Bei diesen Stoffen handelt es sich um bleichverstärkende Übergangsmetallsalze bzw. Übergangsmetallkomplexe wie beispielsweise Mn-, Fe-, Co-, Ru - oder Mo-Salenkomplexe oder -carbo-

nylkomplexe. 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.

Tenside

[0093] Bevorzugte Mittel enthalten im Rahmen der vorliegenden Anmeldung ein oder mehrere Tensid(e) aus den Gruppen der anionischen, nichtionischen, kationischen und/oder amphoteren Tenside.

[0094] Als Aniontenside in Säureform werden bevorzugt ein oder mehrere Stoffe aus der Gruppe der Carbonsäuren, der Schwefelsäurehalbester und der Sulfonsäuren, vorzugsweise aus der Gruppe der Fettsäuren, der Fettalkylschwefelsäuren und der Alkylarylsulfonsäuren, eingesetzt. Um ausreichende oberflächenaktive Eigenschaften aufzuweisen, sollten die genannten Verbindungen dabei über längerkettige Kohlenwasserstoffreste verfügen, also im Alkyl- oder Alkenylrest mindestens 6 C-Atome aufweisen. Üblicherweise liegen die C-Kettenverteilungen der Aniontenside im Bereich von 6 bis 40, vorzugsweise 8 bis 30 und insbesondere 12 bis 22 Kohlenstoffatome.

[0095] Carbonsäuren, die in Form ihrer Alkalimetallsalze als Seifen in Wasch- und Reinigungsmitteln Verwendung finden, werden technisch größtenteils aus nativen Fetten und Ölen durch Hydrolyse gewonnen. Während die bereits im vergangenen Jahrhundert durchgeführte alkalische Verseifung direkt zu den Alkalisalzen (Seifen) führte, wird heute großtechnisch zur Spaltung nur Wasser eingesetzt, das die Fette in Glycerin und die freien Fettsäuren spaltet. Großtechnisch angewendete Verfahren sind beispielsweise die Spaltung im Autoklaven oder die kontinuierliche Hochdruckspaltung. Im Rahmen der vorliegenden Erfindung als Aniontensid in Säureform einsetzbare Carbonsäuren sind beispielsweise Hexansäure (Capronsäure), Heptansäure (Önanthsäure), Octansäure (Caprylsäure), Nonansäure (Pelargonsäure), Decansäure (Caprinsäure), Undecansäure usw.. Bevorzugt ist im Rahmen der vorliegenden Verbindung der Einsatz von Fettsäuren wie Dodecansäure (Laurinsäure), Tetradecansäure (Myristinsäure), Hexadecansäure (Palmitinsäure), Octadecansäure (Stearinsäure), Eicosansäure (Arachinsäure), Docosansäure (Behensäure), Tetracosansäure (Lignocerinsäure), Hexacosansäure (Cerotinsäure), Triacotansäure (Melissinsäure) sowie der ungesättigten Spezies 9c-Hexadecensäure (Palmitoleinsäure), 6c-Octadecensäure (Petroselinsäure), 6t-Octadecensäure (Petroselaidinsäure), 9c-Octadecensäure (Ölsäure), 9t-Octadecensäure ((Elaidinsäure), 9c,12c-Octadecadiensäure (Linolsäure), 9t, 12t-Octadecadiensäure (Linolaidinsäure) und 9c,12c,15c-Octadecatriensäure (Linolensäure). Aus Kostengründen ist es bevorzugt, nicht die reinen Spezies einzusetzen, sondern technische Gemische der einzelnen Säuren, wie sie aus der Fettspaltung zugänglich sind. Solche Gemische sind beispielsweise Kokosölfettsäure (ca. 6 Gew.-% C_8, 6 Gew.-% C_{10}, 48 Gew.-% C_{12}, 18 Gew.-% C_{14}, 10 Gew.-% C_{16}, 2 Gew.-% C_{18}, 8 Gew.-% $C_{18'}$, 1 Gew.-% $C_{18''}$), Palmkernölfettsäure (ca. 4 Gew.-% C_8, 5 Gew.-% C_{10}, 50 Gew.-% C_{12}, 15 Gew.-% C_{14}, 7 Gew.-% C_{16}, 2 Gew.-% C_{18}, 15 Gew.-% C_{18}, 1 Gew.-% $C_{18''}$), Talgfettsäure (ca. 3 Gew.-% C_{14}, 26 Gew.-% C_{16}, 2 Gew.-% C_{16}, 2 Gew.-% C_{17}, 17 Gew.-% C_{18}, 44 Gew.-% $C_{18'}$. 3 Gew.-% $C_{18''}$, 1 Gew.-% $C_{18'''}$), gehärtete Talgfettsäure (ca. 2 Gew.-% C_{14}, 28 Gew.-% C_{16}, 2 Gew.-% C_{17}, 63 Gew.-% C_{18}, 1 Gew.-% $C_{18'}$), technische Ölsäure (ca. 1 Gew.-% C_{12}, 3 Gew.-% C_{14}, 5 Gew.-% C_{16}, 6 Gew.-% $C_{16'}$, 1 Gew.-% C_{17}, 2 Gew.-% C_{18}, 70 Gew.-% $C_{18'}$, 10 Gew.-% $C1_{8''}$, 0,5 Gew.-% $C_{18'''}$), technische Palmitin/Stearinsäure (ca. 1 Gew.-% C_{12}, 2 Gew.-% C_{14}, 45 Gew.-% C_{16}, 2 Gew.-% C_{17}, 47 Gew.-% C_{18}, 1 Gew.-% $C_{18'}$) sowie Sojabohnenölfettsäure (ca. 2 Gew.-% C_{14}, 15 Gew.-% C_{16}, 5 Gew.-% C_{18}, 25 Gew.-% $C_{18'}$, 45 Gew.-% $C_{18''}$, 7 Gew.-% $C_{18'''}$).

[0096] Schwefelsäurehalbester längerkettiger Alkohole sind ebenfalls Aniontenside in ihrer Säureform und im Rahmen der vorliegenden Erfindung einsetzbar. Ihre Alkalimetall-, insbesondere Natriumsalze, die Fettalkoholsulfate, sind großtechnisch aus Fettalkoholen zugänglich, welche mit Schwefelsäure, Chlorsulfonsäure, Amidosulfonsäure oder Schwefeltrioxid zu den betreffenden Alkylschwefelsäuren umgesetzt und nachfolgend neutralisiert werden. Die Fettalkohole werden dabei aus den betreffenden Fettsäuren bzw. Fettsäuregemischen durch Hochdruckhydrierung der Fettsäuremethylester gewonnen. Der mengenmäßig bedeutendste industrielle Prozeß zur Herstellung von Fettalkylschwefelsäuren ist die Sulfierung der Alkohole mit SO_3/LuftGemischen in speziellen Kaskaden-, Fallfilm- oder Röhrenbündelreaktoren. Eine weitere Klasse von Aniontensidsäuren, die erfindungsgemäß eingesetzt werden kann, sind die Alkyletherschwefelsäuren, deren Salze, die Alkylethersulfate, sich im Vergleich zu den Alkylsulfaten durch eine höhere Wasserlöslichkeit und geringere Empfindlichkeit gegen Wasserhärte (Löslichkeit der Ca-Salze) auszeichnen. Alkyletherschwefelsäuren werden wie die Alkylschwefelsäuren aus Fettalkoholen synthetisiert, welche mit Ethylenoxid zu den betreffenden Fettalkoholethoxylaten umgesetzt werden. Anstelle von Ethylenoxid kann auch Propylenoxid eingesetzt werden. Die nachfolgende Sulfonierung mit gasförmigem Schwefeltrioxid in Kurzzeit-Sulfierreaktoren liefert Ausbeuten über 98% an den betreffenden Alkyletherschwefelsäuren.

[0097] Auch Alkansulfonsäuren und Olefinsulfonsäuren sind im Rahmen der vorliegenden Erfindung als Aniontenside in Säureform einsetzbar. Alkansulfonsäuren können die Sulfonsäuregruppe terminal gebunden (primäre Alkansulfonsäuren) oder entlang der C-Kette enthalten (sekundäre Alkansulfonsäuren), wobei lediglich die sekundären Alkansulfonsäuren kommerzielle Bedeutung besitzen. Diese werden durch Sulfochlorierung oder Sulfoxidation linearer Kohlenwasserstoffe hergestellt. Bei der Sulfochlorierung nach Reed werden n-Paraffine mit Schwefeldioxid und Chlor unter Bestrahlung mit UV-Licht zu den entsprechenden Sulfochloriden umgesetzt, die bei Hydrolyse mit Alkalien direkt die Alkansulfonate, bei Umsetzung mit Wasser die Alkansulfonsäuren, liefern. Da bei der Sulfochlorierung Di- und Polysul-

fochloride sowie Chlorkohlenwasserstoffe als Nebenprodukte der radikalischen Reaktion auftreten können, wird die Reaktion üblicherweise nur bis zu Umsetzungsgraden von 30% durchgeführt und danach abgebrochen.

[0098] Ein anderer Prozeß zur Herstellung von Alkansulfonsäuren ist die Sulfoxidation, bei der n-Paraffine unter Bestrahlung mit UV-Licht mit Schwefeldioxid und Sauerstoff umgesetzt werden. Bei dieser Radikalreaktion entstehen sukzessive Alkylsulfonylradikale, die mit Sauerstoff zu den Alkylpersulfonylradikalen weiter reagieren. Die Reaktion mit unumgesetztem Paraffin liefert ein Alkylradikal und die Alkylpersulfonsäure, welche in ein Alkylperoxysulfonylradikal und ein Hydroxylradikal zerfällt. Die Reaktion der beiden Radikale mit unumgesetztem Paraffin liefert die Alkylsulfonsäuren bzw. Wasser, welches mit Alkylpersulfonsäure und Schwefeldioxid zu Schwefelsäure reagiert. Um die Ausbeute an den beiden Endprodukten Alkylsulfonsäure und Schwefelsäure möglichst hoch zu halten und Nebenreaktionen zu unterdrücken, wird diese Reaktion üblicherweise nur bis zu Umsetzungsgraden von 1% durchgeführt und danach abgebrochen.

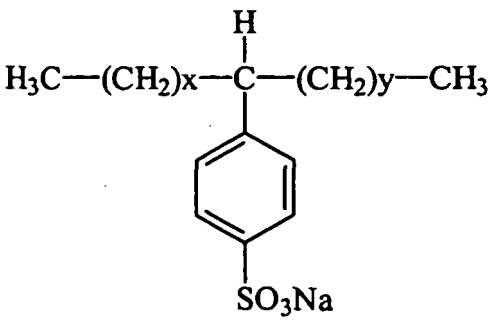
[0099] Olefinsulfonate werden technisch durch Reaktion von α-Olefinen mit Schwefeltrioxid hergestellt: Hierbei bilden sich intermediär Zwitterionen, welche sich zu sogenannten Sultonen cyclisieren. Unter geeigneten Bedingungen (alkalische oder saure Hydrolyse) reagieren diese Sultone zu Hydroxylalkansulfonsäuren bzw. Alkensulfonsäuren, welche beide ebenfalls als Aniontensidsäuren eingesetzt werden können.

[0100] Alkylbenzolsulfonate als leistungsstarke anionische Tenside sind seit den dreißiger Jahren des letzten Jahrhunderts bekannt. Damals wurden durch Monochlorierung von Kogasin-Fraktionen und anschließende Friedel-Crafts-Alkylierung Alkylbenzole hergestellt, die mit Oleum sulfoniert und mit Natronlauge neutralisiert wurden. Anfang der fünfziger Jahre wurde zur Herstellung von Alkylbenzolsulfonaten Propylen zu verzweigtem α-Dodecylen tetramerisiert und das Produkt über eine Friedel-Crafts-Reaktion unter Verwendung von Aluminiumtrichlorid oder Fluorwasserstoff zum Tetrapropylenbenzol umgesetzt, das nachfolgend sulfoniert und neutralisiert wurde. Diese ökonomische Möglichkeit der Herstellung von Tetrapropylenbenzolsulfonaten (TPS) führte zum Durchbruch dieser Tensidklasse, die nachfolgend die Seifen als Haupttensid in Wasch- und Reinigungsmitteln verdrängte.

[0101] Aufgrund der mangelnden biologischen Abbaubarkeit von TPS bestand die Notwendigkeit, neue Alkylbenzolsulfonate darzustellen, die sich durch ein verbessertes ökologische Verhalten auszeichnen. Diese Erfordernisse werden von linearen Alkylbenzolsulfonaten erfüllt, welche heute die fast ausschließlich hergestellten Alkylbenzolsulfonate sind und mit dem Kurzzeichen ABS bzw. LAS belegt werden.

[0102] Lineare Alkylbenzolsulfonate werden aus linearen Alkylbenzolen hergestellt, welche wiederum aus linearen Olefinen zugänglich sind. Hierzu werden großtechnisch Petroleumfraktionen mit Molekularsieben in die n-Paraffine der gewünschten Reinheit aufgetrennt und zu den n-Olefinen dehydriert, wobei sowohl α- als auch i-Olefine resultieren. Die entstandenen Olefine werden dann in Gegenwart saurer Katalysatoren mit Benzol zu den Alkylbenzolen umgesetzt, wobei die Wahl des Friedel-Crafts-Katalysators einen Einfluß auf die Isomerenverteilung der entstehenden linearen Alkylbenzole hat: Bei Verwendung von Aluminiumtrichlorid liegt der Gehalt der 2-Phenyl-Isomere in der Mischung mit den 3-, 4-, 5- und anderen Isomeren bei ca. 30 Gew.-%, wird hingegen Fluorwasserstoff als Katalysator eingesetzt, läßt sich der Gehalt an 2-Phenyl-Isomer auf ca. 20 Gew.-% senken. Die Sulfonierung der linearen Alkylbenzole schließlich gelingt heute großtechnisch mit Oleum, Schwefelsäure oder gasförmigem Schwefeltrioxid, wobei letzteres die weitaus größte Bedeutung hat. Zur Sulfonierung werden spezielle Film- oder Rohrbündelreaktoren eingesetzt, die als Produkt eine 97 Gew.-%ige Alkylbenzolsulfonsäure (ABSS) liefern, die im Rahmen der vorliegenden Erfindung als Aniontensidsäure einsetzbar ist.

[0103] Durch Wahl des Neutralisationsmittels lassen sich aus den ABSS die unterschiedlichsten Salze, d.h. Alkylbenzolsulfonate, gewinnen. Aus Gründen der Ökonomie ist es hierbei bevorzugt, die Alkalimetallsalze und unter diesen bevorzugt die Natriumsalze der ABSS herzustellen und einzusetzen. Diese lassen sich durch die allgemeine Formel IX beschreiben:



(IX),

in der die Summe aus x und y üblicherweise zwischen 5 und 13 liegt. Erfindungsgemäß bevorzugt als Aniontensid in Säureform sind C_{8-16}-, vorzugsweise C_{9-13}-Alkylbenzolsulfonsäuren. Es ist im Rahmen der vorliegenden Erfindung

weiterhin bevorzugt, C_{8-16}-, vorzugsweise C_{9-13}-Alkybenzolsulfonsäuren einzusetzen, die sich von Alkylbenzolen ableiten, welche einen Tetralingehalt unter 5 Gew.-%, bezogen auf das Alkylbenzol, aufweisen. Weiterhin bevorzugt ist es, Alkylbenzolsulfonsäuren zu verwenden, deren Alkylbenzole nach dem HF-Verfahren hergestellt wurden, so daß die eingesetzten C_{8-16}-, vorzugsweise C_{9-13}-Alkybenzolsulfonsäuren einen Gehalt an 2-Phenyl-Isomer unter 22 Gew.-%, bezogen auf die Alkylbenzolsulfonsäure, aufweisen.

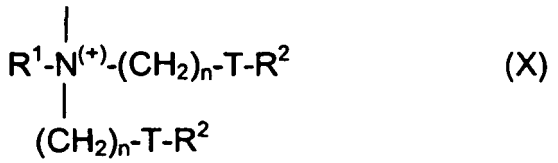
[0104] Die vorstehend genannten Aniontenside in ihrer Säureform können alleine oder in Mischung miteinander eingesetzt werden. Es ist aber auch möglich und bevorzugt, daß dem Aniontensid in Säureform vor der Zugabe auf das/die Trägermaterial(ien) weitere, vorzugsweise saure, Inhaltsstoffe von Wasch- und Reinigungsmitteln in Mengen von 0,1 bis 40 Gew.-%, vorzugsweise von 1 bis 15 Gew.-% und insbesondere von 2 bis 10 Gew.-%, jeweils bezogen auf das Gewicht der umzusetzenden Mischung, zugemischt werden.

[0105] Selbstverständlich ist es auch möglich, die Aniontenside teil- oder vollneutralisiert einzusetzen. Diese Salze können dann als Lösung, Suspension oder Emulsion in der Granulierflüssigkeit vorliegen, aber auch als Feststoff Bestandteil des Feststoffbetts sein. Als Kationen für solche Aniontenside bieten sich neben den Alkalimetallen (hier insbesondere nach Anspruch- und K-Salze) Ammoniumsowie Mono-, Di- oder Triethanolalkonium-Ionen an. Anstelle von Mono-, Di- oder Triethanolamin können auch die analogen Vertreter des Mono-, Di- oder Trimethanolamins bzw. solche der Alkanolamine höherer Alkohole quatemiert und als Kation zugegen sein.

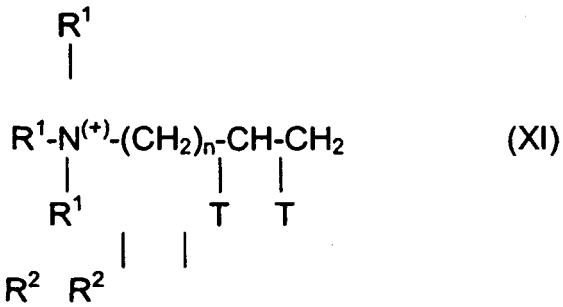
[0106] Auch Kationtenside lassen sich mit Vorteil als Aktivsubstanz einsetzen. Das Kationtensid kann dabei in seiner Lieferform direkt in den Mischer gegeben werden, oder in Form einer flüssigen bis pastösen Kationtensid-Zubereitungsform auf den festen Träger aufgedüst werden. Solche Kationtensid-Zubereitungsformen lassen sich beispielsweise durch Mischen handelsüblicher Kationtenside mit Hilfsstoffen wie nichtionischen Tensiden, Polyethylenglycolen oder Polyolen herstellen. Auch niedere Alkohole wie Ethanol und Isopropanol können eingesetzt werden, wobei die Menge an solchen niederen Alkoholen in der flüssigen Kationtensid-Zubereitungsform aus den obengenannten Gründen unter 10 Gew.-% liegen sollte.

[0107] Als Kationtenside kommen für die erfindungsgemäßen Mittel alle üblichen Stoffe in Betracht, wobei Kationtenside mit textilweichmachender Wirkung deutlich bevorzugt sind.

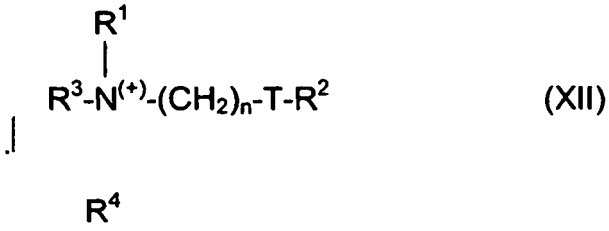
[0108] Die erfindungsgemäßen Mittel können als kationische Aktivsubstanzen mit textilweichmachender Wirkung ein oder mehrere kationische, textilweichmachende Mittel der Formeln X, XI oder XII enthalten:



(X)



(XI)



(XII)

worin jede Gruppe R^1 unabhängig voneinander ausgewählt ist aus C_{1-6}-Alkyl-, - Alkenyl- oder -Hydroxyalkylgruppen; jede Gruppe R^2 unabhängig voneinander ausgewählt ist aus C_{8-28}-Alkyl- oder -Alkenylgruppen; $R^3 = R^1$ oder $(CH_2)_n$-T-R^2; $R^4 = R^1$ oder R^2 oder $(CH_2)_n$-T-R^2; T = $-CH_2-$, -O-CO- oder -CO-O- und n eine ganze Zahl von 0 bis 5 ist.

[0109] In bevorzugten Ausführungsformen der vorliegenden Erfindung enthalten die Mittel zusätzlich Niotensid(e) als Aktivsubstanz.

[0110] 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 C_{12-14}-Alkohole mit 3 EO oder 4 EO, C_{9-11}-Alkohol mit 7 EO, C_{13-15}-Alkohole mit 3 EO, 5 EO, 7 EO oder 8 EO, C_{12-18}-Alkohole mit 3 EO, 5 EO oder 7 EO und Mischungen aus diesen, wie Mischungen aus C_{12-14}-Alkohol mit 3 EO und C_{12-18}-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 eingeengte 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.

[0111] Außerdem können als weitere nichtionische Tenside auch Alkylglykoside der allgemeinen Formel $RO(G)_x$ eingesetzt werden, 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 das Symbol ist, das für eine Glykoseeinheit mit 5 oder 6 C-Atomen, vorzugsweise für Glucose, steht. Der Oligomerisierungsgrad x, der die Verteilung von Monoglykosiden und Oligoglykosiden angibt, ist eine beliebige Zahl zwischen 1 und 10; vorzugsweise liegt x bei 1,2 bis 1,4.

[0112] 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.

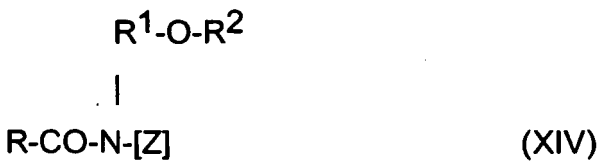
[0113] Auch nichtionische Tenside vom Typ der Aminoxide, beispielsweise N-Kokos-alkyl-N,N-dimethylaminoxid und N-Talgalkyl-N,N-dihydroxyethylaminoxid, und der Fettsäurealkanolamide können geeignet sein. Die Menge dieser nichtionischen Tenside beträgt vorzugsweise nicht mehr als die der ethoxylierten Fettalkohole, insbesondere nicht mehr als die Hälfte davon.

[0114] Weitere geeignete Tenside sind Polyhydroxyfettsäureamide der Formel XIII,



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 Polyhydroxyfettsäureamiden 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.

[0115] Zur Gruppe der Polyhydroxyfettsäureamide gehören auch Verbindungen der Formel XIV,



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.

[0116] [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.

[0117] Es ist für viele Anwendungen besonders bevorzugt, wenn das Verhältnis von Aniontensid(en) zu Niotensid(en) zwischen 10:1 und 1:10, vorzugsweise zwischen 7,5:1 und 1:5 und insbesondere zwischen 5:1 und 1:2 beträgt. Bevorzugt sind dabei erfindungsgemäße Behälter, die Tensid(e), vorzugsweise anionische(s) und/oder nichtionische(s) Tensid(e), in Mengen von 5 bis 80 Gew.-%, vorzugsweise von 7,5 bis 70 Gew.-%, besonders bevorzugt von 10 bis 60 Gew.-% uns insbesondere von 12,5 bis 50 Gew.-%, jeweils bezogen auf das Gewicht der umschlossenen Feststoffe, enthalten.

[0118] Wie bereits erwähnt, beschränkt sich der Einsatz von Tensiden bei Reinigungsmitteln für das maschinelle Geschirrspülen vorzugsweise auf den Einsatz nichtionischer Tenside in geringen Mengen. Erfindungsgemäße Mittel für das maschinelle Geschirrspülen enthalten daher vorzugsweise nur bestimmte nichtionische Tenside, die nachstehend beschrieben sind. Als Tenside werden in maschinellen Geschirrspülmitteln üblicherweise lediglich schwachschäumende nichtionische Tenside eingesetzt. Vertreter aus den Gruppen der anionischen, kationischen oder amphoteren Tenside haben dagegen eine geringere Bedeutung. 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 C_{12-14}-Alkohole mit 3 EO oder 4 EO, C_{9-11}-Alkohol mit 7 EO, C_{13-15}-Alkohole mit 3 EO, 5 EO, 7 EO oder 8 EO, C_{12-18}-Alkohole mit 3 EO, 5 EO oder 7 EO und Mischungen aus diesen, wie Mischungen aus C_{12-14}-Alkohol mit 3 EO und C_{12-18}-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 eingeengte 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.

[0119] Insbesondere bei Reinigungsmitteln für das maschinelle Geschirrspülen ist es bevorzugt, daß diese ein nichtionisches Tensid enthalten, das einen Schmelzpunkt oberhalb Raumtemperatur aufweist, bevorzugt ein nichtionisches Tensid mit einem Schmelzpunkt oberhalb von 20°C. Bevorzugt einzusetzende nichtionische Tenside weisen Schmelzpunkte oberhalb von 25°C auf, besonders bevorzugt einzusetzende nichtionische Tenside haben Schmelzpunkte zwischen 25 und 60°C, insbesondere zwischen 26,6 und 43,3°C.

[0120] Geeignete 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.

[0121] 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.

[0122] 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.

[0123] 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.

[0124] Das bei Raumtemperatur feste 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.

[0125] Weitere besonders bevorzugt einzusetzende Niotenside mit Schmelzpunkten oberhalb Raumtemperatur ent-

halten 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.

[0126] Nichtionische Tenside, die mit besonderem Vorzug eingesetzt werden können, sind beispielsweise unter dem Namen Poly Tergent® SLF-18 von der Firma Olin Chemicals erhältlich.

[0127] Ein weiter bevorzugtes Tensid läßt sich durch die Formel

$$R^1O[CH_2CH(CH_3)O]_x[CH_2CH_2O]_y[CH_2CH(OH)R^2]$$

beschreiben, 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.

[0128] Weitere bevorzugt einsetzbare Niotenside sind die endgruppenverschlossenen Poly(oxyalkylierten) Niotenside der Formel

$R^1O[CH_2CH(R^3)O]_x[CH_2]_kCH(OH)[CH_2]_jOR^2$ 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.

[0129] 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 aneinandergefügt 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.

[0130] 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

$R^1O[CH_2CH(R^3)O]_xCH_2CH(OH)CH_2OR^2$ 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 annehmen.

Enzyme

[0131] Erfindungsgemäße Mittel können zur Steigerung der Wasch-, beziehungsweise Reinigungsleistung Enzyme enthalten, wobei prinzipiell alle im Stand der Technik für diese Zwecke etablierten Enzyme einsetzbar sind. Hierzu gehören insbesondere Proteasen, Amylasen, Lipasen, Hemicellulasen, Cellulasen oder Oxidoreduktasen, sowie vorzugsweise deren Gemische. Diese Enzyme sind im Prinzip natürlichen Ursprungs; ausgehend von den natürlichen Molekülen stehen für den Einsatz in Wasch- und Reinigungsmitteln verbesserte Varianten zur Verfügung, die entsprechend bevorzugt eingesetzt werden. Erfindungsgemäße Mittel enthalten Enzyme vorzugsweise in Gesamtmengen von 1×10^{-6} bis 5 Gewichts-Prozent bezogen auf aktives Protein. Die Proteinkonzentration kann mit Hilfe bekannter Methoden, zum Beispiel dem BCA-Verfahren (Bicinchoninsäure; 2,2'-Bichinolyl-4,4'-dicarbonsäure) oder dem Biuret-Verfahren bestimmt werden.

[0132] Unter den Proteasen sind solche vom Subtilisin-Typ bevorzugt. Beispiele hierfür sind die Subtilisine BPN' und Carlsberg, die Protease PB92, die Subtilisine 147 und 309, die Alkalische Protease aus *Bacillus lentus,* Subtilisin DY und die den Subtilasen, nicht mehr jedoch den Subtilisinen im engeren Sinne zuzuordnenden Enzyme Thermitase, Proteinase K und die Proteasen TW3 und TW7. Subtilisin Carlsberg ist in weiterentwickelter Form unter dem Handelsnamen Alcalase® von der Firma Novozymes A/S, Bagsværd, Dänemark, erhältlich. Die Subtilisine 147 und 309 werden

unter den Handelsnamen Esperase®, beziehungsweise Savinase® von der Firma Novozymes vertrieben. Von der Protease aus *Bacillus lentus* DSM 5483 leiten sich die unter der Bezeichnung BLAP® geführten Varianten ab.

[0133] Weitere brauchbare Proteasen sind beispielsweise die unter den Handelsnamen Durazym®, Relase®, Everlase®, Nafizym, Natalase®, Kannase® und Ovozymes® von der Firma Novozymes, die unter den Handelsnamen, Purafect®, Purafect® OxP und Properase® von der Firma Genencor, das unter dem Handelsnamen Protosol® von der Firma Advanced Biochemicals Ltd., Thane, Indien, das unter dem Handelsnamen Wuxi® von der Firma Wuxi Snyder Bioproducts Ltd., China, die unter den Handelsnamen Proleather® und Protease P® von der Firma Amano Pharmaceuticals Ltd., Nagoya, Japan, und das unter der Bezeichnung Proteinase K-16 von der Firma Kao Corp., Tokyo, Japan, erhältlichen Enzyme.

[0134] Beispiele für erfindungsgemäß einsetzbare Amylasen sind die α-Amylasen aus *Bacillus licheniformis,* aus *B. amyloliquefaciens* oder aus *B. stearothermophilus* sowie deren für den Einsatz in Wasch- und Reinigungsmitteln verbesserte Weiterentwicklungen. Das Enzym aus *B. licheniformis* ist von der Firma Novozymes unter dem Namen Termamyl® und von der Firma Genencor unter dem Namen Purastar®ST erhältlich. Weiterentwicklungsprodukte dieser α-Amylase sind von der Firma Novozymes unter den Handelsnamen Duramyl® und Termamyl®ultra, von der Firma Genencor unter dem Namen Purastar®OxAm und von der Firma Daiwa Seiko Inc., Tokyo, Japan, als Keistase® erhältlich. Die α-Amylase von *B. amyloliquefaciens* wird von der Firma Novozymes unter dem Namen BAN® vertrieben, und abgeleitete Varianten von der α-Amyiase aus *B. stearothermophilus* unter den Namen BSG® und Novamyl®, ebenfalls von der Firma Novozymes.

[0135] Des weiteren sind für diesen Zweck die α-Amylase aus *Bacillus sp.* A 7-7 (DSM 12368) und die Cyclodextrin-Glucanotransferase (CGTase) aus *B. agaradherens* (DSM 9948) hervorzuheben; ebenso sind Fusionsprodukte der genannten Moleküle einsetzbar.

[0136] Darüber hinaus sind die unter den Handelsnamen Fungamyl® von der Firma Novozymes erhältlichen Weiterentwicklungen der α-Amylase aus *Aspergillus niger* und *A. oryzae* geeignet. Ein weiteres Handelsprodukt ist beispielsweise die Amylase-LT®.

[0137] Erfindungsgemäße Mittel können Lipasen oder Cutinasen insbesondere wegen ihrer Triglycerid-spaltenden Aktivitäten enthalten, aber auch, um aus geeigneten Vorstufen *in situ* Persäuren zu erzeugen. Hierzu gehören beispielsweise die ursprünglich aus *Humicola lanuginosa* (*Thermomyces lanuginosus*) erhältlichen, beziehungsweise weiterentwickelten Lipasen, insbesondere solche mit dem Aminosäureaustausch D96L. Sie werden beispielsweise von der Firma Novozymes unter den Handelsnamen Lipolase®, Lipotase®Uttra, LipoPrime®, Lipozyme® und Lipex® vertrieben. Desweiteren sind beispielsweise die Cutinasen einsetzbar, die ursprünglich aus *Fusarium solani pisi* und *Humicola insolens* isoliert worden sind. Ebenso brauchbare Lipasen sind von der Firma Amano unter den Bezeichnungen Lipase CE®, Lipase P®, Lipase B®, beziehungsweise Lipase CES®, Lipase AKG®, Bacillis sp. Lipase®, Lipase AP®, Lipase M-AP® und Lipase AML® erhältlich. Von der Firma Genencor sind beispielsweise die Lipasen beziehungsweise Cutinasen einsetzbar, deren Ausgangsenzyme ursprünglich aus *Pseudomonas mendocina* und *Fusarium solanii* isoliert worden sind. Als weitere wichtige Handelsprodukte sind die ursprünglich von der Firma Gist-Brocades vertriebenen Präparationen M1 Lipase® und Lipomax® und die von der Firma Meito Sangyo KK, Japan, unter den Namen Lipase MY-30®, Lipase OF® und Lipase PL® vertriebenen Enzyme zu erwähnen, ferner das Produkt Lumafast® von der Firma Genencor.

[0138] Erfindungsgemäße Mittel können, insbesondere wenn sie für die Behandlung von Textilien gedacht sind, Cellulasen enthalten, je nach Zweck als reine Enzyme, als Enzympräparationen oder in Form von Mischungen, in denen sich die einzelnen Komponenten vorteilhafterweise hinsichtlich ihrer verschiedenen Leistungsaspekte ergänzen. Zu diesen Leistungsaspekten zählen insbesondere Beiträge zur Primärwaschleistung, zur Sekundärwaschleistung des Mittels (Antiredepositionswirkung oder Vergrauungsinhibition) und Avivage (Gewebewirkung), bis hin zum Ausüben eines "stone washed"-Effekts.

[0139] Eine brauchbare pilzliche, Endoglucanase(EG)-reiche Cellulase-Präparation, beziehungsweise deren Weiterentwicklungen werden von der Firma Novozymes unter dem Handelsnamen Celluzyme® angeboten. Die ebenfalls von der Firma Novozymes erhältlichen Produkte Endolase® und Carezyme® basieren auf der 50 kD-EG, beziehungsweise der 43 kD-EG aus *H. insolens* DSM 1800. Weitere mögliche Handelsprodukte dieser Firma sind Cellusoft® und Renozyme®. Ebenso ist die 20 kD-EG Cellulase aus *Melanocarpus,* die von der Firma AB Enzymes, Finnland, unter den Handelsnamen Ecostone® und Biotouch® erhältlich ist, einsetzbar. Weitere Handelprodukte der Firma AB Enzymes sind Econase® und Ecopulp®. Eine weitere geeignete Cellulase aus *Bacillus sp.* CBS 670.93 ist von der Firma Genencor unter dem Handelsnamen Puradax® erhältlich. Weitere Handelsprodukte der Firma Genencor sind "Genencor detergent cellulase L" und IndiAge®Neutra.

[0140] Erfindungsgemäße Mittel können weitere Enzyme enthalten, die unter dem Begriff Hemicellulasen zusammengefaßt werden. Hierzu gehören beispielsweise Mannanasen, Xanthanlyasen, Pektinlyasen (=Pektinasen), Pektinesterasen, Pektatlyasen, Xyloglucanasen (=Xylanasen), Pullulanasen und β-Glucanasen. Geeignete Mannanasen sind beispielsweise unter den Namen Gamanase® und Pektinex AR® von der Firma Novozymes, unter dem Namen Rohapec® B1 L von der Firma AB Enzymes und unter dem Namen Pyrolase® von der Firma Diversa Corp., San Diego, CA, USA erhältlich. Die aus *B. subtilis* gewonnene β-Glucanase ist unter dem Namen Cereflo® von der Firma Novozymes erhältlich.

[0141] Zur Erhöhung der bleichenden Wirkung können erfindungsgemäße Wasch- oder Reinigungsmittel Oxidoreduktasen, beispielsweise Oxidasen, Oxygenasen, Katalasen, Peroxidasen, wie Halo-, Chloro-, Bromo-, Lignin-, Glucose- oder Mangan-peroxidasen, Dioxygenasen oder Laccasen (Phenoloxidasen, Polyphenoloxidasen) enthalten. Als geeignete Handelsprodukte sind Denilite® 1 und 2 der Firma Novozymes zu nennen. Vorteilhafterweise werden zusätzlich vorzugsweise organische, besonders bevorzugt aromatische, mit den Enzymen wechselwirkende Verbindungen zugegeben, um die Aktivität der betreffenden Oxidoreduktasen zu verstärken (Enhancer) oder um bei stark unterschiedlichen Redoxpotentialen zwischen den oxidierenden Enzymen und den Anschmutzungen den Elektronenfluß zu gewährleisten (Mediatoren).

[0142] Die in erfindungsgemäßen Mitteln eingesetzten Enzyme stammen entweder ursprünglich aus Mikroorganismen, etwa der Gattungen *Bacillus, Streptomyces, Humicola,* oder *Pseudomonas,* und/oder werden nach an sich bekannten biotechnologischen Verfahren durch geeignete Mikroorganismen produziert, etwa durch transgene Expressionswirte der Gattungen *Bacillus* oder filamentöse Fungi.

[0143] Die Aufreinigung der betreffenden Enzyme erfolgt günstigerweise über an sich etablierte Verfahren, beispielsweise über Ausfällung, Sedimentation, Konzentrierung, Filtration der flüssigen Phasen, Mikrofiltration, Ultrafiltration, Einwirken von Chemikalien, Desodorierung oder geeignete Kombinationen dieser Schritte.

[0144] Erfindungsgemäßen Mitteln können die Enzyme in jeder nach dem Stand der Technik etablierten Form zugesetzt werden. Hierzu gehören beispielsweise die durch Granulation, Extrusion oder Lyophilisierung erhaltenen festen Präparationen oder, insbesondere bei flüssigen oder gelförmigen Mitteln, Lösungen der Enzyme, vorteilhafterweise möglichst konzentriert, wasserarm und/oder mit Stabilisatoren versetzt.

[0145] Alternativ können die Enzyme sowohl für die feste als auch für die flüssige Darreichungsform verkapselt werden, beispielsweise durch Sprühtrocknung oder Extrusion der Enzymlösung zusammen mit einem, vorzugsweise natürlichen Polymer oder in Form von Kapseln, beispielsweise solchen, bei denen die Enzyme wie in einem erstarrten Gel eingeschlossen sind oder in solchen vom Kem-Schale-Typ, bei dem ein enzymhaltiger Kern mit einer Wasser-, Luft- und/oder Chemikalien-undurchlässigen Schutzschicht überzogen ist. In aufgelagerten Schichten können zusätzlich weitere Wirkstoffe, beispielsweise Stabilisatoren, Emulgatoren, Pigmente, Bleich- oder Farbstoffe aufgebracht werden. Derartige Kapseln werden nach an sich bekannten Methoden, beispielsweise durch Schüttel- oder Rollgranulation oder in Fluidbed-Prozessen aufgebracht. Vorteilhafterweise sind derartige Granulate, beispielsweise durch Aufbringen polymerer Filmbildner, staubarm und aufgrund der Beschichtung lagerstabil.

[0146] Weiterhin ist es möglich, zwei oder mehrere Enzyme zusammen zu konfektionieren, so dass ein einzelnes Granulat mehrere Enzymaktivitäten aufweist.

[0147] Ein in einem erfindungsgemäßen Mittel enthaltenes Protein und/oder Enzym kann besonders während der Lagerung gegen Schädigungen wie beispielsweise Inaktivierung, Denaturierung oder Zerfall etwa durch physikalische Einflüsse, Oxidation oder proteolytische Spaltung geschützt werden. Bei mikrobieller Gewinnung der Proteine und/oder Enzyme ist eine Inhibierung der Proteolyse besonders bevorzugt, insbesondere wenn auch die Mittel Proteasen enthalten. Erfindungsgemäße Mittel können zu diesem Zweck Stabilisatoren enthalten; die Bereitstellung derartiger Mittel stellt eine bevorzugte Ausführungsform der vorliegenden Erfindung dar.

[0148] Eine Gruppe von Stabilisatoren sind reversible Proteaseinhibitoren. Häufig werden Benzamidin-Hydrochlorid, Borax, Borsäuren, Boronsäuren oder deren Salze oder Ester verwendet, darunter vor allem Derivate mit aromatischen Gruppen, etwa ortho-,meta- oder para-substituierte Phenylboronsäuren, beziehungsweise deren Salze oder Ester. Weiterhin sind Peptidaldehyde, das heißt Oligopeptide mit reduziertem C-Terminus geeignet. Als peptidische Proteaseinhibitoren sind unter anderem Ovomucoid und Leupeptin zu erwähnen; eine zusätzliche Option ist die Bildung von Fusionsproteinen aus Proteasen und Peptid-Inhibitoren.

[0149] Weitere Enzymstabilisatoren sind Aminoalkohole wie Mono-, Di-, Triethanol- und -Propanolamin und deren Mischungen, aliphatische Carbonsäuren bis zu C_{12}, wie Bernsteinsäure, andere Dicarbonsäuren oder Salze der genannten Säuren. Auch endgruppenverschlossene Fettsäureamidalkoxylate sind als Stabilisatoren einsetzbar.

[0150] Niedere aliphatische Alkohole, vor allem aber Polyole, wie beispielsweise Glycerin, Ethylenglykol, Propylenglykol oder Sorbit sind weitere häufig eingesetzte Enzymstabilisatoren. Weiterhin schützt auch Di-Glycerinphosphat gegen Denaturierung durch physikalische Einflüsse. Ebenso werden Calciumsalze verwendet, wie beispielsweise Calciumacetat oder Calcium-Formiat sowie Magnesiumsalze.

[0151] Polyamid-Oligomere oder polymere Verbindungen wie Lignin, wasserlösliche Vinyl-Copolymere oder, wie Cellulose-Ether, Acryl-Polymere und/oder Polyamide stabilisieren die Enzym-Präparation unter anderem gegenüber physikalischen Einflüssen oder pH-Wert-Schwankungen. Polyamin-N-Oxid-enthaltende Polymere wirken gleichzeitig als Enzymstabilisatoren und als Farbübertragungsinhibitoren. Andere polymere Stabilisatoren sind die linearen C_8-C_{18} Polyoxyalkylene. Alkylpolyglycoside können gemäß den ebenfalls die enzymatischen Komponenten des erfindungsgemäßen Mittels stabilisieren und sogar in ihrer Leistung steigern. Vernetzte N-haltige Verbindungen erfüllen eine Doppelfunktion als Soil-release-Agentien und als Enzym-Stabilisatoren.

[0152] Reduktionsmittel und Antioxidantien wie Natrium-Sulfit oder reduzierende Zucker erhöhen die Stabilität der Enzyme gegenüber oxidativem Zerfall.

[0153] Bevorzugt werden Kombinationen von Stabilisatoren verwendet, beispielsweise aus Polyolen, Borsäure und/oder Borax, die Kombination von Borsäure oder Borat, reduzierenden Salzen und Bernsteinsäure oder anderen Dicarbonsäuren oder die Kombination von Borsäure oder Borat mit Polyolen oder Polyaminoverbindungen und mit reduzierenden Salzen. Die Wirkung von Peptid-Aldehyd-Stabilisatoren kann durch die Kombination mit Borsäure und/oder Borsäurederivaten und Polyolen gesteigert und gemäß durch die zusätzliche Verwendung von zweiwertigen Kationen, wie zum Beispiel Calcium-Ionen weiter verstärkt werden.

[0154] Besonders bevorzugt ist im Rahmen der vorliegenden Erfindung der Einsatz flüssiger Enzymformulierungen. Hier sind erfindungsgemäße Mittel bevorzugt, die zusätzlich Enzyme und/oder Enzymzubereitungen, vorzugsweise feste und/oder flüssige Protease-Zubereitungen und/oder Amylase-Zubereitungen, in Mengen von 1 bis 5 Gew.-%, vorzugsweise von 1,5 bis 4,5 und insbesondere von 2 bis 4 Gew.-%, jeweils bezogen auf das gesamte Mittel, enthalten.

[0155] Als Elektrolyte aus der Gruppe der anorganischen Salze kann eine breite Anzahl der verschiedensten Salze eingesetzt werden. Bevorzugte Kationen sind die Alkali- und Erdalkalimetalle, bevorzugte Anionen sind die Halogenide und Sulfate. Aus herstellungstechnischer Sicht ist der Einsatz von NaCl oder $MgCl_2$ in den erfindungsgemäßen Granulaten bevorzugt.

Bezugszeichen

[0156]

1	Packmittelsystem,
2	Spendervorrichtung
3	Packmittel
4	Zubereitung
5	Betätigungsmittel
6	Fördermittel
7	Steigrohr
8	Anschluss
9	Druckleitung
10	Saugleitung
11	Aufnahmemittel
12	Portionspatronen
13	Zubereitung
14	Achsenelement
15	Lager
16	Aufnahme
17	Ventil
18	Ventil
19	Federelement
20	Perforation

21 Kopplungselement

22 Lüftungsventil

23 Mundstück

24 Verschluss

25 Patronenkammer

26 Stellrad

27 Mischkammer

28 Sichtfenster

Fig. 1 Spendervonichtung mit horizontaler Aufnahmeschale für Portionspatronen in der Querschnittsansicht

Fig. 2 Spendervorrichtung mit vertikaler Aufnahmeschale für Portionspatronen in der Querschnittsansicht

Fig. 3 Packmittelsystem mit Aufnahmemittel für Portionspatronen an der Saugseite des Fördermittels in der Querschnittsansicht

Fig. 4 Packmittelsystem mit Aufnahmemittel für Portionspatronen an der Druckseite des Fördermittels in der Querschnittsansicht

Fig. 5 Packmittelsystem mit Zweikammerflasche in der Querschnittsansicht

Fig. 6 Spendervorrichtung mit drehbar gelagerter Aufnahmetrommel für Portionspatronen in der Querschnittsansicht

Fig. 7 Spendervorrichtung mit Ventilanordnung in der Querschnittsansicht

Fig. 8 Spendervorrichtung mit drehbar gelagertem Stellrad in der Querschnittsansicht

Fig. 9 Spendervorrichtung mit zwei separaten Fördermitteln und einer Mischkammer in der Querschnittsansicht

Fig. 10 Aufnahmetrommel für Portionspatronen in der Querschnittsansicht

Fig. 11 Portionspatrone in Aufnahmetrommel in der Querschnittsansicht

Fig. 12 Aufnahmetrommel mit integrierten Portionspatronen in der Querschnittsansicht

Fig. 13 Aufnahmemagazin mit Portionspatronen in der Querschnittsansicht

Fig. 14 Aufnahmeblister mit Portionspatronen in der Aufsicht

Fig. 15 Packmittelsystem mit Aufnahmemittel für Portionspatronen in einem vertikal zu betätigenden Pumpspender in der Querschnittsansicht

Fig. 16 Packmittelsystem mit Aufnahmemittel für Portionspatronen in einer Aerosolverpackung in der Querschnittsansicht

Fig. 17 Packmittelsystem mit Aufnahmeschale für Portionspatronen in einem quetschbaren Behälter in der Querschnittsansicht

[0157] Fig. 1 und 2 offenbaren die technisch einfachsten Ausführungsformen der Erfindung. Fig. 1 zeigt eine Spendervorrichtung 2 mit einer in der Spendervorrichtung 2 integrierten Pumpe 6. Die Pumpe 6 ist mit einem Betätigungsmittel 5 gekoppelt, dass als ein angelenkter Hebel ausgeführt ist. Ein Betätigen des Betätigungsmittels 5 durch Ziehen des

freien Hebelendes zur Spendervorrichtung hin bewirkt hierbei einen Pumphub der Pumpe 6. Die Kopplung des Betätigungsmittels 5 mit der Pumpe 6 führt der Fachmann mit den im Stand der Technik hinlänglich bekannten, insbesondere mechanischen oder elektrischen Kopplungsmitteln aus.

[0158] An der Pumpe 6 ist druckseitig eine Druckleitung 9 und saugseitig eine Saugleitung 10 angeschlossen. Die Saugleitung 10 ist mit dem Steigrohr 7 verbunden oder geht in das Steigrohr 7 über.

[0159] An der Saugleitung 10 ist ein Anschluss 8 ausgebildet, der mit der Saugleitung 10 kommunizierend verbunden ist. Wie in Fig. 3 gezeigt, ist es auch möglich, dass der Anschluss 8 direkt mit der Saugseite der Pumpe 6 verbunden ist.

[0160] Das von der Saugleitung 10 abgewandte Ende des Anschlusses 8-mündet in einer Aufnahme 16, in die eine Portionspatrone 12 horizontal einführbar und mittels des Mundstücks 23 an den Anschluss 8 koppelbar ist, so dass bei einem Pumphub der Pumpe 6 die in der Portionspatrone 12 befindliche Zubereitung 13 zumindest teilweise durch die Saugleitung 10 und die Druckleitung 9 an die Umgebung abgegeben wird.

[0161] Die Abgabe der Zubereitung 13 erfolgt im Wesentlichen durch den bei einem Pumphub entstehenden Unterdruck bzw. Strömung in der Saugleitung 10, wodurch die Zubereitung 13 aus der Portionspatrone 12 mitgerissen wird. Die Menge an mitgerissener Zubereitung 13 pro Pumphub der Pumpe 6 kann insbesondere durch die strömungstechnische Ausgestaltung des Anschlusses 8 und den Strömungseigenschaften der Zubereitung 13 beeinflusst werden.

[0162] Fig. 2 zeigt die aus Fig. 1 bekannte Spendervorrichtung 2 mit einer Aufnahme 16, in die eine Portionspatrone 12 vertikal fixiert werden kann. Die vertikale Positionierung der Portionspatrone 12 hat den Vorteil, dass am Anschluss 8 stets Zubereitung 13 ansteht, so lange die Portionspatron 12 mit einer Zubereitung 13 gefüllt ist. Ferner ist der Füllstand, insbesondere bei einer transparenten Ausgestaltung der Mantelfläche der Patrone 12 einfach abzulesen, insbesondere wenn die Patrone 12 über eine entsprechende Skalierung an der Mantelfläche verfügt.

[0163] Wie bereits an vorstehender Stelle erwähnt, ist über die Saugleitung 10 die Aufnahme 16 und der Anschluss 8 direkt mit der Pumpe 6 verbunden, so dass die Abgabe von Zubereitung 13 aus der Portionspatrone 12 nicht wie aus Fig. 1 bekannt durch einen Venturi-Effekt des durch das Steigrohr 7 beförderten Fluids bewirkt wird. Eine Vermischung der Zubereitungen 13 und 4 erfolgt somit nicht bereits in der Saugleitung 10, sondern erst kurz vor bzw. in der Pumpe 6. Dies kann insoweit von Vorteil sein, als dass durch eine mögliche Reaktion der beiden Zubereitungen 13 und 4 keine unerwünschten Reaktionsprodukte durch das Steigrohr 7 in das Packmittel 3 zurückfließen können.

[0164] Eine ungewollte Vermischung der Zubereitungen 13 und 4 miteinander kann auch durch eine Anordnung von Ventilen, wie sie beispielhaft in Fig. 7 dargestellt ist, realisiert sein.

[0165] Hierbei ist ein Rückschlagventil 18 im oberen Bereich des Steigrohres 7 angeordnet, dass den Durchgang der geförderten Zubereitung 4 entgegen der Förderrichtung der Zubereitung 4 selbsttätig sperrt und somit ein Zurückfließen von bereits mit Zubereitung 13 vermengten Fluids in das Packmittel 3 verhindert. Außerdem ist es möglich, ein weiteres Rückschlagventil 17 im Anschluss 8 oder in der Portionspatrone 12 vorzusehen, wodurch zusätzlich eine ungewollte Vermischung der in der Portionspatrone 12 befindlichen Zubereitung 13 mit der Zubereitung 4 unterbunden wird.

[0166] Wie in Fig. 3 gezeigt ist, ist die aus Fig. 1 bzw. Fig. 2 bekannte Spendervorrichtung 2 auf ein Packmittel 3 dichtig aufsetzbar und bildet so ein entsprechendes Packmittelsystem 1 zur zeitgleichen Abgabe wenigstens zweier Zubereitungen 13 und 4.

[0167] Das Packmittel 3 ist als Flasche und die Spendervorrichtung 2 als Trigger-Sprühkopf ausgeformt. Das Steigrohr 7 der Spendervorrichtung 2 verläuft durch das Füllvolumen der Flasche 3 und mündet in der pumpfähigen Zubereitung 4. Beim Pumpen wird die Zubereitung 4 nachfolgend durch das Steigrohr 7, die Saugleitung 10, die Pumpe 6 und die Druckleitung 9 in die Umgebung gefördert.

[0168] Die Portionspatronen 12 sind in einem Aufnahmemittel 11 angeordnet, dass trommelförmig ausgebildet und derart drehbar im Trigger-Sprühkopf 2 angeordnet ist, dass durch Drehung der Trommel 11 jeweils eine Portionspatrone 12 an den saugseitig angeordneten Anschluss 8 gekoppelt wird. Wie in Fig. 4 gezeigt ist es auch denkbar, das Aufnahmemittel 11 bzw. die Portionspatronen 12 an einen druckseitig angeordneten Anschluss 8 zu koppeln. In beiden Fällen erfolgt die Zumischung der Zubereitung 13 mittels des durch die Strömung in der Saugleitung 10 bzw. Druckleitung 9 bewirkten Unterdrucks im Anschluss 8.

[0169] Wie Fig. 5 offenbart, kann die erfindungsgemäße Spendervonichtung 2 auch für die Verwendung mit Mehrkammergebinden vorgesehen sein. Die Flasche 3 weist eine erste Kammer 3a und eine zweite Kammer 3b auf, wobei die erste Kammer 3a mit einer ersten Zubereitung 4a und die zweite Kammer 3b mit einer zweiten Zubereitung 4b befüllt ist. In die jeweiligen Kammern 3a und 3b sind jeweils ein erstes Steigrohr 7a und eine zweites Steigrohr 7b eingetaucht. Die Steigrohre 7a und 7b sind mit der Saugleitung 10 kommunizierend verbunden.

[0170] Fig. 6 zeigt die Spendervorrichtung 2 mit einer drehbar gelagerter Aufnahmetrommel 11 für Portionspatronen 12 in der Querschnittsansicht. Die Spendervorrichtung 2 weist eine Aufnahme 16 auf, in die die Aufnahmetrommel 12 positioniert werden kann. An den Stirnseiten der Aufnahme 16 sind als Achselemente 14 gegenüberliegende Stifte ausgeformt, die mit den Lagern 15 der Portionspatrone 12 eine drehbare Verbindung ausbilden. Selbstverständlich ist es auch denkbar, die Achselemente 14 an der Portionspatrone 11 und die Lager zur Aufnahme der Achselemente 14 an der Aufnahme 16 der Spendervorrichtung 2 anzuordnen.

[0171] Wie in Fig. 8 gezeigt, ist es auch möglich, die Aufnahmetrommel 11 starr in der Aufnahme 16 der Spendervor-

richtung 2 zu fixieren und den Anschluss 8 in einem Stellrad 26 anzuordnen, dass gegenüber der Spendervorrichtung drehbar gelagert ist, so dass durch Drehung des Stellrads 26 jeweils eine andere Portionspatrone 12 an den Anschluss 8 gekoppelt werden kann.

[0172] Eine weitere Ausführungsform der erfindungsgemäßen Spendervorrichtung 2 ist in Fig. 9 dargestellt. Die Spendervorrichtung 2 weist hierbei zwei Pumpen 6a, 6b auf, wobei die erste Pumpe 6a über eine erste Saugleitung 10a mit dem Anschluss 8 und die zweite Pumpe 6b über die zweite Saugleitung 10b mit dem Steigrohr 7 kommunizierend verbunden ist.

[0173] Beide Pumpen 6a, 6b sind mit dem Betätigungselement 5 gekoppelt. Auf der Druckseite der Pumpen 6a, 6b münden die Druckleitungen 9a, 9b in einer gemeinsamen Mischkammer 27, in der die Fluidströme aus der Portionspatrone 12 und dem Packmittel 3 zusammengeführt werden. Eine Druckleitung 9 verbindet die Mischkammer 27 mit der Umgebung.

[0174] Eine bevorzugte Ausführungsform eines Aufnahmemittels 11 für Portionspatronen 12 ist die in Fig. 10 abgebildete revolverartige Aufnahmetrommel. Die Aufnahmetrommel 11 ist ein im Wesentlichen zylinderförmiger Körper mit konzentrisch um das Lager 15 angeordneten Patronenkammern 25 zur Aufnahme der Portionspatronen 12. Zur optischen Kontrolle des Füllgrades der in der Aufnahmetrommel 11 angeordneten Portionspatronen 12 kann die äußere Mantelfläche der Aufnahmetrommel transparente Bereiche 28 oder Aussparungen aufweisen.

[0175] Fig. 11 zeigt eine in die Aufnahmetrommel 11 eingesetzte Portionspatrone 12, die mit einer Zubereitung 13 vollständig befüllt ist. Die Portionspatrone 12 ist lösbar mit der Aufnahmetrommel 11 verbunden. Insbesondere kann die Patrone 12 form- und/oder kraftschlüssig in der Patronenkammer 25 fixiert werden wodurch ein Ersetzen einer verbrauchten Portionspatrone 12 ermöglicht wird.

[0176] Die Portionspatrone weist an einer Stirnseite ein Mundstück 23 auf, durch das die Patrone 12 an den Anschluss 8 der Spendervorrichtung koppelbar ist. Zum Ausgleich des Unterdrucks, der durch Abgabe der Zubereitung 13 in der Portionspatrone entsteht, ist auf der dem Mundstück gegenüberliegenden Stirnseite der Portionspatrone 12 ein Lüftungsventil vorgesehen.

[0177] Die Öffnung des Mundstücks 23 ist durch einen Verschluss 24 abgedichtet. Der Verschluss kann beispielsweise als Membran ausgeformt sein, die derart konfiguriert ist, dass sie durch den durch die Pumpe 6 im Anschluss 8 erzeugten Unterdruck zerstört und die Zubereitung 13 aus der Portionspatrone 12 gefördert wird. Es ist auch denkbar, den Verschluss 24 als Silikonventil auszuführen, dass durch den eingangs erwähnten Unterdruck geöffnet wird und das sich beim Erreichen des Normaldrucks wieder schließt.

[0178] Neben dem Austausch einzelner Portionspatronen 12 aus der Aufnahmetrommel ist es, wie in Fig. 12 gezeigt, auch denkbar, die gesamte Aufnahmetrommel 11 zu ersetzen. Hierzu sind die Portionspatronen 12 durch Kavitäten in der Aufnahmetrommel 11 ausgeformt und somit unlöslich mit der Aufnahmetrommel 11 verbunden. Die Portionspatronen sind durch einen Verschluss 24 versiegelt. Zum Druckausgleich zwischen dem Inneren der Portionspatrone und der Umgebung kann die Aufnahmetrommel 11 Druckausgleichsventile 22 aufweisen.

[0179] Eine weitere Ausführungsform des Aufnahmemittels 11 für Portionspatronen 12 ist in Fig. 12 abgebildet. Die Portionspatronen 12 sind hierbei nicht wie bei der aus Figur 10 bekannten Aufnahmetrommel auf einer konzentrisch zur Drehachse angeordneten Kreisbahn sondern sind magazinartig übereinander positioniert.

[0180] Ferner ist es möglich, das Aufnahmemittel 11, wie in Fig. 14 gezeigt, als Blisterverpackung auszubilden, wobei die Portionspatronen 12 als Kavitäten des Blisters ausgestaltet sind. Zur Führung der Blisterverpackung in der Spendervorrichtung kann eine Perforation 13 am Rand der Blisterverpackung 13 vorgesehen sein, in die beispielsweise ein Zahnrad eines Transport- und Führungsmechanismus der Spendervorrichtung 2 eingreift wobei die Betätigung des Betätigungselements 5 die Freisetzung des Inhalts einer Blisterkavität 12 und den Transport einer unverbrauchten Kavität der Blisterverpackung 11 zum Anschluss 8 bewirkt.

[0181] Fig. 15 zeigt ein Packmittelsystem 1 mit einer Aufnahmetrommel 11 für Portionspatronen 12 einem vertikal zu betätigenden Pumpspender 5. Die Pumpe wird anders als bei der aus Fig. 1 bekannten Spendervorrichtung nicht durch eine im Wesentlichen horizontale sondern durch eine vertikale Betätigungskinematik angetrieben.

[0182] Derartige Spendervorrichtungen und Konfigurationen sind beispielsweise bei Seifenspendem oder Schaumspendern bekannt bei denen die Produktabgabe durch ein vertikales herunterdrücken des Spenderkopfes bewirkt wird.

[0183] Die Aufnahmetrommel 11 für die Portionspatronen 12 ist hierbei vertikal im Spenderkopf 5 drehbar angeordnet und bewegt sich mit dem Spenderkopf 5 bei dessen Betätigung.

[0184] In Fig. 16 ist eine erfindungsgemäße Spendervorrichtung 2 für eine Aerosolverpackung dargestellt. Der durch ein Treibmittel unter Druck stehende mit einer Zubereitung 4 gefüllte Behälter 3 ist durch ein Ventil 17 von der Umgebung getrennt. Durch Betätigen des Spenderkopfes 5 wird das Ventil 17 geöffnet, so dass die unter Druck stehende Zubereitung 4 an die Umgebung abgegeben wird.

[0185] Alternativ zu einer unter Druck stehenden Aerosolverpackung ist es auch denkbar, einen zur Produktfreisetzung ausreichenden Druck auf die Zubereitung 4 durch zusammenquetschen eines verformbaren Behälters 3 zu erzeugen. Ein Beispiel für eine entsprechende Konfiguration ist in Fig. 17 abgebildet, bei der die aus Fig.1 bzw. Fig.2 bekannte Spendervorrichtung auf einem vorzugsweise elastisch verformbaren Behälter 3 angeordnet ist. Der Behälter 3 ist dabei

so ausgelegt, dass durch ein Zusammendrücken der Mantelfläche, was durch die Pfeile in der Abbildung angedeutet ist, ein Druck in dem Behälter 3 ausgebildet wird, der die Zubereitung 4 durch das Steigrohr 7 und die Druckleitung 7 in die Umgebung fördert und dabei bei einer in der Aufnahme 16 fixierten und mit dem Anschluss 8 gekoppelten Portionspatrone 12 zumindest eine teilweise Abgabe der Zubereitung 13 in den Fluidstrom der Druckleitung 9 bewirkt. Für eine Anwendung der Spendervorrichtung 1 über Kopf, beispielsweise um die Zubereitungen 3,14 unter den Rand einen WCs zu applizieren, kann dass Steigrohr 7 auch kurz ausgestaltet sein, d.h. es ragt nicht wesentlich aus der Spendervorrichtung 2 in das Packmittel 3 hinein.

Patentansprüche

1. Spendervorrichtung (2) zur im Wesentlichen simultanen Abgabe wenigstens zweier voneinander verschiedener Zubereitungen (4,13) aus einem Packmittel (3), umfassend

   • zumindest ein Fördermittel (6) zum Transport einer ersten Zubereitung (4) aus dem Packmittel (3) in die Umgebung und
   • ein Betätigungsmittel (5), das mit dem Fördermittel (6) derart gekoppelt ist, dass durch eine Betätigung des Betätigungsmittels (5) die Abgabe wenigstens der ersten Zubereitung (4) aus dem Packmittel (3) bewirkt wird

   wobei die Spendervorrichtung (2) einen mit dem Fördermittel (6) kommunizierenden Anschluss (8) umfasst, an dem wenigstens eine Portionspatrone (12), die eine zweite Zubereitung (13) beinhaltet, die von der ersten, im Packmittel (3) befindlichen Zubereitung (4) verschieden ist, derart lösbar koppelbar ist, dass eine Betätigung des Betätigungsmittels (5) eine Abgabe der ersten Zubereitung (4) und der zweiten Zubereitung (13) bewirkt, **dadurch gekennzeichnet, dass** die Spendervorrichtung (2) ein Aufnahmemittel (11) zur Aufnahme einer Mehrzahl von Portionspatronen (12) umfasst und dass die Portionspatronen (12) und der Anschluss (8) derart gegeneinander beweglich in der Spendervorrichtung (2) angeordnet sind, das voneinander verschiedene Portionspatronen (12) an den Anschluss (8) koppelbar sind.

2. Spendervorrichtung nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet, dass** ein Aufnahmemittel (11) zur Aufnahme der Portionspatronen (12) oder die Portionspatrone (12) gegenüber dem Anschluss (8) bewegbar ist.

3. Spendervorrichtung nach Anspruch 2, **dadurch gekennzeichnet, dass** ein Aufnahmemittel (11) zur Aufnahme der Portionspatronen (12) oder die Portionspatrone (12) gegenüber dem Anschluss (8) drehbar ist.

4. Spendervorrichtung nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet, dass** der Anschluss (8) gegenüber ein Aufnahmemittel (11) zur Aufnahme der Portionspatronen (12) oder die Portionspatrone (12) bewegbar ist.

5. Spendervorrichtung nach Anspruch 4, **dadurch gekennzeichnet, dass** der Anschluss (8) gegenüber der ein Aufnahmemittel (11) zur Aufnahme der Portionspatronen (12) oder die Portionspatrone (12) drehbar ist.

6. Spendervorrichtung nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet, dass** die Spendervorrichtung (2) ein Kopplungselement (21) umfasst, dass mit dem Betätigungsmittel (5) gekoppelt und derart konfiguriert ist, dass die Betätigung des Betätigungsmittels (5) die Portionspatronen (12) und den Anschluss (8) derart gegeneinander bewegen, dass eine erste Portionspatrone vom Anschluss (8) entfernt und eine zweite Portionspatrone mit dem Anschluss (8) gekoppelt wird.

7. Spendervorrichtung nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet, dass** der Anschluss (8) derart ausgeführt ist, dass eine Mehrzahl von Portionspatronen (12) simultan an den Anschluss (8) koppelbar sind.

8. Spendervorrichtung nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet, dass** das Aufnahmemittel (11) eine Mehrzahl von Kammern (2) zur Aufnahme von Portionspatronen (12) umfasst.

9. Spendervorrichtung nach Anspruch 8, **dadurch gekennzeichnet, dass** das Aufnahmemittel (11) als Trommel ausgeführt ist.

10. Spendervorrichtung nach Anspruch 8, **dadurch gekennzeichnet, dass** das Aufnahmemittel (11) als Blister ausgeführt ist.

11. Spendervorrichtung nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet, dass** das Aufnahmemittel (11) eine Kammer (2) zur Aufnahme einer Mehrzahl von Portionspatronen (12) umfasst.

12. Spendervorrichtung nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet, dass** das Aufnahmemittel (11) in der Aufnahmeschale lösbar fixierbar ist.

13. Spendervorrichtung nach einem oder mehreren der vorherigen Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet, dass** die Portionspatronen (12) zum Packmittel (3) ein Volumenverhältnis zwischen 1:5000 und 1:20 aufweisen.

14. Spendervorrichtung nach einem oder mehreren der vorherigen Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet, dass** die Portionspatrone (12) einen Verschluss (24) umfasst, der derart ausgeführt ist, dass durch den im Anschluss (8) bei Betätigung des Fördermittels (6) und der durch die Strömung in der Saugleitung (10) oder Druckleitung (9) entstehenden Unterdruck zumindest ein Teil der Zubereitung (13) aus der Portionspatrone (12) abgegeben wird.

15. Spendervorrichtung nach einem oder mehreren der vorherigen Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet, dass** die Portionspatrone (12) formstabil ist.

16. Spendervorrichtung nach einem oder mehreren der vorherigen Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet, dass** die Portionspatrone (12) ein Lüftungsventil (22) umfasst.

17. Spendervorrichtung nach einem oder mehreren der vorherigen Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet, dass** das Packmittel (3) formstabil ist.

18. Spendervorrichtung nach einem oder mehreren der vorherigen Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet, dass** das Packmittel (3) als elastisch-quetschbare Flasche ausgeformt ist.

19. Spendervorrichtung nach einem oder mehreren der vorherigen Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet, dass** die zweite Zubereitung (13) wenigstens einen Additivstoff umfasst, ausgewählt aus der Gruppe der Duftstoffe, Bleichmittel, Reinigungssubstanzen, Lösemittel, Tenside, Farbstoffe, Enzyme, hygroskopische Substanzen, Flammhemmer, Härter, Verlaufsmittel, Netzmittel, Dispergiermittel, Schaumbildner, Entschäumer, Entlüfter, Korrosionsschutzmittel, Biozide, Wasserenthärter, Konservierungsmittel, Emulgatoren, Stabilisatoren, Vitamine, Mineralien.

Claims

1. A dispenser device (2) for the substantially simultaneous release of at least two preparations (4, 13) which differ from one another from a packaging means (3), comprising

   • at least one delivery means (6) for conveying a first preparation (4) from the packaging means (3) into the environment and
   • an actuating means (5) which is coupled with the delivery means (6) in such a manner that release of at least the first preparation (4) from the packaging means (3) is effected by actuation of the actuating means (5),

   the dispenser device (2) comprising a port (8) which communicates with the delivery means (6), to which port at least one portion cartridge (12), which contains a second preparation (13) which differs from the preparation (4) present in the packaging means (3), is detachably couplable in such a manner that actuation of the actuating means (5) effects release of the first preparation (4) and the second preparation (13), **characterised in that** the dispenser device (2) comprises a receiving means (11) for accommodating a plurality of portion cartridges (12) and **in that** the portion cartridges (12) and the port (8) are arranged movably relative to one another in the dispenser device (2) such that portion cartridges (12) which differ from one another may be coupled to the port (8).

2. A dispenser device according to claim 1, **characterised in that** a receiving means (11) for accommodating the portion cartridges (12) or the portion cartridge (12) is movable relative to the port (8).

3. A dispenser device according to claim 2, **characterised in that** a receiving means (11) for accommodating the portion cartridges (12) or the portion cartridge (12) is rotatable relative to the port (8).

4. A dispenser device according to claim 1, **characterised in that** the port (8) is movable relative to a receiving means

(11) for accommodating the portion cartridges (12) or the portion cartridge (12).

5. A dispenser device according to claim 4, **characterised in that** the port (8) is rotatable relative to a receiving means (11) for accommodating the portion cartridges (12) or the portion cartridge (12).

6. A dispenser device according to claim 1, **characterised in that** the dispenser device (2) comprises a coupling element (21) which is coupled with the actuating means (5) and configured such that actuation of the actuating means (5) moves the portion cartridges (12) and the port (8) towards one another in such a manner that a first portion cartridge is moved away from the port (8) and a second portion cartridge is coupled with the port (8).

7. A dispenser device according to claim 1, **characterised in that** the port (8) is constructed such that a plurality of portion cartridges (12) are simultaneously couplable to the port (8).

8. A dispenser device according to claim 1, **characterised in that** the receiving means (11) comprises a plurality of chambers (2) for accommodating portion cartridges (12).

9. A dispenser device according to claim 8, **characterised in that** the receiving means (11) takes the form of a drum.

10. A dispenser device according to claim 8, **characterised in that** the receiving means (11) takes the form of a blister pack.

11. A dispenser device according to claim 1, **characterised in that** the receiving means (11) comprises a chamber (2) for accommodating a plurality of portion cartridges (12).

12. A dispenser device according to claim 1, **characterised in that** the receiving means (11) is detachably fixable in the receiving shell.

13. A dispenser device according to one or more of the preceding claims, **characterised in that** the portion cartridges (12) have a volume ratio relative to the packaging means (3) of between 1:5000 and 1:20.

14. A dispenser device according to one or more of the preceding claims, **characterised in that** the portion cartridge (12) comprises a closure (24) which is constructed such that, as a result of the reduced pressure arising in the port (8) on actuation of the delivery means (6) and due to flow in the suction line (10) or pressure line (9), at least a proportion of the preparation (13) is released from the portion cartridge (12).

15. A dispenser device according to one or more of the preceding claims, **characterised in that** the portion cartridge (12) is dimensionally stable.

16. A dispenser device according to one or more of the preceding claims, **characterised in that** the portion cartridge (12) comprises a vent valve (22).

17. A dispenser device according to one or more of the preceding claims, **characterised in that** the packaging means (3) is dimensionally stable.

18. A dispenser device according to one or more of the preceding claims, **characterised in that** the packaging means (3) takes the form of a resiliently squeezable bottle.

19. A dispenser device according to one or more of the preceding claims, **characterised in that** the second preparation (13) comprises at least one additive substance selected from the group of scents, bleaching agents, cleaning substances, solvents, surfactants, dyes, enzymes, hygroscopic substances, flame-retardants, curing agents, levelling agents, wetting agents, dispersants, foaming agents, defoamers, deaerating agents, corrosion-protective agents, biocides, water softeners, preservatives, emulsifiers, stabilisers, vitamins, minerals.

Revendications

1. Dispositif distributeur (2) pour la distribution pour l'essentiel simultanée d'au moins deux préparations (4, 13) différentes l'une de l'autre depuis un moyen d'emballage (3), comprenant

• au moins un moyen d'acheminement (6) pour le transport d'une première préparation (4) depuis le moyen d'emballage (3) dans l'environnement et
• un moyen d'actionnement (5), qui est couplé au moyen d'acheminement (6) de telle sorte qu'un actionnement du moyen d'actionnement (5) permet de provoquer la distribution d'au moins une première préparation (4) depuis le moyen d'emballage (3) et

dans lequel le dispositif distributeur (2) comprend un raccord (8) communiquant avec le moyen d'acheminement (6), raccord sur lequel au moins une cartouche unitaire (12), qui contient une deuxième préparation (13) différente de la première préparation (4) qui se trouve dans le moyen d'emballage (3), est couplée de manière amovible de telle sorte qu'un actionnement du moyen d'actionnement (5) provoque une distribution de la première préparation (4) et de la deuxième préparation (13), **caractérisé en ce que** le dispositif distributeur (2) comprend un moyen de réception (11) pour la réception d'une pluralité de cartouches unitaires (12) et **en ce que** les cartouches unitaires (12) et le raccord (8) sont disposés de manière mobile les uns par rapport aux autres dans le dispositif distributeur (2) de telle sorte que des cartouches unitaires (12) différentes les unes des autres peuvent être couplées au raccord (8).

2. Dispositif distributeur selon la revendication 1, **caractérisé en ce qu'**un moyen de réception (11) peut être déplacé par rapport au raccord (8) pour la réception des cartouches unitaires (12) ou de la cartouche unitaire (12).

3. Dispositif distributeur selon la revendication 2, **caractérisé en ce qu'**un moyen de réception (11) peut tourner par rapport au raccord (8) pour la réception des cartouches unitaires (12) ou de la cartouche unitaire (12).

4. Dispositif distributeur selon la revendication 1, **caractérisé en ce que** le raccord (8) est déplaçable par rapport à un moyen de réception (11) pour la réception des cartouches unitaires (12) ou de la cartouche unitaire (12).

5. Dispositif distributeur selon la revendication 4, **caractérisé en ce que** le raccord (8) peut tourner par rapport au moyen de réception (11) pour la réception des cartouches unitaires (12) ou de la cartouche unitaire (12).

6. Dispositif distributeur selon la revendication 1, **caractérisé en ce que** le dispositif distributeur (2) comprend un élément de couplage (21), qui est couplé à l'élément d'actionnement (5) et configuré de telle sorte que l'actionnement du moyen d'actionnement (5) déplace les cartouches unitaires (12) et le raccord (8) les uns par rapport aux autres de telle sorte qu'une première cartouche unitaire est éloignée du raccord (8) et une deuxième cartouche unitaire est couplée au raccord (8).

7. Dispositif distributeur selon la revendication 1, **caractérisé en ce que** le raccord (8) est réalisé de telle sorte qu'une pluralité de cartouches unitaires (12) peuvent être couplées simultanément au raccord (8).

8. Dispositif distributeur selon la revendication 1, **caractérisé en ce que** le moyen de réception (11) comprend une pluralité de chambres (2) pour la réception des cartouches unitaires (12).

9. Dispositif distributeur selon la revendication 8, **caractérisé en ce que** le moyen de réception (11) est réalisé sous la forme d'un tambour.

10. Dispositif distributeur selon la revendication 8, **caractérisé en ce que** le moyen de réception (11) est réalisé sous la forme d'un emballage à coque.

11. Dispositif distributeur selon la revendication 1, **caractérisé en ce que** le moyen de réception (11) comprend une chambre (2) pour la réception d'une pluralité de cartouches unitaires (12).

12. Dispositif distributeur selon la revendication 1, **caractérisé en ce que** le moyen de réception (11) est fixable de manière amovible dans l'enveloppe de réception.

13. Dispositif distributeur selon l'une ou plusieurs des revendications précédentes, **caractérisé en ce que** les cartouches unitaires (12) présentent par rapport au moyen d'emballage un rapport en volume entre 1 :5000 et 1 :20.

14. Dispositif distributeur selon l'une ou plusieurs des revendications précédentes, **caractérisé en ce que** la cartouche unitaire (12) comprend un bouchon (24) qui est réalisé de telle sorte que la dépression se produisant dans le raccord (8) lors de l'actionnement du moyen d'acheminement (6) et de l'écoulement dans la conduite d'aspiration (10) ou

la conduite sous pression (9) permet de distribuer une partie de la préparation (13) depuis la cartouche unitaire (12).

15. Dispositif distributeur selon l'une ou plusieurs des revendications précédentes, **caractérisé en ce que** la cartouche unitaire (12) a une forme stable.

16. Dispositif distributeur selon l'une ou plusieurs des revendications précédentes, **caractérisé en ce que** la cartouche unitaire (12) comprend une soupape d'aération (22).

17. Dispositif distributeur selon l'une ou plusieurs des revendications précédentes, **caractérisé en ce que** le moyen d'emballage (3) a une forme stable.

18. Dispositif distributeur selon l'une ou plusieurs des revendications précédentes, **caractérisé en ce que** le moyen d'emballage (3) est façonné en tant que bouteille élastiquement déformable.

19. Dispositif distributeur selon l'une ou plusieurs des revendications précédentes, **caractérisé en ce que** la deuxième préparation (13) comprend au moins un additif sélectionné dans le groupe des substances aromatiques, des agents blanchissants, des substances nettoyantes, des solvants, des tensioactifs, des colorants, des enzymes, des substances hygroscopiques, des retardateurs de flamme, des durcisseurs, des agents d'écoulement, des agents mouillants, des agents de dispersion, des agents moussants, des agents anti-mousse, des dégazeurs, des agents anticorrosion, des biocides, des adoucisseurs, des conservateurs, des émulsifiants, des stabilisants, des vitamines, des minéraux.

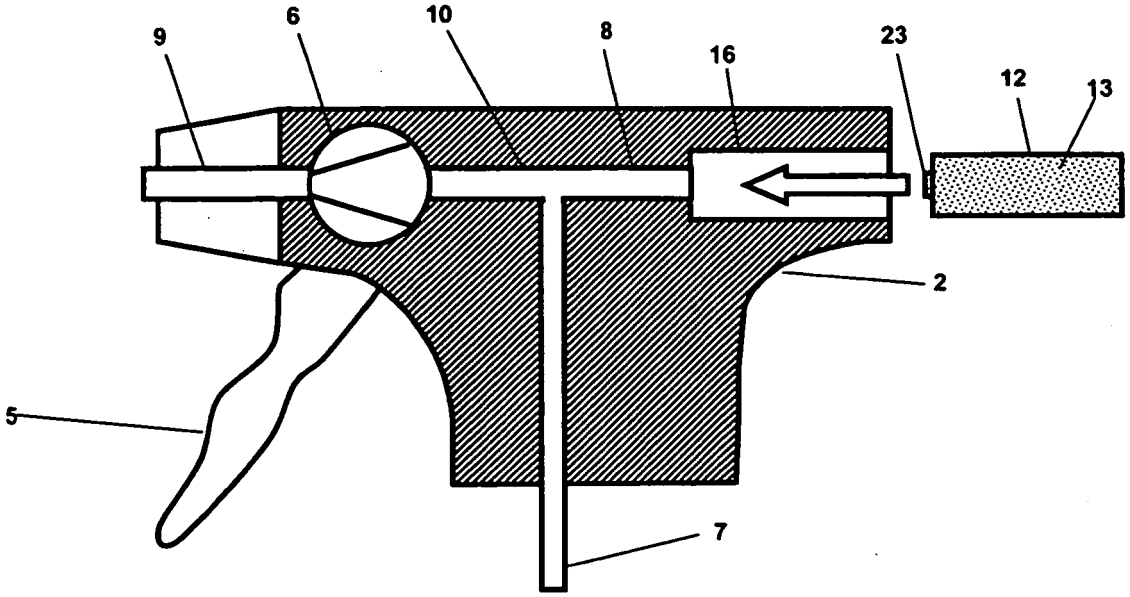


Fig. 1

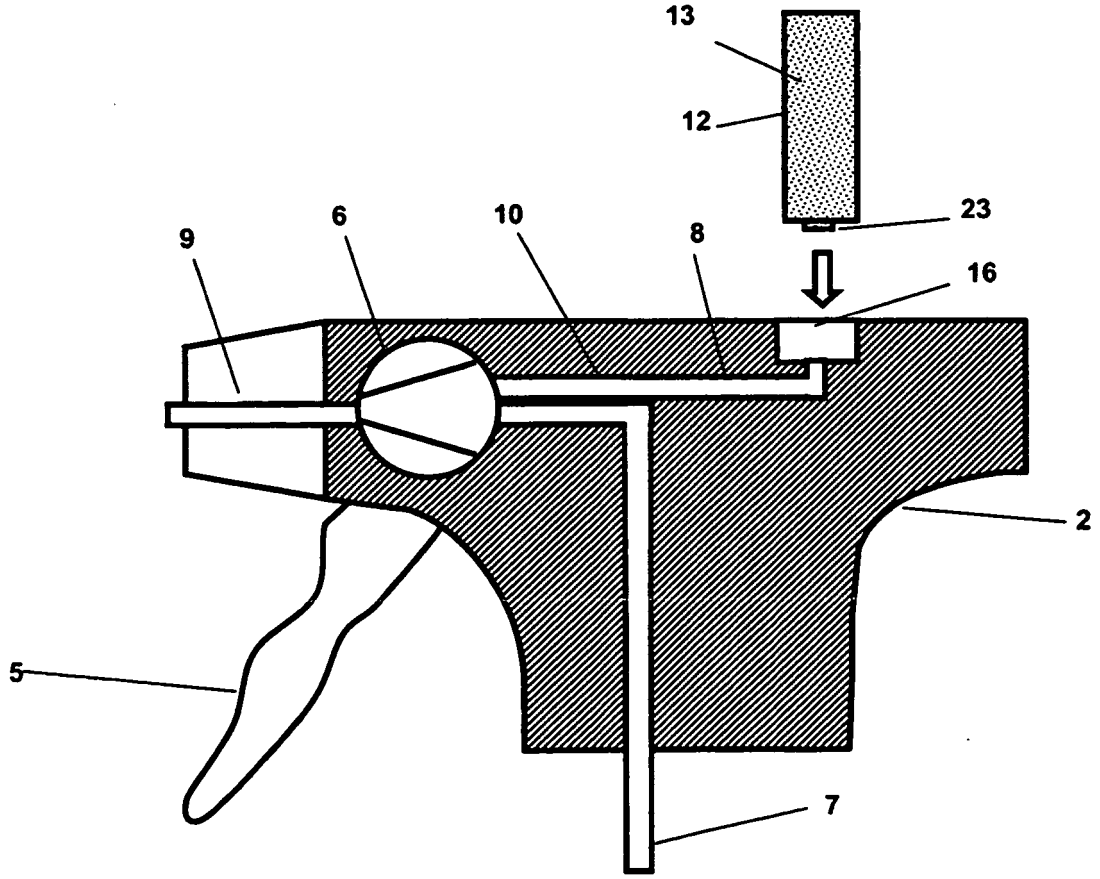


Fig. 2

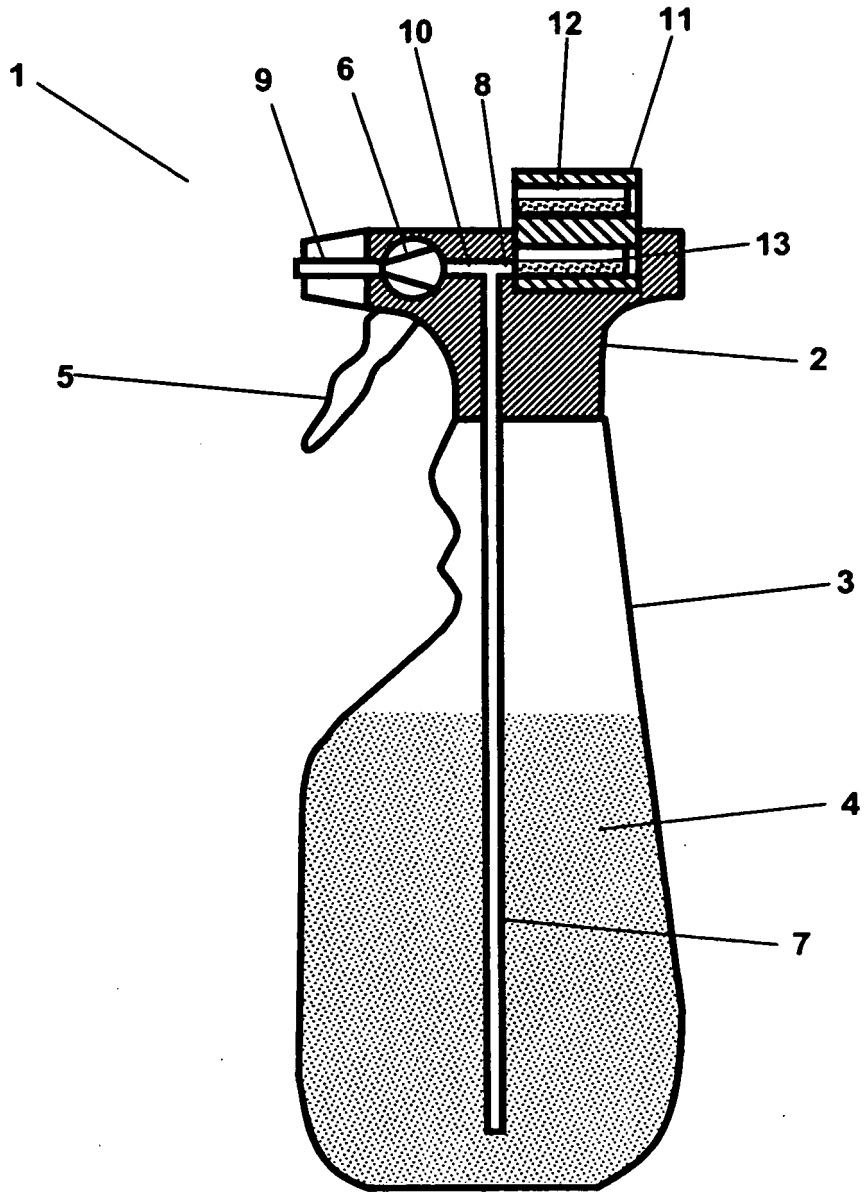


Fig. 3

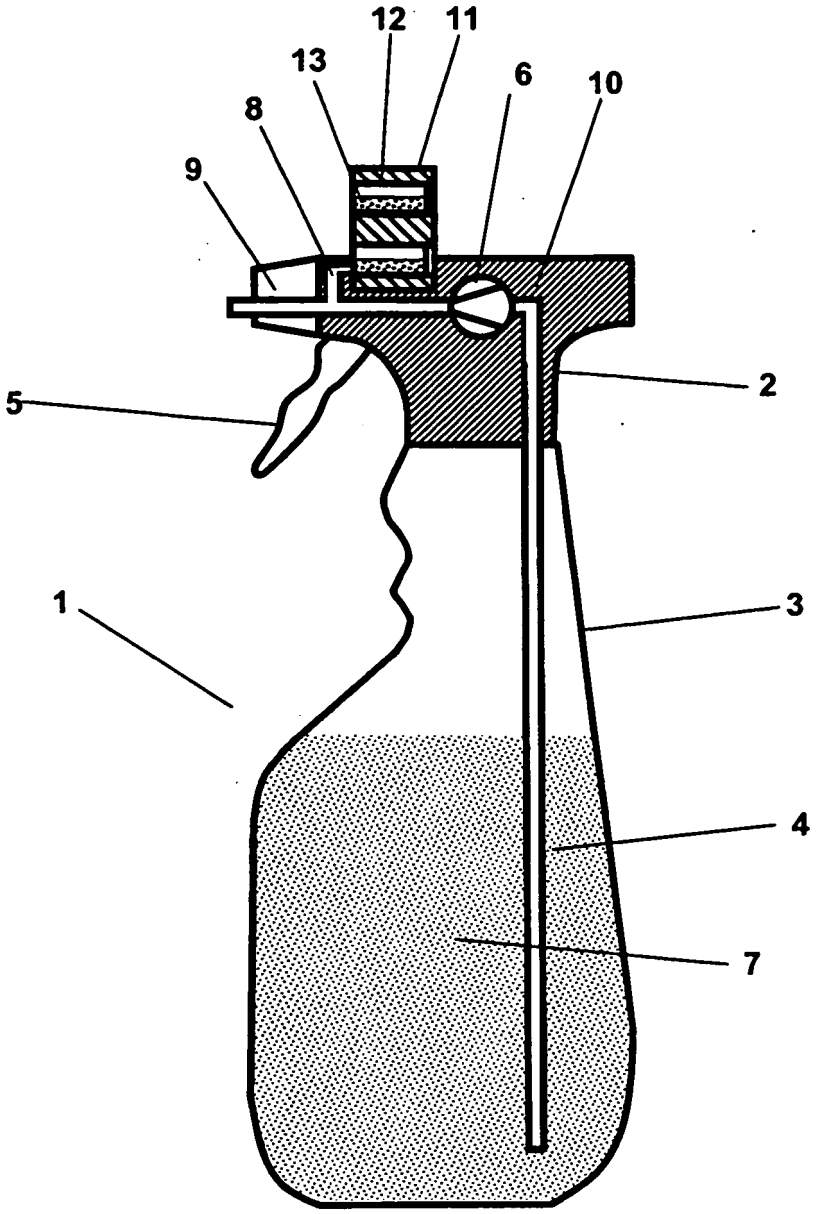


Fig. 4

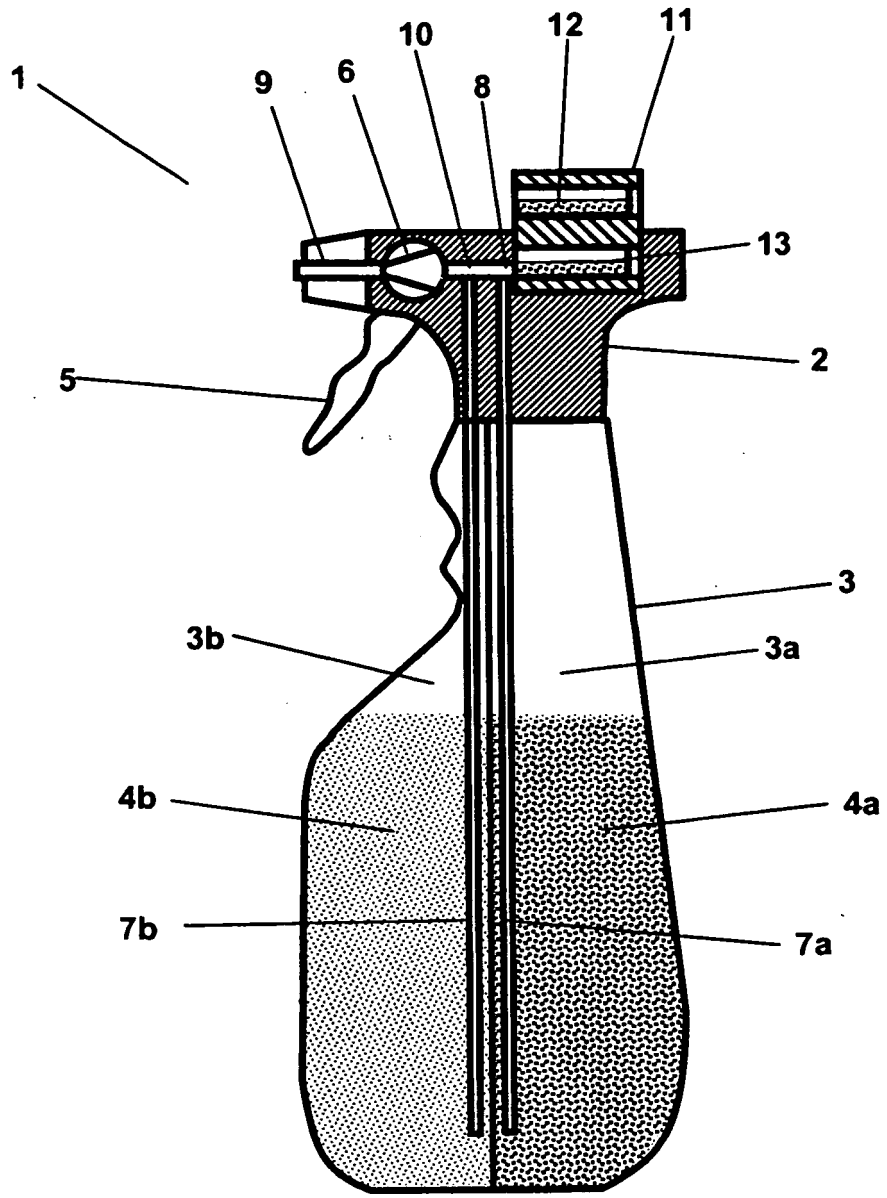


Fig. 5

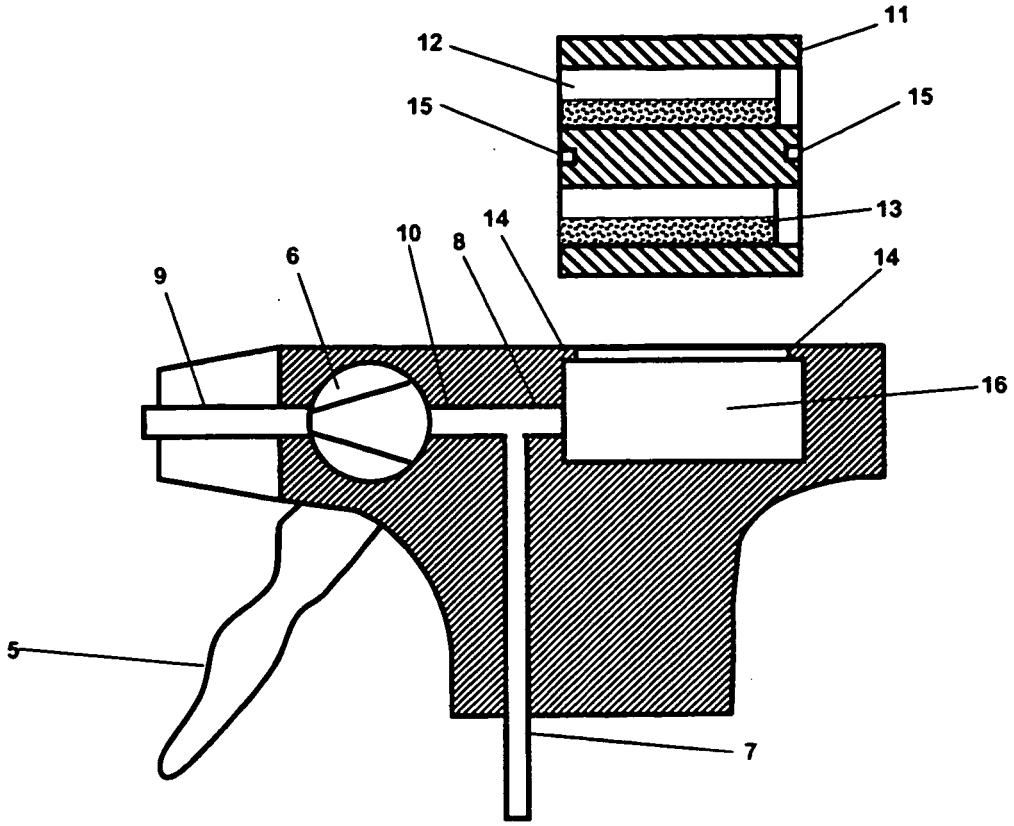


Fig. 6

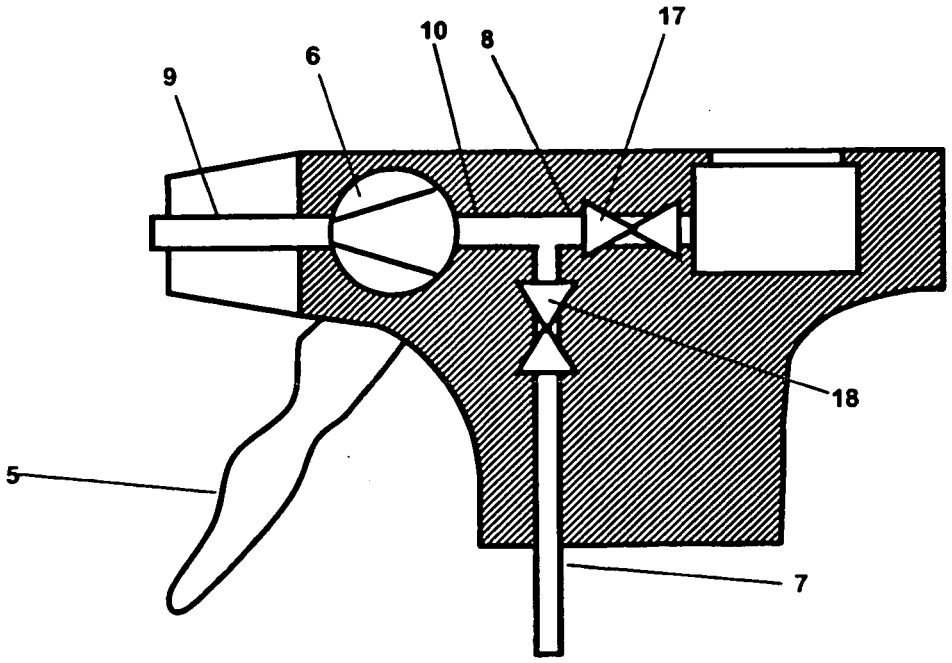


Fig. 7

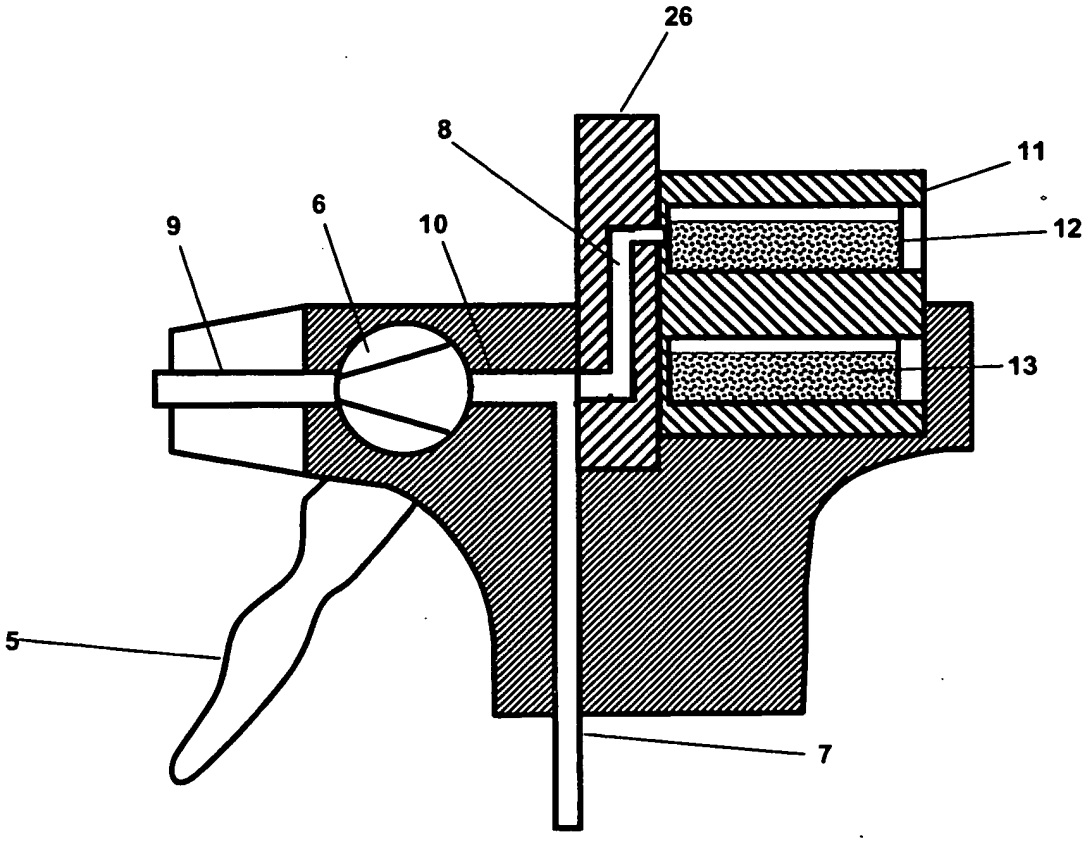


Fig. 8

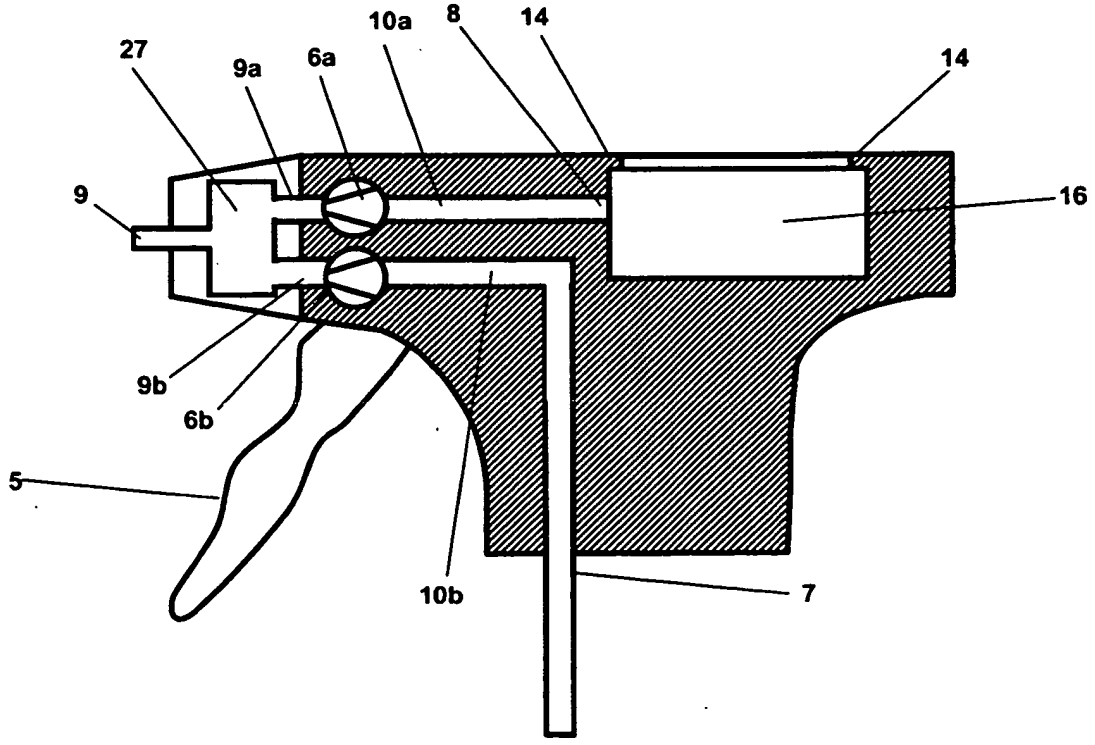


Fig. 9

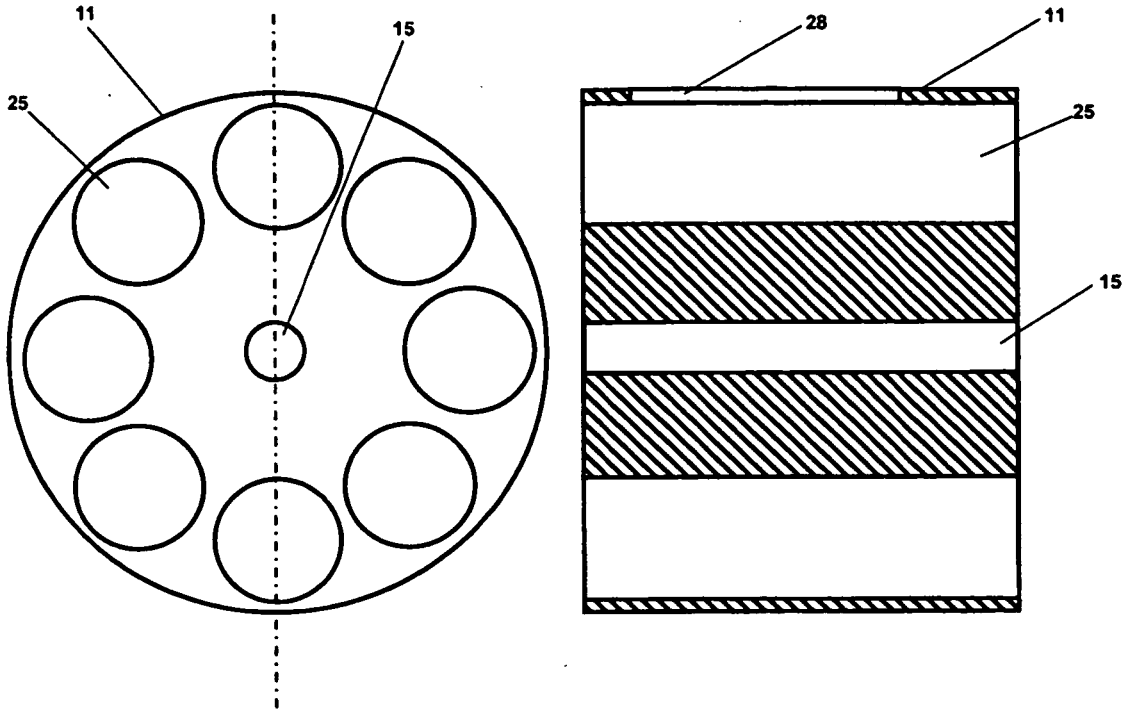


Fig. 10

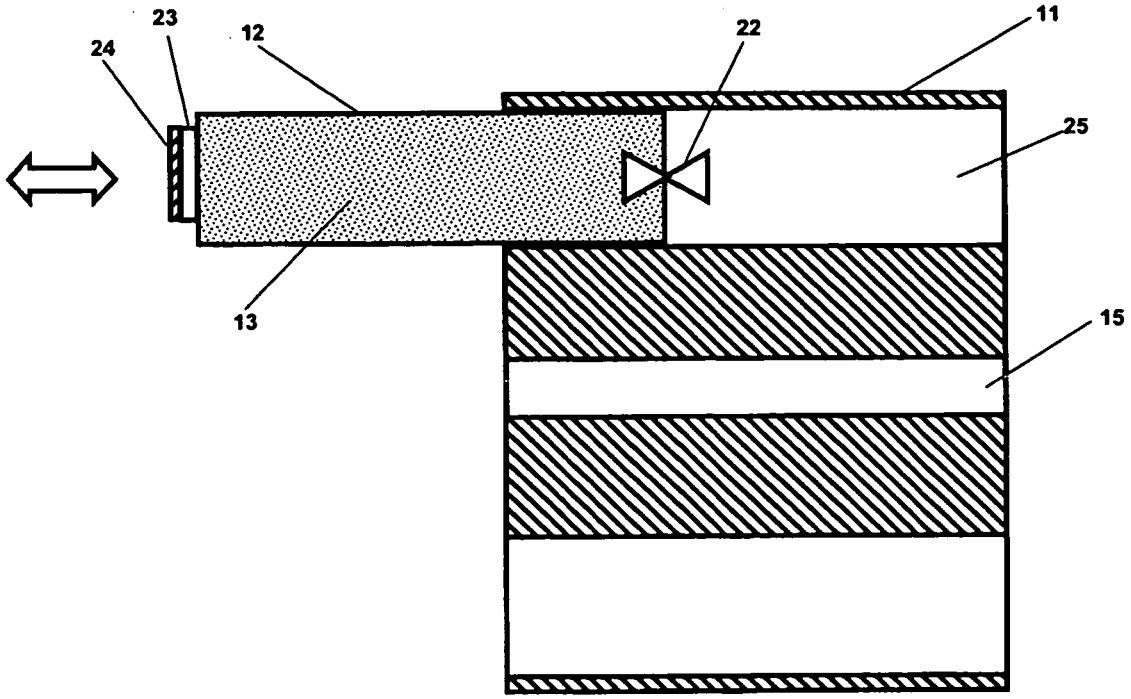


Fig. 11

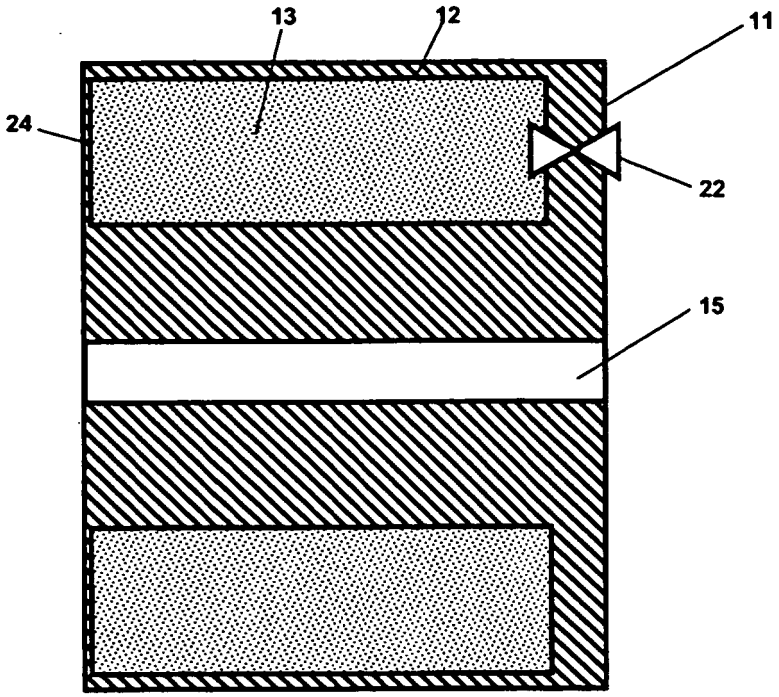


Fig. 12

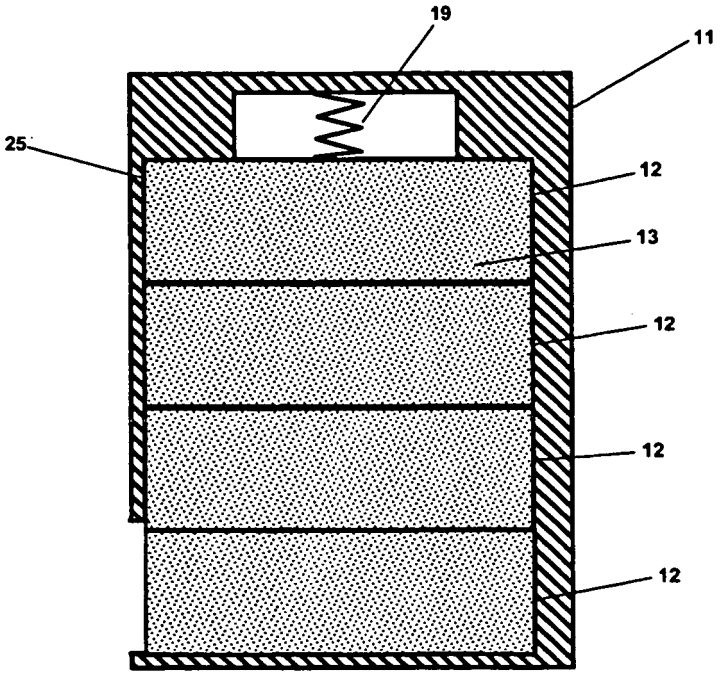


Fig. 13

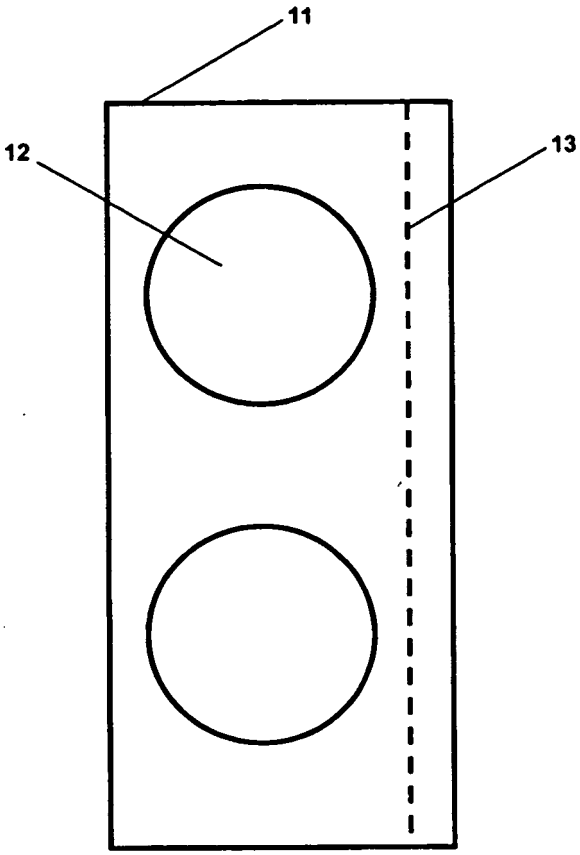


Fig. 14

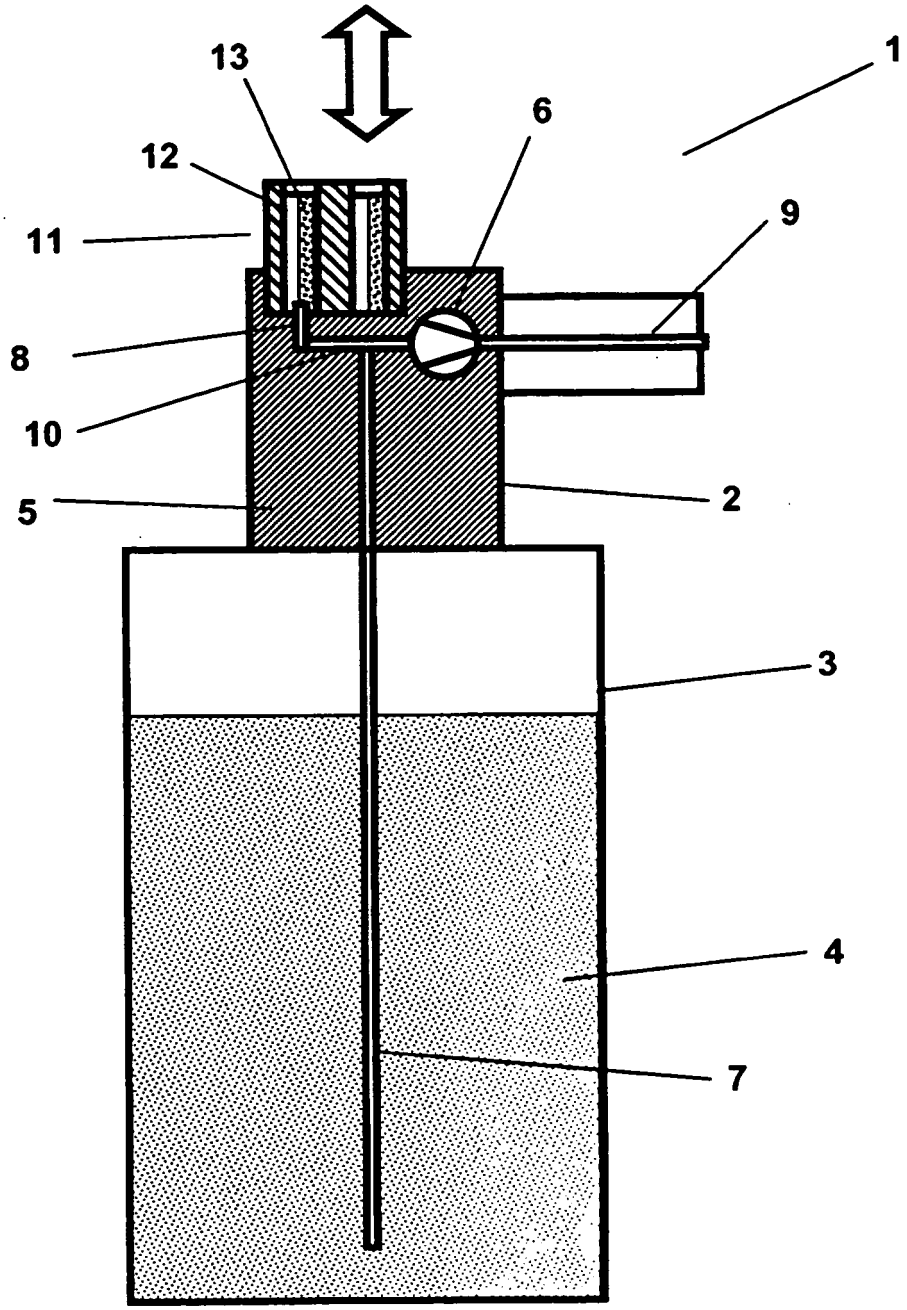


Fig. 15

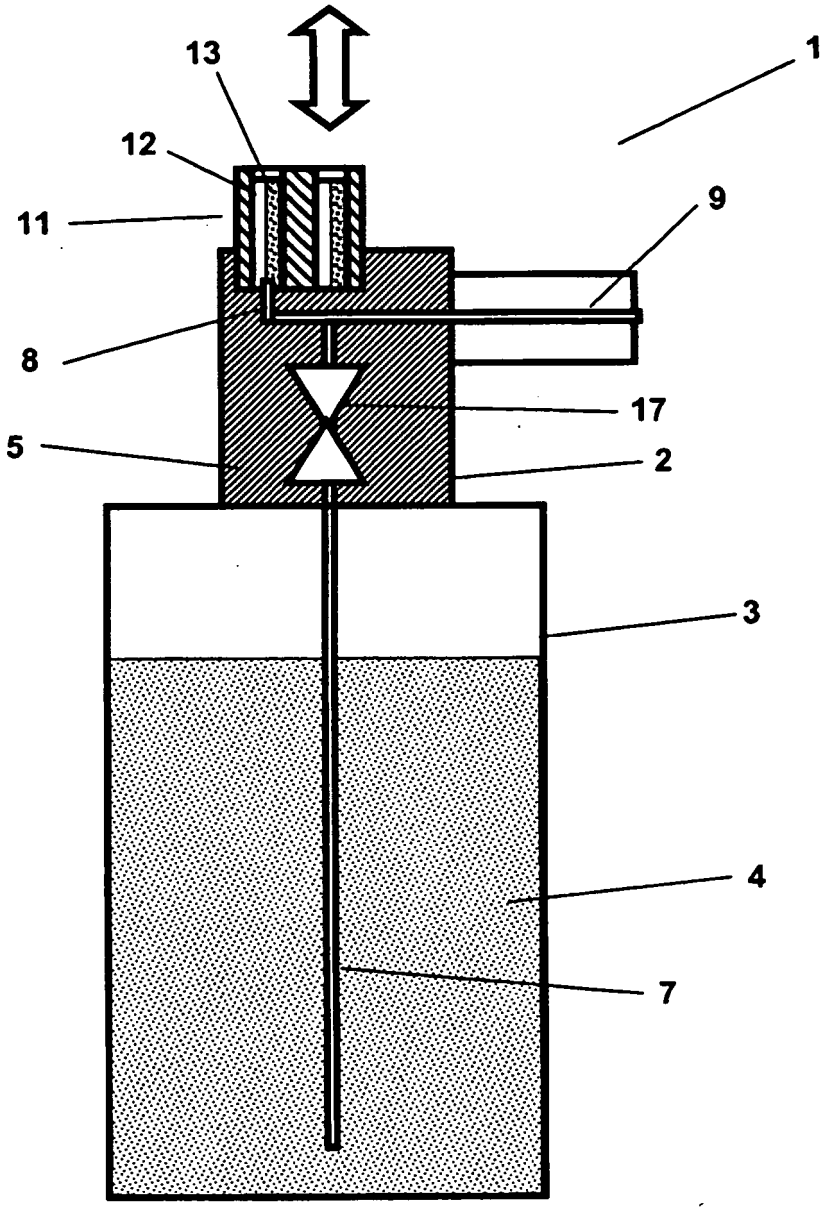


Fig. 16

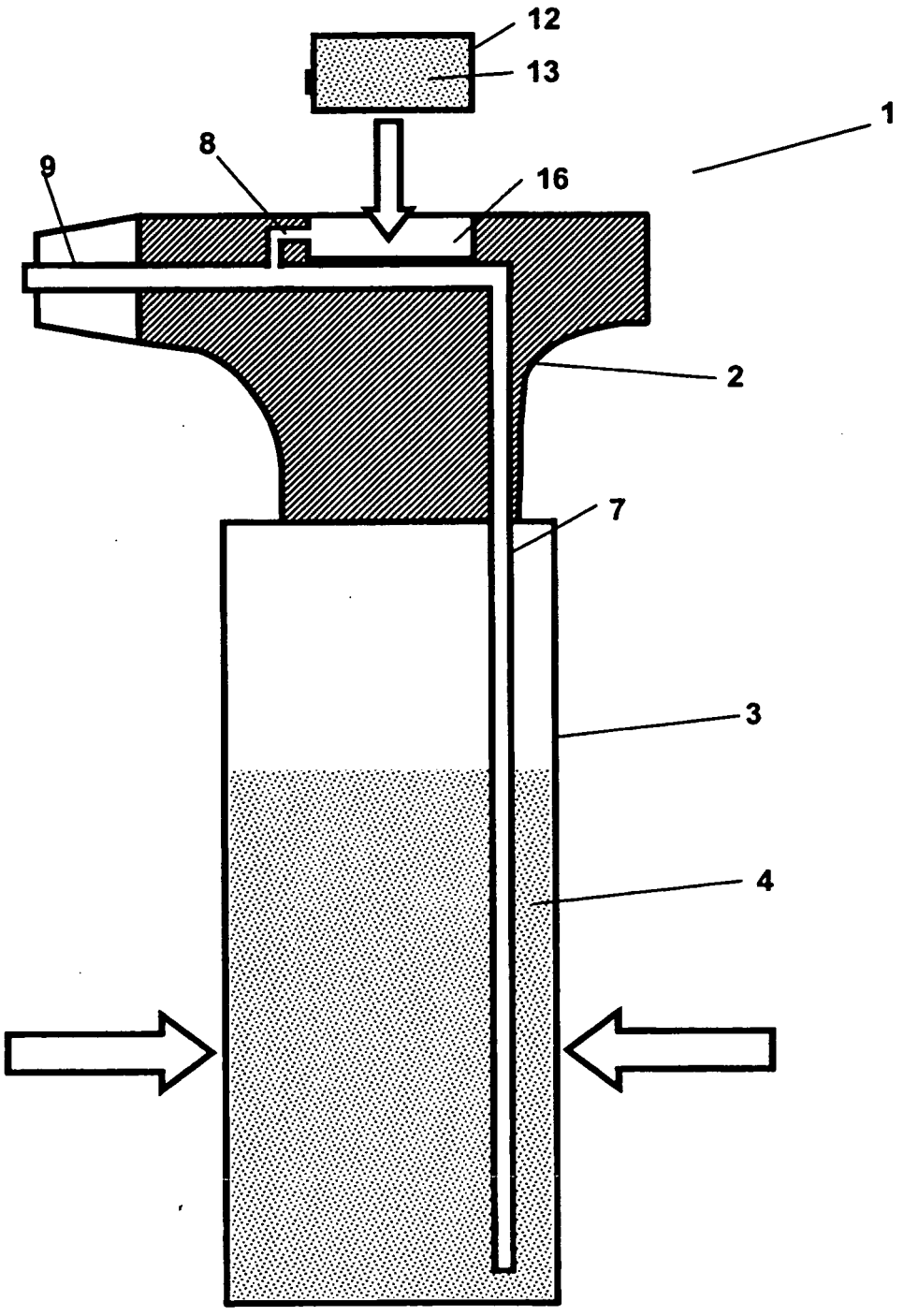


Fig. 17

IN DER BESCHREIBUNG AUFGEFÜHRTE DOKUMENTE

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

In der Beschreibung aufgeführte Patentdokumente

- US 6036057 A **[0008]**
- US 5857591 A **[0008] [0009]**
- US 5152431 A **[0010] [0011]**

In der Beschreibung aufgeführte Nicht-Patentliteratur

- Römpp Chemie Lexikon. Georg Thieme Verlag, 1990, 2507 **[0083]**
- Römpp Chemie Lexikon. Georg Thieme Verlag, 1991, 3168 **[0084]**