

(19)



(11)

EP 2 691 504 B1

(12)

EUROPÄISCHE PATENTSCHRIFT

(45) Veröffentlichungstag und Bekanntmachung des Hinweises auf die Patenterteilung:
16.11.2016 Patentblatt 2016/46

(51) Int Cl.:
C11D 3/50 (2006.01)

(21) Anmeldenummer: **12710720.9**

(86) Internationale Anmeldenummer:
PCT/EP2012/055045

(22) Anmeldetag: **22.03.2012**

(87) Internationale Veröffentlichungsnummer:
WO 2012/130701 (04.10.2012 Gazette 2012/40)

(54) **WASCH- ODER REINIGUNGSMITTEL MIT MODIFIZIERTEN RIECHSTOFFEN**

DETERGENTS OR CLEANING AGENTS CONTAINING MODIFIED ODORANTS

DÉTERGENTS OU PRODUITS DE NETTOYAGE CONTENANT DES SUBSTANCES ODORANTES MODIFIÉES

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

(30) Priorität: **29.03.2011 DE 102011006315**

(43) Veröffentlichungstag der Anmeldung:
05.02.2014 Patentblatt 2014/06

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

(72) Erfinder:
• **MEINE, Georg**
40822 Mettmann (DE)
• **EUTEBACH, Andrea**
42109 Wuppertal (DE)

- **SONNENSCHN, Frank**
42781 Haan (DE)
- **BUNN, Ralf**
40223 Düsseldorf (DE)
- **GABRIEL, Sebastian**
37639 Bevern (DE)
- **SMYREK, Hubert**
47804 Krefeld (DE)
- **MATERNE, Manuela**
41564 Kaarst (DE)
- **RITTLER, Frank**
40547 Düsseldorf (DE)

(56) Entgegenhaltungen:
EP-A2- 0 536 942 WO-A2-97/47720
GB-A- 1 270 040 GB-A- 1 505 493
US-A1- 2009 035 365

EP 2 691 504 B1

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).

Beschreibung

[0001] Die vorliegende Erfindung liegt auf dem Gebiet der Wasch- oder Reinigungsmittel. Die Erfindung betrifft insbesondere solche Wasch- oder Reinigungsmittel, welche Umsetzungsprodukte von Metalloxiden und Riechstoffen umfassen. Sie betrifft weiterhin ein Verfahren zur Herstellung von Wasch- oder Reinigungsmitteln sowie ein Wasch- oder Reinigungsverfahren, ein Verfahren zur Fixierung von Riechstoffen auf harten und/oder textilen Oberflächen und weiterhin ein Verfahren zur gezielten Duftfreisetzung auf harten und/oder textilen Oberflächen.

[0002] Im Zusammenhang mit der Anwendung von Wasch- oder Reinigungsmitteln wird von den Konsumenten in der Regel nicht nur eine Primärwirkung angestrebt, welche in einer Wasch- oder Reinigungsleistung besteht, sondern üblicherweise wird auch eine Zusatzwirkung erwartet, welche in der Regel in der Erzeugung eines Wohlgeruches auf den Zielsubstraten, wie z.B. Textilien, besteht. Zu diesem Zwecke werden Wasch- oder Reinigungsmittel üblicherweise parfümiert.

[0003] Zur Parfümierung der Wasch- oder Reinigungsmittel können Riechstoffe direkt in die betreffenden Mittel eingearbeitet werden. Als Alternative sind Techniken gebräuchlich, welche die Riechstoffe schützen. Zum Beispiel können verkapselte Riechstoffe eingesetzt werden. Beispielsweise werden in DE 102008031212 A1 Wasch- oder Reinigungsmittel beschrieben, welche riechstoffhaltige Mikrokapseln enthalten. Weiterhin hat sich der Einsatz sogenannter Riechstoffvorläufer etabliert. Das Funktionsprinzip von Riechstoffvorläuferverbindungen beruht in der Regel darauf, Riechstoffe in Verbindungen umzuwandeln, welche keinen direkten Duftindruck hervorrufen, welche aber auf einen bestimmten Reiz hin, z.B. Einwirkung von Hitze oder Säure, den ursprünglichen Riechstoff freizusetzen vermögen und somit duftwirksam werden. Beispielsweise sind Riechstoffvorläufer auf Oxazolidinbasis bekannt. Solche werden in der Deutschen Offenlegungsschrift DE 10 2006 003 092 A1 beschrieben. Es handelt sich bei den dort beschriebenen Riechstoffvorläufern um bicyclische Oxazolidin-Derivate von Duftketonen oder -aldehyden, wie z.B. Decanal, welche bei der Hydrolyse die duftenden Aldehyde oder Ketone freizusetzen vermögen.

[0004] Bekannte Riechstoffvorläufer sind z.B. auch die Kieselsäureester. Solche werden in der Deutschen Offenlegungsschrift DE198 41 147 A1 beschrieben. Diese Kieselsäureester enthalten die Reste von Duftstoffalkoholen, wie z.B. Octan-1-ol, und eignen sich zur Beduftung von Wasch- und Reinigungsmitteln, da sie bei der Hydrolyse die duftenden Alkohole freisetzen.

[0005] In DE103 37 198 A1 wird ein Adsorbat aus einem Granulat auf Basis von pyrogen hergestelltem Siliciumdioxid und Aromen beschrieben. Es wird auch ein Aroma, enthaltend ein Granulat auf Basis von pyrogen hergestelltem Siliciumdioxid beschrieben.

[0006] In JP2004180979A wird ein antibakterielles De-

odorant beschrieben, umfassend kolloidale Partikel anorganischen Oxids, wie insbesondere TiO_2 , mit negativer Oberflächenladung, an welchen metallische Komponenten, wie insbesondere Silber oder Zink, haften, in Mischung mit Riechstoffen. Wasch- oder Reinigungsmittel werden dort allerdings nicht beschrieben.

[0007] DE10212121A1 beschreibt ein Verfahren zur Herstellung von nano-Zinkoxid-Dispersionen, welche einen Gehalt an halogenierten Bestandteilen von weniger als 5 Gew.-% aufweisen. Ein Zusammenhang mit Riechstoffen wird nicht hergestellt.

[0008] In WO 2008/077239 A2 werden Nanokapseln mit Kern-Schale-Struktur beschrieben, wobei die Schale zumindest ein Metalloxid umfasst. Das Kernmaterial kann Riechstoffe umfassen.

[0009] In WO 2009/103651 A2 werden Körperpflegezusammensetzungen beschrieben, welche kationische Nanopartikel umfassen, an deren Oberfläche organische Substituenten gebunden sind, die zumindest eine kationische Gruppe aufweisen. Wasch- oder Reinigungsmittel werden nicht beschrieben.

[0010] In WO 2008/112826 A1 werden Zusammensetzungen beschrieben, welche polymere Netzwerke beinhalten, wobei die Polymere mikro- oder nanoporös sind. Die Zusammensetzungen können Parfüme enthalten.

[0011] In DE 10 2008 052 678 A1 werden Nanopartikel beschrieben, welche Kerne aus einem anorganischen Material, mindestens eine Silangruppen umfassende Zwischenschicht und mindestens eine Polyoxyalkylenmonoamine umfassende äußere Schicht enthalten.

[0012] In WO 2010/076803 A2 wird ein topisches Multikomponentensystem beschrieben, in welchem zumindest eine Komponente einen Aktivstoff umfasst, welcher mit einem Metalloxid beschichtet ist. Wasch- oder Reinigungsmittel werden nicht beschrieben.

[0013] Die Aufgabe der vorliegenden Erfindung lag darin, ein Wasch- oder Reinigungsmittel bereitzustellen, welches die Erzeugung eines Wohlgeruches auf den damit behandelten Substraten ermöglicht.

[0014] Diese Aufgabe wird vom Gegenstand der Erfindung gelöst. Dabei handelt es sich um ein Waschoder Reinigungsmittel, umfassend Umsetzungsprodukte von Riechstoffen mit Metalloxiden, wie in den Ansprüchen definiert.

[0015] "Riechstoffe" ist die Bezeichnung für chemische Verbindungen mit Geruch, welche beim Menschen ein vorzugsweise angenehmes Geruchsempfinden auslösen und daher zur Parfümierung bzw. Beduftung von technischen und Sanitärartikeln, Seifen, Körperpflegemitteln, Waschmitteln, Reinigungsmitteln und dergleichen Verwendung finden. Die Begriffe "Riechstoff" und "Duftstoff" sind im Sinne dieser Erfindung synonym zu verstehen.

[0016] Metalloxide sind chemische Verbindungen eines Metalles mit Sauerstoff.

[0017] Als "Umsetzungsprodukte von Riechstoffen mit Metalloxiden" werden im Sinne dieser Erfindung jene Produkte bezeichnet, die sich bei der Vermengung

bzw. beim in Kontakt bringen der Ausgangsmaterialien, also der Riechstoffe und der Metalloxide, insbesondere in Lösung oder Suspension, durch deren Wechselwirkung ergeben. Dabei kann es insbesondere zur Ausbildung von Koordinationsverbindungen kommen. Ebenfalls kann es zur Adsorption oder Anreicherung der Riechstoffe auf der Oberfläche der Metalloxide kommen. Infolge der Wechselwirkung zwischen den Riechstoffen und den Metalloxiden ergibt sich eine Modifizierung der Riechstoffe, welche in überraschender Weise zu deutlichen Vorteilen bei der Beduftung von Objekten, insbesondere von Textilien führt, verglichen mit Riechstoffen, welche nicht mit Metalloxiden in Wechselwirkung gebracht wurden. Diese Vorteile werden später noch genauer beschrieben. Die Umsetzungsprodukte sind insbesondere dadurch erhältlich, dass die Metalloxide und Riechstoffe gemeinsam in Lösung gebracht bzw. dispergiert werden, ggf. unter Zufuhr thermischer Energie.

[0018] Es ist auch möglich, wenn auch weniger bevorzugt, dass das Metalloxid als Lösung oder Dispersion direkt in das Zielprodukt, z.B. ein flüssiges Waschmittel, eingebracht wird und die Riechstoffe bzw. Parfümöle später dazugegeben werden, so dass sich die Umsetzungsprodukte erst im Zielprodukt, z.B. einem flüssigen Waschmittel, bilden. Dieses Vorgehen ist grundsätzlich möglich, doch weniger bevorzugt, da es hierbei zu Nebenreaktionen kommen kann und je nach Zielprodukt nur eine begrenzte Wechselwirkung zwischen den Riechstoffen und den Metalloxiden auftreten kann, so dass die Effizienz der Wechselwirkung im Regelfall deutlich reduziert ist. Es ist daher besonders bevorzugt, in einem separaten Schritt zuerst ein Umsetzungsprodukt aus Riechstoffen und Metalloxiden herzustellen und dieses gesondert hergestellte Umsetzungsprodukt danach dem Zielprodukt, z.B. einem Waschmittel beizufügen. Zu diesem Zweck wird vorzugsweise zuerst eine Lösung oder Dispersion aus den Ausgangsmaterialien hergestellt, und diese Mischung vorteilhafterweise über einem Zeitraum von mindestens 1 Minute bei Raumtemperatur (21 °C) gerührt. Vorzugsweise kann auch thermische Energie zugeführt werden, z.B. durch Erhitzen auf 60°C.

[0019] Es entspricht somit einer besonders bevorzugten Ausführungsform der Erfindung, die erfindungsgemäßen Umsetzungsprodukte vor der Zugabe in das Wasch- oder Reinigungsmittel herzustellen und dann dem erfindungsgemäßen Wasch- oder Reinigungsmittel zugeben.

[0020] Die Partikelgröße der eingesetzten Metalloxide ist grundsätzlich frei wählbar. Es ist allerdings bevorzugt, dass die Metalloxide Partikelgrößen $\leq 1000 \mu\text{m}$, vorteilhafterweise $\leq 500 \mu\text{m}$, in weiter vorteilhafter Weise $\leq 100 \mu\text{m}$, vorzugsweise $\leq 1 \mu\text{m}$, insbesondere $\leq 0,1 \mu\text{m}$ aufweisen. Eine mögliche Untergrenze der Partikelgröße kann z.B. bei 1 nm oder 10 nm liegen.

[0021] Mit dem Begriff der Partikelgröße ist hier die größte Längenausdehnung des einzelnen Partikels gemeint. Die Bestimmung der Partikelgröße kann der Fachmann auf vielfältige Weise vornehmen. Die Bestimmung

der Partikelgröße kann vorzugsweise durch optische Methoden je nach Partikelgröße unter Zuhilfenahme der Lichtmikroskopie oder Elektronenmikroskopie erfolgen.

[0022] Es können gemäß einer bevorzugten Ausführungsform der Erfindung insbesondere auch Metalloxid-Nanopartikel, also Teilchen aus Metalloxiden, deren Dimensionen im Bereich von 1 nm bis 100 nm liegen, eingesetzt werden, um durch deren Umsetzung mit Riechstoffen zu den erfindungsgemäßen Umsetzungsprodukten zu gelangen. Die Synthese von Metalloxid-Nanopartikel als solchen, z.B. von Zinkoxid-Nanopartikeln, Eisenoxid-Nanopartikeln, Zinnoxid-Nanopartikeln, Zirkondioxid-Nanopartikeln oder Aluminiumoxid-Nanopartikeln, ist trivial. Die Metalloxid-Nanopartikel werden in der Regel in einem Sol-Gel-Prozeß erzeugt. Dazu werden in der Regel die Ausgangsmaterialien, meistens Metallalkoholate, zunächst in homogen gelöster Form in wäßrigem Medium vorgelegt. Im ersten Reaktionsschritt hydrolisieren die Metallalkoholate unter Abspaltung von Alkohol. Die resultierenden Moleküle polykondensieren danach unter Abspaltung von Wasser, so dass bei geeigneter Wahl der Reaktionsbedingungen anorganische Solpartikel mit Größen im Nanometerbereich entstehen. Das Sol-Gel-Syntheseverfahren ist in der Literatur detailliert beschrieben, siehe z.B. Schmidt, Chem. Unserer Zeit, (2001) 35(3), 176.

[0023] Das erfindungsgemäße Wasch- oder Reinigungsmittel ermöglicht die Erzeugung eines Wohlgeruches auf den damit behandelten Substraten. Die Erfindung geht aber mit einigen weiteren Vorteilen einher. Ein bedeutender Vorteil besteht darin, dass die Erfindung einen Dufteffekt durch Wiederbefeuchten ermöglicht. Das bedeutet, dass mit dem erfindungsgemäßen Wasch- oder Reinigungsmittel behandelte Objekte, z.B. Textilien, nach deren Trocknung überraschenderweise dann wieder einen besonders intensiven Duft verströmen, wenn man diese wieder befeuchtet. Dieser Effekt ist für viele Vorgänge des täglichen Lebens vorteilhaft. Beispielsweise entfaltet ein mit dem erfindungsgemäßen Wasch- oder Reinigungsmittel gewaschenes Handtuch beim Abtrocknen z.B. von Geschirr oder des menschlichen Körpers, durch die aufgenommene Feuchtigkeit eine Duftwirkung. Beispielsweise kann auf entsprechender Leibwäsche, z.B. Unterhemd, durch die Körperfeuchtigkeit ein erneuter Dufteffekt ausgelöst werden. Dieser Effekt, also ein erneutes Verströmen von Wohlgeruch nach dem Wiederbefeuchten, tritt bei der Anwendung gewöhnlicher Wasch- oder Reinigungsmittel nicht auf, d.h. es ist üblicherweise nicht zu erwarten, dass ein Handtuch Duft verströmt, sobald es wieder befeuchtet wird.

[0024] Ein weiterer Vorteil liegt in der Verbesserung des Aufziehvermögens von Riechstoffen aus wässrigen, vorzugsweise tensidhaltigen Lösungen auf die behandelten Objekte, wie insbesondere Textilien. Dies betrifft nicht nur die über die erfindungsgemäßen Umsetzungsprodukte eingebrachten Riechstoffe, sondern davon profitieren auch die anderen Riechstoffe, welche nicht über die erfindungsgemäßen Umsetzungsprodukte in das

System eingebracht werden. Dies ermöglicht eine verbesserte Effizienz beim Riechstoffeinsatz. Ein weiterer Vorteil liegt in der verbesserten Fixierung von Riechstoffen an weichen und harten Oberflächen, wie z.B. Textilien, Haut und Haaren oder harten Oberflächen. Mit verbesserter Fixierung ist hier eine verbesserte, also stärkere Haftfestigkeit der bereits auf den Objekten aufgebrachten Riechstoffe gemeint. Weiterhin ist es bei der Freisetzung von Riechstoffen aus den auf die behandelten Objekte aufgebrachten Umsetzungsprodukten möglich, dass andere Komponenten, insbesondere Schlechtgeruch-Komponenten an das Metalloxid gebunden werden. Schlechtgeruch-Komponenten sind flüchtige Verbindungen mit kakosmophoren Gruppen, z. B. Amin-Derivate und Schwefel-Derivate. Damit kann die vorliegende Erfindung nicht nur eine gezielte Freisetzung von Düften, sondern auch eine Aufnahme und damit Reduktion von Fehlergerüchen leisten.

[0025] Im Rahmen der Erfindung werden die Metalloxide ausgewählt aus ZnO, CeO₂ und/oder SnO₂. Diese ergeben besonders vorteilhafte Duftvorteile, insbesondere mit Blick auf die beschriebene Duftfreisetzung durch Wiederbefeuchten.

[0026] Grundsätzlich sind im Rahmen der Erfindung die einsetzbaren Riechstoffe, welche die erfindungsgemäßen Umsetzungsprodukte betreffen, frei wählbar. Bevorzugte Riechstoffe sind solche, welche als Elektronenpaardonatoren fungieren können, also solche Moleküle, die ein freies Elektronenpaar für die Bindung mit einer Lewis-Säure zur Verfügung stellen können.

[0027] Es entspricht einer bevorzugten Ausführungsform der Erfindung wenn die Riechstoffe, welche die erfindungsgemäßen Umsetzungsprodukte betreffen, ausgewählt sind aus Dihydromyrcenol (CAS-Nummer: 18479-58-8), Acedyl (CAS-Nummer: 5413-60-5), Propidyl (CAS Nummer: 17511-60-3), Triplal (CAS-Nummer: 68039-49-6), Hexylacetat, 2-tert-Butylcyclohexylacetate, 4-tert-Butylcyclohexylacetat, Linalylacetat, Terpinylacetat (CAS Nummer 8007-35-0), Ethylenbrassylat (CAS Nummer 105-95-3), Applelde (CAS-Nummer: 478695-70-4), Lilial, Cyclamenaldehyd (CAS-Nummer : 103-95-7), Cyclogalbanat (CAS-Nummer: 68901-15-5), Allylamylglycolat (CAS-Nummer: 67634-00-8), Ethyl-2-methylbutyrat (CAS-Nummer: 7452-79-1), Amylacetat, 2-methyl undecanal, Decanal, Dihydrofloriffone (CAS-Nummer: 71048-82-3), Florhydral (CAS-Nummer: 125109-85-5), Limonen, Undecarvertol (CAS Nummer: 81782-77-6), Amylsalicylat (CAS-Nummer: 2050-08-0), Cashmeran (CAS-Nummer: 33704-61-9), alpha-Damascone, beta-Damascone, delta-Damascone, iso-Damascone und/oder Damascenone.

[0028] Das erfindungsgemäß eingesetzte Metalloxid ist mit Metallnanopartikeln mit Dimensionen ≤ 100 nm, vorzugsweise ≤ 10 nm, insbesondere Gold-, Silber-, Platin-, Palladium- und/oder Eisen-Nanopartikeln, dotiert.

[0029] Die Herstellung von Metallnanopartikel ist aus der Literatur bekannt. Eine Übersicht über Syntheseverfahren ist z.B. Reddy, V. R., Synlett, (2006) 11, 1791 zu

entnehmen. Metallnanopartikel können in der Regel über das Reduktionsverfahren erzeugt werden. Gewöhnlich liegen Metallsalze als Ausgangsmaterialien zunächst in homogen gelöster Form in wässrigen oder organischen Medien vor. Danach werden feinste Metallkeime durch Zumischung eines Reduktionsmittels gebildet. Die Nanoteilchen werden in der Regel durch geeignete Liganden stabilisiert, um eine Aggregation der Nanoteilchen zu vermeiden. Die Dotierung des erfindungsgemäß eingesetzten Metalloxids mit Metallnanopartikeln erfolgt vorzugsweise durch Mischen der Metallnanopartikel mit dem zu dotierenden Metalloxid, insbesondere in wässrigen oder organischen Medien.

[0030] Die Menge des über das erfindungsgemäße Umsetzungsprodukt in das Wasch- oder Reinigungsmittel eingebrachten Metalloxid ist grundsätzlich wahlfrei.

[0031] Beträgt die Menge des enthaltenen, vorzugsweise über das erfindungsgemäße Umsetzungsprodukt in das Wasch- oder Reinigungsmittel eingebrachten Metalloxids 0,00001 bis 10 Gew.-%, vorzugsweise 0,01 bis 1 Gew.-%, bezogen auf das gesamte Wasch- oder Reinigungsmittel, so liegt eine bevorzugte Ausführungsform der Erfindung vor.

[0032] Die Menge der im erfindungsgemäßen Wasch- oder Reinigungsmittel enthaltenen Riechstoffe ist grundsätzlich wahlfrei und orientiert sich vorzugsweise am Einsatzzweck des betreffenden Mittels. Gemäß einer bevorzugten Ausführungsform der Erfindung beträgt die Menge der enthaltenen Riechstoffe 0,00001 bis 80 Gew.-%, vorzugsweise 0,01 bis 15 Gew.-%, bezogen auf das gesamte Wasch- oder Reinigungsmittel.

[0033] Gemäß einer weiteren bevorzugten Ausführungsform der Erfindung enthält das erfindungsgemäße Wasch- oder Reinigungsmittel 0,0001 bis 95 Gew.-%, vorzugsweise 0,01 bis 40 Gew.-% Tenside.

[0034] Besonders hohe Tensidgehalte können z.B. bei Toilettenseifen (Stückseifen) realisiert werden.

[0035] Ein besonders bevorzugtes erfindungsgemäßes Wasch- oder Reinigungsmittel enthält

- (i) 0,00001 bis 10 Gew.-%, vorzugsweise 0,01 bis 1 Gew.-% Metalloxid, welches vorzugsweise über das erfindungsgemäße Umsetzungsprodukt in das Wasch- oder Reinigungsmittel eingebracht wurde,
- (ii) 0,00001 bis 80 Gew.-%, vorzugsweise 0,01 bis 15 Gew.-% Riechstoffe,
- (iii) 0,0001 bis 95 Gew.-%, vorzugsweise 0,01 bis 40 Tenside,

[0036] Gew.-% bezogen auf das gesamte Mittel.

[0037] Daneben können weitere übliche Wasch- oder Reinigungsmittelinhaltsstoffe enthalten sein.

[0038] Zur Herstellung der erfindungsgemäßen Wasch- oder Reinigungsmittel wird gemäß einer bevorzugten Ausführungsform zuerst das erfindungsgemäße Umsetzungsprodukt hergestellt und dieses dann in die Wasch- oder Reinigungsmittelmatrix eingearbeitet. Alternativ kann zuerst das Metalloxidprodukt in das Produkt

eingearbeitet werden und dann das Parfümöl oder dessen Einzelkomponenten zugegeben werden. Dies ist allerdings weniger bevorzugt, da diese Art der Umsetzung weniger effektiv und auch mit Nebenreaktionen behaftet ist.

[0039] Demgemäß ist weiterer Gegenstand der Erfindung ein Verfahren zur Herstellung eines Wasch- oder Reinigungsmittels, bei welchem man ein Umsetzungsprodukt von Riechstoffen mit Metalloxiden herstellt und dieses Umsetzungsprodukt mit der Wasch- oder Reinigungsmittelmatrix vereinigt. Bezüglich des Umsetzungsproduktes gelten die zuvor gemachten Ausführungen.

[0040] Ein weiterer Gegenstand der Erfindung ist ein Wasch- oder Reinigungsverfahren, bei welchem man harte und/oder textile Oberflächen mit einer Behandlungsflüssigkeit in Kontakt bringt, welche ein erfindungsgemäßes Wasch- oder Reinigungsmittel enthält. Der Vorteil dieses Verfahrens liegt unter anderem darin, dass die derart behandelten Oberflächen nach dem Wiederbefeuchten einen angenehmen Duft entfalten, so dass eine gezielte Duftfreisetzung ermöglicht wird.

[0041] Ein weiterer Gegenstand der Erfindung ist Verfahren zur Fixierung von Riechstoffen auf harten und/oder textilen Oberflächen, bei welchem man die Oberfläche mit einer wässrigen, vorzugsweise tensidhaltigen Behandlungsflüssigkeit, umfassend Umsetzungsprodukte von Riechstoffen mit Metalloxiden, wie zuvor definiert, über einen Zeitraum von 5 Sekunden bis 300 Minuten bei einer Temperatur unter 95°C behandelt.

[0042] Ein weiterer Gegenstand der Erfindung ist ein Verfahren zur gezielten Duftfreisetzung auf harten und/oder textilen Oberflächen, bei welchem man

- (a) die Oberfläche mit einer wässrigen, vorzugsweise tensidhaltigen Behandlungsflüssigkeit, umfassend Umsetzungsprodukte von Riechstoffen mit Metalloxiden, wie zuvor definiert, über einen Zeitraum von 5 Sekunden bis 300 Minuten bei einer Temperatur unter 95°C behandelt,
- (b) die behandelte Oberfläche trocknen lässt und zu einem späteren Zeitpunkt
- (c) durch Zufuhr von Feuchtigkeit eine Duftfreisetzung bewirkt.

[0043] Im Folgenden werden weitere optionale Inhaltsstoffe der erfindungsgemäße Wasch- oder Reinigungsmittel zum Teil näher erläutert. Es sei klargestellt, dass von dem Begriff der Wasch- oder Reinigungsmittel im Sinne der Erfindung auch die Nachbehandlungsmittel umfasst sind. Zu diesen zählen insbesondere die Weichspüler, die Hygienespüler sowie die Trocknertücher (sogenannte Dryer-Sheets), aber auch die Textilerfrischer sowie Bügelwasser.

[0044] Die entsprechenden Mittel enthalten vorzugsweise die für die betreffende Produktkategorie üblichen Bestandteile. Beispielsweise enthält ein Hygienespüler üblicherweise Wirkstoffe, die, je nach Einzelfall, ein breites Spektrum an Organismen von Viren, Bakterien, Pil-

zen abtöten können. Solche Wirkstoffe, wie z.B. Alkylbenzyltrimethylammoniumchlorid, sind dem Fachmann an sich bekannt. Beispielsweise enthalten Weichspüler weichmachende Wirkstoffe, in der Regel Kationtenside, vorzugsweise Esterquats, also quartäre Ammoniumverbindungen mit zwei hydrophoben Resten, die jeweils eine Ester-Gruppe als sogenannte Sollbruchstelle für einen leichteren biologischen Abbau enthalten. Als Textilerfrischer werden insbesondere Pflegemittel zum Besprühen von Textilien im Haushalt, um flüchtige, unangenehm riechende Moleküle zu absorbieren und durch angenehme Düfte zu überdecken maskieren, bezeichnet. Zur Absorption werden in üblichen Textilerfrischern z.B. Cyclodextrine verwendet. Trocknertücher sind für die Anwendung im Wäschetrockner vorgesehen. Es handelt sich um Tücher, auf welche bestimmte Wirksubstanzen aufgebracht sind, so dass die Textilien weniger knittern und sich nicht so leicht elektrostatisch aufladen.

[0045] Zu den bevorzugtesten Mitteln im Sinne der Erfindung zählen die Waschmittel sowie die Weichspüler sowie die Reinigungsmittel für harte Oberflächen.

[0046] Bevorzugt enthalten erfindungsgemäße Wasch- oder Reinigungsmittel neben dem erfindungsgemäßen Umsetzungsprodukt wenigstens eine, vorzugsweise mehrere, aktive Komponenten, insbesondere wasch-, pflege- und/oder reinigungsaktive Komponenten, vorteilhafterweise ausgewählt aus der Gruppe umfassend anionische Tenside, kationische Tenside, amphotere Tenside, nichtionische Tenside, Acidifizierungsmittel, Alkalisierungsmittel, Anti-Knitter-Verbindungen, antibakterielle Stoffe, Antioxidantien, Antiredepositionsmittel, Antistatika, Buildersubstanzen (Gerüststoffe), Bleichmittel, Bleichaktivatoren, Bleichstabilisatoren, Bleichkatalysatoren, Bügelhilfsmittel, Riechstoffe, Einlaufverhinderer, Elektrolyte, Enzyme, Farbschutzstoffe, Farbstoffe, Farbübertragungsinhibitoren, Fluoreszenzmittel, Fungizide, Germizide, geruchskomplexierende Substanzen, Hydrotrope, Klarspüler, Komplexbildner, Konservierungsmittel, Korrosionsinhibitoren, optische Aufheller, Perlglanzgeber, pH-Stellmittel, Phobier- und Imprägniermittel, Polymere, Quell- und Schiebefestmittel, Schauminhibitoren, Schichtsilikate, schmutzabweisende Stoffe, Silberschutzmittel, Silikonöle, UV-Schutz-Substanzen, Viskositätsregulatoren, Verdickungsmittel, Verfärbungsinhibitoren, Vergrauungsinhibitoren, Vitamine und/oder Avivage-Wirkstoffe.

[0047] Die Mengen der weiteren möglichen Inhaltsstoffe in den erfindungsgemäßen Wasch- oder Reinigungsmitteln orientieren sich jeweils am Einsatzzweck der betreffenden Mittel und der Fachmann ist mit den Größenordnungen der einzusetzenden Mengen der optionalen Inhaltsstoffe grundsätzlich vertraut oder kann diese der zugehörigen Fachliteratur entnehmen.

[0048] Je nach Einsatzzweck der erfindungsgemäßen Wasch- oder Reinigungsmittel wird man beispielsweise den Tensidgehalt höher oder niedriger wählen. Üblicherweise liegt z. B. der Tensidgehalt beispielsweise von Waschmitteln zwischen z.B. 5 und 50 Gew.-%, vorzugs-

weise zwischen 10 und 30 Gew.-% und insbesondere zwischen 15 und 25 Gew.-%, während Reinigungsmittel für das maschinelle Geschirrspülen üblicherweise zwischen z.B. 0,1 und 10 Gew.-%, vorzugsweise zwischen 0,5 und 7,5 Gew.-% und insbesondere zwischen 1 und 5 Gew.-% Tenside enthalten.

[0049] Die erfindungsgemäßen Wasch- oder Reinigungsmittel können vorzugsweise Tenside enthalten, wobei insbesondere anionische Tenside, nichtionische Tenside und deren Gemische, aber auch kationische Tenside in Frage kommen.

[0050] Zu den optional einsetzbaren nichtionischen Tensiden gehören die Alkoxylate, insbesondere die Ethoxylate und/oder Propoxylate, von gesättigten oder ein- bis mehrfach ungesättigten linearen oder verzweigt-kettigen Alkoholen mit 10 bis 22 C-Atomen, vorzugsweise 12 bis 18 C-Atomen. Der Alkoxylierungsgrad der Alkohole liegt dabei in der Regel zwischen 1 und 20, vorzugsweise zwischen 3 und 10. Sie können in bekannter Weise durch Umsetzung der entsprechenden Alkohole mit den entsprechenden Alkylenoxiden hergestellt werden. Geeignet sind insbesondere die Derivate der Fettalkohole, obwohl auch deren verzweigt-kettige Isomere, insbesondere sogenannte Oxoalkohole, zur Herstellung verwendbarer Alkoxylate eingesetzt werden können. Brauchbar sind demgemäß die Alkoxylate, insbesondere die Ethoxylate, primärer Alkohole mit linearen, insbesondere Dodecyl-, Tetradecyl-, Hexadecyl- oder Octadecyl-Resten sowie deren Gemische. Außerdem sind entsprechende Alkoxylierungsprodukte von Alkylaminen, vicinalen Diolen und Carbonsäureamiden, die hinsichtlich des Alkylteils den genannten Alkoholen entsprechen, verwendbar. Auch kommen die Ethylenoxid- und/oder Propylenoxid-Insertionsprodukte von Fettsäurealkylestern sowie Fettsäurepolyhydroxyamide, in Betracht.

[0051] Besonders bevorzugte Alkoxylate sind solche, welche durch Ethoxylierung linearer primärer Alkohole gewonnen werden, insbesondere durch Ethoxylierung entsprechender linearer primärer Alkohole mit Kettenlängen von C14 und C15.

[0052] Weitere besonders bevorzugte Alkoxylate sind solche, welche durch Ethoxylierung verzweigter primärer Alkohole gewonnen werden, insbesondere durch Ethoxylierung entsprechender verzweigter primärer Alkohole mit 11 bis 36 Kohlenstoffatomen und durchschnittlich 0,7 bis 3,0 Verzweigungen pro Molekül, welche Verzweigungen Methyl- und Ethylverzweigungen umfassen. Solche Alkoxylate werden in US 7,871,973 B1 beschrieben.

[0053] Für das Waschen bei Niedrigtemperaturen sind besonders Tenside auf Basis 2-Propylheptanol geeignet, insbesondere davon abgeleitete Sulfate, Ethoxylate sowie Ethersulfate. Dabei sind insbesondere die auf 2-Propylheptanol basierenden Ethoxylate, insbesondere in Mischung mit C16/C18-Fettalkohol-Ethoxylaten bevorzugt. Vorteilhaft sind auch Tenside auf Basis Isotridecanol, insbesondere insbesondere die auf Isotridecanol basierenden Ethoxylate.

[0054] Zur optionalen Einarbeitung in die erfindungs-

gemäßen Mittel geeignete sogenannte Alkylpolyglykoside sind Verbindungen der allgemeinen Formel $(G)_n-OR^8$, in der R^8 einen Alkyl- oder Alkenylrest mit 8 bis 22 C-Atomen, G eine Glykoseeinheit und n eine Zahl zwischen 1 und 10 bedeuten. Bei der Glykosidkomponente $(G)_n$ handelt es sich um Oligo- oder Polymere aus natürlich vorkommenden Aldose- oder Ketose-Monomeren, zu denen insbesondere Glucose, Mannose, Fruktose, Galaktose, Talose, Gulose, Altrose, Alloose, Idose, Ribose, Arabinose, Xylose und Lyxose gehören. Die aus derartigen glykosidisch verknüpften Monomeren bestehenden Oligomere werden außer durch die Art der in ihnen enthaltenen Zucker durch deren Anzahl, den sogenannten Oligomerisierungsgrad, charakterisiert. Der Oligomerisierungsgrad n nimmt als analytisch zu ermittelnde Größe im allgemeinen gebrochene Zahlenwerte an; er liegt bei Werten zwischen 1 und 10, bei den vorzugsweise eingesetzten Glykosiden unter einem Wert von 1,5, insbesondere zwischen 1,2 und 1,4. Bevorzugter Monomerbaustein ist wegen der guten Verfügbarkeit Glucose. Der Alkyl- oder Alkenylteil R^8 der Glykoside stammt bevorzugt ebenfalls aus leicht zugänglichen Derivaten nachwachsender Rohstoffe, insbesondere aus Fettalkoholen, obwohl auch deren verzweigt-kettige Isomere, insbesondere sogenannte Oxoalkohole, zur Herstellung verwendbarer Glykoside eingesetzt werden können. Brauchbar sind demgemäß insbesondere die primären Alkohole mit linearen Octyl-, Decyl-, Dodecyl-, Tetradecyl-, Hexadecyl- oder Octadecylresten sowie deren Gemische. Besonders bevorzugte Alkylglykoside enthalten einen Kokosfettalkylrest, das heißt Mischungen mit im wesentlichen R^8 =Dodecyl und R^8 =Tetradecyl.

[0055] Nichtionisches Tensid ist in erfindungsgemäßen Wasch- oder Reinigungsmitteln vorzugsweise in Mengen von 0,1 Gew.-% bis 30 Gew.-%, insbesondere von 1 Gew.-% bis 25 Gew.-% optional enthalten, Gew.-% bezogen auf das gesamte Wasch- oder Reinigungsmittel.

[0056] Die Wasch- oder Reinigungsmittel können stattdessen oder zusätzlich weitere optionale Tenside enthalten, vorzugsweise Aniontenside.

[0057] Vorzugsweise sind Aniontenside des Sulfat- oder Sulfonat-Typs, in Mengen von vorzugsweise nicht über 30 Gew.-%, insbesondere von 0,1 Gew.-% bis 18 Gew.-%, jeweils bezogen auf gesamtes Wasch- oder Reinigungsmittel, optional enthalten. Als für den Einsatz in den erfindungsgemäßen Wasch- oder Reinigungsmitteln besonders geeignete Aniontenside sind die Alkyl- und/oder Alkenylsulfate mit 8 bis 22 C-Atomen, die ein Alkali-, Ammonium- oder Alkyl-beziehungsweise Hydroxyalkyl-substituiertes Ammoniumion als Gegenkation tragen, zu nennen. Bevorzugt sind die Derivate der Fettalkohole mit insbesondere 12 bis 18 C-Atomen und deren verzweigt-kettiger Analoga, der sogenannten Oxoalkohole. Die Alkyl- und Alkenylsulfate können in bekannter Weise durch Reaktion der entsprechenden Alkoholkomponente mit einem üblichen Sulfatierungsreagenz, insbesondere Schwefeltrioxid oder Chlorsulfonsäure, und

anschließende Neutralisation mit Alkali-, Ammonium- oder Alkyl- beziehungsweise Hydroxyalkyl-substituierten Ammoniumbasen hergestellt werden. Derartige Alkyl- und/oder Alkenylsulfate sind in den Wasch- oder Reinigungsmitteln vorzugsweise in Mengen von 0,1 Gew.-% bis 20 Gew.-%, insbesondere von 0,5 Gew.-% bis 18 Gew.-% optional enthalten.

[0058] Zu den einsetzbaren Tensiden vom Sulfat-Typ gehören auch die sulfatierten Alkoxylierungsprodukte der genannten Alkohole, sogenannte Ethersulfate. Vorzugsweise enthalten derartige Ethersulfate 2 bis 30, insbesondere 4 bis 10, Ethylenglykol-Gruppen pro Molekül. Zu den einsetzbaren Aniontensiden vom Sulfonat-Typ gehören die durch Umsetzung von Fettsäureestern mit Schwefeltrioxid und anschließender Neutralisation erhältlichen α -Sulfoester, insbesondere die sich von Fettsäuren mit 8 bis 22 C-Atomen, vorzugsweise 12 bis 18 C-Atomen, und linearen Alkoholen mit 1 bis 6 C-Atomen, vorzugsweise 1 bis 4 C-Atomen, ableitenden Sulfonierungsprodukte, sowie die durch formale Verseifung aus diesen hervorgehenden Sulfofettsäuren.

[0059] Besonders bevorzugt optional einsetzbare Aniontenside sind die Alkylbenzolsulfonate, wie z.B. Natrium-Dodecylbenzolsulfonat.

[0060] Anionisches Tensid ist in erfindungsgemäßen Wasch- oder Reinigungsmitteln vorzugsweise in Mengen von 0,1 Gew.-% bis 30 Gew.-%, insbesondere von 1 Gew.-% bis 25 Gew.-% optional enthalten, Gew.-% bezogen auf das gesamte Wasch- oder Reinigungsmittel.

[0061] Als weitere optional einsetzbare tensidische Inhaltsstoffe der Wasch- oder Reinigungsmittel kommen Seifen in Betracht, wobei gesättigte Fettsäureseifen, wie die Salze der Laurinsäure, Myristinsäure, Palmitinsäure oder Stearinsäure, sowie aus natürlichen Fettsäuregemischen, zum Beispiel Kokos-, Palmkern- oder Talgfettsäuren, abgeleitete Seifen geeignet sind. Insbesondere sind solche Seifengemische bevorzugt, die zu 50 Gew.-% bis 100 Gew.-% aus gesättigten C_{12} - C_{18} -Fettsäureseifen und zu bis 50 Gew.-% aus Ölsäureseife zusammengesetzt sind. Vorzugsweise ist Seife in dem erfindungsgemäßen Wasch- oder Reinigungsmitteln in Mengen von 0,1 Gew.-% bis 5 Gew.-% optional enthalten. Insbesondere in flüssigen Wasch- oder Reinigungsmitteln können jedoch auch höhere Seifenmengen von bis zu 20 Gew.-% optional enthalten sein.

[0062] Auch Kationtenside können optional in den erfindungsgemäßen Wasch- oder Reinigungsmitteln, insbesondere in den erfindungsgemäßen Wäschennachbehandlungsmitteln enthalten sein. Beispiele für Kationtenside sind quartäre Ammonium-Verbindungen mit vorzugsweise einem oder insbesondere zwei hydrophoben Alkyl-Resten. Besonders bevorzugt sind Esterquats, also quartäre Ammonium-Verbindungen mit zwei hydrophoben Resten, die jeweils eine Ester-Gruppe als sogenannte Sollbruchstelle für einen leichteren biologischen Abbau enthalten. Bevorzugt einsetzbare Esterquats sind Methyl-N-(2-hydroxyethyl)-N,N-di(talgacyloxyethyl)ammonium-methosulfat, Bis-(palmitoyloxyethyl)-hydroxy-

ethyl-methyl-ammonium-methosulfat, 1,2-Bis-(talgacyloxy)-3-trimethylammoniumpropylchlorid, N,N-Dimethyl-N,N-di(talgacyloxyethyl)ammonium-methosulfat oder Methyl-N,N-bis(stearoyloxyethyl)-N-(2-hydroxyethyl)ammonium-methosulfat. Die kationischen Tenside sind in den erfindungsgemäßen Mitteln optional in Mengen von vorzugsweise 0,05 bis 20 Gew.-%, bezogen auf das gesamte Mittel, enthalten. Mengen von 0,1 bis 5 Gew.-% sind besonders bevorzugt.

[0063] Gemäß einer bevorzugten Ausführungsform der Erfindung sind Tenside in erfindungsgemäßen Wasch- oder Reinigungsmitteln in einer Gesamtmenge von vorzugsweise 5 Gew.-% bis 50 Gew.-%, insbesondere von 8 Gew.-% bis 30 Gew.-%, enthalten. Insbesondere in Wäschennachbehandlungsmitteln werden vorzugsweise bis zu 30 Gew.-%, insbesondere 5 Gew.-% bis 15 Gew.-% Tenside, unter diesen bevorzugt wenigstens anteilsweise Kationtenside, eingesetzt.

[0064] Ein erfindungsgemäßes Wasch- oder Reinigungsmittel kann vorzugsweise mindestens einen Builder, vorzugsweise einen wasserlöslichen und/oder wasserunlöslichen, organischen und/oder anorganischen Builder enthalten. Bevorzugt ist der Einsatz wasserlöslicher Builder.

[0065] Zu den wasserlöslichen organischen Buildersubstanzen gehören Polycarbonsäuren, insbesondere Citronensäure und Zuckersäuren, monomere und polymere Aminopolycarbonsäuren, insbesondere Methylglycindiessigsäure, Nitrilotriessigsäure und Ethylendiamintetraessigsäure sowie Polyasparaginsäure, Polyphosphonsäuren, insbesondere Aminotris(methylenphosphonsäure), Ethylendiamintetrakis(methylenphosphonsäure) und 1-Hydroxyethan-1,1-diphosphonsäure, polymere Hydroxyverbindungen wie Dextrin sowie polymere (Poly-)carbonsäuren, polymere Acrylsäuren, Methacrylsäuren, Maleinsäuren und Mischpolymere aus diesen, die auch geringe Anteile polymerisierbarer Substanzen ohne Carbonsäurefunktionalität einpolymerisiert enthalten können. Geeignete, wenn auch weniger bevorzugte Verbindungen dieser Klasse sind Copolymere der Acrylsäure oder Methacrylsäure mit Vinylethern, wie Vinylmethylethern, Vinylester, Ethylen, Propylen und Styrol, in denen der Anteil der Säure mindestens 50 Gew.-% beträgt.

[0066] Organische Buildersubstanzen können gewünschtenfalls in Mengen bis zu 40 Gew.-%, insbesondere bis zu 25 Gew.-% und vorzugsweise von 1 Gew.-% bis 8 Gew.-% in den erfindungsgemäßen Wasch- oder Reinigungsmitteln enthalten sein. Mengen nahe der genannten Obergrenze werden vorzugsweise in pastenförmigen oder flüssigen, insbesondere wasserhaltigen, erfindungsgemäßen Wasch- oder Reinigungsmitteln eingesetzt. Erfindungsgemäße Wasch- oder Reinigungsmittel, wie z.B. Weichspüler, können gegebenenfalls auch frei von organischem Builder sein.

[0067] Als wasserlösliche anorganische Buildermaterialien kommen insbesondere Alkalisilikate und Polyphosphate, vorzugsweise Natriumtriphosphat, in Be-

tracht. Als wasserunlösliche, wasserdispergierbare anorganische Buildermaterialien werden insbesondere kristalline oder amorphe Alkalialumosilikate, in Mengen von z.B. bis zu 50 Gew.-%, vorzugsweise nicht über 40 Gew.-% und in flüssigen Mitteln insbesondere von 1 Gew.-% bis 5 Gew.-%, in den erfindungsgemäßen Wasch- oder Reinigungsmitteln optional eingesetzt. Unter diesen sind die kristallinen Natriumalumosilikate in Waschmittelqualität, insbesondere Zeolith A, P und gegebenenfalls X, bevorzugt. Mengen nahe der genannten Obergrenze werden vorzugsweise in festen, teilchenförmigen Mitteln optional eingesetzt. Geeignete Substitute beziehungsweise Teils Substitute für das genannte Alumosilikat sind kristalline Alkalisilikate, die allein oder im Gemisch mit amorphen Silikaten vorliegen können. Die in den erfindungsgemäßen Wasch- oder Reinigungsmitteln als Gerüststoffe brauchbaren Alkalisilikate weisen vorzugsweise ein molares Verhältnis von Alkalioxid zu SiO_2 unter 0,95, insbesondere von 1:1,1 bis 1:12 auf und können amorph oder kristallin vorliegen. Amorphe Alkalisilikate sind bevorzugt.

[0068] Weiterhin ist es im Sinne einer weiteren bevorzugten Ausführungsform bevorzugt, allenfalls geringe Menge wasserunlöslicher Buildermaterialien (wie z.B. Zeolith) einzusetzen, beispielsweise in Mengen von 0-5 Gew.-%, z.B. 0,1 bis 2 Gew.-%, bezogen auf das gesamte Wasch- oder Reinigungsmittel.

[0069] Buildersubstanzen sind in den erfindungsgemäßen Wasch- oder Reinigungsmitteln vorzugsweise in Mengen bis zu 60 Gew.-%, insbesondere von 5 Gew.-% bis 40 Gew.-%, optional enthalten. Erfindungsgemäße Wäschenachbehandlungsmittel, wie z.B. Weichspüler, sind vorzugsweise frei von anorganischem Builder.

[0070] Als optional einsetzbare Persauerstoffverbindungen kommen insbesondere organische Persäuren beziehungsweise persäure Salze organischer Säuren, wie Phthalimidpercapronsäure, Perbenzoesäure oder Salze der Diperdodecandisäure, Wasserstoffperoxid und unter den Anwendungsbedingungen Wasserstoffperoxid abgebende anorganische Salze, wie Perborat, Percarbonat und/oder Persilikat, in Betracht. Sofern feste Persauerstoffverbindungen eingesetzt werden sollen, können diese in Form von Pulvern oder Granulaten verwendet werden, die auch in im Prinzip bekannter Weise umhüllt sein können. Besonders bevorzugt kann Alkalipercarbonat, Alkaliperborat-Monohydrat oder insbesondere in flüssigen Mitteln Wasserstoffperoxid in Form wäßriger Lösungen, die 3 Gew.-% bis 10 Gew.-% Wasserstoffperoxid enthalten, eingesetzt werden. Falls ein erfindungsgemäßes Wasch- oder Reinigungsmittel Bleichmittel, wie vorzugsweise Persauerstoffverbindungen, enthält, sind diese in Mengen von vorzugsweise bis zu 50 Gew.-%, insbesondere von 5 Gew.-% bis 30 Gew.-%, vorhanden. Der optionale Zusatz geringer Mengen bekannter Bleichmittelstabilisatoren wie beispielsweise von Phosphonaten, Boraten beziehungsweise Metaboraten und Metasilikaten sowie Magnesiumsalzen wie Magnesiumsulfat kann zweckdienlich sein.

[0071] Als Bleichaktivatoren können Verbindungen, die unter Perhydrolysebedingungen aliphatische Peroxycarbonsäuren mit vorzugsweise 1 bis 10 C-Atomen, insbesondere 2 bis 4 C-Atomen, und/oder gegebenenfalls substituierte Perbenzoesäure ergeben, optional 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 Tetraacetylthyldiamin (TAED), acylierte Triazinderivate, insbesondere 1,5-Diacetyl-2,4-dioxohexahydro-1,3,5-triazin (DADHT), acylierte Glykolurile, insbesondere Tetraacetylglukoluril (TAGU), N-Acylimide, insbesondere N-Nonanoylsuccinimid (NOSI), acylierte Phenolsulfonate, insbesondere n-Nonanoyl- oder Isononanoyloxybenzolsulfonat (n- bzw. iso-NOBS), Carbonsäureanhydride, insbesondere Phthalsäureanhydrid, acylierte mehrwertige Alkohole, insbesondere Triacetin, Ethylenglykoldiacetat, 2,5-Diacet-oxy-2,5-dihydrofuran und Enolester sowie acetyliertes Sorbitol und Mannitol beziehungsweise deren Mischungen, acylierte Zuckerderivate, insbesondere Pentaacetylglukose (PAG), Pentaacetylfruktose, Tetraacetylxylose und Octaacetylactose sowie acetyliertes, gegebenenfalls N-alkyliertes Glucamin und Gluconolacton, und/oder N-acylierte Lactame, z.B. N-Benzoylcaprolactam. Hydrophil substituierte Acylacetale und Acyllactame werden ebenfalls bevorzugt eingesetzt. Auch Kombinationen konventioneller Bleichaktivatoren können eingesetzt werden. Derartige Bleichaktivatoren können im üblichen Mengenbereich, vorzugsweise in Mengen von 1 Gew.-% bis 10 Gew.-%, insbesondere 2 Gew.-% bis 8 Gew.-%, bezogen auf gesamtes Mittel, optional enthalten sein.

[0072] Als in den Wasch- oder Reinigungsmitteln optional einsetzbare Enzyme kommen insbesondere solche aus der Klasse der Proteasen, Cutinasen, Amylasen, Pullulanasen, Hemicellulasen, Cellulasen, Lipasen, Oxydasen und Peroxidasen sowie deren Gemische in Frage. Besonders geeignet sind aus Pilzen oder Bakterien, wie *Bacillus subtilis*, *Bacillus licheniformis*, *Streptomyces griseus*, *Humicola lanuginosa*, *Humicola insolens*, *Pseudomonas pseudoalcaligenes* oder *Pseudomonas cepacia* gewonnene enzymatische Wirkstoffe. Die gegebenenfalls verwendeten Enzyme können an Trägerstoffen adsorbiert und/oder in Hüllsubstanzen eingebettet sein, um sie gegen vorzeitige Inaktivierung zu schützen. Sie sind in den erfindungsgemäßen Wasch- oder Reinigungsmitteln, vorzugsweise in Mengen nicht über 5 Gew.-%, insbesondere von 0,2 Gew.-% bis 2 Gew.-%, optional enthalten.

[0073] Die Wasch- oder Reinigungsmittel können als optische Aufheller beispielsweise Derivate der Diaminostilbendisulfonsäure beziehungsweise deren Alkalimetallsalze optional enthalten. Geeignet sind zum Beispiel Salze der 4,4'-Bis(2-anilino-4-morpholino-1,3,5-triazinyl-6-amino)stilben-2,2'-disulfonsäure oder gleichartig aufgebaute Verbindungen, die anstelle der Morpholino-Gruppe eine Diethanolaminogruppe, eine Methyldiamino-

gruppe, eine Anilino-Gruppe oder eine 2-Methoxyethylaminogruppe tragen. Weiterhin können Aufheller vom Typ der substituierten Diphenylstyryle anwesend sein, zum Beispiel die Alkalisalze des 4,4'-Bis(2-sulfo-4-styryl)-diphenyls, 4,4'-Bis(4-chlor-3-sulfo-4-styryl)-diphenyls oder 4-(4-Chlorstyryl)-4'-(2-sulfo-4-styryl)-diphenyls. Auch Gemische der vorgenannten Aufheller können verwendet werden.

[0074] Zu den optional einsetzbaren Schaum-inhibitoren gehören beispielsweise Organopolysiloxane und deren Gemische mit mikrofeiner, gegebenenfalls silanierter Kieselsäure sowie Paraffinwachse und deren Gemische mit silanierter Kieselsäure oder Bisfettsäure-alkylendiamiden. Mit Vorteilen können auch Gemische aus verschiedenen Schaum-inhibitoren verwendet werden, zum Beispiel solche aus Silikonen, Paraffinen oder Wachsen. Vorzugsweise sind die optionalen Schaum-inhibitoren, insbesondere Silikon- und/oder Paraffin-haltige Schaum-inhibitoren, an eine granulare, in Wasser lösliche beziehungsweise dispergierbare Trägersubstanz gebunden. Insbesondere sind dabei Mischungen aus Paraffinwachsen und Bistearyl-ethylendiamiden bevorzugt.

[0075] Zusätzlich können die Wasch- oder Reinigungsmittel optional auch Komponenten enthalten, welche die Öl- und Fettauswaschbarkeit aus Textilien positiv beeinflussen, sogenannte soil-release-Wirkstoffe. Dieser Effekt wird besonders deutlich, wenn ein Textil verschmutzt wird, das bereits vorher mehrfach mit einem Waschmittel, das diese öl- und fettlösende Komponente enthält, gewaschen wurde. Zu den bevorzugten öl- und fettlösenden Komponenten zählen z.B. nicht-ionische Celluloseether wie Methylcellulose und Methylhydroxypropylcellulose mit einem Anteil an Methoxyl-Gruppen von 15 bis 30 Gew.-% und an Hydroxypropoxyl-Gruppen von 1 bis 15 Gew.-%, jeweils bezogen auf den nichtionischen Celluloseether, sowie die aus dem Stand der Technik bekannten Polymere der Phthalsäure und/oder der Terephthalsäure bzw. von deren Derivaten mit monomeren und/oder polymeren Diolen, insbesondere Polymere aus Ethylenterephthalaten und/oder Polyethylenglykolterephthalaten oder anionisch und/oder nichtionisch modifizierten Derivaten von diesen.

[0076] Die Wasch- oder Reinigungsmittel können optional auch Farbübertragungsinhibitoren, vorzugsweise in Mengen von 0,1 Gew.-% bis 2 Gew.-%, insbesondere 0,1 Gew.-% bis 1 Gew.-%, enthalten, die in einer bevorzugten Ausgestaltung der Erfindung Polymere aus Vinylpyrrolidon, Vinylimidazol, Vinylpyridin-N-Oxid oder Copolymere aus diesen sind. Brauchbar sind sowohl Polyvinylpyrrolidone, N-Vinyl-imidazol/N-Vinylpyrrolidon-Copolymere, Polyvinylloxazolidone, Copolymere auf Basis von Vinylmonomeren und Carbonsäureamiden, pyrrolidongruppenhaltige Polyester und Polyamide, gepfropfte Polyamidoamine und Polyethylenimine, Polymere mit Amidgruppen aus sekundären Aminen, Polyamin-N-Oxid-Polymere, Polyvinylalkohole und Copolymere auf Basis von Acrylamidoalkenylsulfonsäuren.

[0077] Die optional einsetzbaren Vergrauungsinhibitoren haben das Vermögen, den von der Textilfaser abge-

lösten Schmutz in der Flotte suspendiert zu halten. Hierzu sind wasserlösliche Kolloide meist organischer Natur geeignet, beispielsweise Stärke, Leim, Gelatine, Salze von Ethercarbonsäuren oder Ethersulfonsäuren der Stärke oder der Cellulose oder Salze von sauren Schwefelsäureestern der Cellulose oder der Stärke. Auch wasserlösliche, saure Gruppen enthaltende Polyamide sind für diesen Zweck geeignet. Weiterhin lassen sich andere als die obengenannten Stärkederivate verwenden, zum Beispiel Aldehydstärken. Bevorzugt können Celluloseether, wie Carboxymethylcellulose (Na-Salz), Methylcellulose, Hydroxyalkylcellulose und Mischether, wie Methylhydroxyethylcellulose, Methylhydroxypropylcellulose, Methylcarboxymethylcellulose und deren Gemische, beispielsweise in Mengen von 0,1 bis 5 Gew.-%, bezogen auf das Wasch- oder Reinigungsmittel, als optionale Vergrauungsinhibitoren eingesetzt werden.

[0078] Zu den in den erfindungsgemäßen Wasch- oder Reinigungsmitteln, insbesondere wenn sie in flüssiger oder pastöser Form vorliegen, optional verwendbaren organischen Lösungsmitteln gehören vorzugsweise Alkohole mit 1 bis 4 C-Atomen, insbesondere Methanol, Ethanol, Isopropanol und tert.-Butanol, Diöle mit 2 bis 4 C-Atomen, insbesondere Ethylenglykol und Propylenglykol, sowie deren Gemische und die aus den genannten Verbindungsklassen ableitbaren Ether. Derartige wassermischbare Lösungsmittel können in den erfindungsgemäßen Wasch- oder Reinigungsmitteln vorzugsweise in Mengen von nicht über 30 Gew.-%, insbesondere von 6 Gew.-% bis 20 Gew.-%, optional vorhanden sein.

[0079] Zur Steigerung der Wasch- und Reinigungsleistung können auch Alkohole und/oder organische Löse-mittel mit bis zu 50 % eingesetzt werden. Insbesondere ist es bevorzugt, eine flüssige, hydrophobe Verbindung ausgewählt Limonen, Dioctylether, Laurinsäurehexylester, Decamethylcyclopentasiloxan, C₁₁₋₁₃-Isoparaffin und Mischungen daraus einzusetzen, vorzugsweise in Kombination mit Fettsäureseife und/oder nicht-neutralisierter Fettsäure.

[0080] Zur Einstellung eines gewünschten, sich durch die Mischung der übrigen Komponenten nicht von selbst ergebenden pH-Werts können die erfindungsgemäßen Wasch- oder Reinigungsmittel Säuren, insbesondere Citronensäure, Essigsäure, Weinsäure, Äpfelsäure, Milchsäure, Glykolsäure, Bernsteinsäure, Glutarsäure und/oder Adipinsäure, aber auch Mineralsäuren, insbesondere Schwefelsäure, oder Basen, insbesondere Ammonium- oder Alkalihydroxide, optional enthalten. Derartige pH-Regulatoren können in den erfindungsgemäßen Wasch- oder Reinigungsmitteln vorzugsweise nicht über 20 Gew.-%, insbesondere von 1,2 Gew.-% bis 17 Gew.-%, optional enthalten sein.

[0081] Als Duftstoffe bzw. Riechstoffe bzw. Parfümöle können alle dafür bekannten Stoffe und Gemische eingesetzt werden. Im Sinne dieser Erfindung werden die Begriffe "Riechstoff(e)", "Duftstoffe" und "Parfümöl(e)" synonym gebraucht. Damit sind insbesondere all jene Stoffe oder deren Gemische gemeint, die vom Menschen

als Geruch empfunden werden, insbesondere vom Mensch als Wohlgeruch empfunden werden, also ein angenehmes Geruchsempfinden auslösen.

[0082] Als Duftkomponenten können Parfüme, Parfümöle oder Parfümölbestandteile eingesetzt werden. Parfümöle bzw. Duftstoffe können erfindungsgemäß einzelne Riechstoffverbindungen, z. B. die synthetischen Produkte vom Typ der Ester, Ether, Aldehyde, Ketone, Alkohole und Kohlenwasserstoffe sein. Riechstoffverbindungen vom Typ der Ester sind z. B. Benzylacetat, Phenoxyethylisobutyrat, p-tert.-Butylcyclohexylacetat, Linalylacetat, Dimethylbenzylcarbinylacetat (DMBCA), Phenylethylacetat, Benzylacetat, Ethylmethylphenylglycinat, Allylcyclohexylpropionat, Styrallylpropionat, Benzylsalicylat, Cyclohexylsalicylat, Floramat, Melusat und Jasmecyclat. Zu den Ethern zählen beispielsweise Benzylethylether und Ambroxan, zu den Aldehyden z. B. die linearen Alkanale mit 8-18 C-Atomen, Citral, Citronellal, Citronellyloxy-acetaldehyd, Cyclamenaldehyd, Lilial und Bourgeonal, zu den Ketonen z. B. die Jonone, alpha-Isomethylionon und Methylcedrylketon, zu den Alkoholen Anethol, Citronellol, Eugenol, Geraniol, Linalool, Phenylethylalkohol und Terpeneol, zu den Kohlenwasserstoffen gehören hauptsächlich die Terpene wie Limonen und Pinen. Bevorzugt werden jedoch Mischungen verschiedener Riechstoffe verwendet, die gemeinsam eine ansprechende Duftnote erzeugen.

[0083] Solche Parfümöle können auch natürliche Riechstoffgemische enthalten, wie sie aus pflanzlichen Quellen zugänglich sind, z. B. Pine-, Citrus-, Jasmin-, Patchouly-, Rosen- oder Ylang-Ylang-Öl. Ebenfalls geeignet sind Muskateller-Salbeiöl, Kamillenöl, Nelkenöl, Melissenöl, Minzöl, Zimtblätteröl, Lindenblütenöl, Wacholderbeeröl, Vetiveröl, Olibanumöl, Galbanumöl und Labdanumöl sowie Orangenblütenöl, Neroliöl, Orangeschalenöl und Sandelholzöl.

[0084] Um wahrnehmbar zu sein, muss ein Riechstoff flüchtig sein, wobei neben der Natur der funktionellen Gruppen und der Struktur der chemischen Verbindung auch die Molmasse eine wichtige Rolle spielt. So besitzen die meisten Riechstoffe Molmassen bis etwa 200 Dalton, während Molmassen von 300 Dalton und darüber eher eine Ausnahme darstellen. Aufgrund der unterschiedlichen Flüchtigkeit von Riechstoffen verändert sich der Geruch eines aus mehreren Riechstoffen zusammengesetzten Parfüms bzw. Duftstoffs während des Verdampfens, wobei man die Geruchseindrücke in "Kopfnote" (top note), "Herz- bzw. Mittelnote" (middle note bzw. body) sowie "Basisnote" (end note bzw. dry out) unterteilt. Da die Geruchswahrnehmung zu einem großen Teil auch auf der Geruchsintensität beruht, besteht die Kopfnote eines Parfüms bzw. Duftstoffs nicht allein aus leichtflüchtigen Verbindungen, während die Basisnote zum größten Teil aus weniger flüchtigen, d. h. hafteren Riechstoffen besteht. Bei der Komposition von Parfüms können leichter flüchtige Riechstoffe beispielsweise an bestimmte Fixative gebunden werden, wodurch ihr zu schnelles Verdampfen verhindert wird. Bei der

nachfolgenden Einteilung der Riechstoffe in "leichter flüchtige" bzw. "haftere" Riechstoffe ist also über den Geruchseindruck und darüber, ob der entsprechende Riechstoff als Kopf- oder Herznote wahrgenommen wird, nichts ausgesagt. Haftere Riechstoffe, die im Rahmen der vorliegenden Erfindung einsetzbar sind, sind beispielsweise die ätherischen Öle wie Angelikawurzelöl, Anisöl, Arnikablütenöl, Basilikumöl, Bayöl, Bergamottöl, Champacablütenöl, Edeltannenöl, Edeltannenzapfenöl, Elemiöl, Eukalyptusöl, Fenchelöl, Fichtennadelöl, Galbanumöl, Geraniumöl, Gingergrasöl, Guajakholzöl, Gurgunbalsamöl, Helichrysumöl, Ho-Öl, Ingweröl, Irisöl, Kajeputöl, Kalmusöl, Kamillenöl, Kampferöl, Kanagaöl, Kardamomenöl, Kassiaöl, Kiefernadelöl, Kopalvabalsamöl, Korianderöl, Krauseminzeöl, Kümmelöl, Kuminöl, Lavendelöl, Lemongrasöl, Limetteöl, Mandarinenöl, Melissenöl, Moschuskörneröl, Myrrhenöl, Nelkenöl, Neroliöl, Niaouliöl, Olibanumöl, Orangenöl, Origanumöl, Palmarosaöl, Patschuliöl, Perubalsamöl, Petitgrainöl, Pfefferöl, Pfefferminzöl, Pimentöl, Pine-Öl, Rosenöl, Rosmarinöl, Sandelholzöl, Sellerieöl, Spiköl, Sternanisöl, Terpentinöl, Thujaöl, Thymianöl, Verbenaöl, Vetiveröl, Wacholderbeeröl, Wermutöl, Wintergrünöl, Ylang-Ylang-Öl, Ysopöl, Zimtöl, Zimtblätteröl, Zitronellöl, Zitronenöl sowie Zypressenöl. Aber auch die höhersiedenden bzw. festen Riechstoffe natürlichen oder synthetischen Ursprungs können im Rahmen der vorliegenden Erfindung als haftere 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, Benzylacetat, Benzaldehyd, Benzoesäureethylester, Benzophenon, Benzylalkohol, Benzylacetat, Benzylbenzoat, Benzylformiat, Benzylvalerianat, Borneol, Bornylacetat, α -Bromstyrol, n-Decylaldehyd, n-Dodecylaldehyd, Eugenol, Eugenolmethylether, Eukalyptol, Farnesol, Fenchon, Fenchylacetat, Geranylacetat, Geranylformiat, Heliotropin, Heptincarbonsäuremethylester, Heptaldehyd, Hydrochinon-Dimethylether, Hydroxyzimtaldehyd, Hydroxyzimtalkohol, Indol, Iron, Isoeugenol, Isoeugenolmethylether, Isosafrol, Jasmon, Kampfer, Karvakrol, Karvon, p-Kresolmethylether, Cumarin, p-Methoxyacetophenon, Methyl-n-amyalketon, Methylantranilsäuremethylester, p-Methylacetophenon, Methylchavicol, p-Methylchinolin, Methyl- β -naphthylketon, Methyl-n-nonylacetalddehyd, Methyl-n-nonylketon, Muskon, β -Naphthoethylether, β -Naphtholmethylether, Nerol, Nitrobenzol, n-Nonylaldehyd, Nonylalkohol, n-Octylaldehyd, p-Oxy-Acetophenon, Pentaldekanol, β -Phenyl-ethylalkohol, Phenylacetaldehyd-Dimethylacetal, Phenyllessigsäure, Pulegon, Safrol, Salicylsäureisoamylester, Salicylsäuremethylester, Salicylsäurehexylester, Salicylsäurecyclohexylester, Santalol, Skatol, Terpeneol, Thymen, Thymol, γ -Undelacton, Vanillin, Vera-trumaldehyd, Zimtaldehyd, Zimtalkohol, Zimtsäure, Zimtsäureethylester, Zimtsäurebenzylester.

[0085] Zu den leichter flüchtigen Riechstoffen zählen

insbesondere die niedriger siedenden Riechstoffe natürlichen oder synthetischen Ursprungs, die allein oder in Mischungen eingesetzt werden können. Beispiele für leichter flüchtige Riechstoffe sind Alkylisothiocyanate (Alkylsenföle), Butandion, Limonen, Linalool, Linalylacetat und -propionat, Menthol, Menthon, Methyl-n-heptanon, Phellandren, Phenylacetaldehyd, Terpinylacetat, Zitral, Zitronellal.

[0086] Die Herstellung fester erfindungsgemäßer Mittel, wie insbesondere Wasch- oder Reinigungsmittel, kann in im Prinzip bekannter Weise, zum Beispiel durch Sprühtrocknen oder Granulation, erfolgen, wobei z.B. optionale Persauerstoffverbindung und optionaler Bleichkatalysator gegebenenfalls später zugesetzt werden. Das erfindungsgemäße Umsetzungsprodukt wird vorzugsweise zum Ende der Herstellung in das Mittel eingebracht, vorzugsweise durch Aufsprühen, insbesondere zusammen mit weiteren Riechstoffen bzw. mit einem Parfümö. Zur Herstellung erfindungsgemäßer Mittel, z.B. Wasch- oder Reinigungsmittel, mit erhöhtem Schüttgewicht, insbesondere im Bereich von 650 g/l bis 950 g/l, ist ein Extrusionsschritt aufweisendes Verfahren bevorzugt. Die Herstellung flüssiger erfindungsgemäßer Mittel, z.B. Wasch- oder Reinigungsmittel, kann ebenfalls in an sich bekannter Weise erfolgen, wobei das erfindungsgemäße Umsetzungsprodukt vorzugsweise zum Ende der Herstellung in das Mittel, z.B. Wasch- oder Reinigungsmittel, eingebracht wird, insbesondere zusammen mit weiteren Riechstoffen bzw. mit einem Parfümö.

[0087] Gemäß einer bevorzugten Ausführungsform kann die erfindungsgemäße Lehre dazu eingesetzt werden, den Parfümanteil in den betreffenden Mitteln, z.B. Wäschenachbehandlungsmitteln herabzusetzen, denn durch die Inkorporation des erfindungsgemäßen Umsetzungsproduktes kann eine besonders effiziente Parfümierung gewährleistet werden, die sich aus der gezielten Duftfreisetzung ergibt.

[0088] Ein bevorzugtes erfindungsgemäßes Wasch- oder Reinigungsmittel ist ein festes, insbesondere pulverförmiges Waschmittel, das neben dem erfindungsgemäßen Umsetzungsprodukt vorzugsweise Komponenten enthalten kann, die vorzugsweise ausgewählt sind aus den folgenden:

- (a) Aniontenside, wie vorzugsweise Alkylbenzolsulfonat, Alkylsulfat, z.B. in Mengen von vorzugsweise 5-30 Gew.-%
- (b) Nichtionische Tenside, wie vorzugsweise Fettalkoholpolyglycolether, Alkylpolyglucosid, Fettsäureglucamid z.B. in Mengen von vorzugsweise 0,5-15 Gew.-%
- (c) Gerüststoffe, wie z.B. Polycarboxylat, Natriumcitrat, in Mengen von z.B. 0-70 Gew.-%, vorteilhafterweise 5-60 Gew.-%, vorzugsweise 10-55 Gew.-%, insbesondere 15-40 Gew.-%,
- (d) Alkalien, wie z.B. Natriumcarbonat, in Mengen von z.B. 0-35 Gew.-% vorteilhafterweise 1-30 Gew.-%,

%, vorzugsweise 2-25 Gew.-%, insbesondere 5-20 Gew.-%,

(e) Bleichmittel, wie z.B. Natriumperborat oder Natriumpercarbonat, in Mengen von z.B. 0-30 Gew.-% vorteilhafterweise 5-25 Gew.-%, vorzugsweise 10-20 Gew.-%,

(f) Korrosionsinhibitoren, z.B. Natriumsilicat, in Mengen von z.B. 0-10 Gew.-%, vorteilhafterweise 1-6 Gew.-%, vorzugsweise 2-5 Gew.-%, insbesondere 3-4 Gew.-%,

(g) Stabilisatoren, z.B. Phosphonate, vorteilhafterweise 0-1 Gew.-%,

(h) Schauminhibitor, z.B. Seife, Siliconöle, Paraffine vorteilhafterweise 0-4 Gew.-%, vorzugsweise 0,1-3 Gew.-%, insbesondere 0,2-1 Gew.-%,

(i) Enzyme, z.B. Proteasen, Amylasen, Cellulasen, Lipasen, vorteilhafterweise 0-2 Gew.-%, vorzugsweise 0,2-1 Gew.-%, insbesondere 0,3-0,8 Gew.-%,

(j) Vergrauungsinhibitor, z.B. Carboxymethylcellulose, vorteilhafterweise 0-1 Gew.-%,

(k) Verfärbungsinhibitor, z.B. Polyvinylpyrrolidon-Derivate, z.B. 0-2 Gew.-%,

(l) Stellmittel, z.B. Natriumsulfat, vorteilhafterweise 0-20 Gew.-%,

(m) Optische Aufheller, z.B. Stilben-Derivat, Biphenyl-Derivat, vorteilhafterweise 0-0,4 Gew.-%, insbesondere 0,1-0,3 Gew.-%,

(n) ggf. weitere Riechstoffe

(o) ggf. Wasser

(p) ggf. Seife

(q) ggf. Bleichaktivatoren

(r) ggf. Cellulosderivate

(s) ggf. Schmutzabweiser,

35 Gew.-% jeweils bezogen auf das gesamte Mittel.

[0089] In einer weiter bevorzugten Ausführungsform ist das erfindungsgemäße Wasch- oder Reinigungsmittel festförmig, insbesondere teilchenförmig und enthält neben dem erfindungsgemäßen Umsetzungsprodukt noch 5 Gew.-% bis 55 Gew.-% Gerüststoffe, 2,5 Gew.-% bis 20 Gew.-% Aniontensid, 1 Gew.-% bis 20 Gew.-% Niontensid, 1 Gew.-% bis 25 Gew.-% Bleichmittel, 0,5 Gew.-% bis 8 Gew.-% Bleichaktivator und 0,1 Gew.-% bis 40 Gew.-% Stellmittel, insbesondere Alkalisulfat, sowie bis zu 2 Gew.-%, insbesondere 0,4 Gew.-% bis 1,2 Gew.-% Enzym, vorzugsweise teilchenförmig konfektioniertes Enzym, insbesondere Protease, Lipase, Amylase, Cellulase und/oder Oxidoreduktase. Diese Ausführungsform kann optional auch frei von Bleichmittel und Bleichaktivator sein.

[0090] In einer anderen bevorzugten Ausführungsform der Erfindung liegt das erfindungsgemäße Wasch- oder Reinigungsmittel in flüssiger Form vor, vorzugsweise in Gelform. Bevorzugte flüssige Wasch- oder Reinigungsmittel haben Wassergehalte von z.B. 10-95 Gew.-%, vorzugsweise 20-80 Gew.-% und insbesondere 30-70 Gew.-%, bezogen auf das gesamte Mittel. Im Falle von flüssigen Konzentraten kann der Wassergehalt auch be-

sonders gering sein, z.B. ≤ 30 Gew.-%, vorzugsweise ≤ 20 Gew.-%, insbesondere ≤ 15 Gew.-%, wie z.B. 0,1 bis 10 Gew.-%, betragen, Gew.-% jeweils bezogen auf das gesamte Mittel. Die flüssigen Mittel können auch nicht-wässrige Lösungsmittel enthalten.

[0091] Ein bevorzugtes erfindungsgemäßes Wasch- oder Reinigungsmittel ist ein flüssiges, insbesondere gel-förmiges Waschmittel, das neben dem erfindungsgemä-ßen Umsetzungsprodukt vorzugsweise Komponenten enthalten kann, die vorzugsweise ausgewählt sind aus den folgenden:

- Aniontenside, wie vorzugsweise Alkylbenzolsulfo-nat, Alkylsulfat, z.B. in Mengen von vorzugsweise 5-40 Gew.-%
- Nichtionische Tenside, wie vorzugsweise Fettalko-holpolyglycolether, Alkylpolyglucosid, Fettsäureglu-camid z.B. in Mengen von vorzugsweise 0,5-25 Gew.-%
- Gerüststoffe, wie z.B. Polycarboxylat, Natriumcitrat, vorteilhafterweise 0-25 Gew.-%, vorzugsweise 0,01-10 Gew.-%, insbesondere 0,1-5 Gew.-%,
- Schauminhistor, z.B. Siliconöle, Paraffine, in Men-gen von z.B. 0-10 Gew.-%, vorteilhafterweise 0,1-4 Gew.-%, vorzugsweise 0,2-2 Gew.-%, insbesonde-re 1-3 Gew.-%,
- Enzyme, z.B. Proteasen, Amylasen, Cellulasen, Li-pasen, in Mengen von z.B. 0-3 Gew.-%, vorteilhaft-erweise 0,1-2 Gew.-%, vorzugsweise 0,2-1 Gew.-%, insbesondere 0,3-0,8 Gew.-%,
- Optische Aufheller, z.B. Stilben-Derivat, Biphenyl-Derivat, in Mengen von z.B. 0-1 Gew.-%, vorteilhaft-erweise 0,1-0,3 Gew.-%, insbesondere 0,1-0,4 Gew.-%,
- ggf. weitere Riechstoffe
- Wasser
- ggf. Seife, in Mengen von z.B. 0-25 Gew.-%, vorteil-hafterweise 1-20 Gew.-%, vorzugsweise 2-15 Gew.-%, insbesondere 5-10 Gew.-%,
- ggf. Lösungsmittel (vorzugsweise Alkohole), vorteil-hafterweise 0-25 Gew.-%, vorzugsweise 1-20 Gew.-%, insbesondere 2-15 Gew.-%, Gew.-% jeweils be-zogen auf das gesamte Mittel.

[0092] Ein besonders bevorzugtes flüssiges Wasch- oder Reinigungsmittel enthält dabei neben dem erfin-dungsgemäßen Umsetzungsprodukt zumindest Anion-tenside in Mengen von 0,5 Gew.-% bis 20 Gew.-%, nich-tionische Tenside in Mengen von 1 Gew.-% bis 25 Gew.-%, Gerüststoffe in Mengen von 1 bis 25 Gew.-%, Enzyme sowie Wasser.

[0093] Ein weiteres bevorzugtes erfindungsgemäßes Wasch- oder Reinigungsmittel ist ein flüssiger Weichspü-ler, der neben dem erfindungsgemäßen Umsetzungs-produkt vorzugsweise Komponenten enthalten kann, die ausgewählt sind aus den folgenden:

- Kationische Tenside, wie insbesondere Esterquats,

z.B. in Mengen von 5-30 Gew.-%,

- Cotenside, wie insbesondere Glycerolmonostearat, Stearinsäure, Fettalkohole und/oder Fettalkohole-thoxylate, z.B. in Mengen von 0-5 Gew.-%, vorzugs-weise 0,1-4 Gew.-%,
- Emulgatoren, wie insbesondere Fettaminethoxyla-te, z.B. in Mengen von 0-4 Gew.-%, vorzugsweise 0,1-3 Gew.-%,
- ggf. weitere Riechstoffe
- ggf. Farbstoffe, vorzugsweise im ppm-Bereich
- Lösemittel, wie insbesondere Wasser, z.B. in Men-gen von 60-90 Gew.-%,

Gew.-% jeweils bezogen auf das gesamte Mittel.

Referenzbeispiel:

[0094] Eine Lösung aus 11,8 g Zinkacetat in 500ml Me-OH wurde mit einer Lösung aus 5,92g KOH in 260ml MeOH innerhalb von einer Stunde unter Rührung umge-setzt. Dazu wurde das Gemisch auf 60°C erhitzt. Die Reaktionslösung trübte sich zunächst beim Erhitzen auf 60°C, bevor sie nach etwa 1,5 Stunden wieder aufklarte. Nach 2 Stunden wurde das Erhitzen abgebrochen und die so erhaltene ZnO-Partikel enthaltende, transparente Lösung wurde dann so abgefüllt, dass die Lösung kein Wasser ziehen konnte. Die Lösung war auch nach ca. 1 Woche noch vollständig transparent und ohne Nieder-schlagsbildung.

[0095] Die so erhaltene Lösung der ZnO-Partikel wur-de danach für die Umsetzung mit den Duftstoffen ver-wendet.

[0096] Dazu wurden jeweils 10 ml der zuvor gewon-nenen Lösung der ZnO-Partikel mit 2 ml einer 10%igen Riechstofflösung in Methanol versetzt und eine halbe Stunde gerührt. Als Riechstoffe wurden unabhängig von-einander Limonen, Cashmeran, Undecavertol, Damas-con und n-Amylsalicylat eingesetzt.

[0097] Die daraus resultierenden Umsetzungsproduk-te von Riechstoffen mit Metalloxiden wurden dann auf Riechstreifen aus Filterkarton (240 g/m², Länge 135 mm x Breite 6 mm) durch Eintauchen appliziert. Danach wur-de der frische Geruchseindruck, der vom Riechstreifen ausgeht, bewertet und zwar auf einer Skala von 0 (ent-spricht: ohne Geruch) bis 10 (entspricht sehr starkem Geruch). Der Geruchseindruck wurde dann nach 24 Stunden an dem inzwischen trockenen Riechstreifen überprüft. Danach wurde der Geruchseindruck (also ebenfalls nach 24 Stunden) überprüft, der sich nach dem Befeuchten des Riechstreifens mit Wasser ergab. Die Überprüfung wurde von einem Panel aus 5 geruchlich geschulten Personen durchgeführt, wobei die gesamte Prüfung zweimal wiederholt wurde. Die angegeben Wer-te sind die Durchschnittswerte dieser Überprüfung.

[0098] Es resultierten dabei für die Riechstoffe, die über die Umsetzungsprodukte appliziert wurden, folgen-de Werte:

Amylsalicylat:

frischer Geruchseindruck direkt nach der Applikation: 8
 Geruchseindruck nach 24 Stunden: 1
 Geruchseindruck nach 24 Stunden und Befeuchten des Riechstreifens mit Wasser: 7

Cashmeran:

frischer Geruchseindruck direkt nach der Applikation: 8
 Geruchseindruck nach 24 Stunden: 1
 Geruchseindruck nach 24 Stunden und Befeuchten des Riechstreifens mit Wasser: 8

 α -Damascon:

frischer Geruchseindruck direkt nach der Applikation: 7
 Geruchseindruck nach 24 Stunden: 2
 Geruchseindruck nach 24 Stunden und Befeuchten des Riechstreifens mit Wasser: 7

Limonen:

frischer Geruchseindruck direkt nach der Applikation: 7
 Geruchseindruck nach 24 Stunden: 1
 Geruchseindruck nach 24 Stunden und Befeuchten des Riechstreifens mit Wasser: 5

Undecavertol:

frischer Geruchseindruck direkt nach der Applikation: 7
 Geruchseindruck nach 24 Stunden: 2
 Geruchseindruck nach 24 Stunden und Befeuchten des Riechstreifens mit Wasser: 6

[0099] Es konnte also bei allen getesteten Riechstoff-Umsetzungsprodukten gefunden werden, dass diese nach dem Trocknen bzw. nach 24 Stunden durch Befeuchten des Riechstreifens wieder zu einer intensiven Geruchswirkung führen. Dieses konnte bei der Applikation der reinen Riechstoffe nicht beobachtet werden.

[0100] Diese Effekte konnten auch bei der Einarbeitung der Riechstoff-Umsetzungsprodukte in Wasch- oder Reinigungsmittel gefunden werden. Insbesondere bei der Textilbehandlung mit tensidhaltigen Waschmitteln sowie Weichspülern, welche die Riechstoff-Umsetzungsprodukte enthielten, zeigte sich ein Wiederbeleben des Duftes der behandelten Wäsche durch Befeuchten der Wäsche.

Patentansprüche

1. Wasch- oder Reinigungsmittel, umfassend Umsetzungsprodukte von Riechstoffen mit Metalloxiden, wobei die Metalloxide ausgewählt sind aus ZnO, CeO₂ und/oder SnO₂ und mit Metallnanopartikeln mit Dimensionen ≤ 100 nm dotiert sind. 5
2. Mittel gemäß Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet, dass** die Metalloxide mit Metallnanopartikeln ausgewählt aus Gold-, Silber-, Platin-, Palladium- und/oder Eisen-Nanopartikeln dotiert sind. 10
3. Mittel gemäß einem der Ansprüche 1 oder 2, **dadurch gekennzeichnet, dass** die Metalloxide Partikelgrößen ≤ 1000 μm , vorteilhafterweise ≤ 500 μm , in weiter vorteilhafter Weise ≤ 10 μm , vorzugsweise ≤ 1 μm , insbesondere $\leq 0,1$ μm aufweisen. 15
4. Mittel gemäß einem der Ansprüche 1 bis 3, **dadurch gekennzeichnet, dass** die Riechstoffe in den Umsetzungsprodukten ausgewählt sind aus Dihydromyrcenol, Acedyl, Propidyl, Triplal, Hexylacetat, 2-tert-Butylcyclohexylacetat, 4-tert-Butylcyclohexylacetat, Linalylacetat, Terpinylacetat, Ethylenbrassyat, Applelide, Lilial, Cyclamenaldehyd, Cyclogalbanat, Allylamilglycolat, Ethyl-2-methylbutyrat, Amylacetat, 2-Methylundecanal, Decanal, Dihydrofloriffone, Florhydral, Limonen, Undecarvertol, Amylsalicylat, Cashmeran, alpha-Damascone, beta-Damascone, delta-Damascone, iso-Damascone und/oder Damascenone. 20 25
5. Mittel gemäß einem der Ansprüche 1 bis 4, **dadurch gekennzeichnet, dass** die Menge des enthaltenen Metalloxyds 0,00001 bis 10 Gew.-% beträgt, bezogen auf das gesamte Wasch- oder Reinigungsmittel. 35
6. Mittel gemäß einem der Ansprüche 1 bis 5, **dadurch gekennzeichnet, dass** die Menge der enthaltenen Riechstoffe 0,00001 bis 80 Gew.-% beträgt, bezogen auf das gesamte Wasch- oder Reinigungsmittel. 40
7. Mittel gemäß einem der Ansprüche 1 bis 6, **dadurch gekennzeichnet, dass** die Menge der enthaltenen Riechstoffe 0,01 bis 15 Gew.-% beträgt, bezogen auf das gesamte Wasch- oder Reinigungsmittel. 45
8. Mittel gemäß einem der Ansprüche 1 bis 7, **dadurch gekennzeichnet, dass** es weiterhin 0,0001 bis 95 Gew.-%, vorzugsweise 0,01 bis 40 Gew.-% Tenside enthält, bezogen auf das gesamte Wasch- oder Reinigungsmittel. 50
9. Mittel gemäß einem der Ansprüche 1 bis 8, **dadurch gekennzeichnet, dass** das Umsetzungsprodukt von Riechstoffen mit Metalloxiden vor der Zugabe in das Mittel in einem separaten Schritt hergestellt wurde. 55

de.

10. Verfahren zur Herstellung eines Wasch- oder Reinigungsmittels gemäß einem der Ansprüche 1 bis 9, **dadurch gekennzeichnet, dass** man ein Umsetzungsprodukt von Riechstoffen mit Metalloxiden herstellt und dieses Umsetzungsprodukt mit der Wasch- oder Reinigungsmittelmatrix vereinigt.

11. Wasch- oder Reinigungsverfahren, **dadurch gekennzeichnet, dass** man harte und/oder textile Oberflächen mit einer Behandlungsflüssigkeit in Kontakt bringt, welche ein Mittel nach einem der Ansprüche 1 bis 9 enthält.

12. Verfahren zur Fixierung von Riechstoffen auf harten und/oder textilen Oberflächen, **dadurch gekennzeichnet, dass** man die Oberfläche mit einer wässrigen, vorzugsweise tensidhaltigen Behandlungsflüssigkeit, umfassend Umsetzungsprodukte von Riechstoffen mit Metalloxiden, wobei die Metalloxide ausgewählt sind aus ZnO, CeO₂ und/oder SnO₂ und mit Metallnanopartikeln mit Dimensionen ≤ 100 nm dotiert sind, über einen Zeitraum von 5 Sekunden bis 300 Minuten bei einer Temperatur unter 95 °C behandelt.

13. Verfahren zur gezielten Duftfreisetzung auf harten und/oder textilen Oberflächen, **dadurch gekennzeichnet, dass** man

- (a) die Oberfläche mit einer wässrigen, vorzugsweise tensidhaltigen Behandlungsflüssigkeit, umfassend Umsetzungsprodukte von Riechstoffen mit Metalloxiden, wobei die Metalloxide ausgewählt sind aus ZnO, CeO₂ und/oder SnO₂ und mit Metallnanopartikeln mit Dimensionen ≤ 100 nm dotiert sind, über einen Zeitraum von 5 Sekunden bis 300 Minuten bei einer Temperatur unter 95°C behandelt,
- (b) die behandelte Oberfläche trocknen lässt

und zu einem späteren Zeitpunkt

- (c) durch Zufuhr von Feuchtigkeit eine Duftfreisetzung bewirkt.

Claims

1. A washing or cleaning agent comprising reaction products of odorants with metal oxides, wherein the metal oxides are selected from ZnO, CeO₂ and/or SnO₂ and are doped with metal nanoparticles with dimensions of ≤ 100 nm.
2. An agent according to claim 1, **characterised in that** the metal oxides are doped with metal nanoparticles

selected from gold, silver, platinum, palladium and/or iron nanoparticles.

3. An agent according to one of claims 1 or 2, **characterised in that** the metal oxides have particle sizes of ≤ 1000 μm, advantageously of ≤ 500 μm, more advantageously of ≤ 10 μm, preferably of ≤ 1 μm, in particular of ≤ 0.1 μm.

4. An agent according to one of claims 1 to 3, **characterised in that** the odorants in the reaction product are selected from dihydromyrcenol, acedyl, propidyl, triplal, hexyl acetate, 2-tert.-butylcyclohexyl acetate, 4-tert.-butylcyclohexyl acetate, linalyl acetate, terpinyl acetate, ethylene brassylate, applelde, lilial, cyclamen aldehyde, cyclogalbanate, allyl amyl glycolate, ethyl-2-methyl butyrate, amyl acetate, 2-methylundecanal, decanal, dihydrofloriffone, florhydral, limonene, undecavertol, amyl salicylate, cashmeran, alpha-damascone, beta-damascone, delta-damascone, iso-damascone and/or damascenone.

5. An agent according to one of claims 1 to 4, **characterised in that** the quantity of metal oxide present amounts to 0.00001 to 10 wt.% relative to the entire washing or cleaning agent.

6. An agent according to one of claims 1 to 5, **characterised in that** the quantity of odorants present amounts to 0.00001 to 80 wt.% relative to the entire washing or cleaning agent.

7. An agent according to one of claims 1 to 6, **characterised in that** the quantity of odorants present amounts to 0.01 to 15 wt.% relative to the entire washing or cleaning agent.

8. An agent according to one of claims 1 to 7, **characterised in that** it furthermore contains 0.0001 to 95 wt.%, preferably 0.01 to 40 wt.% of surfactants relative to the entire washing or cleaning agent.

9. An agent according to one of claims 1 to 8, **characterised in that** the reaction product of odorants with metal oxides was produced in a separate step prior to addition to the agent.

10. A method for producing a washing or cleaning agent according to one of claims 1 to 9, **characterised in that** a reaction product of odorants with metal oxides is produced and said reaction product is combined with the washing or cleaning agent matrix.

11. A washing or cleaning method, **characterised in that** hard and/or textile surfaces are brought into contact with a treatment liquid which contains an agent according to one of claims 1 to 9.

12. A method for fixing odorants on hard and/or textile surfaces, **characterised in that** the surface is treated with an aqueous, preferably surfactant-containing treatment liquid comprising reaction products of odorants with metal oxides, wherein the metal oxides are selected from ZnO, CeO₂ and/or SnO₂ and are doped with metal nanoparticles with dimensions of ≤ 100 nm, over a period of from 5 seconds to 300 minutes at a temperature of below 95°C.

13. A method for purposeful scent release on hard and/or textile surfaces, **characterised in that**

- (a) the surface is treated with an aqueous, preferably surfactant-containing treatment liquid comprising reaction products of odorants with metal oxides, wherein the metal oxides are selected from ZnO, CeO₂ and/or SnO₂ and are doped with metal nanoparticles with dimensions of ≤ 100 nm, over a period of from 5 seconds to 300 minutes at a temperature of below 95°C,
- (b) the treated surface is left to dry

and, at a later point in time,

- (c) scent is released by input of moisture.

Revendications

1. Agent de lavage ou de nettoyage, comprenant des produits de réaction de matières odorantes avec des oxydes métalliques, dans lequel les oxydes métalliques sont sélectionnés parmi ZnO, CeO₂ et/ou SnO₂ et sont dopés avec des nanoparticules métalliques ayant des dimensions ≤ 100 nm.
2. Agent selon la revendication 1, **caractérisé en ce que** les oxydes métalliques sont dopés avec des nanoparticules métalliques sélectionnées parmi des nanoparticules d'or, d'argent, de platine, de palladium et/ou de fer.
3. Agent selon l'une des revendications 1 ou 2, **caractérisé en ce que** les oxydes métalliques possèdent des tailles de particule $\leq 1\,000$ μm , de manière avantageuse ≤ 500 μm , de manière encore plus avantageuse ≤ 10 μm , de préférence ≤ 1 μm , en particulier $\leq 0,1$ μm .
4. Agent selon l'une des revendications 1 à 3, **caractérisé en ce que** les matières odorantes dans les produits de réaction sont sélectionnées parmi le dihydromyrcénol, l'acédyle, le propidyle, le triplal, l'acétate d'hexyle, l'acétate de 2-tert-butylcyclohexyle, l'acétate de 4-tert-butylcyclohexyle, l'acétate de linalyle, l'acétate de terpinyle, le brassylate d'éthylène, l'appelide, le lilial, le cyclamenaldéhyde,

le cyclogalbanate, le glycolate d'allylamyle, le butyrate d'éthyl-2-méthyle, l'acétate d'amyle, le 2-méthylundécanal, le décanal, la dihydrofloriffone, le florhydral, le limonène, l'undécarvertol, le salicylate d'amyle, le cashmeran, l'alpha-damascone, la bêta-damascone, la delta-damascone, l'iso-damascone et/ou la damascénone.

5. Agent selon l'une des revendications 1 à 4, **caractérisé en ce que** la quantité de l'oxyde métallique contenu s'élève à une valeur de 0,00001 à 10 % en poids, rapporté à l'agent de lavage ou de nettoyage total.
6. Agent selon l'une des revendications 1 à 5, **caractérisé en ce que** la quantité de la matière odorante contenue s'élève à une valeur de 0,00001 à 80 % en poids, rapporté à l'agent de lavage ou de nettoyage total.
7. Agent selon l'une des revendications 1 à 6, **caractérisé en ce que** la quantité de la matière odorante contenue s'élève à une valeur de 0,01 à 15 % en poids, rapporté à l'agent de lavage ou de nettoyage total.
8. Agent selon l'une des revendications 1 à 7, **caractérisé en ce qu'il** contient en outre de 0,0001 à 95 % en poids, de préférence de 0,01 à 40 % en poids, d'agents tensioactifs, rapporté à l'agent de lavage ou de nettoyage total.
9. Agent selon l'une des revendications 1 à 8, **caractérisé en ce que** le produit de réaction de matières odorantes avec des oxydes métalliques a été préparé dans une étape séparée avant l'ajout dans l'agent.
10. Procédé pour la préparation d'un agent de lavage ou de nettoyage selon l'une des revendications 1 à 9, **caractérisé en ce que** l'on prépare un produit de réaction de matières odorantes avec des oxydes métalliques et que l'on unit ce produit de réaction à la matrice de l'agent de lavage ou de nettoyage.
11. Procédé de lavage ou de nettoyage, **caractérisé en ce que** l'on met en contact des surfaces dures et/ou textiles avec un liquide de traitement, lequel contient un agent selon l'une des revendications 1 à 9.
12. Procédé pour la fixation de matières odorantes sur des surfaces dures et/ou textiles, **caractérisé en ce que** l'on traite la surface avec un liquide de traitement aqueux, contenant de préférence des agents tensioactifs, comprenant des produits de réaction de matières odorantes avec des oxydes métalliques, dans lequel les oxydes métalliques sont sélectionnés parmi ZnO, CeO₂ et/ou SnO₂ et sont dopés avec

des nanoparticules métalliques ayant des dimensions ≤ 100 nm, sur une période de temps de 5 secondes à 300 minutes à une température au-dessous de 95 °C.

5

13. Procédé pour la libération de parfum ciblée sur des surfaces dures et/ou textiles, caractérisé en ce que

(a) l'on traite la surface avec un liquide de traitement aqueux, contenant de préférence des agents tensioactifs, comprenant des produits de réaction de matières odorantes avec des oxydes métalliques, dans lequel les oxydes métalliques sont sélectionnés parmi ZnO, CeO₂ et/ou SnO₂ et sont dopés avec des nanoparticules métalliques ayant des dimensions ≤ 100 nm, sur une période de temps de 5 secondes à 300 minutes à une température au-dessous de 95 °C, (b) l'on laisse sécher la surface traitée

10

15

20

et ultérieurement

(c) l'on provoque une libération de parfum par l'apport d'humidité.

25

30

35

40

45

50

55

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

- DE 102008031212 A1 [0003]
- DE 102006003092 A1 [0003]
- DE 19841147 A1 [0004]
- DE 10337198 A1 [0005]
- JP 2004180979 A [0006]
- DE 10212121 A1 [0007]
- WO 2008077239 A2 [0008]
- WO 2009103651 A2 [0009]
- WO 2008112826 A1 [0010]
- DE 102008052678 A1 [0011]
- WO 2010076803 A2 [0012]
- US 7871973 B1 [0052]

In der Beschreibung aufgeführte Nicht-Patentliteratur

- **SCHMIDT.** *Chem. Unserer Zeit*, 2001, vol. 35 (3), 176 [0022]
- **REDDY, V. R.** *Synlett*, 2006, vol. 11, 1791 [0029]