

(19)



(11)

EP 3 075 836 A2

(12)

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

(43) Veröffentlichungstag:
05.10.2016 Patentblatt 2016/40

(51) Int Cl.:
C11D 3/39 (2006.01) C11D 3/50 (2006.01)

(21) Anmeldenummer: **16162748.4**

(22) Anmeldetag: **30.03.2016**

(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**
Benannte Erstreckungsstaaten:
BA ME
Benannte Validierungsstaaten:
MA MD

(72) Erfinder:
• **BODE, Nicole**
40212 Düsseldorf (DE)
• **GIESEN, Brigitte**
40625 Düsseldorf (DE)
• **BASTIGKEIT, Thorsten**
42279 Wuppertal (DE)
• **HÄTZELT, André**
40591 Düsseldorf (DE)
• **DREJA, Michael**
41469 Neuss (DE)

(30) Priorität: **31.03.2015 DE 102015205802**

(71) Anmelder: **Henkel AG & Co. KGaA**
40589 Düsseldorf (DE)

(54) **WASCHMITTELZUSAMMENSETZUNG MIT BLEICHEKATALYSATOR UND
RIECHSTOFFKAPSELN**

(57) Die vorliegende Erfindung betrifft die Verwendung einer Kombination aus Riechstoffkapseln und bestimmten Acylhydrazonen in Waschmitteln beim Waschen von Textilien zur Verbesserung der langanhaltenden Beduftung der Textilien, sowie Waschmittel, welche eine derartige Kombination enthalten.

EP 3 075 836 A2

Beschreibung

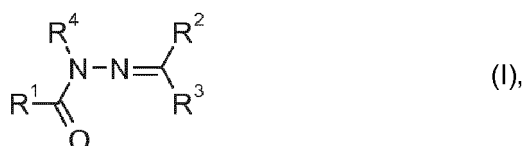
[0001] Die vorliegende Erfindung betrifft die Verwendung einer Kombination aus Riechstoffkapseln und bestimmten Acylhydrazonen in Waschmitteln beim Waschen von Textilien zur Verbesserung der langanhaltenden Beduftung der Textilien, sowie Waschmittel, welche eine derartige Kombination enthalten.

[0002] Herkömmliche Bleichmittel auf Basis von Aktivsauerstoff, auch in Gegenwart stöchiometrischer Aktivatoren (wie zum Beispiel TAED, NOBS, DECOBS, DOBA) zeigen eine gute Leistung bei Anwendungstemperaturen von 40°C und darüber. Bei niedrigen Temperaturen ist die Bleichleistung jedoch eingeschränkt. Die Verwendung von Acylhydrazonen als Bleichkatalysator, wie in der WO 2013/104631 A1 beschrieben, führt zur verbesserten Entfernung der oben genannten Flecken auch bei niedrigen Temperaturen.

[0003] Neben einer vollständigen Entfernung von Flecken sind ein angenehmer Dufteindruck der Wäsche sowie ein langanhaltender Dufteindruck vom Konsumenten gewünscht. Dieser langanhaltende Dufteindruck kann durch die Verwendung von verkapselten Duftstoffen, sogenannten Riechstoffkapseln, erzielt werden, die während des Waschprozesses auf die Wäsche aufziehen.

[0004] Es wurde nun gefunden, dass sich durch die Kombination von Bleichkatalysatoren auf Acylhydrazon-Basis und Riechstoffkapseln, das Aufziehen der Kapseln auf die gewaschenen Textilien während des Waschvorgangs verbessern lässt.

[0005] Ein erster Gegenstand der Erfindung ist daher die Verwendung einer Kombination von Riechstoffkapseln mit einem Acylhydrazon der allgemeinen Formel (I),



in der R¹ für eine CF₃ oder für eine C₁₋₂₈-Alkyl-, C₂₋₂₈-Alkenyl-, C₂₋₂₂-Alkynyl-, C₃₋₁₂-Cycloalkyl-, C₃₋₁₂-Cycloalkenyl-, Phenyl-, Naphthyl-, C₇₋₉-Aralkyl-, C₃₋₂₀-Heteroalkyl- oder C₃₋₁₂-Cycloheteroalkylgruppe, R² und R³ unabhängig voneinander für Wasserstoff oder eine gegebenenfalls substituierte C₁₋₂₈-Alkyl-, C₂₋₂₈-Alkenyl-, C₂₋₂₂-Alkynyl-, C₃₋₁₂-Cycloalkyl-, C₃₋₁₂-Cycloalkenyl-, C₇₋₉-Aralkyl-, C₃₋₂₈-Heteroalkyl-, C₃₋₁₂-Cycloheteroalkyl-, C₅₋₁₆-Heteroaralkyl-, Phenyl-, Naphthyl- oder Heteroarylgruppe oder R² und R³ zusammen mit dem sie verbindenden Kohlenstoffatom für einen gegebenenfalls substituierten 5-, 6-, 7-, 8- oder 9-gliedrigen Ring, der gegebenenfalls Heteroatome enthalten kann, und R⁴ für Wasserstoff oder eine C₁₋₂₈-Alkyl-, C₂₋₂₈-Alkenyl-, C₂₋₂₂-Alkynyl-, C₃₋₁₂-Cycloalkyl-, C₃₋₁₂-Cycloalkenyl-, C₇₋₉-Aralkyl-, C₃₋₂₀-Heteroalkyl-, C₃₋₁₂-Cycloheteroalkyl-, C₅₋₁₆-Heteroaralkylgruppe oder eine gegebenenfalls substituierte Phenyl- oder Naphthyl- oder Heteroarylgruppe stehen, in persauerstoff-haltigen Waschmitteln zur Verbesserung der Beduftung von damit gewaschenen Textilien.

[0006] Ein weiterer Gegenstand der Erfindung sind Waschmittel, enthaltend ein persauerstoffhaltiges Bleichmittel und eine Kombination aus Riechstoffkapseln und einer Verbindung der Formel (I).

[0007] Noch ein Aspekt der Erfindung betrifft ein Verfahren zum Waschen von Textilien bei dem ein erfindungsgemäßes Mittel eingesetzt wird.

[0008] Alle im Zusammenhang mit den hierin beschriebenen Waschmitteln angegebenen Mengenangaben beziehen sich, sofern nichts anderes angegeben ist, auf Gew.-% jeweils bezogen auf das Gesamtgewicht des Waschmittels. Des Weiteren beziehen sich derartige Mengenangaben, die sich auf mindestens einen Bestandteil beziehen, immer auf die Gesamtmenge dieser Art von Bestandteil, die im Mittel enthalten ist, sofern nicht explizit etwas anderes angegeben ist. Das heißt, dass sich derartige Mengenangaben, beispielsweise im Zusammenhang mit "mindestens einem anionischen Tensid", auf die Gesamtmenge von anionischen Tensiden die im Mittel enthalten ist, beziehen.

[0009] "Mindestens ein", wie hierin verwendet, bezieht sich auf 1 oder mehr, beispielsweise 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9 oder mehr. Im Zusammenhang mit Bestandteilen der hierin beschriebenen Zusammensetzungen bezieht sich diese Angabe nicht auf die absolute Menge an Molekülen sondern auf die Art des Bestandteils. "Mindestens ein anionisches Tensid" bedeutet daher beispielsweise ein oder mehrere verschiedene anionische Tenside, d.h. eine oder mehrere verschiedene Arten von anionischen Tensiden. Zusammen mit Mengenangaben beziehen sich die Mengenangaben auf die Gesamtmenge der entsprechend bezeichneten Art von Bestandteil, wie bereits oben definiert.

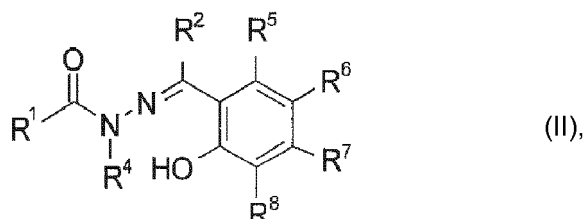
[0010] Die hierin beschriebenen Waschmittel können Waschmittel für Textilien oder Naturfasern sein. Zu den Waschmitteln im Rahmen der Erfindung zählen ferner Waschlösungsmittel, die bei der manuellen oder maschinellen Textilwäsche zum eigentlichen Waschmittel zudosiert werden, um eine weitere Wirkung zu erzielen oder um eine Wirkung zu verstärken. Ferner zählen zu Waschmitteln im Rahmen der Erfindung auch Textilver- und Nachbehandlungsmittel, also solche Mittel, mit denen das Wäschestück vor der eigentlichen Wäsche in Kontakt gebracht wird, beispielsweise zum Anlösen hartnäckiger Verschmutzungen, und auch solche Mittel, die in einem der eigentlichen Textilwäsche nachgeschalteten

Schritt dem Waschgut weitere wünschenswerte Eigenschaften wie angenehmen Griff, Knitterfreiheit oder geringe statische Aufladung verleihen. Zu letztgenannten Mittel werden u.a. die Weichspüler gerechnet.

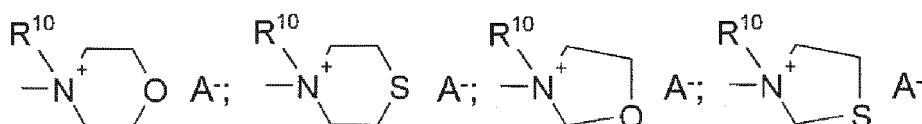
[0011] Die Acylhydrazone der Formel (I) können in E- oder Z-Konfiguration vorliegen; wenn R² Wasserstoff ist, kann die Verbindung der allgemeinen Formel (I) in einer ihrer tautomeren Formen oder als Mischung aus diesen vorliegen.

[0012] In den Verbindungen der allgemeinen Formel (I) ist R² vorzugsweise Wasserstoff. R¹ und/oder R³ ist vorzugsweise eine mit einer elektronenziehenden Gruppe substituierte Methyl-, Phenyl- oder Naphthylgruppe. R⁴ ist vorzugsweise Wasserstoff. Als elektronenziehende Gruppe kommt vorzugsweise eine Ammoniumgruppe in Frage, die gegebenenfalls Alkyl- oder Hydroxyalkylgruppen trägt oder unter Einschluss des eine Alkylgruppe tragenden N-Atoms als gegebenenfalls weitere Heteroatome tragende Heterocycloalkylgruppe ausgebildet ist.

[0013] Zu bevorzugten Ausgestaltungen der Verbindungen gemäß allgemeiner Formel (I) gehören solche der allgemeinen Formel (II),



in der R¹ für eine C₁₋₄-Alkylgruppe, die einen Substituenten ausgewählt aus



trägt, in dem

R¹⁰ für Wasserstoff oder eine C₁₋₂₈-Alkyl-, C₂₋₂₈-Alkenyl-, C₂₋₂₂-Alkynyl-, C₃₋₁₂-Cycloalkyl-, C₃₋₁₂-Cycloalkenyl-, C₇₋₉-Aralkyl-, C₃₋₂₀-Heteroalkyl-, C₃₋₁₂-Cycloheteroalkyl-, C₅₋₁₆-Heteroaralkylgruppe und A⁻ für das Anion einer organischen oder anorganischen Säure steht,

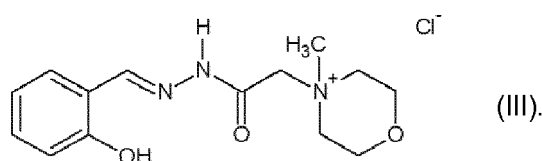
R² und R⁴ die für Formel (I) angegebenen Bedeutung haben und

R⁵, R⁶, R⁷ und R⁸ unabhängig voneinander für R¹, Wasserstoff, Halogen, eine Hydroxy-, Amino-, eine gegebenenfalls substituierte N-mono- oder di-C₁₋₄-alkyl- oder C_{2,4}-hydroxyalkyl-amino-, N-Phenyl- oder N-Naphthyl-amino-, C₁₋₂₈-Alkyl-, C₁₋₂₈-Alkoxy-, Phenoxy-, C₂₋₂₈-Alkenyl-, C₂₋₂₂-Alkynyl-, C₃₋₁₂-Cycloalkyl-, C₃₋₁₂-Cycloalkenyl-, C₇₋₉-Aralkyl-, C₃₋₂₀-Heteroalkyl-, C₃₋₁₂-Cycloheteroalkyl-, C₅₋₁₆-Heteroaralkyl-, Phenyl- oder Naphthylgruppe stehen, wobei die Substituenten ausgewählt werden aus C₁₋₄-Alkyl-, C₁₋₄-Alkoxy-, Hydroxy-, Sulfo-, Sulfato-, Halogen-, Cyano-, Nitro-, Carboxy-, Phenyl-, Phenoxy-, Naphthoxy-, Amino-, N-mono- oder di-C₁₋₄-alkyl- oder C_{2,4}-hydroxyalkyl-amino-, N-Phenyl- oder N-Naphthyl-aminogruppen, oder

R⁵ und R⁶ oder R⁶ und R⁷ oder R⁷ und R⁸ unter Ausbildung von 1, 2 oder 3 carbocyclischen oder O-, NR¹⁰- oder S-heterocyclischen, gegebenenfalls aromatischen und/oder gegebenenfalls C₁₋₆-alkylsubstituierten Ringen miteinander verbunden sind.

[0014] Das Anion A⁻ ist vorzugsweise ein Carboxylat wie Lactat, Citrat, Tartrat oder Succinat, Perchlorat, Tetrafluoroborat, Hexafluorophosphat, Alkylsulfonat, Alkylsulfat, Hydrogensulfat, Sulfat, Dihydrogenphosphat, Hydrogenphosphat, Phosphat, Isocyanat, Rhodanid, Nitrat, Fluorid, Chlorid, Bromid, Hydrogencarbonat oder Carbonat, wobei bei mehrwertigen Anionen der Ladungsausgleich durch die Anwesenheit zusätzlicher Kationen wie Natrium- oder Ammoniumionen erreicht werden kann.

[0015] Besonders bevorzugt ist das Acylhydrazone der Formel (III),



[0016] Die Leistung von Verbindungen der allgemeinen Formel (I) kann gegebenenfalls durch die Anwesenheit von Mangan-, Titan-, Cobalt-, Nickel- oder Kupferionen, vorzugsweise Mn(II)-(III)-(IV)-(V), Cu(I)-(II)-(III), Fe(I)-(II)-(III)-(IV), Co(I)-(II)-(III), Ni(I)-(II)-(III), Ti(II)-(III)-(IV) und besonders bevorzugt solchen ausgewählt aus Mn(II)-(III)-(IV)-(V), Cu(I)-(II)-(III), Fe(I)-(II)-(III)-(IV) und Co(I)-(II)-(III), weiter verstärkt werden; optional kann das Acylhydrazon auch in Form von Komplexverbindungen der genannten Metallzentralatome mit Liganden der allgemeinen Formel (I) und insbesondere der allgemeinen Formel (II) eingesetzt werden. Ein bleichverstärkender Komplex, der einen Liganden mit einem Gerüst gemäß Formel (I) aufweist, kann den entsprechenden Liganden einmal oder auch mehrfach, insbesondere zweimal, aufweisen. Er kann ein- oder gegebenenfalls zwei- oder mehrkernig sein. Er kann außerdem weitere Neutral-, Anion- oder Kationliganden, wie beispielsweise H_2O , NH_3 , CH_3OH , Acetylaceton, Terpyridin, organische Anionen, wie beispielsweise Citrat, Oxalat, Tartrat, Formiat, ein C_{2-18} -Carboxylat, ein C_{1-18} -Alkylsulfat, insbesondere Methosulfat, oder ein entsprechendes Alkansulfonat, anorganische Anionen, wie beispielsweise Halogenid, insbesondere Chlorid, Perchlorat, Tetrafluorborat, Hexafluorophosphat, Nitrat, Hydrogensulfat, Hydroxid oder Hydroperoxid. Er kann auch verbrückende Liganden, wie beispielsweise Alkylendiamine, aufweisen.

[0017] Mit "verkapselten Riechstoffen", "Riechstoffkapseln" oder "verkapseltes Parfüm" sind im Sinne der Erfindung vorzugsweise Riechstoffe gemeint, welche in Mikrokapseln eingekapselt sind. Bei den erfindungsgemäß einsetzbaren Mikrokapseln kann es sich vorzugsweise um wasserlösliche und/oder wasserunlösliche Mikrokapseln handeln. Bevorzugt handelt es sich aber um wasserunlösliche Mikrokapseln. Die Wasserunlöslichkeit der Mikrokapseln hat den Vorteil, dass hierdurch eine die Waschanwendung überdauernde Trennung von Aktivstoffen ermöglicht werden kann, sowie dass eine Aktivstofffreisetzung erst nach der Waschanwendung erfolgen kann.

[0018] Insbesondere ist es bevorzugt, dass es sich bei den erfindungsgemäß einsetzbaren Mikrokapseln um wasserunlösliche Mikrokapseln handelt, wobei das Wandmaterial der Mikrokapseln Polyurethane, Polyolefine, Polyamide, Polyester, Polysaccharide, Epoxydharze, Silikonharze und/oder Polykondensationsprodukte aus Carbonyl-Verbindungen und NH-Gruppen enthaltenden Verbindungen umfasst. Insbesondere sind die wasserunlöslichen Mikrokapseln aufreibbar.

[0019] Der Begriff aufreibbare Mikrokapseln meint solche Mikrokapseln, welche durch mechanisches Reiben oder durch Druck, wie er z.B. beim Abtrocknen der Hände mit einem Handtuch entsteht, geöffnet bzw. aufgerieben werden können, so dass eine Inhaltsfreisetzung erst als Resultat einer mechanischen Einwirkung resultiert, beispielsweise wenn man sich mit einem Handtuch, auf welchem solche Mikrokapseln abgelagert sind, die Hände abtrocknet. Bevorzugte erfindungsgemäß einsetzbare Mikrokapseln weisen mittlere Durchmesser im Bereich von 0,05 bis 500 μm auf, vorzugsweise zwischen 5 und 150 μm , insbesondere zwischen 10 und 100 μm , z.B. 10-80 μm . Die den Kern bzw. (gefüllten) Hohlraum umschließende Schale der Mikrokapseln hat eine durchschnittliche Dicke im Bereich zwischen vorteilhafterweise rund 0,01 und 50 μm , vorzugsweise zwischen rund 0,1 μm und etwa 30 μm , insbesondere zwischen rund 0,5 μm und etwa 8 μm . Insbesondere Mikrokapseln, welche die vorgenannten Durchmesser und Schalendicken aufweisen, sind aufreibbar im Sinne der Erfindung.

[0020] Das Vorgehen bei der Mikrokapselherstellung als solches ist dem Fachmann wohl bekannt. Geeignete Verfahren zur Mikrokapselherstellung sind dem Fachmann vertraut und sind z.B. in US 3,870,52, in US 3,516,941, in US 3,415,758 oder auch in EP 0 026 914 A1 beschrieben. Letztgenannte beschreibt beispielsweise die Mikrokapselherstellung durch säureinduzierte Kondensation von Melamin-Formaldehyd-Vorkondensaten und/oder deren C1-C4-Alkylethern in Wasser, in dem das den Kapselkern bildende hydrophobe Material dispergiert ist, in Gegenwart eines Schutzkolloids. Bevorzugt können beispielsweise Melamin-Harnstoff-Formaldehyd-Mikrokapseln oder Melamin-Formaldehyd-Mikrokapseln oder Harnstoff-Formaldehyd-Mikrokapseln eingesetzt werden, z.B. erhältlich von der 3M Corporation oder der BASF. Geeignete Mikrokapseln werden z.B. auch in WO 2001/049817 A2 beschrieben.

[0021] Es hat sich gezeigt, dass die erfindungsgemäß einsetzbaren wasserunlöslichen Mikrokapseln, wie insbesondere die z.B. Aminoplast-Kapseln, beim normalen Waschprozess besonders gut auf das Textil aufziehen. Nach dem Waschprozess weisen diese Kapseln dann üblicherweise eine gewisse Brüchigkeit auf, so dass durch Einwirken mechanischer Kraft eine gezielte Duftfreisetzung aus der Kapsel stattfinden kann, z.B. beim Abreiben der Haut mit einem Handtuch, welche mit einem entsprechendem Wasch- oder Reinigungsmittel gewaschen wurde. Auf diese Weise kann auch nach längerer Lagerung der Wäsche gezielt ein Wohlgeruch hervorgerufen werden. Der Verbraucher wird in den Stand gesetzt, gezielt Wohlgerüche hervorzurufen.

[0022] In den Riechstoffkapseln ist mindestens einer, vorzugsweise zwei oder mehr Duftstoffe verkapselt. Es können als Riechstoffe aber auch natürliche Riechstoffgemische eingesetzt werden. Die vorliegende Erfindung ist im Hinblick auf die Auswahl der Riechstoffe nicht beschränkt, es können alle üblichen Riechstoffe und Riechstoffgemische, die in Mikrokapselform verfügbar sind, eingesetzt werden. Insofern ist die folgende Aufzählung an beispielhaften Riechstoffen und Riechstoffgemischen auch nur exemplarisch und nicht als Einschränkung zu verstehen.

[0023] Natürliche Riechstoffgemische, wie sie aus pflanzlichen Quellen zugänglich sind, schließen ein, sind aber nicht beschränkt auf z.B. Pine-, Citrus-, Jasmin-, Patchouly-, Rosen- oder Ylang-Ylang-Öl. Ebenfalls geeignet sind Muskateller-Salbeiöl, Kamillenöl, Nelkenöl, Melissenöl, Minzöl, Zimtblätteröl, Lindenblütenöl, Wacholderbeeröl, Vetiveröl, Olibanumöl, Galbanumöl und Labdanumöl sowie Orangenblütenöl, Neroliöl, Orangenschalenöl und Sandelholzöl. Weitere ge-

eignete Riechstoffgemische sind ätherische Öle wie Angelikawurzelöl, Anisöl, Arnikablütenöl, Basilikumöl, Bayöl, 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, Moschuskörneröl, Myrrhenöl, Nelkenöl, Neroliöl, Niaouliöl, Olibanumöl, Origanumöl, Palmarosaöl, Patchuliöl, Perubalsamöl, Petitgrainöl, Pfefferöl, Pfefferminzöl, Pimentöl, Pine-Öl, Rosenöl, Rosmarinöl, Sandelholzöl, Sellerieöl, Spiköl, Sternanisöl, Terpentinöl, Thujaöl, Thymianöl, Verbenaöl, Vetiveröl, Wacholderbeeröl, Wermutöl, Wintergrünöl, Ylang-Ylang-Öl, Ysop-Öl, Zimtöl, Zimtblätteröl, Zitronellöl, Zitronenöl sowie Zypressenöl.

[0024] Weiterhin geeignet sind die verschiedenen Riechstoffaldehyde, wie beispielsweise Adoxal (2,6,10-Trimethyl-9-undecenal), Anisaldehyd (4-Methoxybenzaldehyd), Cymal (3-(4-Isopropylphenyl)-2-methylpropanal), Ethylvanillin, Florhydral (3-(3-isopropylphenyl)butanal), Helional (3-(3,4-Methylenedioxyphenyl)-2-methylpropanal), Heliotropin, Hydroxycitronellal, Lauraldehyd, Lylal (3- und 4-(4-Hydroxy-4-methylpentyl)-3-cyclohexen-1-carboxaldehyd), Methylnonylacetaldehyd, Lilial (3-(4-tert-Butylphenyl)-2-methylpropanal), Phenylacetaldehyd, Undecylaldehyd, Vanillin, 2,6,10-Trimethyl-9-undecenal, 3-Dodecen-1-al, alpha-n-Amylzimtaldehyd, Melonal (2,6-Dimethyl-5-heptenal), 2,4-Dimethyl-3-cyclohexen-1-carboxaldehyd (Triplal), 4-Methoxybenzaldehyd, Benzaldehyd, 3-(4-tert-Butylphenyl)-propanal, 2-Methyl-3-(para-methoxyphenyl)propanal, 2-Methyl-4-(2,6,6-trimethyl-2(1)-cyclohexen-1-yl)butanal, 3-Phenyl-2-propenal, cis-/trans-3,7-Dimethyl-2,6-octadien-1-al, 3,7-Dimethyl-6-octen-1-al, [(3,7-Dimethyl-6-octenyl)oxy]acetaldehyd, 4-Isopropylbenzylaldehyd, 1,2,3,4,5,6,7,8-Octahydro-8,8-dimethyl-2-naphthaldehyd, 2,4-Dimethyl-3-cyclohexen-1-carboxaldehyd, 2-Methyl-3-(isopropylphenyl)propanal, 1-Decanal, 2,6-Dimethyl-5-heptenal, 4-(Tricyclo[5.2.1.0(2,6)]-decylen-8)-butanal, Octahydro-4,7-methan-1 H-indencarboxaldehyd, 3-Ethoxy-4-hydroxybenzaldehyd, para-Ethyl-alpha,alpha-dimethylhydrozimtaldehyd, alpha-Methyl-3,4-(methylenedioxy)-hydrozimtaldehyd, 3,4-Methylenedioxybenzaldehyd, alpha-n-Hexylzimtaldehyd, m-Cymen-7-carboxaldehyd, alpha-Methylphenylacetaldehyd, 7-Hydroxy-3,7-dimethyloctanal, Undecenal, 2,4,6-Trimethyl-3-cyclohexen-1-carboxaldehyd, 4-(3)(4-Methyl-3-pentenyl)-3-cyclohexencarboxaldehyd, 1-Dodecanal, 2,4-Dimethylcyclohexen-3-carboxaldehyd, 4-(4-Hydroxy-4-methylpentyl)-3-cyclohexen-1-carboxaldehyd, 7-Methoxy-3,7-dimethyloctan-1-al, 2-Methylundecanal, 2-Methyldecanal, 1-Nonanal, 1-Octanal, 2,6,10-Trimethyl-5,9-undecadienal, 2-Methyl-3-(4-tert-butyl)propanal, Dihydrozimtaldehyd, 1-Methyl-4-(4-methyl-3-pentenyl)-3-cyclohexen-1-carboxaldehyd, 5- oder 6-Methoxyhexahydro-4,7-methanindan-1- oder -2-carboxaldehyd, 3,7-Dimethyloctan-1-al, 1-Undecanal, 10-Undecen-1-al, 4-Hydroxy-3-methoxybenzaldehyd, 1-Methyl-3-(4-methylpentyl)-3-cyclohexencarboxaldehyd, 7-Hydroxy-3,7-dimethyl-octanal, trans-4-Decenal, 2,6-Nonadienal, para-Tolylacetaldehyd, 4-Methylphenylacetaldehyd, 2-Methyl-4-(2,6,6-trimethyl-1-cyclohexen-1-yl)-2-butenal, ortho-Methoxyzimtaldehyd, 3,5,6-Trimethyl-3-cyclohexencarboxaldehyd, 3,7-Dimethyl-2-methylen-6-octenal, Phenoxyacetaldehyd, 5,9-Dimethyl-4,8-decadienal, Päonienaldehyd (6,10-Dimethyl-3-oxa-5,9-undecadien-1-al), Hexahydro-4,7-methanindan-1-carboxaldehyd, 2-Methyloctanal, alpha-Methyl-4-(1-methylethyl)benzylacetaldehyd, 6,6-Dimethyl-2-norpinen-2-propionaldehyd, para-Methylphenoxycetaldehyd, 2-Methyl-3-phenyl-2-propen-1-al, 3,5,5-Trimethylhexanal, Hexahydro-8,8-dimethyl-2-naphthaldehyd, 3-Propylbicyclo[2.2.1]-hept-5-en-2-carbaldehyd, 9-Decenal, 3-Methyl-5-phenyl-1-pentanal, Methylnonylacetaldehyd, Hexanal, trans-2-Hexenal und Mischungen davon.

[0025] Geeignete Riechstoffketone schließen ein, sind aber nicht beschränkt auf Methylbetanaphthylketon, Moschusindanon (1,2,3,5,6,7-hexahydro-1,1,2,3,3-pentamethyl-4H-inden-4-on), Tonalid (6-Acetyl-1,1,2,4,4,7-hexamethyltetralin), alpha-Damascone, beta-Damascone, delta-Damascone, iso-Damascone, Damasconone, Methylidihydrojasmonat, Menthon, Carvon, Kampfer, Koavon (3,4,5,6,6-pentamethylhept-3-en-2-on), Fenchon, alpha-Ionon, beta-Ionon, gamma-Methylionon, Fleuramon (2-heptylcyclopentanon), Dihydrojasmon, cis-Jasmon, 1-(1,2,3,4,5,6,7,8-octahydro-2,3,8,8-tetramethyl-2-naphthalenyl)-ethan-1-on und Isomere davon, Methylcedrenylketon, Acetophenon, Methylacetophenon, para-Methoxyacetophenon, Methylbetanaphthylketon, Benzylacetone, Benzophenon, para-Hydroxyphenylbutanon, Sellerie-Keton (3-methyl-5-propyl-2-cyclohexanon), 6-Isopropyldecahydro-2-naphton, Dimethyloctanon, Frescomenthe (2-butan-2-ylcyclohexan-1-on), 4-(1-Ethoxyvinyl)-3,3,5,5-tetramethylcyclohexanon, Methylheptanon, 2-(2-(4-Methyl-3-cyclohexen-1-yl)propyl)cyclopentanon, 1-(p-Menthen-6(2)yl)-1-propanon, 4-(4-Hydroxy-3-methoxyphenyl)-2-butanon, 2-Acetyl-3,3-dimethylnorbornan, 6,7-Dihydro-1,1,2,3,3-pentamethyl-4(5H)indanon, 4-Damascol, Dulcinyll (4-(1,3-benzodioxol-5-yl)butan-2-on), Hexalon (1-(2,6,6-trimethyl-2-cyclohexene-1-yl)-1,6-heptadien-3-on), Isocyclemon E (2-acetonaphthon-1,2,3,4,5,6,7,8-octahydro-2,3,8,8-tetramethyl), Methylnonylketon, Methylcyclocitron, Methyllavendelketon, Orivon (4-tert-amylcyclohexanon), 4-tert-butylcyclohexanon, Delphon (2-pentylcyclopentanon), Muscon (CAS 541-91-3), Neobutenon (1-(5,5-dimethyl-1-cyclohexenyl)pent-4-en-1-on), Plicaton (CAS 41724-19-0), Velouton (2,2,5-trimethyl-5-pentylcyclopentan-1-on), 2,4,4,7-Tetramethyl-oct-6-en-3-on, Tetrameran (6,10-dimethylundecen-2-on) und Mischungen davon.

[0026] Weitere geeignete Riechstoffe schließen ein, sind aber nicht beschränkt auf: Ambrettolid, Ambroxan, Anethol, Anisalkohol, Anisol, Anthranilsäuremethylester, Benzoessäureethylester, Benzylalkohol, Benzylacetat, Benzylbenzoat, Benzylformiat, Benzylvalerianat, Borneol, Bornylacetat, Boisambrene forte, alpha-Bromstyrol, Eugenol, Eugenolmethylether, Eukalyptol, Farnesol, Fenchylacetat, Geranylacetat, Geranylformiat, Heptincarbonsäuremethylester, Hydrochinon-Di-

methylether, Hydroxymethylalkohol, Indol, Iron, Isoeugenol, Isoeugenolmethylether, Isosafrol, Kampfer, Karvakrol, Karvon, p-Kresolmethylether, Cumarin, Methylantranilsäuremethylester, Methylchavicol, p-Methylchinolin, Muskon, β -Naphthoethylether, β -Naphthol-methylether, Nerol, n-Nonylalkohol, Pentadekanolid, β -Phenylethylalkohol, Phenylacetaldehyd-Dimethyacetat, Phenylelessigsäure, Pulegon, Safrol, Salicylsäureisoamylester, Salicylsäuremethylester, Salicylsäurehexylester, Salicylsäurecyclohexylester, Santalol, Sandelice, Skatol, Terpeneol, Thymen, Thymol, Troenan, γ -Undelacton, Zimtalkohol, Zimtsäure, Zimtsäureethylester, Zimtsäurebenzylester.

[0027] Weitere Beispiele für leichter flüchtige Riechstoffe sind Diphenyloxid, Limonen, Linalool, Linalylacetat und -propionat, Melusat, Menthol, Menthon, Methyl-n-heptenon, Pinen, Terpinylacetat, Citral, Citronellal.

[0028] Die im Rahmen der erfindungsgemäßen Verwendung beschriebenen Waschmittel enthalten die verkapselten Riechstoffe üblicherweise in Mengen von zwischen 0,001 - 0,5 Gew.-%, vorzugsweise 0,05 - 0,15 Gew.-%, jeweils bezogen auf das gesamte Mittel.

[0029] Zusätzlich können die Mittel auch zusätzlich nicht verkapselte Riechstoffe oder Riechstoffmischungen enthalten. In derartigen Ausführungsformen liegt der Anteil der enthaltenen Riechstoffe, welche nicht verkapselt sind, typischerweise zwischen 0,001 - 5,0 Gew.-%, vorzugsweise 0,05 - 0,5 Gew.-%, bezogen auf das gesamte Mittel.

[0030] Im Rahmen der erfindungsgemäßen Verwendung ist bevorzugt, wenn die Konzentration der Verbindung gemäß Formel (I) in wässriger Flotte, wie sie beispielsweise in Waschmaschinen zum Einsatz kommt, 0,5 $\mu\text{mol/l}$ bis 500 $\mu\text{mol/l}$, insbesondere 5 $\mu\text{mol/l}$ bis 100 $\mu\text{mol/l}$ beträgt. Obengenannte komplexbildende Metallionen werden vorzugsweise nicht absichtlich hinzugefügt, sie können aber aus möglichen Quellen für derartige Metallionen, zu denen insbesondere das Leitungswasser, die Waschmaschine selbst, Anhaftungen an Textilien und Anschmutzungen auf den Textilien zu rechnen sind, anwesend sein. Gegebenenfalls kommen auch unabsichtlich mit anderen Waschmittelinhaltstoffen eingeschleppte Metallionen in Frage. Bevorzugte Persauerstoffkonzentrationen (berechnet als H_2O_2) in der Flotte liegen im Bereich von 0,001 g/l bis 10 g/l, insbesondere von 0,1 g/l bis 1 g/l und besonders bevorzugt von 0,2 g/l bis 0,5 g/l. Die erfindungsgemäße Verwendung wird vorzugsweise bei Temperaturen im Bereich von 10 °C bis 95 °C, insbesondere 20 °C bis 40 °C und besonders bevorzugt bei Temperaturen unterhalb von 30 °C durchgeführt. Die Wasserhärte des zur Zubereitung der wässrigen Flotte zum Einsatz kommenden Wassers liegt vorzugsweise im Bereich von 0°dH bis 21°dH, insbesondere 0°dH bis 3°dH. In der Waschflotte liegt die Wasserhärte vorzugsweise im Bereich von 0°dH bis 16°dH, insbesondere 0°dH bis 3°dH, was beispielsweise durch den Einsatz üblicher Buildermaterialien oder Wasserenthärter erreicht werden kann. Die erfindungsgemäße Verwendung wird vorzugsweise bei pH-Werten im Bereich von pH 5 bis pH 12, insbesondere von pH 7 bis pH 11 durchgeführt.

[0031] Die erfindungsgemäße Verwendung erfolgt vorzugsweise derart, dass man eine Persauerstoffverbindung und ein Waschmittel, welches ein Acylhydrazon der allgemeinen Formel (I) und Riechstoffkapseln enthält, im Rahmen eines maschinellen oder mit der Hand ausgeführten Waschvorgangs auf ein verunreinigtes Textil einwirken lässt. Die erfindungsgemäße Verwendung kann besonders einfach durch den Einsatz eines Waschmittels, das Persauerstoffverbindung, Riechstoffkapseln und eine Verbindung der Formel (I) oder einen durch Komplexbildung mit einem genannten Übergangsmetallion aus dieser zugänglichen Bleichkatalysator enthält, bei der Wäsche reinigungsbedürftiger Textilien realisiert werden. Alternativ kann die Persauerstoffverbindung und/oder die Verbindung der Formel (I) und/oder ein aus dieser zugänglicher Komplex und/oder die Riechstoffkapseln auch separat zu einer Waschflotte, welche ein Waschmittel ohne den jeweils genannten Inhaltstoff aufweist, zugesetzt werden.

[0032] Ein weiterer Gegenstand der Erfindung ist ein Waschmittel, enthaltend ein persauerstoffhaltiges Bleichmittel und eine Kombination aus Riechstoffkapseln und einer Verbindung der Formel (I).

[0033] Im Rahmen der Verwendung bevorzugte Ausführungsformen gelten auch für die Kategorie der Waschmittel; insbesondere kann die Verbindung der Formel (I) auch in der Form eines durch Komplexbildung mit einem genannten Übergangsmetallion aus dieser zugänglichen Bleichkatalysators in dem Mittel enthalten sein.

[0034] Vorzugsweise ist in Waschmitteln 0,001 Gew.-% bis 1 Gew.-%, insbesondere 0,001 Gew.-% bis 0,5 Gew.-% und besonders bevorzugt 0,04 Gew.-% bis 0,1 Gew.-% der Verbindung gemäß Formel (I) enthalten. Insbesondere wenn eine Verbindung der Formel (I) enthalten ist, ist bevorzugt, dass das Mittel zusätzlich ein Mangan-, Titan-, Cobalt-, Nickel- oder Kupfer-Salz und/oder einen Mangan-, Titan-, Cobalt-, Nickel- oder Kupfer-Komplex ohne einen Liganden, welcher einer Verbindung gemäß Formel (I) entspricht, enthält. Dann liegt das Molverhältnis des genannten Übergangsmetalls oder der Summe der genannten Übergangsmetalle zu der Verbindung gemäß Formel (I) vorzugsweise im Bereich von 0,001:1 bis 2:1, insbesondere 0,01:1 bis 1:1. In einer weiteren bevorzugten Ausgestaltung der Mittel sind in diesen 0,05 Gew.-% bis 1 Gew.-%, insbesondere 0,1 Gew.-% bis 0,5 Gew.-% an bleichverstärkendem Komplex, der einen Liganden gemäß Formel (I) aufweist, enthalten. Bevorzugtes Übergangsmetall ist Mn.

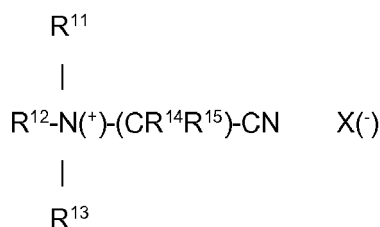
[0035] Als in den Mitteln enthaltene Persauerstoffverbindungen kommen insbesondere organische Persäuren beziehungsweise persäure Salze organischer Säuren, wie Phthalimidopercaprionsäure, Perbenzoesäure oder Salze der Di-peroxododecandisäure, andere Peroxo-Säuren oder peroxosaure Salze, wie Alkalipersulfate oder -peroxodisulfate oder Caroate, oder Diacylperoxide oder Tetraacyldiperoxide, Wasserstoffperoxid und unter den Waschbedingungen Wasserstoffperoxid freisetzende Substanzen, wie Alkaliperborate, Alkalipercarbonate, Alkalipersilikate und Harnstoffperhydrat, in Betracht. Wasserstoffperoxid kann dabei auch mit Hilfe eines enzymatischen Systems, das heißt einer Oxidase

und ihres Substrats, erzeugt werden. 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 wird Alkalipercarbonat, Alkaliperborat-Monohydrat, Alkaliperborat-Tetrahydrat oder Wasserstoffperoxid in Form wässriger Lösungen, die 3 Gew.-% bis 10 Gew.-% Wasserstoffperoxid enthalten, eingesetzt. Vorzugsweise sind Persauerstoffverbindungen in Mengen von bis zu 50 Gew.-%, insbesondere von 2 Gew.-% bis 45 Gew.-% und besonders bevorzugt von 5 Gew.-% bis 20 Gew.-%, in den Mitteln vorhanden.

[0036] In einer weiteren bevorzugten Ausgestaltung der Erfindung wird, insbesondere in Gegenwart von H_2O_2 freisetzender Persauerstoffverbindung, ein üblicher Bleichaktivator zusammen mit dem Acylhydrazon der allgemeinen Formel (I), der allgemeinen Formel (II) und insbesondere der Formel (III) eingesetzt. In Waschmitteln sind derartige Bleichaktivatoren vorzugsweise in Mengen von bis zu 10 Gew.-%, insbesondere von 1,5 Gew.-% bis 5 Gew.-% enthalten. Vorzugsweise werden unter Perhydrolysebedingungen Peroxocarbonsäure ausbildende Verbindung und Acylhydrazon in Molverhältnissen im Bereich von 4:1 bis 100:1, insbesondere von 25:1 bis 50:1 eingesetzt.

[0037] Als unter Perhydrolysebedingungen Peroxocarbonsäure-liefernde Verbindung können insbesondere Verbindungen, die unter Perhydrolysebedingungen gegebenenfalls substituierte Perbenzoesäure und/oder aliphatische Peroxocarbonsäuren mit 1 bis 12 C-Atomen, insbesondere 2 bis 4 C-Atomen ergeben, allein oder in Mischungen, eingesetzt werden. Geeignet sind Bleichaktivatoren, die O- und/oder N-Acylgruppen insbesondere der genannten C-Atomzahl und/oder gegebenenfalls substituierte Benzoylgruppen tragen. Bevorzugt sind mehrfach acylierte Alkylendiamine, insbesondere Tetraacetylethylendiamin (TAED), acylierte Glykolorile, insbesondere Tetraacetylglukoluril (TAGU), acylierte Triazinderivate, insbesondere 1,5-Diacetyl-2,4-dioxohexahydro-1,3,5-triazin (DADHT), N-Acylimide, insbesondere N-Nonanoylsuccinimid (NOSI), acylierte Phenolsulfonate oder -carboxylate beziehungsweise die Sulfon- oder Carbonsäuren von diesen, insbesondere Nonanoyl- oder Isononanoyl- oder Lauroyloxybenzolsulfonat (NOBS beziehungsweise iso-NOBS beziehungsweise LOBS) oder Decanoyloxybenzoat (DOBA), deren formale Kohlensäureesterderivate wie 4-(2-Decanoyloxyethoxycarbonyloxy)-benzolsulfonat (DECOBS), acylierte mehrwertige Alkohole, insbesondere Triacetin, Ethylenglykoldiacetat und 2,5-Diacetoxy-2,5-dihydrofuran sowie acetyliertes Sorbitol und Mannitol und deren Mischungen (SORMAN), acylierte Zuckerderivate, insbesondere Pentaacetylglukose (PAG), Pentaacetylfructose, Tetraacetylxylose und Octaacetylactose, acetyliertes, gegebenenfalls N-alkyliertes Glucamin und Gluconolacton, und/oder N-acylierte Lactame, beispielsweise N-Benzoylcaprolactam.

[0038] Zusätzlich oder alternativ zu den Verbindungen, die unter Perhydrolysebedingungen Peroxocarbonsäuren bilden, können weitere bleichaktivierende Verbindungen, wie beispielsweise Nitrile, aus denen sich unter Perhydrolysebedingungen Perimidsäuren bilden, vorhanden sein. Dazu gehören insbesondere Aminoacetonitrilderivate mit quaternisiertem Stickstoffatom gemäß der Formel



in der R^{11} für -H, -CH₃, einen C₂₋₂₄-Alkyl- oder -Alkenylrest, einen substituierten C₁₋₂₄-Alkyl- oder C₂₋₂₄-Alkenylrest mit mindestens einem Substituenten aus der Gruppe -Cl, -Br, -OH, -NH₂, -CN und -N⁽⁺⁾-CH₂-CN, einen Alkyl- oder Alkenylarylrest mit einer C₁₋₂₄-Alkylgruppe, oder für einen substituierten Alkyl- oder Alkenylarylrest mit mindestens einer, vorzugsweise zwei, gegebenenfalls substituierten C₁₋₂₄-Alkylgruppe(n) und gegebenenfalls weiteren Substituenten am aromatischen Ring steht, R^{12} und R^{13} unabhängig voneinander ausgewählt sind aus -CH₂-CN, -CH₃, -CH₂-CH₃, -CH₂-CH₂-CH₃, -CH(CH₃)-CH₃, -CH₂-OH, -CH₂-CH₂-OH, -CH(OH)-CH₃, -CH₂-CH₂-CH₂-OH, -CH₂-CH(OH)-CH₃, -CH(OH)-CH₂-CH₃, -(CH₂CH₂-O)_nH mit n = 1, 2, 3, 4, 5 oder 6, R^{14} und R^{15} unabhängig voneinander eine voranstehend für R^{11} , R^{12} oder R^{13} angegebene Bedeutung haben, wobei mindestens 2 der genannten Reste, insbesondere R^{12} und R^{13} , auch unter Einschluss des Stickstoffatoms und gegebenenfalls weiterer Heteroatome ringschließend miteinander verknüpft sein können und dann vorzugsweise einen Morpholino-Ring ausbilden, und X ein ladungsausgleichendes Anion, vorzugsweise ausgewählt aus Benzolsulfonat, Toluolsulfonat, Cumolsulfonat, den C₉₋₁₅-Alkylbenzolsulfonaten, den C₁₋₂₀-Alkylsulfaten, den C₈₋₂₂-Carbonsäure-methylestersulfonaten, Sulfat, Hydrogensulfat und deren Gemischen, ist, können eingesetzt werden. Auch sauerstoffübertragende Sulfonimine können eingesetzt werden.

[0039] Die Bleichaktivatoren können zur Vermeidung der Wechselwirkung mit den Persauerstoffverbindungen bei der Lagerung in bekannter Weise mit Hüllsubstanzen überzogen beziehungsweise granuliert worden sein, wobei mit Hilfe von Carboxymethylcellulose granuliertes Tetraacetylethylendiamin mit mittleren Korngrößen von 0,01 mm bis 0,8 mm, granuliertes 1,5-Diacetyl-2,4-dioxo-hexahydro-1,3,5-triazin, und/oder in Teilchenform konfektioniertes Trialkylammoni-

umacetonitril besonders bevorzugt ist.

[0040] Zusätzlich zu der erfindungsgemäß zu verwendenden Kombination können auch übliche die Bleiche aktivierende Übergangsmetallkomplexe eingesetzt werden. Diese werden vorzugsweise unter den Cobalt-, Eisen-, Kupfer-, Titan-, Vanadium-, Mangan- und Rutheniumkomplexen ausgewählt. Als Liganden in derartigen Übergangsmetallkomplexen kommen sowohl anorganische als auch organische Verbindungen in Frage, zu denen neben Carboxylaten insbesondere Verbindungen mit primären, sekundären und/oder tertiären Amin- und/oder Alkohol-Funktionen, wie Pyridin, Pyridazin, Pyrimidin, Pyrazin, Imidazol, Pyrazol, Triazol, 2,2'-Bispyridylamin, Tris-(2-pyridylmethyl)amin, 1,4,7-Triazacyclononan und dessen substituierte Derivate wie 1,4,7-Trimethyl-1,4,7-triazacyclononan, 1,5,9-Triazacyclododecan und dessen substituierte Derivate wie 1,5,9-Tri-methyl-1,5,9-triazacyclododecan, 1,4,8,11-Tetraazacyclotetradecan und dessen substituierte Derivate wie 5,5,7,12,12,14-Hexamethyl-1,4,8,11-tetraazacyclotetradecan, 1,5,8,12-Tetraaza-bicyclo[6.6.2]hexadecan und dessen substituierte Derivate wie 5,12-Diethyl-1,5,8,12-tetraaza-bicyclo[6.6.2]hexadecan, (Bis-((1-methylimidazol-2-yl)-methyl))-(2-pyridylmethyl)-amin, N,N'-(Bis-(1-methylimidazol-2-yl)-methyl)-ethylendiamin, N-Bis-(2-benzimidazolymethyl)-aminoethanol, 2,6-Bis-(bis-(2-benzimidazolymethyl)aminomethyl)-4-methylphenol, N,N,N',N'-Tetrakis-(2-benzimidazolymethyl)-2-hydroxy-1,3-diaminopropan, 2,6-Bis-(bis-(2-pyridylmethyl)aminomethyl)-4-methylphenol, 1,3-Bis-(bis-(2-benzimidazolymethyl)aminomethyl)-benzol, Sorbitol, Mannitol, Erythritol, Adonitol, Inositol, Lactose, und gegebenenfalls substituierte Salene, Porphine und Porphyrine gehören. Zu den anorganischen Neutralliganden gehören insbesondere Ammoniak und Wasser. Falls nicht sämtliche Koordinationsstellen des Übergangsmetallzentralatoms durch Neutralliganden besetzt sind, enthält der Komplex weitere, vorzugsweise anionische und unter diesen insbesondere ein- oder zweizählige Liganden. Zu diesen gehören insbesondere die Halogenide wie Fluorid, Chlorid, Bromid und Iodid, und die (NO₂)-Gruppe, das heißt ein Nitro-Ligand oder ein Nitrito-Ligand. Die (NO₂)-Gruppe kann an ein Übergangsmetall auch chelatbildend gebunden sein oder sie kann zwei Übergangsmetallatome asymmetrisch oder η^1 -O-verbrücken. Außer den genannten Liganden können die Übergangsmetallkomplexe noch weitere, in der Regel einfacher aufgebaute Liganden, insbesondere ein- oder mehrwertige Anionliganden, tragen. In Frage kommen beispielsweise Nitrat, Acetat, Trifluoroacetat, Formiat, Carbonat, Citrat, Oxalat, Perchlorat sowie komplexe Anionen wie Hexafluorophosphat. Die Anionliganden sollen für den Ladungsausgleich zwischen Übergangsmetall-Zentralatom und dem Ligandensystem sorgen. Auch die Anwesenheit von Oxo-Liganden, Peroxo-Liganden und Imino-Liganden ist möglich. Insbesondere derartige Liganden können auch verbrückend wirken, so dass mehrkernige Komplexe entstehen. Im Falle verbrückter, zweikerniger Komplexe müssen nicht beide Metallatome im Komplex gleich sein. Auch der Einsatz zweikerniger Komplexe, in denen die beiden Übergangsmetallzentralatome unterschiedliche Oxidationszahlen aufweisen, ist möglich. Falls Anionliganden fehlen oder die Anwesenheit von Anionliganden nicht zum Ladungsausgleich im Komplex führt, sind in den gemäß der Erfindung zu verwendenden Übergangsmetallkomplex-Verbindungen anionische Gegenionen anwesend, die den kationischen Übergangsmetall-Komplex neutralisieren. Zu diesen anionischen Gegenionen gehören insbesondere Nitrat, Hydroxid, Hexafluorophosphat, Sulfat, Chlorat, Perchlorat, die Halogenide wie Chlorid oder die Anionen von Carbonsäuren wie Formiat, Acetat, Oxalat, Benzoat oder Citrat. Beispiele für einsetzbare Übergangsmetallkomplex-Verbindungen sind Mn(IV)₂(μ -O)₃(1,4,7-trimethyl-1,4,7-triazacyclononan)-di-hexafluorophosphat, [N,N'-Bis[(2-hydroxy-5-vinylphenyl)-methyl]-1,2-diaminocyclohexan]-mangan-(III)-chlorid, [N,N'-Bis[(2-hydroxy-5-nitrophenyl)-methyl]-1,2-diaminocyclohexan]-mangan-(III)-acetat, [N,N'-Bis[(2-hydroxyphenyl)-methyl]-1,2-phenylendiamin]-mangan-(III)-acetat, [N,N'-Bis[(2-hydroxyphenyl)-methyl]-1,2-diaminocyclohexan]-mangan-(III)-chlorid, [N,N'-Bis[(2-hydroxyphenyl)-methyl]-1,2-diaminoethan]-mangan-(III)-chlorid, [N,N'-Bis[(2-hydroxy-5-sulfonatophenyl)-methyl]-1,2-diaminoethan]-mangan-(III)-chlorid, Mangan-oxalatokomplexe, Nitropentammin-cobalt(III)-chlorid, Nitritopentammin-cobalt(III)-chlorid, Hexammincobalt(III)-chlorid, Chloropentammin-cobalt(III)-chlorid sowie der Peroxo-Komplex [(NH₃)₅Co-O-O-Co(NH₃)₅]Cl₄.

[0041] Die Riechstoffkapseln sind in den oben im Rahmen der Verwendung offenbarten Mengen in den erfindungsgemäßen Mitteln enthalten.

[0042] Waschmittel, die als insbesondere pulverförmige Feststoffe oder in nachverdichteter Teilchenform vorliegen können, können außer der erfindungsgemäß zu verwendenden Kombination aus Riechstoffkapseln und Verbindung gemäß Formel (I) sowie gegebenenfalls den genannten Bleichaktivatoren und -katalysatoren im Prinzip alle bekannten und in derartigen Mitteln üblichen Inhaltsstoffe enthalten. Die Mittel können insbesondere Buildersubstanzen, oberflächenaktive Tenside, wassermischbare organische Lösungsmittel, Enzyme, Sequestrierungsmittel, Elektrolyte, pH-Regulatoren, Polymere mit Spezialeffekten, wie soil release-Polymere, Farbübertragungsinhibitoren, Vergrauungsinhibitoren, knitterreduzierende polymere Wirkstoffe und formerhaltende polymere Wirkstoffe, und weitere Hilfsstoffe, wie optische Aufheller, Schaumregulatoren, Farbstoffe und weitere, insbesondere nicht verkapselte Duftstoffe, enthalten.

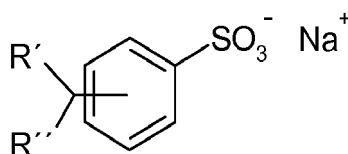
[0043] Ein Mittel kann zur weiteren Verstärkung der Desinfektionswirkung, beispielsweise gegenüber speziellen Keimen, zusätzlich übliche antimikrobielle Wirkstoffe, wie beispielsweise Alkohole, Aldehyde, Säuren, Carbonsäureester, Säureamide, Phenole und Phenolderivate, Diphenyle, Diphenylalkane, Harnstoffderivate, an organische Gerüste gebundene O-Acetate und O-Formale, Benzamidine, Isothiazoline, Phthalimiderivate, Pyridinderivate, Amine, quaternäre Ammoniumverbindungen, Guanidine, amphotere Verbindungen, Chinoline, Benzimidazole, IPBC, Dithiocarbamate, Metalle und Metallverbindungen, wie zum Beispiel Silber und Silbersalze, Halogene, wie zum Beispiel Chlor, Iod und deren

Verbindungen, weitere Oxidationsmittel sowie anorganische Stickstoffverbindungen, enthalten. Derartige antimikrobielle Zusatzstoffe sind vorzugsweise in Mengen bis zu 10 Gew.-%, insbesondere von 0,01 Gew.-% bis 5 Gew.-%, jeweils bezogen auf gesamtes Mittel, enthalten; in bevorzugter Ausgestaltung sind sie jedoch frei von solchen zusätzlichen Desinfektionswirkstoffen.

[0044] Die Mittel können ein oder mehrere Tenside enthalten, wobei insbesondere anionische Tenside, nichtionische Tenside und deren Gemische in Frage kommen, aber auch kationische und/oder amphotere Tenside enthalten sein können.

[0045] Als anionische Tenside werden beispielsweise solche vom Typ der Sulfonate und Sulfate eingesetzt. Als Tenside vom Sulfonat-Typ kommen dabei vorzugsweise C₉₋₁₃-Alkylbenzolsulfonate, Olefinsulfonate, d.h. Gemische aus Alken- und Hydroxyalkansulfonaten sowie Disulfonaten, wie man sie beispielsweise aus C₁₂₋₁₈-Monoolefinen mit end- oder innenständiger Doppelbindung durch Sulfonieren mit gasförmigem Schwefeltrioxid und anschließende alkalische oder saure Hydrolyse der Sulfonierungsprodukte erhält, in Betracht. Geeignet sind auch Alkansulfonate, die aus C₁₂₋₁₈-Alkanen beispielsweise durch Sulfochlorierung oder Sulfoxidation mit anschließender Hydrolyse bzw. Neutralisation gewonnen werden. Ebenso sind auch die Ester von α -Sulfofettsäuren (Estersulfonate), z.B. die α -sulfonierten Methylester der hydrierten Kokos-, Palmkern- oder Talgfettsäuren geeignet.

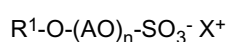
[0046] Geeignete Alkylbenzolsulfonate sind vorzugsweise ausgewählt aus linearen oder verzweigten Alkylbenzolsulfonaten der Formel



in der R' und R'' unabhängig H oder Alkyl sind und zusammen 6 bis 19, vorzugsweise 7 bis 15 und insbesondere 9 bis 13 C-Atome enthalten. Ein ganz besonders bevorzugter Vertreter ist Natriumdodecylbenzylsulfonat.

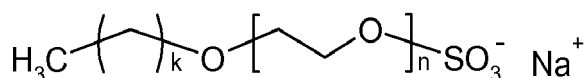
[0047] Als Alk(en)ylsulfate werden die Alkali- und insbesondere die Natriumsalze der Schwefelsäurehalbester der C₁₂-C₁₈-Fettalkohole, beispielsweise aus Kokosfettalkohol, Talgfettalkohol, Lauryl-, Myristyl-, Cetyl- oder Stearylalkohol oder der C₁₀-C₂₀-Oxoalkohole und diejenigen Halbester sekundärer Alkohole dieser Kettenlängen bevorzugt. Weiterhin bevorzugt sind Alk(en)ylsulfate der genannten Kettenlänge, welche einen synthetischen, auf petrochemischer Basis hergestellten geradkettigen Alkylrest enthalten, die ein analoges Abbauverhalten besitzen wie die adäquaten Verbindungen auf der Basis von fettchemischen Rohstoffen. Aus waschtechnischem Interesse sind die C₁₂-C₁₆-Alkylsulfate und C₁₂-C₁₅-Alkylsulfate sowie C₁₄-C₁₅-Alkylsulfate bevorzugt.

[0048] Auch die Schwefelsäuremonoester der mit 1 bis 6 Mol Ethylenoxid ethoxylierten geradkettigen oder verzweigten C₇₋₂₁-Alkohole, wie 2-Methyl-verzweigte C₉₋₁₁-Alkohole mit im Durchschnitt 3,5 Mol Ethylenoxid (EO) oder C₁₂₋₁₈-Fettalkohole mit 1 bis 4 EO, sind geeignet. Geeignete Alkylethersulfate sind beispielsweise Verbindungen der Formel



[0049] In dieser Formel steht R¹ für einen linearen oder verzweigten, substituierten oder unsubstituierten Alkylrest, vorzugsweise für einen linearen, unsubstituierten Alkylrest, besonders bevorzugt für einen Fettalkoholrest. Bevorzugte Reste R¹ sind ausgewählt aus Decyl-, Undecyl-, Dodecyl-, Tridecyl-, Tetradecyl-, Pentadecyl-, Hexadecyl-, Heptadecyl-, Octadecyl-, Nonadecyl-, Eicosylresten und deren Mischungen, wobei die Vertreter mit gerader Anzahl an C-Atomen bevorzugt sind. Besonders bevorzugte Reste R¹ sind abgeleitet von C₁₂-C₁₈-Fettalkoholen, beispielsweise von Kokosfettalkohol, Talgfettalkohol, Lauryl-, Myristyl-, Cetyl- oder Stearylalkohol oder von C₁₀-C₂₀-Oxoalkoholen. AO steht für eine Ethylenoxid- (EO) oder Propylenoxid- (PO) Gruppierung, vorzugsweise für eine Ethylenoxidgruppierung. Der Index n steht für eine ganze Zahl von 1 bis 50, vorzugsweise von 1 bis 20 und insbesondere von 2 bis 10. Ganz besonders bevorzugt steht n für die Zahlen 2, 3, 4, 5, 6, 7 oder 8. X steht für ein einwertiges Kation oder den n-ten Teil eines n-wertigen Kations, bevorzugt sind dabei die Alkalimetallionen und darunter Na⁺ oder K⁺, wobei Na⁺ äußerst bevorzugt ist. Weitere Kationen X⁺ können ausgewählt sein aus NH₄⁺, 1/2 Zn²⁺, 1/2 Mg²⁺, 1/2 Ca²⁺, 1/2 Mn²⁺, und deren Mischungen.

[0050] In verschiedenen Ausführungsformen kann das Alkylethersulfat ausgewählt sein aus Fettalkoholethersulfaten der Formel



mit $k = 11$ bis 19 , $n = 2, 3, 4, 5, 6, 7$ oder 8 . Ganz besonders bevorzugte Vertreter sind Na-C_{12-14} Fettalkoholethersulfate mit 2 EO ($k = 11-13$, $n = 2$ in Formel A-1). Der angegebenen Ethoxylierungsgrad stellt einen statistischen Mittelwert dar, der für ein spezielles Produkt eine ganze oder eine gebrochene Zahl sein kann. Die angegebenen Alkoxylierungsgrade stellen statistische Mittelwerte dar, die für ein spezielles Produkt eine ganze oder eine gebrochene Zahl sein können.

Bevorzugte Alkoxylate/Ethoxylate weisen eine eingeeengte Homologenverteilung auf (narrow range ethoxylates, NRE).
[0051] Als weitere anionische Tenside kommen insbesondere Seifen in Betracht. Geeignet sind gesättigte Fettsäureseifen, wie die Salze der Laurinsäure, Myristinsäure, Palmitinsäure, Stearinsäure, hydrierte Erucasäure und Behensäure sowie insbesondere aus natürlichen Fettsäuren, z.B. Kokos-, Palmkern- oder Talgfettsäuren, abgeleitete Seifengemische.

[0052] Die anionischen Tenside einschließlich der Seifen können in Form ihrer Natrium-, Kalium- oder Ammoniumsalze sowie als lösliche Salze organischer Basen, wie Mono-, Di- oder Triethanolamin, vorliegen. Vorzugsweise liegen die anionischen Tenside in Form ihrer Natrium-, Kalium- oder Magnesiumsalze, insbesondere in Form der Natriumsalze vor.

[0053] Bei der Auswahl der anionischen Tenside stehen der Formulierungsfreiheit keine einzuhaltenden Rahmenbedingungen im Weg. Bevorzugt einzusetzende anionische Tenside sind dabei die Alkylbenzolsulfonate und Fettalkoholsulfate, insbesondere die Alkylbenzolsulfonate.

[0054] Anionische Tenside einschließlich der Seifen, d.h. insbesondere Alkylbenzolsulfonate, Alkylethersulfate und Seifen, sind in dem Waschmittel vorzugsweise zu einem bestimmten Gewichtsanteil enthalten, nämlich mit 5 bis 25 Gew.-% bezogen auf das Gesamtgewicht der Waschmittelformulierung. Bevorzugt sind Mengen von 7 bis 20 Gew.-% anionische Tenside bezogen auf das Gesamtgewicht der Waschmittelformulierung. Unabhängig davon ob das Waschmittel ein oder mehrere der anionischen Tenside enthält, beziehen sich die Mengenangaben auf die Gesamtmenge aller in dem Waschmittel enthaltenen anionischen Tenside.

[0055] 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 eingeeengte Homologenverteilung auf (narrow range ethoxylates, NRE). Zusätzlich zu diesen nichtionischen Tensiden können auch Fettalkohole mit mehr als 12 EO eingesetzt werden. Beispiele hierfür sind Talgfettalkohol mit 14 EO, 25 EO, 30 EO oder 40 EO.

[0056] 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.

[0057] Eine weitere Klasse von nichtionischen Tensiden, die vorteilhaft eingesetzt werden kann, sind die Alkylpolyglycoside (APG). Einsetzbare Alkylpolyglycoside genügen der allgemeinen Formel $\text{RO}(\text{G})_z$, in der R für einen linearen oder verzweigten, insbesondere in 2-Stellung methylverzweigten, gesättigten oder ungesättigten, aliphatischen Rest mit 8 bis 22, vorzugsweise 12 bis 18 C-Atomen bedeutet und G das Symbol ist, das für eine Glykoseeinheit mit 5 oder 6 C-Atomen, vorzugsweise für Glucose, steht. Der Glycosidierungsgrad z liegt dabei zwischen 1,0 und 4,0, vorzugsweise zwischen 1,0 und 2,0 und insbesondere zwischen 1,1 und 1,4. Bevorzugt eingesetzt werden lineare Alkylpolyglycoside, also Alkylpolyglycoside, in denen der Polyglycosylrest ein Glucoserest und der Alkylrest ein n-Alkylrest ist.

[0058] Auch nichtionische Tenside vom Typ der Aminoxide, beispielsweise N-Kokosalkyl-N,N-dimethylaminoxid und N-Talgalkyl-N,N-dihydroxyethylaminoxid, und der Fettsäurealkanolamide können geeignet sein. Die Menge dieser nichtionischen Tenside beträgt vorzugsweise nicht mehr als die der ethoxylierten Fettalkohole, insbesondere nicht mehr als die Hälfte davon.

[0059] Derartige Tenside sind in Waschmitteln in Mengenanteilen von vorzugsweise 5 Gew.-% bis 50 Gew.-%, insbesondere von 8 Gew.-% bis 30 Gew.-%, enthalten.

[0060] Ein Waschmittel enthält vorzugsweise mindestens einen wasserlöslichen und/oder wasserunlöslichen, organischen und/oder anorganischen Builder. Zu den wasserlöslichen organischen Buildersubstanzen gehören Polycarbonsäuren, insbesondere Citronensäure und Zuckersäuren, monomere und polymere Aminopolycarbonsäuren, insbesondere Glycindiessigsäure, Methylglycindiessigsäure, Nitrilotriessigsäure, Iminodisuccinate wie Ethylendiamin-N,N'-di-bernsteinsäure und Hydroxyiminodisuccinate, Ethylendiamintetraessigsäure sowie Polyasparaginsäure, Polyphosphonsäuren, insbesondere Aminotris(methylenphosphonsäure), Ethylendiamintetrakis(methylenphosphonsäure), Lysintetra(methylenphosphonsäure) und 1-Hydroxyethan-1,1-diphosphonsäure, polymere Hydroxyverbindungen wie Dextrin so-

wie polymere (Poly-)carbonsäuren, insbesondere durch Oxidation von Polysacchariden zugängliche Polycarboxylate, polymere Acrylsäuren, Methacrylsäuren, Maleinsäuren und Mischpolymere aus diesen, die auch geringe Anteile polymerisierbarer Substanzen ohne Carbonsäurefunktionalität einpolymerisiert enthalten können. Die relative mittlere Molekülmasse (hier und im Folgenden: Gewichtsmittel) der Homopolymeren ungesättigter Carbonsäuren liegt im allgemeinen zwischen 5 000 g/mol und 200 000 g/mol, die der Copolymeren zwischen 2 000 g/mol und 200 000 g/mol, vorzugsweise 50 000 g/mol bis 120 000 g/mol, jeweils bezogen auf freie Säure. Ein besonders bevorzugtes Acrylsäure-Maleinsäure-Copolymer weist eine relative mittlere Molekülmasse von 50 000 bis 100 000 auf. 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. Als wasserlösliche organische Buildersubstanzen können auch Terpolymere eingesetzt werden, die als Monomere zwei ungesättigte Säuren und/oder deren Salze sowie als drittes Monomer Vinylalkohol und/oder ein Vinylalkohol-Derivat oder ein Kohlenhydrat enthalten. Das erste saure Monomer beziehungsweise dessen Salz leitet sich von einer monoethylenisch ungesättigten C₃-C₈-Carbonsäure und vorzugsweise von einer C₃-C₄-Monocarbonsäure, insbesondere von (Meth)-acrylsäure ab. Das zweite saure Monomer beziehungsweise dessen Salz kann ein Derivat einer C₄-C₈-Dicarbonsäure sein, wobei Maleinsäure besonders bevorzugt ist. Die dritte monomere Einheit wird in diesem Fall von Vinylalkohol und/oder vorzugsweise einem veresterten Vinylalkohol gebildet. Insbesondere sind Vinylalkohol-Derivate bevorzugt, welche einen Ester aus kurzkettigen Carbonsäuren, beispielsweise von C₁-C₄-Carbonsäuren, mit Vinylalkohol darstellen. Bevorzugte Polymere enthalten dabei 60 Gew.-% bis 95 Gew.-%, insbesondere 70 Gew.-% bis 90 Gew.-% (Meth)acrylsäure bzw. (Meth)acrylat, besonders bevorzugt Acrylsäure bzw. Acrylat, und Maleinsäure bzw. Maleinat sowie 5 Gew.-% bis 40 Gew.-%, vorzugsweise 10 Gew.-% bis 30 Gew.-% Vinylalkohol und/oder Vinylacetat. Ganz besonders bevorzugt sind dabei Polymere, in denen das Gewichtsverhältnis von (Meth)acrylsäure beziehungsweise (Meth)acrylat zu Maleinsäure beziehungsweise Maleinat zwischen 1:1 und 4:1, vorzugsweise zwischen 2:1 und 3:1 und insbesondere 2:1 und 2,5:1 liegt. Dabei sind sowohl die Mengen als auch die Gewichtsverhältnisse auf die Säuren bezogen. Das zweite saure Monomer beziehungsweise dessen Salz kann auch ein Derivat einer Allylsulfonsäure sein, die in 2-Stellung mit einem Alkylrest, vorzugsweise mit einem C₁-C₄-Alkylrest, oder einem aromatischen Rest, der sich vorzugsweise von Benzol oder Benzol-Derivaten ableitet, substituiert ist. Bevorzugte Terpolymere enthalten dabei 40 Gew.-% bis 60 Gew.-%, insbesondere 45 bis 55 Gew.-% (Meth)acrylsäure beziehungsweise (Meth)acrylat, besonders bevorzugt Acrylsäure beziehungsweise Acrylat, 10 Gew.-% bis 30 Gew.-%, vorzugsweise 15 Gew.-% bis 25 Gew.-% Methallylsulfonsäure bzw. Methallylsulfonat und als drittes Monomer 15 Gew.-% bis 40 Gew.-%, vorzugsweise 20 Gew.-% bis 40 Gew.-% eines Kohlenhydrats. Dieses Kohlenhydrat kann dabei beispielsweise ein Mono-, Di-, Oligo- oder Polysaccharid sein, wobei Mono-, Di- oder Oligosaccharide bevorzugt sind. Besonders bevorzugt ist Saccharose. Durch den Einsatz des dritten Monomers werden vermutlich Sollbruchstellen in das Polymer eingebaut, die für die gute biologische Abbaubarkeit des Polymers verantwortlich sind. Diese Terpolymere weisen im Allgemeinen eine relative mittlere Molekülmasse zwischen 1 000 g/mol und 200 000 g/mol, vorzugsweise zwischen 200 g/mol und 50 000 g/mol auf. Weitere bevorzugte Copolymere sind solche, die als Monomere Acrolein und Acrylsäure/Acrylsäuresalze beziehungsweise Vinylacetat aufweisen. Alle genannten Säuren werden in der Regel in Form ihrer wasserlöslichen Salze, insbesondere ihre Alkalisalze, eingesetzt.

[0061] Derartige organische Buildersubstanzen können optional in Mengen bis zu 40 Gew.-%, insbesondere bis zu 25 Gew.-% und vorzugsweise von 1 Gew.-% bis 8 Gew.-% enthalten sein.

[0062] Als wasserlösliche anorganische Buildermaterialien kommen insbesondere Polyphosphate, vorzugsweise Natriumtriphosphat, in Betracht. Als wasserunlösliche anorganische Buildermaterialien werden insbesondere kristalline oder amorphe, wasserdispergierbare Alkalialumosilikate, in Mengen nicht über 25 Gew.-%, vorzugsweise von 3 Gew.-% bis 20 Gew.-% und insbesondere in Mengen von 5 Gew.-% bis 15 Gew.-% eingesetzt. Unter diesen sind die kristallinen Natriumalumosilikate in Waschmittelqualität, insbesondere Zeolith A, Zeolith P sowie Zeolith MAP und gegebenenfalls Zeolith X, bevorzugt. Mengen nahe der genannten Obergrenze werden vorzugsweise in festen, teilchenförmigen Mitteln eingesetzt. Geeignete Alumosilikate weisen insbesondere keine Teilchen mit einer Korngröße über 30 µm auf und bestehen vorzugsweise zu wenigstens 80 Gew.-% aus Teilchen mit einer Größe unter 10 µm. Ihr Calciumbindevermögen liegt in der Regel im Bereich von 100 bis 200 mg CaO pro Gramm.

[0063] Zusätzlich oder alternativ zum genannten wasserunlöslichen Alumosilikat und Alkalicarbonat können weitere wasserlösliche anorganische Buildermaterialien enthalten sein. Zu diesen gehören neben den Polyphosphaten wie Natriumtriphosphat insbesondere die wasserlöslichen kristallinen und/oder amorphen Alkalisilikat-Builder. Derartige wasserlösliche anorganische Buildermaterialien sind in den Mitteln vorzugsweise in Mengen von 1 Gew.-% bis 20 Gew.-%, insbesondere von 5 Gew.-% bis 15 Gew.-% enthalten. Die als Buildermaterialien brauchbaren Alkalisilikate weisen vorzugsweise ein molares Verhältnis von Alkalioxid zu SiO₂ unter 0,95, insbesondere von 1:1,1 bis 1:12 auf und können amorph oder kristallin vorliegen. Bevorzugte Alkalisilikate sind die Natriumsilikate, insbesondere die amorphen Natriumsilikate, mit einem molaren Verhältnis Na₂O:SiO₂ von 1:2 bis 1:2,8. Als kristalline Silikate, die allein oder im Gemisch mit amorphen Silikaten vorliegen können, werden vorzugsweise kristalline Schichtsilikate der allgemeinen Formel Na₂Si_xO_{2x+1}·y H₂O eingesetzt, in der x, das sogenannte Modul, eine Zahl von 1,9 bis 4 und y eine Zahl von 0 bis 20 ist

und bevorzugte Werte für x 2, 3 oder 4 sind. Bevorzugte kristalline Schichtsilikate sind solche, bei denen x in der genannten allgemeinen Formel die Werte 2 oder 3 annimmt. Insbesondere sind sowohl β - als auch δ -Natriumdisilikate ($\text{Na}_2\text{Si}_2\text{O}_5 \cdot y \text{H}_2\text{O}$) bevorzugt. Auch aus amorphen Alkalisilikaten hergestellte, praktisch wasserfreie kristalline Alkalisilikate der obengenannten allgemeinen Formel, in der x eine Zahl von 1,9 bis 2,1 bedeutet, können in den Mitteln eingesetzt werden. In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform wird ein kristallines Natriumschichtsilikat mit einem Modul von 2 bis 3 eingesetzt, wie es aus Sand und Soda hergestellt werden kann. Natriumsilikate mit einem Modul im Bereich von 1,9 bis 3,5 werden in einer weiteren Ausführungsform eingesetzt. In einer bevorzugten Ausgestaltung solcher Mittel setzt man ein granulares Compound aus Alkalisilikat und Alkalicarbonat ein, wie es zum Beispiel unter dem Namen Nabion® 15 im Handel erhältlich ist.

[0064] Erfindungsgemäß bevorzugt sind wasserlösliche Buildersysteme, insbesondere solche die frei von Alumosilikaten und optional auch frei von DTPMP und Alkalicitrat sind. In verschiedenen bevorzugten Ausführungsformen besteht das lösliche Buildersystem aus a) einem Alkalisilikat mit einem Modul $\text{M}_2\text{O}:\text{SiO}_2$, wobei M für ein Alkalimetallion steht, aus dem Bereich von 1:1,9 bis 1:3,3, b) einem Alkalicarbonat, c) einem polymeren Polycarboxylat mit einer Molmasse kleiner 10000 g/mol, und d) einem zur Komplexbildung befähigten Phosphonat sowie e) gegebenenfalls einer sauer wirkenden Komponente. Typischerweise macht das lösliche Buildersystem weniger als 40 Gew.-% des gesamten Mittels aus.

[0065] Als in den Waschmitteln gegebenenfalls enthaltene Enzyme kommen insbesondere solche aus der Klasse der Proteasen, Cutinasen, Amylasen, Lipasen, Pullulasen, Xylanasen, Hemicellulasen, Cellulasen, Peroxidasen sowie Oxidasen beziehungsweise deren Gemische in Frage, wobei der Einsatz von Protease, Amylase, Lipasen und/oder Cellulase besonders bevorzugt ist. Der Anteil beträgt vorzugsweise 0,2 Gew.-% bis 1,5 Gew.-%, insbesondere 0,5 Gew.-% bis 1 Gew.-%. Die Enzyme können in üblicher Weise an Trägerstoffen adsorbiert und/oder in Hüllsubstanzen eingebettet sein oder als konzentrierte, möglichst wasserfreie Flüssigformulierungen eingearbeitet werden.

[0066] Geeignete Vergrauungsinhibitoren beziehungsweise soil-release-Wirkstoffe sind Celluloseether, wie Carboxymethylcellulose, Methylcellulose, Hydroxyalkylcellulosen und Cellulosemischether, wie Methylhydroxyethylcellulose, Methylhydroxypropylcellulose und Methyl-Carboxymethylcellulose. Vorzugsweise werden Natrium-Carboxymethylcellulose und deren Gemische mit Methylcellulose eingesetzt. Zu den üblicherweise eingesetzten Soil-release-Wirkstoffen gehören Copolyester, die Dicarbonsäureeinheiten, Alkylenglykoleinheiten und Polyalkylenglykoleinheiten enthalten. Der Anteil an Vergrauungsinhibitoren und/oder soil-release-Wirkstoffen in den Mitteln liegt im allgemeinen nicht über 2 Gew.-% und beträgt vorzugsweise 0,5 Gew.-% bis 1,5 Gew.-%.

[0067] Als optische Aufheller für insbesondere Textilien aus Cellulosefasern (zum Beispiel Baumwolle) können in Waschmitteln beispielsweise Derivate der Diaminostilbendisulfonsäure beziehungsweise deren Alkalimetallsalze enthalten sein. Geeignet sind zum Beispiel Salze der 4,4'-Bis(2-anilino-4-morpholino-1,3,5-triazin-6-yl-amino)-stilben-2,2'-disulfonsäure oder gleichartig aufgebaute Verbindungen, die anstelle der Morpholinogruppe eine Diethanolaminogruppe, eine Methylaminogruppe oder eine 2-Methoxyethylaminogruppe tragen. Weiterhin können Aufheller vom Typ des substituierten 4,4'-Distyryl-diphenyl anwesend sein, zum Beispiel 4,4'-Bis-(4-chlor-3-sulfostryl)-diphenyl. Auch Gemische von Aufhellern können verwendet werden. Für Polyamidfasern eignen sich besonders gut Aufheller vom Typ der 1,3-Diaryl-2-pyrazoline, beispielsweise 1-(p-Sulfoamoylphenyl)-3-(p-chlorphenyl)-2-pyrazolin sowie gleichartig aufgebaute Verbindungen. Der Gehalt des Mittels an optischen Aufhellern beziehungsweise Aufhellergemischen liegt im allgemeinen nicht über 1 Gew.-% und vorzugsweise im Bereich von 0,05 Gew.-% bis 0,5 Gew.-%.

[0068] Zu den in Waschmitteln einsetzbaren üblichen Schaumregulatoren gehören beispielsweise Polysiloxan-Kieselsäure-Gemische, wobei die darin enthaltene feinteilige Kieselsäure vorzugsweise silaniert oder anderweitig hydrophobiert ist. Die Polysiloxane können sowohl aus linearen Verbindungen wie auch aus vernetzten Polysiloxan-Harzen sowie aus deren Gemischen bestehen.

[0069] Weitere Entschäumer sind Paraffinkohlenwasserstoffe, insbesondere Mikroparaffine und Paraffinwaxse, deren Schmelzpunkt oberhalb 40 °C liegt, gesättigte Fettsäuren beziehungsweise Seifen mit insbesondere 20 bis 22 C-Atomen, zum Beispiel Natriumbehenat, und Alkalisalze von Phosphorsäuremono- und/oder -dialkylestern, in denen die Alkylketten jeweils 12 bis 22 C-Atome aufweisen. Unter diesen wird bevorzugt Natriummonoalkylphosphat und/oder -dialkylphosphat mit C_{16} - bis C_{18} -Alkylgruppen eingesetzt. Der Anteil der Schaumregulatoren kann vorzugsweise 0,2 Gew.-% bis 2 Gew.-% betragen.

[0070] Zur Einstellung eines gewünschten, sich durch die Mischung der übrigen Komponenten nicht von selbst ergebenden pH-Werts können die Mittel system- und umweltverträgliche Säuren, insbesondere Citronensäure, Essigsäure, Weinsäure, Äpfelsäure, Milchsäure, Glykolsäure, Bernsteinsäure, Glutarsäure und/oder Adipinsäure, aber auch Mineralsäuren, insbesondere Schwefelsäure oder Alkalihydrogensulfate, oder Basen, insbesondere Ammonium- oder Alkalihydroxide, enthalten. Derartige pH-Regulatoren sind vorzugsweise nicht über 10 Gew.-%, insbesondere von 0,5 Gew.-% bis 6 Gew.-%, enthalten.

[0071] Zur Herstellung der hierin beschriebenen Waschmittel sind beliebige, aus dem Stand der Technik bekannte Verfahren, geeignet. Die Herstellung fester Mittel kann in im Prinzip bekannter Weise, zum Beispiel durch Sprühtrocknen oder Granulation, erfolgen, wobei thermisch empfindliche Inhaltsstoffe gegebenenfalls später getrennt zugesetzt werden.

[0072] Die Mittel liegen vorzugsweise als pulverförmige, granulare oder tablettenförmige Präparate vor, die in an sich bekannter Weise, beispielsweise durch Mischen, Granulieren, Walzenkompaktieren und/oder durch Sprühtrocknung der thermisch belastbaren Komponenten und Zumischen der empfindlicheren Komponenten, zu denen insbesondere Enzyme, Bleichmittel und bleichaktivierende Wirkstoffe zu rechnen sind, hergestellt werden können. Zur Herstellung von Mitteln mit erhöhtem Schüttgewicht, insbesondere im Bereich von 650 g/l bis 950 g/l, ist ein Extrusionsschritt aufweisendes Verfahren bevorzugt.

[0073] Zur Herstellung von Mitteln in Tablettenform geht man vorzugsweise derart vor, dass man alle Bestandteile in einem Mischer miteinander vermischt und das Gemisch mittels herkömmlicher Tablettenpressen, beispielsweise Exzenterpressen oder Rundläuferpressen, mit Preßdrücken im Bereich von $200 \cdot 10^5$ Pa bis $1\,500 \cdot 10^5$ Pa verpresst. Man erhält so problemlos bruchfeste und dennoch unter Anwendungsbedingungen ausreichend schnell lösliche Tabletten mit Biegefestigkeit von normalerweise über 150 N. Vorzugsweise weist eine derart hergestellte Tablette ein Gewicht von 15 g bis 40 g, insbesondere von 20 g bis 30 g auf, bei einem Durchmesser von 35 mm bis 40 mm.

[0074] Ein weiterer Gegenstand der Erfindung ist ein Verfahren zum Waschen von Textilien bei dem ein erfindungsgemäßes Mittel eingesetzt wird. Solche Waschverfahren zur Reinigung von Textilien zeichnen sich im allgemeinen dadurch aus, dass in einem oder mehreren Verfahrensschritten reinigungsaktive Substanzen auf das Reinigungsgut aufgebracht und nach der Einwirkzeit abgewaschen werden, oder dass das Reinigungsgut in sonstiger Weise mit einem Waschmittel oder einer Lösung dieses Mittels behandelt wird.

[0075] In den beschriebenen Waschverfahren werden in verschiedenen Ausführungsformen der Erfindung Temperaturen von bis zu 95 °C oder weniger, 90 °C oder weniger, 60°C oder weniger, 50°C oder weniger, 40 °C oder weniger, 30°C oder weniger oder 20°C oder weniger, eingesetzt. Diese Temperaturangaben beziehen sich auf die in den Waschschritten eingesetzten Temperaturen.

[0076] In verschiedenen Ausführungsformen sind die oben im Zusammenhang mit Waschmitteln beschriebenen Verwendungen, Zusammensetzungen und Verfahren auch auf Reinigungsmittel für harte Oberflächen übertragbar. Die Erfindung erfasst somit auch die Verwendung der beschriebenen Kombinationen zur Verbesserung der Reinigungsleistung von Reinigungsmitteln für harte Oberflächen, entsprechende Reinigungsmittel und Verfahren, in denen solche Reinigungsmittel zum Einsatz kommen.

[0077] Des Weiteren sind alle Sachverhalte, Gegenstände und Ausführungsformen, die für die Verwendungen und Waschmittel beschrieben sind, sind auch auf die Waschverfahren anwendbar und umgekehrt.

Beispiele

Beispiel 1: Waschmittelrezepturen

[0078] Tabelle 1 zeigt ein erfindungsgemäßes Pulverwaschmittel B im Vergleich mit einem nicht erfindungsgemäßen Pulverwaschmittel A (alle Angaben in Gew.-% außer anders angegeben):

Tabelle 1: Waschmittelzusammensetzungen

Inhaltsstoff	A	B
LAS - Na	12,5	12,5
FA 7 EO	3,0	3,0
HEDP-Na ₄	1,1	1,1
Polyacrylat	2,7	2,7
Natriumsilikat 2.1	7,0	7,0
Natriumcarbonat	20,0	20,0
Natriumcarbonatperoxohydrat	14,0	14,0
TAED	4,0	4,0
Acylhydrazon ¹⁾	-	0,29
Carboxymethylcellulose	2,5	2,5
Entschäumer	0,5	0,5
Soil-Release Polymer	0,25	0,25
Enzyme	+	+

EP 3 075 836 A2

(fortgesetzt)

Inhaltsstoff	A	B
Optischer Aufheller	0,3	0,3
Parfum	0,16	0,16
Parfümkapseln	0,1	0,1
Rest (Natriumsulfat, etc.)	Ad 100	Ad 100
1) Morpholinium-4-(2-(2-((2-Hydroxyphenylmethyl)-methylen)-hydrazinyl)-2-oxoethyl)-4-methyl-chlorid		

[0079] Der gemessene pH-Wert in der Waschflotte liegt für Formel A bei 8,9 und für Formel B bei 9,8.

Beispiel 2: Waschversuche

[0080] Für die Waschversuche wurden Haushaltswaschmaschinen (Miele W 1935) mit 3,5 kg Begleitwäsche sowie den angeschmutzten Stofflappen (Baumwolle) beladen. Zusätzlich wurden 65 g/115 ml des zu prüfenden Waschmittels zudosiert und bei 20 °C gewaschen. Es wurde Waschmittel A aus Tabelle 1 als Referenz verwendet und mit dem erfindungsgemäßen Waschmittel B verglichen. Nach hängender Trocknung und Mangeln der Stofflappen wurde deren Weißgrad spektralphotometrisch (Minolta CR200-1) bestimmt.

[0081] Die angegebenen Werte (Tabelle 2) sind Mittelwerte von 6 Bestimmungen. Die angeschmutzten Textilien wurden gekauft bzw. selbst hergestellt. Gezeigt sind die Differenzen der Remissionswerte zum Standardwaschmittel. Die Verwendung des Acylhydrazon-Bleichekatalysators in der Waschmittelformulierung B zeigt im Vergleich zur Waschmittelformulierung A Verbesserungen der Auswaschbarkeit, insbesondere an bleichbaren Anschmutzungen.

Tabelle 2: Waschergebnisse

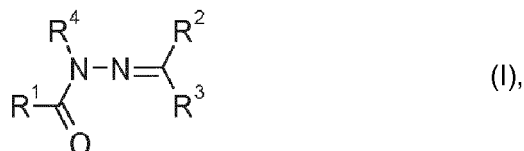
Anschmutzung	Herkunft/Art	Diff. B gegen A
Kaffee	CFT BC2	2,4
Tee (niedrige Temp.)	CFT BC3	3,2
Rotwein, frisch	CFT CS103	2,7
Schw. Johannisbeere	CFT CS12	3,0
Blaubeersaft	CFT CS15	4,5
Karotte+Kartoffel Babybrei	Equest Babyfood Hipp	2,2
Senf	Equest Mustard	2,4
Rotwein	Equest Redwine	3,0
Tomatensauce	Knorr al gusto	1,1
Salatdressing	Kühne Balsamico	0,7
Blaubeersaft	Rabenhorst	5,5
Currysauce	Kühne	4,6
Tee	Messner, Assam Ceylon 10	4,0
Tee (hohe/mittl. Temp.)	CFT BC1	3,7
Rotwein, gealtert	CFT CS03	3,7
Tee	EMPA 167	6,8
Kaffee	H-K-B	2,9
Brombeersaft	WFK 10BB	1,2
Schw. Johannisbeersaft	WFK 10JB	1,2
Curry	WFK 10U	1,6

(fortgesetzt)

Anschmutzung	Herkunft/Art	Diff. B gegen A
Blaubeersaft	WFK 10WB	2,8

Patentansprüche

1. Verwendung einer Kombination aus Riechstoffkapseln mit einem Acylhydrazon der allgemeinen Formel (I),



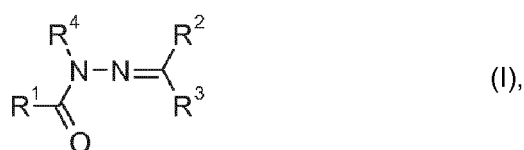
in der R¹ für eine CF₃ oder für eine C₁₋₂₈-Alkyl-, C₂₋₂₈-Alkenyl-, C₂₋₂₂-Alkynyl-, C₃₋₁₂-Cycloalkyl-, C₃₋₁₂-Cycloalkenyl-, Phenyl-, Naphthyl-, C₇₋₉-Aralkyl-, C₃₋₂₀-Heteroalkyl- oder C₃₋₁₂-Cycloheteroalkylgruppe,

R² und R³ unabhängig voneinander für Wasserstoff oder eine gegebenenfalls substituierte C₁₋₂₈-Alkyl-, C₂₋₂₈-Alkenyl-, C₂₋₂₂-Alkynyl-, C₃₋₁₂-Cycloalkyl-, C₃₋₁₂-Cycloalkenyl-, C₇₋₉-Aralkyl-, C₃₋₂₈-Heteroalkyl-, C₃₋₁₂-Cycloheteroalkyl-, C₅₋₁₆-Heteroaralkyl-, Phenyl-, Naphthyl- oder Heteroarylgruppe oder R² und R³ zusammen mit dem sie verbindenden Kohlenstoffatom für einen gegebenenfalls substituierten 5-, 6-, 7-, 8- oder 9-gliedrigen Ring, der gegebenenfalls Heteroatome enthalten kann, und

R⁴ für Wasserstoff oder eine C₁₋₂₈-Alkyl-, C₂₋₂₈-Alkenyl-, C₂₋₂₂-Alkynyl-, C₃₋₁₂-Cycloalkyl-, C₃₋₁₂-Cycloalkenyl-, C₇₋₉-Aralkyl-, C₃₋₂₀-Heteroalkyl-, C₃₋₁₂-Cycloheteroalkyl-, C₅₋₁₆-Heteroaralkylgruppe oder eine gegebenenfalls substituierte Phenyl- oder Naphthyl- oder Heteroarylgruppe;

stehen, in persauerstoff-haltigen Waschmitteln zur Verbesserung der Beduftung von damit gewaschenen Textilien.

2. Verwendung nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet, dass** die Konzentration der Verbindung gemäß Formel (I) in wässriger Flotte 0,5 µmol/l bis 500 µmol/l, insbesondere 5 µmol/l bis 100 µmol/l beträgt.
3. Verwendung nach Anspruch 1 oder 2, **dadurch gekennzeichnet, dass** die Persauerstoffkonzentration (berechnet als H₂O₂) in der Flotte im Bereich von 0,001 g/l bis 10 g/l, insbesondere von 0,1 g/l bis 1 g/l liegt.
4. Waschmittel, enthaltend ein persauerstoffhaltiges Bleichmittel und eine Kombination aus Riechstoffkapseln und einer Verbindung der Formel (I)



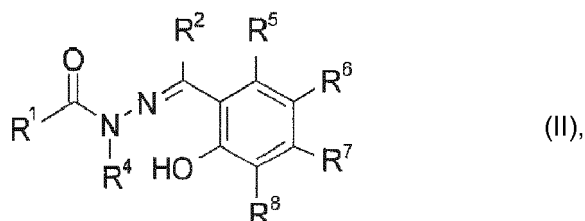
in der R¹ für eine CF₃ oder für eine C₁₋₂₈-Alkyl-, C₂₋₂₈-Alkenyl-, C₂₋₂₂-Alkynyl-, C₃₋₁₂-Cycloalkyl-, C₃₋₁₂-Cycloalkenyl-, Phenyl-, Naphthyl-, C₇₋₉-Aralkyl-, C₃₋₂₀-Heteroalkyl- oder C₃₋₁₂-Cycloheteroalkylgruppe,

R² und R³ unabhängig voneinander für Wasserstoff oder eine gegebenenfalls substituierte C₁₋₂₈-Alkyl-, C₂₋₂₈-Alkenyl-, C₂₋₂₂-Alkynyl-, C₃₋₁₂-Cycloalkyl-, C₃₋₁₂-Cycloalkenyl-, C₇₋₉-Aralkyl-, C₃₋₂₈-Heteroalkyl-, C₃₋₁₂-Cycloheteroalkyl-, C₅₋₁₆-Heteroaralkyl-, Phenyl-, Naphthyl- oder Heteroarylgruppe oder R² und R³ zusammen mit dem sie verbindenden Kohlenstoffatom für einen gegebenenfalls substituierten 5-, 6-, 7-, 8- oder 9-gliedrigen Ring, der gegebenenfalls Heteroatome enthalten kann, und

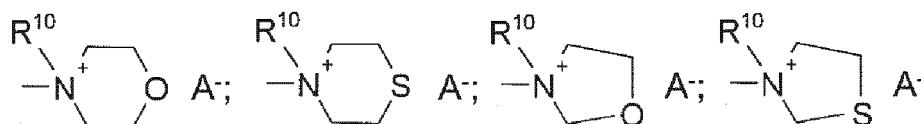
R⁴ für Wasserstoff oder eine C₁₋₂₈-Alkyl-, C₂₋₂₈-Alkenyl-, C₂₋₂₂-Alkynyl-, C₃₋₁₂-Cycloalkyl-, C₃₋₁₂-Cycloalkenyl-, C₇₋₉-Aralkyl-, C₃₋₂₀-Heteroalkyl-, C₃₋₁₂-Cycloheteroalkyl-, C₅₋₁₆-Heteroaralkylgruppe oder eine gegebenenfalls substituierte Phenyl- oder Naphthyl- oder Heteroarylgruppe; stehen.

5. Mittel nach Anspruch 4, **dadurch gekennzeichnet, dass** es 0,001 Gew.-% bis 1 Gew.-%, insbesondere 0,001 Gew.-% bis 0,5 Gew.-% der Verbindung gemäß Formel (I) enthält.

6. Mittel nach Anspruch 4 oder 5, **dadurch gekennzeichnet, dass** es die Riechstoffkapseln in einer Menge von 0,001 - 0,5 Gew.-%, vorzugsweise 0,05 - 0,15 Gew.-%, jeweils bezogen auf das gesamte Mittel, enthält.
7. Mittel nach einem der Ansprüche 4 bis 6, **dadurch gekennzeichnet, dass** es Persauerstoffverbindungen in Mengen von bis zu 50 Gew.-%, insbesondere von 2 Gew.-% bis 45 Gew.-% enthält.
8. Mittel nach einem der Ansprüche 4 bis 7, **dadurch gekennzeichnet, dass** es Bleichaktivatoren in Mengen von bis zu 10 Gew.-%, insbesondere von 1,5 Gew.-% bis 5 Gew.-% enthält.
9. Verwendung nach einem der Ansprüche 1 bis 3 oder Mittel nach einem der Ansprüche 4 bis 8, **dadurch gekennzeichnet, dass** die Verbindung der allgemeinen Formel (I) der allgemeinen Formel (II) entspricht,



in der R¹ für eine C₁₋₄-Alkylgruppe, die einen Substituenten ausgewählt aus



trägt, in dem R¹⁰ für Wasserstoff oder eine C₁₋₂₈-Alkyl-, C₂₋₂₈-Alkenyl-, C₂₋₂₂-Alkynyl-, C₃₋₁₂-Cycloalkyl-, C₃₋₁₂-Cycloalkenyl-, C₇₋₉-Aralkyl-, C₃₋₂₀-Heteroalkyl-, C₃₋₁₂-Cycloheteroalkyl-, C₅₋₁₆-Heteroaralkylgruppe und A⁻ für das Anion einer organischen oder anorganischen Säure steht, R² und R⁴ die für Formel (I) angegebenen Bedeutung haben und

R⁵, R⁶, R⁷ und R⁸ unabhängig voneinander für R¹, Wasserstoff, Halogen, eine Hydroxy-, Amino-, eine gegebenenfalls substituierte N-mono- oder di-C₁₋₄-alkyl- oder C₂₋₄-hydroxyalkyl-amino-, N-Phenyl- oder N-Naphthyl-amino-, C₁₋₂₈-Alkyl-, C₁₋₂₈-Alkoxy-, Phenoxy-, C₂₋₂₈-Alkenyl-, C₂₋₂₂-Alkynyl-, C₃₋₁₂-Cycloalkyl-, C₃₋₁₂-Cycloalkenyl-, C₇₋₉-Aralkyl-, C₃₋₂₀-Heteroalkyl-, C₃₋₁₂-Cycloheteroalkyl-, C₅₋₁₆-Heteroaralkyl-, Phenyl- oder Naphthylgruppe stehen, wobei die Substituenten ausgewählt werden aus C₁₋₄-Alkyl-, C₁₋₄-Alkoxy-, Hydroxy-, Sulfo-, Sulfato-, Halogen-, Cyano-, Nitro-, Carboxy-, Phenyl-, Phenoxy-, Naphthoxy-, Amino-, N-mono- oder di-C₁₋₄-alkyl- oder C₂₋₄-hydroxyalkyl-amino-, N-Phenyl- oder N-Naphthyl-aminogruppen, oder R⁵ und R⁶ oder R⁶ und R⁷ oder R⁷ und R⁸ unter Ausbildung von 1, 2 oder 3 carbocyclischen oder O-, NR¹⁰- oder S-heterocyclischen, gegebenenfalls aromatischen und/oder gegebenenfalls C₁₋₆-alkylsubstituierten Ringen miteinander verbunden sind.

10. Verwendung oder Mittel nach einem der Ansprüche 1-9, **dadurch gekennzeichnet, dass** die Riechstoffkapseln wasserunlösliche Mikrokapseln sind, wobei das Wandmaterial der Mikrokapseln Polyurethane, Polyolefine, Polyamide, Polyester, Polysaccharide, Epoxydharze, Silikonharze und/oder Polykondensationsprodukte aus Carbonyl-Verbindungen und NH-Gruppen enthaltenden Verbindungen umfasst, vorzugsweise aufreißbare Mikrokapseln, besonders bevorzugt Melamin-Harnstoff-Formaldehyd-Mikrokapseln, Melamin-Formaldehyd-Mikrokapseln oder Harnstoff-Formaldehyd-Mikrokapseln.

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

- WO 2013104631 A1 **[0002]**
- US 387052 A **[0020]**
- US 3516941 A **[0020]**
- US 3415758 A **[0020]**
- EP 0026914 A1 **[0020]**
- WO 2001049817 A2 **[0020]**