



(19)  
Bundesrepublik Deutschland  
Deutsches Patent- und Markenamt

(10) **DE 602 05 339 T2 2006.05.24**

(12) **Übersetzung der europäischen Patentschrift**

(97) **EP 1 360 269 B1**

(21) Deutsches Aktenzeichen: **602 05 339.0**

(86) PCT-Aktenzeichen: **PCT/US02/04441**

(96) Europäisches Aktenzeichen: **02 718 978.6**

(87) PCT-Veröffentlichungs-Nr.: **WO 02/064722**

(86) PCT-Anmeldetag: **13.02.2002**

(87) Veröffentlichungstag

der PCT-Anmeldung: **22.08.2002**

(97) Erstveröffentlichung durch das EPA: **12.11.2003**

(97) Veröffentlichungstag

der Patenterteilung beim EPA: **03.08.2005**

(47) Veröffentlichungstag im Patentblatt: **24.05.2006**

(51) Int Cl.<sup>8</sup>: **C11D 3/50 (2006.01)**  
**C11D 3/39 (2006.01)**

(30) Unionspriorität:

**783510**                      **14.02.2001**                      **US**

**846654**                      **01.05.2001**                      **US**

(73) Patentinhaber:

**The Procter & Gamble Company, Cincinnati, Ohio,  
US**

(74) Vertreter:

**TER MEER STEINMEISTER & Partner GbR  
Patentanwälte, 81679 München**

(84) Benannte Vertragsstaaten:

**AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT,  
LI, LU, MC, NL, PT, SE, TR**

(72) Erfinder:

**CLARE, Jonathan Richard, Tyne and Wear NE2  
2NQ, GB**

(54) Bezeichnung: **MASCHINENGESCHIRRSPÜLMITTEL ENTHALTEND DIACYLPEROXID BLEICHMITTEL UND HYDROPHOBE RIECHSTOFFE**

Anmerkung: Innerhalb von neun Monaten nach der Bekanntmachung des Hinweises auf die Erteilung des europäischen Patents kann jedermann beim Europäischen Patentamt gegen das erteilte europäische Patent Einspruch einlegen. Der Einspruch ist schriftlich einzureichen und zu begründen. Er gilt erst als eingelegt, wenn die Einspruchsgebühr entrichtet worden ist (Art. 99 (1) Europäisches Patentübereinkommen).

Die Übersetzung ist gemäß Artikel II § 3 Abs. 1 IntPatÜG 1991 vom Patentinhaber eingereicht worden. Sie wurde vom Deutschen Patent- und Markenamt inhaltlich nicht geprüft.

**Beschreibung**

## TECHNISCHES GEBIET

**[0001]** Die vorliegende Erfindung betrifft Maschinen-Geschirrspülmittelzusammensetzungen, die ein Diacylperoxid-Bleichmittel und eine aufblühende Duftstoffzusammensetzung, die aufblühende Duftstoffbestandteile und verzögert aufblühende Duftstoffbestandteile und grundlegende Spülmittelduftstoffbestandteile enthält, umfasst. Darin eingeschlossen sind bevorzugte Verfahren zur Reinigung von Geschirr.

## HINTERGRUND DER ERFINDUNG

**[0002]** Builder, Tenside, Alkalinität und Bleichmittel werden traditionell in Maschinen-Geschirrspülmittelzusammensetzungen (ADD) verwendet, um die Schmutzentfernung von Geschirr, den Schutz vor erneuten Schmutzablagerungen und die Verhinderung von Fleckenbildung zu unterstützen. Starke Alkalien, wie Natriumhydroxid, und Bleichmittel, wie Hypochlorit, können Glas, Geschirr oder Besteck beschädigen oder einen Film darauf hinterlassen. Folglich wurden mildere ADD-Zusammensetzungen entwickelt, die eine Wasserstoffperoxidquelle verwenden. Diacylperoxid-Bleichmittel entfernen Schmutz, insbesondere Carotinoid, besonders effektiv von Kunststoffgeschirr. Solche Bleichmittel besitzen jedoch einen starken Eigengeruch und können nur schwer mit Duftstoffzusammensetzungen maskiert oder überdeckt werden. Dies gilt besonders für flüssige, gel- und pastenförmige Zusammensetzungen, bei denen sich die Bleichmittel einfacher zersetzen oder einfacher mit anderen Bestandteilen in der Zusammensetzung reagieren und unerwünschte Gerüche erzeugen können.

**[0003]** Kunststoffgeschirr neigt auch dazu, beim Geschirrspülvorgang schlechte Gerüche von Essensresten und andere schlechte Gerüche aufzunehmen. Es ist deshalb wünschenswert, Duftstoffzusammensetzungen für ADD-Produkte zu formulieren, die solche Gerüche überdecken oder maskieren und den Eindruck erwecken, dass gespülte Gegenstände, insbesondere Kunststoffgeschirr, frisch und sauber sind, wenn der Verbraucher sie nach Ende des Spülvorgangs aus der Geschirrspülmaschine nimmt. Der Duftstoffgeruch sollte sich jedoch nicht zu lange halten oder wahrnehmbar an den gespülten Gegenständen haften.

**[0004]** US-Patent 6,143,707, erteilt an 7. November 2000 an Trinh et al., offenbart Maschinen-Geschirrspülmittelzusammensetzungen, die aufblühende Duftstoffzusammensetzungen umfassen, die aufblühende Duftstoffbestandteile und wahlweise verzögert aufblühende Duftstoffbestandteile und nicht aufblühende Duftstoffbestandteile enthalten. Die Zusammensetzungen können auch Bleichmittel, einschließlich Diacylperoxide, enthalten.

**[0005]** US-Patent 5,089,162, erteilt an 18. Februar 1992 an Rapisarda et al., offenbart Reinigungszusammensetzungen, die bleichmittelstabilen gelben Farbstoff und entweder ein Chlorbleichmittel oder ein Sauerstoffbleichmittel enthalten. Die Zusammensetzungen können Maschinen-Geschirrspülmittel sein und vorzugsweise einen zitronenartigen Duft besitzen. Es werden verschiedene Duftstoffbestandteile und Duftstoffzusammensetzungen offenbart.

## ZUSAMMENFASSUNG DER ERFINDUNG

**[0006]** Es wurde nun entdeckt, dass Maschinen-Geschirrspülmittelzusammensetzungen, die eine aufblühende Duftstoffzusammensetzung und eine effektive Menge eines Diacylperoxid-Bleichmittels umfassen, formuliert werden können, um Vorteile für Reinigung und Fleckenentfernung (z. B. Carotinoidfleckenentfernung) bereitzustellen und gleichzeitig bei der Verwendung ein für den Benutzer positives Duftsignal bereitzustellen.

**[0007]** Im weiteren Sinne schließt die vorliegende Erfindung Maschinen-Geschirrspülmittelzusammensetzungen ein, die in Gew.-% umfassen:

- (a) von 0,01% bis 5% eine aufblühende Duftstoffzusammensetzung, umfassend von 15% bis 60% aufblühende Duftstoffbestandteile mit einem Siedepunkt von weniger als 260°C und einen ClogP von mindestens 3 und von 15% bis 70% verzögert aufblühende Duftstoffbestandteile mit einem Siedepunkt von weniger als 260°C und einem ClogP von weniger als 3, worin das Gewichtsverhältnis von aufblühenden Duftstoffbestandteilen zu verzögert aufblühenden Duftstoffbestandteilen von 0,25 bis etwa 1,5 ist und die aufblühende Duftstoffzusammensetzung mindestens 40 Gew.-% aufblühende Duftstoffbestandteile und verzögert aufblühende Duftstoffbestandteile umfasst und worin die aufblühende Duftstoffzusammensetzung von 1% bis 30% basenmaskierende Duftstoffbestandteile mit einem Siedepunkt von mehr als 260°C und einem ClogP von mindestens 3 umfasst, und
- (b) eine effektive Menge Diacylperoxid-Bleichmittel.

**[0008]** Die vorstehende aufblühende Duftstoffzusammensetzung bietet hochwertige Duftstoffwirkungen, indem es den Grundgeruch des Bleichmittels Diacylperoxid in der Zusammensetzung maskiert und gleichzeitig einen angenehmen Duft in dem Bereich rund um die Geschirrspülmaschine während und nach dem Gebrauch verbreitet. Die Duftstoffzusammensetzung überdeckt oder maskiert schlechte Gerüche von Essensresten und/oder schlechte Gerüche des Geschirrspülvorgangs, einschließlich auf gespülten Gegenständen wie Kunststoffgeschirr, das dazu neigt, solche schlechten Gerüche anzunehmen. Die Duftstoffzusammensetzung gibt demgemäß den Eindruck, dass die gespülten Gegenstände nach dem Spülvorgang frisch und sauber sind, wenn sie aus der Maschine entnommen werden. Die Bestandteile der Duftstoffzusammensetzung sind außerdem so ausgewählt, dass sie verbleibenden Geruch auf den gespülten Gegenständen, insbesondere Kunststoffteilen, minimieren.

**[0009]** Die vorliegende Erfindung schließt außerdem Reinigungsverfahren ein, genauer gesagt, ein Verfahren zur Reinigung von Geschirr in einer haushaltsüblichen automatischen Geschirrspülmaschine, umfassend die Behandlung von verschmutztem Geschirr in einer automatischen Geschirrspülmaschine mit einem wässrigen Bad, das die Zusammensetzung, wie vorstehend bereitgestellt, umfasst.

**[0010]** Alle hierin verwendeten Anteils-, Prozent- und Verhältnisangaben erfolgen in Gewichtsprozent, sofern nicht anderweitig angegeben.

#### AUSFÜHRLICHE BESCHREIBUNG DER ERFINDUNG

**[0011]** Maschinen-Geschirrspülzusammensetzungen der vorliegenden Erfindung umfassen eine aufblühende Duftstoffzusammensetzung und eine wirksame Menge Diacylperoxid-Bleichmittel, wie nachstehend ausführlicher beschrieben.

**[0012]** Mengen der wesentlichen Bestandteile können innerhalb breiter Spannen schwanken, die bevorzugten Maschinen-Geschirrspülmittelzusammensetzungen hierin (die in einer 1%igen wässrigen Lösung einen pH-Wert von 2 bis 12, mehr bevorzugt von 3 bis 11 besitzen) umfassen jedoch von 0,01% bis 5%, vorzugsweise von 0,03% bis 3% und mehr bevorzugt von 0,05% bis 2% eine aufblühende Duftstoffzusammensetzung.

**[0013]** Bevorzugte Zusammensetzungen hierin liegen in Form von Flüssigkeiten, Gelen oder Pasten vor und enthalten von 40% bis 99%, vorzugsweise von 60% bis 99%, mehr bevorzugt von 80% bis 99% Wasser. Aufgrund der Reaktivität von Bleichmitteln in solchen Zusammensetzungen und dem Potenzial zur Entwicklung unerwünschter Gerüche sind die Vorteile, die die vorliegende aufblühende Duftstoffzusammensetzung bereitstellt, die basenmaskierende Duftstoffbestandteile enthält, im Allgemeinen in solchen Zusammensetzungen größer.

**[0014]** Unter „wirksame Menge“ wird hier eine Menge verstanden, die ausreicht, um unter jeglichen vergleichbaren Testbedingungen die Reinigung einer verschmutzten Oberfläche zu verbessern. Bei automatischer Geschirrspülung kann es sich bei der Oberfläche zum Beispiel um einen Kunststoffbehälter mit Tomatenflecken oder Geschirr mit einfachen Stärkeresten oder komplexeren Lebensmittelverschmutzungen handeln. Die Testbedingungen variieren je nach Art der verwendeten Spülmaschine und der Gewohnheiten des Benutzers. Natürlich wird die Leistung der Bleichmittel durch solche Überlegungen beeinflusst, und die in vollständig formulierten Waschmittel- und Reinigungszusammensetzungen verwendeten Mengen können entsprechend angepasst werden.

#### Aufblühende Duftstoffzusammensetzung

**[0015]** Aufblühende Duftstoffzusammensetzungen, wie hier offenbart, können in Maschinen-Geschirrspülmittelzusammensetzungen formuliert werden und erreichen eine wesentlich bessere Wahrnehmbarkeit bei Verbrauchern als nicht aufblühende Duftstoffzusammensetzungen, die keine wesentlichen Mengen aufblühender Duftstoffbestandteile enthalten. Außerdem ist zurückbleibender Duftstoff auf vielen Oberflächen nicht wünschenswert, einschließlich Geschirr, Glas und Tischbesteck, insbesondere dann, wenn diese aus Kunststoff, Gummi oder Silikon bestehen.

**[0016]** Ein aufblühender Duftstoffbestandteil wird durch seinen Siedepunkt (SP) und seinen Octanol/Wasser-Verteilungskoeffizienten (P) charakterisiert. Der Octanol/Wasser-Verteilungskoeffizient eines Duftstoffbestandteils steht für das Verhältnis zwischen seinen Gleichgewichtskonzentrationen in Octanol und in Wasser. Die bevorzugten Duftstoffbestandteile dieser Erfindung besitzen einen bei einem normalen Standarddruck von 101 kPa (760 mmHg) bestimmten SP von 260°C oder niedriger, vorzugsweise weniger als 255°C und mehr

bevorzugt weniger als 250°C und einen Octanol/Wasser-Verteilungskoeffizienten P von 1.000 oder höher. Da die Verteilungskoeffizienten der bevorzugten Duftstoffbestandteile dieser Erfindung hohe Werte besitzen, werden sie zweckmäßig als Logarithmus zur Basis 10, logP, angegeben. Demgemäß besitzen die bevorzugten Duftstoffbestandteile dieser Erfindung bei 25°C einen logP von 3 oder höher.

**[0017]** Siedepunkte vieler Duftstoffverbindungen sind in den folgenden Quellen zu finden:

Properties of Organic Compounds Database CD-ROM Ver. 5,0

CRC Press,

Boca Raton, Florida;

Flavor and Fragrance – 1995,

Aldrich Chemical Co.,

Milwaukee, Wisconsin;

STN database/on-line,

Design Institute of for Physical Property Data,

American Institute of Chemical Engineers;

STN database/on-line,

Beilstein Handbook of Organic Chemistry,

Beilstein Information Systems; und

Perfume and Flavor Chemicals,

Steffen Arctander,

Bd. I, II – 1969.

**[0018]** Sofern nicht angegeben, können die Siedepunkte von Duftstoffbestandteilen bei 760 mmHg berechnet werden. Die folgenden Computerprogramme sind hilfreich bei der Berechnung dieser Siedepunkte:

MPBPVP Version 1.25 © 1994–96 Meylan

Syracuse Research Corporation (SRC)

Syracuse, New York; und

ZPARC,

ChemLogic, Inc.,

Cambridge, Massachusetts.

**[0019]** Der logP vieler Duftstoffbestandteile ist bekannt, zum Beispiel enthält die Datenbank Pomona92, erhältlich von Daylight Chemical Information System, Inc. (Daylight CIS), Irvine, California, viele, zusammen mit Entgegenhaltungen zur Originalliteratur. Die logP-Werte können jedoch sehr einfach mit dem Programm Pomona Med Chem/Daylight „CLOGP“, Version 4.42, erhältlich von Biobyte Corporation, Claremont, California, berechnet werden. Dieses Programm führt auch experimentelle logP-Werte auf, wenn sie in der Datenbank Pomona92 verfügbar sind. Der „berechnete logP“ (ClogP) wird durch den Fragment-Ansatz von Hansch und Leo (vergleiche A. Leo, in Comprehensive Medicinal Chemistry, Bd. 4, C. Hansch, P. G. Sammens, J. B. Taylor und C. A. Ramsden, Hrsg., S. 295, Pergamon Press, 1990) bestimmt. Der Fragment-Ansatz basiert auf der chemischen Struktur jedes Duftstoffbestandteils und berücksichtigt die Anzahl und Art der Atome, die Atomverbindungen und die chemische Bindung. Die ClogP-Werte, die die zuverlässigsten und am weitesten verbreiteten Berechnungen für diese physikalisch-chemische Eigenschaft sind, werden vorzugsweise anstelle der experimentellen logP-Werte bei der Auswahl der Duftstoffbestandteile, die in der vorliegenden Erfindung nützlich sind, verwendet.

**[0020]** Wenn eine Duftstoffverbindung, die aus Bestandteilen mit einem Siedepunkt von 260°C oder niedriger und einem ClogP oder einem experimentellen logP von 3 oder höher besteht, in einer Maschinen-Geschirrspülzusammensetzung verwendet wird, ist der Duftstoff demzufolge sehr effusiv und sehr gut wahrnehmbar, wenn das Produkt verwendet wird.

**[0021]** Tabelle 1 zeigt einige nicht einschränkende Beispiele aufblühender Duftstoffbestandteile, die in Maschinen-Geschirrspülmittelzusammensetzungen der vorliegenden Erfindung nützlich sind. Die aufblühenden Duftstoffverbindungen der vorliegenden Erfindung enthalten mindestens 2 unterschiedliche aufblühende Duftstoffbestandteile, vorzugsweise mindestens 3 verschiedene aufblühende Duftstoffbestandteile, mehr bevorzugt mindestens 4 verschiedene aufblühende Duftstoffbestandteile und noch mehr bevorzugt mindestens 5 oder mehr verschiedene aufblühende Duftstoffbestandteile. Zusätzlich erhalten die aufblühenden Duftstoffzusammensetzungen der vorliegende Erfindung von 15 bis 60% aufblühende Duftstoffbestandteile, vorzugsweise von 20 bis 50% aufblühende Duftstoffbestandteile, mehr bevorzugt von 25 bis 40% aufblühende Duftstoffbestandteile. Die aufblühenden Duftstoffverbindungen hierin sollten vorzugsweise keinen aufblühenden Bestandteil in einer Konzentration enthalten, die diesen Bestandteil zu mehr als 2 Gew.-% der gesamten Geschirrspül-

zusammensetzung, mehr bevorzugt nicht mehr als 1,5% und noch mehr bevorzugt nicht mehr als 0,5% der Geschirrspülmittelzusammensetzung bereitstellt.

**[0022]** Die Duftstoffzusammensetzung selbst sollte vorzugsweise keinen einzelnen Duftstoffbestandteil zu mehr als 60% enthalten.

**[0023]** Die häufigsten Duftstoffbestandteile, die aus natürlichen Quellen abgeleitet werden, bestehen aus einer Vielzahl von Komponenten. Beispielsweise enthalten Orangenterpene etwa 90% bis etwa 95% D-Limonen, aber auch eine Vielzahl weiterer Nebenbestandteile. Wenn jedes derartige Material bei der Formulierung von aufblühenden Duftstoffzusammensetzungen der vorliegenden Erfindung verwendet wird, wird es zum Zweck der Definition der Erfindung als ein Bestandteil gezählt. Synthetische Nachbildungen solcher natürlicher Duftstoffbestandteile umfassen ebenfalls eine Vielzahl von Komponenten und werden zum Zweck der Definition der Erfindung als ein Bestandteil gezählt.

**[0024]** Die aufblühenden Duftstoffverbindungen der vorliegenden Erfindung enthalten auch von 15 Gew.-% bis 70 Gew.-%, vorzugsweise von 20 Gew.-% bis 50 Gew.-%, mehr bevorzugt von 25 Gew.-% bis 40 Gew.-% verzögert aufblühende Duftstoffbestandteile. Die verzögerten aufblühenden Duftstoffbestandteile besitzen einen bei normalem Standarddruck gemessenen SP von 260°C oder niedriger, vorzugsweise weniger als 255°C und mehr bevorzugt weniger als 250°C, und einen logP oder ClogP von weniger als 3. Demgemäß, wenn eine Duftstoffzusammensetzung aus einigen bevorzugten aufblühenden Bestandteilen und einigen verzögerten aufblühenden Bestandteilen besteht, hält der Duftstoffeffekt länger an, wenn das Produkt benutzt wird. Tabelle 2 zeigt einige nicht einschränkende Beispiele verzögert aufblühender Duftstoffbestandteile, die in Maschinen-Geschirrspülmittelzusammensetzungen der vorliegenden Erfindung nützlich sind. Verzögert aufblühende Duftstoffbestandteile werden vorwiegend in Anwendungen verwendet, bei denen das Wasser verdampft und so den Duftstoff freisetzt.

**[0025]** Kunststoffgeschirteile können in einer Geschirrspülmaschine nur schwer vollständig getrocknet werden. Aufgrund der hydrophoben Natur von Kunststoffoberflächen sammelt sich Wasser eher in kleinen Tröpfchen, die schwerer von der Oberfläche verdampfen als der dünne Wasserfilm, der sich auf weniger hydrophoben Oberflächen, wie Keramik, bildet. Diese langsamere Trocknung von Kunststoffoberflächen wird von den vorliegenden Zusammensetzungen ausgenutzt, bei denen durch die hohe Konzentration von verzögerten aufblühenden Bestandteilen ständig Duftstoffmaterialien des Duftstoffs freigesetzt werden, der in den kleinen Tröpfchen auf den Oberflächen des Kunststoffgeschirrs fein verteilt ist. Dies geschieht aufgrund der verhältnismäßig hohen Konzentration verzögert aufblühender Duftstoffbestandteile in den vorliegenden Verbindungen über einen längeren Zeitraum als bei konventionellen aufblühenden Duftstoffen. Demgemäß erscheinen Kunststoffteile, selbst wenn sie längere Zeit nach Ende des Spülvorgangs aus der Geschirrspülmaschine entnommen werden, sauber und frisch, und alle Gerüche werden maskiert. Ein großer Vorteil dieses Ansatzes liegt darin, dass verzögert aufblühende Duftstoffbestandteile nicht sehr stark am Kunststoff zurückbleiben, da sie nicht sehr hydrophob sind. Die verzögert aufblühenden Duftstoffbestandteile verdampfen demgemäß letztendlich mit den Wassertröpfchen und hinterlassen keine Flecken auf dem Kunststoffgeschirr.

**[0026]** Das Gewichtsverhältnis von aufblühenden Duftstoffbestandteilen zu verzögerten aufblühenden Duftstoffbestandteilen in den vorliegenden Zusammensetzungen sollte von 0,25 bis 1,5, vorzugsweise von 0,5 bis 1,35, mehr bevorzugt von 0,75 bis 1,2 sein. Die aufblühenden Duftstoffzusammensetzungen enthalten außerdem mindestens 40 Gew.-% kombinierte aufblühende Duftstoffbestandteile und verzögert ausblühende Duftstoffbestandteile, vorzugsweise mindestens 50 Gew.-% kombinierte Duftstoffbestandteile, mehr bevorzugt mindestens 55 Gew.-% kombinierte Duftstoffbestandteile und noch mehr bevorzugt mindestens 60 Gew.-% kombinierte Duftstoffbestandteile. Die aufblühenden Duftstoffzusammensetzungen der vorliegenden Erfindung enthalten mindestens 2 verschiedene verzögert aufblühende Duftstoffbestandteile, vorzugsweise mindestens 3 verschiedene verzögert aufblühende Duftstoffbestandteile und mehr bevorzugt mindestens 4 oder mehr verschiedene verzögert aufblühende Duftstoffbestandteile.

**[0027]** In der Duftstofftechnik besitzen einige Hilfsmaterialien keinen oder einen schwachen Geruch und werden z. B. als Lösungsmittel, Verdünnungsmittel, Füllmittel oder Fixiermittel eingesetzt. Nicht einschränkende Beispiele für diese Materialien sind Ethylalkohol, Carbitol, Dipropylenglycol, Diethylphthalat, Triethylcitrat, Isopropylmyristat und Benzylbenzoat. Diese Materialien werden z. B. für die Lösung oder Verdünnung einiger fester oder viskoser Duftstoffbestandteile verwendet, um z. B. die Handhabung und/oder Formulierung zu verbessern. Diese Materialien sind in den aufblühenden Duftstoffzusammensetzungen nützlich, werden aber bei der Berechnung der Grenzen für die Definition/Formulierung der aufblühenden Duftstoffzusammensetzungen der vorliegenden Erfindung nicht eingerechnet.

**[0028]** Nicht aufblühende Duftstoffbestandteile sind solche mit einem SP von mehr als 260°C. Tabelle zeigt einige nicht einschränkende Beispiele für nicht aufblühende Duftstoffbestandteile mit einem ClogP von weniger als 3. In bestimmten Maschinen-Geschirrspülmittelzusammensetzungen können einige nicht aufblühende Duftstoffbestandteile in kleinen Mengen verwendet werden, z. B. um den allgemeinen Duftstoffgeruch zu verbessern.

**[0029]** Die aufblühenden Duftstoffzusammensetzungen der vorliegenden Erfindung umfassen außerdem von 1% bis 30%, vorzugsweise von 2% bis 30%, mehr bevorzugt von 3% bis 25% nicht aufblühende Duftstoffbestandteile mit einem SP von mehr als 260°C und einem ClogP von mindestens 3. Diese Bestandteile sind besonders effektiv beim Maskieren von Gerüchen des Diacylperoxid-Bleichmittels. Bei Verwendung von geringen Konzentrationen hierin wird eine verbesserte aufblühende Duftstoffzusammensetzung erreicht, die grundlegende Gerüche besser maskiert und trotzdem den verbleibende Duftstoff auf Geschirr minimiert. Tabelle 4 liefert einige unbeschränkte Beispiele solcher basenmaskierenden Duftstoffbestandteile.

**[0030]** In den folgenden Tabellen werden gemessene Siedepunkte aus den oben genannten Quellen entnommen.

**[0031]** Berechnete Siedepunkte sind ein Durchschnitt der mit den oben genannten Computerprogrammen bestimmten Werte.

**[0032]** Der vorhergesagte ClogP bei 25°C wurde mit dem folgenden Computerprogramm bestimmt: Panoma MedChem/Daylight ClogP V. 4.42

Tabelle 1

## Beispiele aufblühender Duftstoffbestandteile

| Bestandteil | ClogP<br>(Vorh.) | Siedepunkt<br>(Gemess.) | Siedepunkt<br>(Vorh.) |
|-------------|------------------|-------------------------|-----------------------|
| Alloocimen  | 4,36             |                         | 195                   |

|  |      |     |     |
|--|------|-----|-----|
| Allylcyclohexanpropionat                               | 3,94 |     | 252 |
| Allylheptanoat   | 3,40 |     | 209 |
| trans-Anethol  | 3,31 | 232 |     |
| Benzylbutyrat  | 3,02 | 240 |     |
| Camphen  | 4,18 | 160 |     |
| Cadinen  | 7,27 |     | 252 |
| Carvacrol  | 3,40 | 238 |     |
| cis-3-Hexenyltiglat                                    | 3,80 |     | 225 |
| Citronellol  | 3,25 | 223 |     |
| Citronellylacetat                                      | 4,20 | 234 |     |
| Citronellylnitril                                      | 3,09 | 226 |     |
| Citronellylpropionat                                   | 4,73 |     | 257 |
| Cyclohexylethylacetat                                  | 3,36 | 222 |     |
| Decylaldehyd (Capraldehyd)                             | 4,01 | 208 |     |
| Delta-Damascon   | 3,62 |     | 256 |
| Dihydromyrcenol  | 3,03 | 192 |     |
| Dihydromyrcenylacetat                                  | 3,98 |     | 221 |
| 3,7-Dimethyl-1-octanol                                 | 3,74 | 205 |     |
| Diphenyloxid   | 4,24 | 259 |     |
| Fenchylacetat<br>(1,3,3-Trimethyl-2-norbornanylacetat) | 3,53 |     | 234 |
| Geranylacetat  | 3,72 | 233 |     |
| Geranylformiat   | 3,27 |     | 231 |
| Geranylitril   | 3,25 | 228 |     |
| cis-3-Hexenylisobutytrat                               | 3,27 |     | 204 |
| Hexylneopentanoat                                      | 4,06 |     | 213 |
| Hexyltiglat  | 4,28 |     | 221 |
| alpha-Ionon  | 3,71 | 237 |     |
| beta-Ionon   | 3,77 |     | 239 |
| Isobornylacetat  | 3,53 | 238 |     |
| Isobutylbenzoat  | 3,57 | 242 |     |

|  |      |     |     |
|--|------|-----|-----|
| Isononylacetat                                 | 4,28 |     | 220 |
| Isononylalkohol<br>(3,5,5-Trimethyl-1-hexanol) | 3,08 | 194 |     |
| Isopulegylacetat                               | 3,70 |     | 243 |
| Lauraldehyd                                    | 5,07 | 250 |     |
| Linalylacetat                                  | 3,50 |     | 230 |
| Lorysia  | 4,06 |     | 236 |
| D-Limonen                                      | 4,35 |     | 177 |
| Lymolen  | 3,03 |     | 198 |
| (-)-L-Menthylacetat                            | 4,18 | 227 |     |
| Methylchavicol (Estragol)                      | 3,13 | 216 |     |
| Methyl-n-nonylacetaldehyd                      | 4,85 | 247 |     |
| Methyloctylacetaldehyd                         | 4,32 |     | 224 |
| beta-Myrcen                                    | 4,33 |     | 165 |
| Nerylacetat                                    | 3,72 | 236 |     |
| Nonylacetat                                    | 4,41 | 229 |     |
| Nonaldehyd                                     | 3,48 | 191 |     |
| Paracymen                                      | 4,07 | 173 |     |
| alpha-Pinen                                    | 4,18 | 156 |     |
| beta-Pinen                                     | 4,18 | 166 |     |
| alpha-Terpinen                                 | 4,41 | 175 |     |
| gamma-Terpinen                                 | 4,35 | 183 |     |
| Terpineolen                                    | 4,35 |     | 172 |
| alpha-Terpinylacetat                           | 3,58 | 220 |     |
| Tetrahydrolinalool                             | 3,52 | 202 |     |
| Tetrahydromyrcenol                             | 3,52 | 195 |     |
| Undecavertol                                   | 3,69 |     | 235 |
| 2-Undecenal                                    | 4,22 |     | 235 |
| Verdox (o-t-Butylcyclohexylacetat)             | 4,06 |     | 239 |
| Vertenex (4-tert-Butylcyclohexylacetat)        | 4,06 |     | 237 |



Tabelle 2

Beispiele für „verzögert aufblühende“ Duftstoffbestandteile

| Bestandteil  | ClogP<br>(Vorh.) | Siedepunkt<br>(Gemess.) | Siedepunkt<br>(Vorh.) |
|--|------------------|-------------------------|-----------------------|
| Allylamylglycolat                                  | 2,38             |                         | 218                   |
| Allylcaproat                                       | 2,87             | 186                     |                       |
| Amylacetat (n-Pentylacetat)                        | 2,30             | 147                     |                       |
| Amylpropionat                                      | 2,83             | 169                     |                       |
| p-Anisaldehyd                                      | 1,78             | 249                     |                       |
| Anisaldehyd  | 1,78             |                         | 220                   |
| Anisol   | 2,06             | 154                     |                       |
| Benzaldehyd (Benzolcarboxaldehyd)                  | 1,50             | 179                     |                       |
| Benzylacetat                                       | 1,96             | 211                     |                       |
| Benzylaceton                                       | 1,74             | 234                     |                       |
| Benzylalkohol                                      | 1,10             | 205                     |                       |
| Benzylformiat                                      | 1,50             | 203                     |                       |
| Benzylpropionat                                    | 2,49             | 221                     |                       |
| beta-gamma-Hexenol (2-Hexen-1-ol)                  | 1,40             |                         | 164                   |
| (+)-Campher  | 2,18             | 207                     |                       |
| (+)-Carvon   | 2,01             | 231                     |                       |
| L-Carvon   | 2,01             |                         | 230                   |
| Zimtalkohol  | 1,41             |                         | 258                   |
| Cinnamylformiat                                    | 1,91             | 252                     |                       |
| cis-Jasmon   | 2,64             |                         | 253                   |
| cis-3-Hexenylacetat                                | 2,34             |                         | 175                   |
| Citral (Neral)                                     | 2,95             | 208                     |                       |
| Cuminalkohol                                       | 2,53             | 249                     |                       |
| Cuminaldehyd                                       | 2,92             | 235                     |                       |
| Cyclal (2,4-Dimethyl-3-cyclohexen-1-carboxaldehyd) | 2,36             |                         | 203                   |

|                                     |      |     |     |
|-------------------------------------|------|-----|-----|
| Dimethylbenzylcarbinol              | 1,89 | 215 |     |
| Dimethylbenzylcarbinylnacetat       | 2,84 |     | 248 |
| Ethylacetat                         | 0,71 | 77  |     |
| Ethylacetoacetat                    | 0,33 | 181 |     |
| Ethylamylketon                      | 2,44 | 167 |     |
| Ethylbenzoat                        | 2,64 | 215 |     |
| Ethylbutanoat                       | 1,77 | 121 |     |
| Ethylbutyrat                        | 1,77 |     | 124 |
| Ethyl-2-methylbutyrat               | 2,08 |     | 131 |
| Ethyl-2-methylpentanoat             | 2,69 |     | 159 |
| 3-Nonanon (Ethylhexylketon)         | 2,97 | 187 |     |
| Ethylmaltol                         | 0,68 |     | 248 |
| Ethylphenylacetat                   | 2,35 | 228 |     |
| Eucalyptol                          | 2,76 | 176 |     |
| Eugenol                             | 2,40 | 253 |     |
| Fenchylalkohol                      | 2,58 | 199 |     |
| Floracetat (Tricyclodecenylnacetat) | 2,36 |     | 233 |
| Fruten (Tricyclodecenylnpropionat)  | 2,89 |     | 250 |
| gamma-Nonalacton                    | 2,77 | 243 |     |
| trans-Geraniol                      | 2,77 | 230 |     |
| cis-3-Hexen-1-ol / Blätteralkohol   | 1,40 | 156 |     |
| Hexylacetat                         | 2,83 | 171 |     |
| Hexylformiat                        | 2,38 | 155 |     |
| Hydratopaalkohol                    | 1,58 |     | 233 |
| Hydroxycitronellal                  | 1,54 | 241 |     |
| Indol (2,3-Benzopyrrol)             | 2,13 | 254 |     |
| Isoamylalkohol                      | 1,22 | 131 |     |
| Isopropylphenylacetat               | 2,66 |     | 237 |
| Isopulegol                          | 2,75 |     | 231 |
| Isochinolin (Benzopyridin)          | 1,82 | 243 |     |
| Ligustral (2,4-Dimethyl-3-          | 2,36 |     | 204 |

|  |      |     |     |
|--|------|-----|-----|
| cyclohexen-1-carboxaldehyd)                                  |      |     |     |
| Linalool   | 2,55 | 193 |     |
| Linalooloxid   | 1,45 |     | 223 |
| Menthon  | 2,83 |     | 214 |
| 4-Methylacetophenon  | 2,08 | 226 |     |
| Methylpentylketon  | 1,91 | 151 |     |
| Methylantranilat   | 2,02 | 256 |     |
| Methylbenzoat  | 2,11 | 199 |     |
| Methylphenylcarbinylacetat<br>(alpha-Methylbenzylacetat)     | 2,27 |     | 216 |
| Methyleugenol (Eugenylmethylether)                           | 2,67 | 254 |     |
| Methylheptenon<br>(6-Methyl-5-hepten-2-on)                   | 1,82 | 173 |     |
| Methylheptincarbonat<br>(Methyl-2-octynoat)                  | 2,57 | 218 |     |
| Methylheptylketon  | 2,97 | 195 |     |
| Methylhexylketon   | 2,44 | 173 |     |
| Methylpampelmuse (1,1-Dimethoxy-<br>2,2,5-trimethyl-4-hexen) | 2,70 |     | 194 |
| Methylsalicylat  | 2,45 | 223 |     |
| Dimethylantranilat   | 2,16 | 255 |     |
| Nerol  | 2,77 | 225 |     |
| delta-Nonalacton   | 2,80 |     | 226 |
| gamma-Octalacton   | 2,24 | 256 |     |
| 2-Octanol  | 2,72 | 180 |     |
| Octylaldehyd (Caprylaldehyd)                                 | 2,95 | 167 |     |
| p-Cresol   | 1,97 | 202 |     |
| p-Cresylmethylether  | 2,56 | 175 |     |
| Acetanisol   | 1,80 | 258 |     |
| 2-Phenoxyethanol   | 1,19 | 245 |     |
| Phenylacetaldehyd  | 1,78 | 195 |     |

|  |      |     |     |
|--|------|-----|-----|
| 2-Phenylethylacetat                                  | 2,13 | 235 |     |
| Phenylethylalkohol                                   | 1,18 | 218 |     |
| Phenylethyldimethylcarbinol<br>(Benzyl-tert-butanol) | 2,42 |     | 257 |
| Prenylacetat   | 1,68 |     | 150 |
| Propylbutanoat                                       | 2,30 | 143 |     |
| (+)-Pulegon  | 2,50 | 224 |     |
| Rosenoxid<br>(Methylisobutenyltetrahydropyran)       | 2,90 |     | 197 |
| Safrol   | 2,57 | 235 |     |
| Stemon (5-Methyl-3-heptanonoxim)                     | 2,64 |     | 205 |
| 4-Terpinenol   | 2,75 | 211 |     |
| alpha-Terpineol                                      | 2,75 |     | 222 |
| Triplal (2,4-Dimethyl-3-cyclohexen-1-carboxaldehyd)  | 2,36 |     | 204 |
| Veratrol (1,2-Dimethoxybenzol)                       | 1,60 | 206 |     |
| Violiff  | 2,77 |     | 238 |
| Viridin (Phenylacetaldehyd-dimethylacetal)           | 1,29 | 220 |     |

Tabelle 3

Beispiele für „nicht aufblühende“ Duftstoffbestandteile mit ClogP von weniger als 3

| Bestandteil               | ClogP<br>(Vorh.) | Siedepunkt<br>(Gemess.) | Siedepunkt<br>(Vorh.) |
|---------------------------|------------------|-------------------------|-----------------------|
| Cumarin                   | 1,41             | 302                     |                       |
| Ethylmethylphenylglycidat | 2,71             | 274                     |                       |
| Ethylvanillin             | 1,80             | 285                     |                       |
| Isoeugenol                | 2,58             | 266                     |                       |

|  |      |     |     |
|--|------|-----|-----|
| Methylcinnamat                             | 2,47 | 262 |     |
| Methyldihydrojasmonat                      | 2,42 |     | 314 |
| Methyl-beta-Naphthylketon                  | 2,76 | 302 |     |
| Parahydroxyphenylbutanon<br>(Himbeerketon) | 1,07 |     | 301 |
| Phenoxyethylisobutyrat                     | 2,92 |     | 277 |
| Vanillin                                   | 1,28 | 285 |     |

Tabelle 4

Beispiele für „basenmaskierende“ Duftstoffbestandteile

| Bestandteil   | ClogP<br>(Vorh.) | Siedepunkt<br>(Gemess.) | Siedepunkt<br>(Vorh.) |
|---|------------------|-------------------------|-----------------------|
| (Ambrettolid)<br>Oxacycloheptadec-10-en-2-on                        | 6,36             |                         | 352                   |
| (Amylbenzoat) n-Pentylbenzoat                                       | 4,23             |                         | 263                   |
| Isoamylcinnamat   | 4,45             |                         | 300                   |
| alpha-Amylcinnamaldehyd   | 4,32             | 289                     |                       |
| alpha-Amylcinnamaldehyd-<br>dimethylacetal                          | 4,03             |                         | 320                   |
| (Isoamylsalicylat) Isopentylsalicylat                               | 4,43             | 277                     |                       |
| (Aurantiol) Schiff'sche Base<br>Methylantranilat/Hydroxycitronellal | 4,22             |                         | 413                   |
| Benzophenon   | 3,18             | 305                     |                       |
| Benzylsalicylat   | 4,21             | 320                     |                       |
| beta-Caryophyllen   | 6,45             |                         | 263                   |
| Cedrol  | 4,53             |                         | 274                   |
| Cedrylacetat  | 5,48             |                         | 289                   |
| Cinnamylcinnamat  | 4,64             |                         | 387                   |
| Citrathal   | 3,93             |                         | 262                   |

|  |      |     |     |
|--|------|-----|-----|
| Citronellylisobutyrat  | 5,04 |     | 266 |
| Clonal   | 4,90 |     | 267 |
| Cyclohexylsalicylat  | 4,48 |     | 327 |
| Cyclamenaldehyd  | 3,46 |     | 271 |
| Cyclabut   | 3,41 |     | 275 |
| delta-Dodecalacton   | 4,39 |     | 279 |
| (Dihydroisojasmonat) Methyl-2-hexyl-3-oxo-cyclopentancarboxylat                    | 3,09 |     | 314 |
| Diphenylmethan   | 4,06 | 265 |     |
| Ethylenbrassylat   | 4,62 |     | 390 |
| Ethylundecylenat   | 4,99 | 261 |     |
| Florhydral   | 3,55 |     | 277 |
| Iso-E-Super  | 4,85 |     | 306 |
| (Exaltolid) Pentadecanolid   | 6,29 |     | 338 |
| (Galaxolid) 4,6,6,7,8,8-Hexamethyl-1,3,4,6,7,8-hexahydrocyclopenta(G)-2-benzopyran | 6,06 |     | 335 |
| gamma-Methylionon<br>(alpha-Isomethylionon)  | 4,02 |     | 278 |
| Geranylisobutyrat  | 5,00 |     | 295 |
| Habanolid  | 6,29 |     | 330 |
| Hexadecanolid  | 6,85 |     | 352 |
| cis-3-Hexenylsalicylat   | 4,61 |     | 323 |
| alpha-Hexylcinnamaldehyd   | 4,85 |     | 334 |
| n-Hexylsalicylat   | 5,09 |     | 318 |
| Hexadecanolid  | 6,85 |     | 352 |
| alpha---Iron   | 4,23 |     | 279 |
| 6-Isobutylchinolin   | 3,99 |     | 294 |
| Lilial (p-tert-Butyl-alpha-methyldihydrozimtaldehyd, PT-Bucinol)                   | 3,86 |     | 282 |
| Linalylbenzoat   | 5,42 |     | 325 |

|   |      |     |     |
|---|------|-----|-----|
| (2-Methoxynaphthalen) beta-Naphthylmethylether    | 3,24 | 274 |     |
| Nectaryl  | 4,43 |     | 317 |
| Neobutenon  | 3,63 |     | 266 |
| 10-Oxahexadecanolid                               | 4,38 |     | 355 |
| Patschulialkohol                                  | 4,53 |     | 317 |
| (Phantolid) 5-Acetyl-1,1,2,3,3,6-hexamethylindan  | 5,69 |     | 333 |
| Phenethylbenzoat                                  | 4,06 |     | 335 |
| Phenethylphenylacetat                             | 3,77 |     | 350 |
| Phenylhexanol (3-Methyl-5-phenyl-1-pentanol)      | 3,17 |     | 296 |
| Tonalid (7-Acetyl-1,1,3,4,4,6-hexamethyltetralin) | 6,25 |     | 344 |
| delta-Undecalacton                                | 3,86 |     | 262 |
| gamma-Undecalacton                                | 3,83 | 286 |     |
| Vertinertacetat                                   | 5,47 |     | 332 |

**[0033]** Zum Gebrauch in Maschinen-Geschirrspülmittelzusammensetzungen geeignete Duftstoffe können aus bekannten Duftbestandteilen formuliert werden, und zu Zwecken der erhöhten Umweltverträglichkeit ist der Duftstoff vorzugsweise frei von halogenierten Duftstoffen und Nitromoschusverbindungen.

**[0034]** Die Zusammensetzungen dieser Erfindung können eine wirksame Menge verschiedener, feuchtigkeitsaktivierter, verkapselter Duftstoffpartikel als optionalen Bestandteil enthalten. Diese werden ausführlich in US-Patent 6,143,707, Trinh et al., beschrieben. Die verkapselten Partikel dienen als schützende Träger und verringern den Verlust von Duftstoff vor der Benutzung. Solche Materialien schließen zum Beispiel Cyclodextrin-/Duftstoffeinschlussverbindungen, zelluläre Polysaccharid-Duftstoffmikrokapseln und dergleichen ein. Die Verkapselung von Duftstoff minimiert die Diffusion und den Verlust von flüchtigen aufblühenden Duftstoffbestandteilen. Duftstoff wird freigegeben, wenn die Materialien benetzt werden, um bei der Benutzung ein angenehmes Geruchssignal bereitzustellen. Besonders bevorzugt sind Cyclodextrin-Einschlussverbindungen.

**[0035]** Die optionalen wasseraktivierten schützenden Duftstoffträger ermöglichen die Benutzung geringerer Duftstoffkonzentrationen in der Waschmittelzusammensetzung aufgrund des verringerten Verlusts von Duftstoff während der Herstellung und Benutzung. Durch den minimalen Verlust von flüchtigen Bestandteilen in den aufblühenden Duftstoffzusammensetzungen enthalten Duftstoffzusammensetzungen, die wasseraktivierte Duftstoffschutzträger beinhalten, weniger aufblühende Duftstoffbestandteile als in der freien, nicht verkapselten Form. Die verkapselten und/oder komplexierten Duftstoffzusammensetzungen enthalten in der Regel mindestens 20%, vorzugsweise mindestens 30% und mehr bevorzugt mindestens 40% aufblühende Duftstoffbestandteile. Wahlweise, jedoch vorzugsweise, umfassen Verbindungen, die verkapselte und/oder zusammengesetzte Duftstoffe enthalten, auch freien Duftstoff, um Verbrauchern ein positives Geruchssignal zu liefern, bevor die Zusammensetzung benutzt wird.

#### Bleichmittel

**[0036]** Die Zusammensetzung der vorliegenden Erfindung enthält im Allgemeinen von 0,1% bis 10%, vorzugsweise von 0,3% bis 7%, mehr bevorzugt von 0,5% bis 5% und am meisten bevorzugt von 0,7% bis 3% Diacylperoxid mit der allgemeinen Formel:

RC(O)OO(O)CR

worin jedes R unabhängig eine Hydrocarbylgruppe ist. Jedes R kann eine Alkyl-, Aryl-, heterocyclische, Imino-, Amino- oder Florgruppe sein. Vorzugsweise ist nicht mehr als ein R eine Hydrocarbylkette mit mehr als zehn Kohlenstoffatomen, mehr bevorzugt besitzt mindestens einen aromatischen Kern.

**[0037]** Die bevorzugten Diacylperoxide besitzen einen Schmelzpunkt von mehr als 30°C, vorzugsweise von mehr als 50°C am meisten bevorzugt von mehr als 70°C.

**[0038]** Das Diacylperoxid sollte in Form unlöslicher oder relativ unlöslicher Teilchen mit einer Teilchengröße von 0,1 bis 30 Mikrometer besitzen, vorzugsweise von 0,5 bis 20 Mikrometer, mehr bevorzugt von 1 bis 10 Mikrometer. Vorzugsweise sind mindestens 25%, mehr bevorzugt mindestens 50%, noch mehr bevorzugt mindestens 75%, am meisten bevorzugt mindestens 90% der Teilchen kleiner als 10 Mikrometer, vorzugsweise kleiner als 6 Mikrometer. Zusammensetzungen mit größeren Diacylperoxid-Teilchen können in den bevorzugten flüssigen oder gelartigen Zusammensetzungen der Erfindung schwerer stabilisiert werden, insbesondere bei der Lagerung über längere Zeit, und führen häufig zu stärkeren Ablagerungen und Filmbildung auf dem Geschirr bei der Benutzung in automatischen Geschirrspülmaschinen. Es wurde auch gefunden, dass Diacylperoxide innerhalb des vorstehenden Teilchengrößenbereichs eine bessere Fleckenentfernung von Kunststoffgeschirr ermöglichen als größere Diacylperoxid-Teilchen und unerwünschte Ablagerungen und Filmbildung minimieren. Die bevorzugte Diacylperoxid-Teilchengröße ermöglicht dem Hersteller somit eine gute Fleckenentfernung mit einem geringeren Anteil Diacylperoxid, wodurch Ablagerungen und Filmbildung verringert werden. Im Gegensatz dazu ist bei größerer Diacylperoxid-Teilchengröße mehr Diacylperoxid für eine gute Fleckenentfernung erforderlich, wodurch Ablagerungen auf Oberflächen während des Geschirrspülvorgangs verstärkt werden.

**[0039]** Beispiele für geeignete Diacylperoxide schließen Dibenzoylperoxid, Benzoyllaurylperoxid, Benzoylsuccinylperoxid, Di-(2-methylbenzoyl)peroxid, Diphthaloylperoxid und Mischungen davon ein. Vorzugsweise wird das Diacylperoxid aus Dibenzoylperoxid, Dicumylperoxid, Diphthaloylperoxid und Mischungen davon ausgewählt. Ein besonders bevorzugtes Diacylperoxid ist Dibenzoylperoxid.

#### Fakultative Bestandteile

**[0040]** Bevorzugte flüssige oder gelförmige Zusammensetzungen der vorliegenden Erfindung enthalten ein viskoelastisches, thixotropes Verdickungsmittel. Das Verdickungsmittel wird in einer Konzentration von etwa 0,1 Gew.-% bis etwa 5 Gew.-%, vorzugsweise von etwa 0,2 Gew.-% bis etwa 3 Gew.-%, am meisten bevorzugt von etwa 0,3 Gew.-% bis etwa 2 Gew.-% der Zusammensetzung verwendet. Die Art und Konzentration des Verdickungsmittels sollte so gewählt sein, dass die gewünschte Produktdicke und -stabilität bereitgestellt und gleichzeitig unerwünschte Eigenschaften wie Ablagerungen und Filmbildung auf Kunststoffoberflächen minimiert werden.

**[0041]** Vorzugsweise ist das Verdickungsmittel ein Polymer mit einem Molekulargewicht von mindestens 500.000, vorzugsweise von etwa 500.000 bis 10.000.000. Das polymere Verdickungsmittel kann ein vernetztes Polycarboxylatpolymer sein, ist jedoch nicht darauf beschränkt.

**[0042]** Das vernetzte Polycarboxylatpolymer ist vorzugsweise ein Carboxyvinylpolymer. Solche Verbindungen werden in US-Patent 2,798,053, erteilt am 2. Juli 1957 an Brown, offenbart. Verfahren zur Herstellung von Carboxyvinylpolymeren werden auch in Brown offenbart. Carboxyvinylpolymere sind im Wesentlichen unlöslich in flüssigen, volatilen organischen Kohlenwasserstoffen und formstabil, wenn sie Luft ausgesetzt sind.

**[0043]** Verschiedene Carboxyvinylpolymere, -homopolymere und -copolymere sind im Handel von der B. F. Goodrich Company, New York, N.Y., unter dem Handelsnamen Carbopol® erhältlich. Diese Polymere sind auch als Carbomere oder Polyacrylsäuren bekannt. Carboxyvinylpolymere, die in Formulierungen der vorliegenden Erfindung nützlich sind, umfassen Carbopol 910 mit einem Molekulargewicht von etwa 750.000, Carbopol 941 mit einem Molekulargewicht von etwa 1.250.000 und Carbopol 934 und 940 mit einem Molekulargewicht von etwa 3.000.000 bzw. 4.000.000. Mehr bevorzugt sind die Carbopole, die im Herstellungsverfahren Ethylacetat und Cyclohexan verwenden, zum Beispiel Carbopol 981, 984, 980 und 1382, und ihre leicht verteilbaren Äquivalente, wie Carbopol ETD2001, ETD2050 und ETD2020.

**[0044]** Bevorzugte Polycarboxylatpolymere der Erfindung sind nichtlineare, in Wasser dispergierbare Polyacrylsäuren, die mit einem Polyalkenylpolyether vernetzt sind und ein Molekulargewicht von mindestens 750.000, vorzugsweise von etwa 750.000 bis etwa 4.000.000 besitzen.



**[0045]** Stark bevorzugte Beispiele dieser Polycarboxylatpolymere zum Gebrauch in der vorliegenden Erfindung sind Solcalan PHC-25<sup>®</sup>, eine Polyacrylsäure, die von der BASF Corporation erhältlich ist, die Harze der Carbopol-Reihe, erhältlich von B. F. Goodrich, und die Polygel-Reihe erhältlich von der 3-V Chemical Corporation. Mischungen dieser Polycarboxylatpolymere, wie hierin beschrieben, können ebenfalls verwendet werden.

**[0046]** Das Polycarboxylatpolymer-Verdickungsmittel kann allein oder mit anorganischen Tonerden (z. B. Aluminosilicat, Bentonit, pyrogener Kieselsäure) benutzt werden. Das bevorzugte Ton-Verdickungsmittel kann natürlichen oder synthetischen Ursprungs sein. Ein bevorzugter synthetischer Ton ist der in US-Patent 3,843,598 offenbarte. Natürlich vorkommende Tonarten umfassen einige Smectit- und Attapulgittonarten, wie in US-Patent 4,824,590 offenbart.

**[0047]** Andere Arten von Verdickungsmitteln, die in dieser Zusammensetzung verwendet werden können, umfassen natürliche Gummistoffe, wie Xanthangummi, Johannisbrotgummi, Guargummi und dergleichen. Halbsynthetische Verdickungsmittel wie die celluloseartigen Verdickungsmittel Hydroxyethyl- und Hydroxymethylcellulose (ETHOCEL und METHOCEL<sup>®</sup>, erhältlich von Dow Chemical) können ebenfalls verwendet werden. Mischungen von polymeren Verdickungsmitteln, halbsynthetischen und natürlichen Verdickungsmitteln, die hierin beschrieben sind, können ebenfalls verwendet werden.

**[0048]** Bevorzugte flüssige oder gelförmige Zusammensetzungen der vorliegenden Erfindung enthalten von etwa 40 Gew.-% bis etwa 99 Gew.-%, vorzugsweise von etwa 60 Gew.-% bis etwa 99 Gew.-%, mehr bevorzugt von etwa 80 Gew.-% bis etwa 99 Gew.-% und am meisten bevorzugt von etwa 90 Gew.-% bis etwa 99 Gew.-% Wasser.

**[0049]** Die Zusammensetzungen können ebenfalls geringe Mengen Lösungsmittel enthalten, in denen sich das Diacylperoxid nicht löst. Hierin nützliche, geeignete Lösungsmittel sind Glycerin, Dimethylsiloxane, Sorbit und Mischungen davon. Sofern vorhanden, stellen solche Lösungsmittel weniger als etwa 20 Gew.-%, vorzugsweise weniger als etwa 10 Gew.-%, am meisten bevorzugt weniger als etwa 5 Gew.-% der Zusammensetzung dar.

**[0050]** Die Zusammensetzungen hierin sollten keine wesentlichen Mengen Lösungsmittel enthalten, die die Diacylperoxide hierin lösen können. Beispiele solcher Lösungsmittel sind N-Alkylpyrrolidone, wie N-Ethylpyrrolidon, Diacetonalkohol, Alkylether, cyclische Alkylketone und Mischungen davon. Amine, Ether und niedermolekulare primäre und sekundäre Alkohole (etwa C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>) sind vorzugsweise auch nicht vorhanden, da angenommen wird, dass sie Stabilitätsprobleme verursachen können. Vorzugsweise enthalten diese Zusammensetzungen solche Lösungsmittel zu nicht mehr als etwa 5 Gew.-%. Mehr bevorzugt enthalten diese Zusammensetzungen solche Lösungsmittel zu nicht mehr als etwa 2 Gew.-%. Am meisten bevorzugt sind sie im Wesentlichen frei von solchen Lösungsmitteln.

**[0051]** Bevorzugte flüssige oder gelförmige Zusammensetzungen hierin besitzen einen pH-Wert, gemessen bei einer Konzentration von 1 Gew.-% in Wasser, von 2 bis etwa 10, vorzugsweise von etwa 3 bis etwa 9, mehr bevorzugt von etwa 4 bis etwa 8 und am meisten bevorzugt von etwa 5 bis etwa 7. Bei höheren pH-Werten werden die Diacylperoxid-Teilchen abgebaut, und die Leistung bei der Fleckenentfernung wird verringert, insbesondere in Gegenwart von Mitteln, die das Diacylperoxid löslich machen, wie Tenside.

**[0052]** Die Zusammensetzungen müssen demgemäß einen pH-regulierenden Bestandteil umfassen, der aus wasserlöslichen alkalischen, anorganischen Salzen und wasserlöslichen organischen oder anorganischen Buildern ausgewählt ist. Bevorzugte pH-regulierende Bestandteile sind ausgewählt aus der Gruppe, bestehend aus: Natrium-/Kaliumcarbonat oder -sesquicarbonat; Natrium-/Kaliumsilicat, vorzugsweise wässrigem Natriumsilicat mit einem SiO<sub>2</sub>:Na<sub>2</sub>O-Verhältnis von etwa 1:1 bis etwa 2:1; Natrium-/Kaliumcitrat; Citronensäure; Natrium-/Kaliumhydrogencarbonat; Natrium-/Kaliumborat, vorzugsweise Borax, und Natrium/Kaliumhydroxid und Mischungen davon.

**[0053]** Alkalimetallsilicate bieten auch Schutz vor Metallkorrosion und verzögern Korrosion bei Glas und Porzellan, wie in EP 717,102, veröffentlicht am 19. Juni 1996, beschrieben. Die Art und Konzentration des Silicats müssen jedoch so gewählt werden, dass der pH-Wert innerhalb des gewünschten pH-Bereichs bleibt.

**[0054]** Das pH-regulierende System kann, z. B. zur besseren Maskierung in hartem Wasser, durch andere fakultative Reinigungsbuildersalze ergänzt werden, die ausgewählt sind aus bekannten phosphathaltigen und nicht phosphathaltigen Reinigungsbuildern, die verschiedene wasserlösliche Alkalimetalle, Ammonium- oder

substituierte Ammoniumborate, Hydroxysulfonate, Polyacetate und Polycarboxylate einschließen. Bevorzugt sind die Alkalimetall-, insbesondere Natrium-, Salze dieser Materialien. Alternative wasserlösliche, organische Nichtphosphor-BUILDER können aufgrund ihrer Maskierungseigenschaften verwendet werden. Beispiele für Polyacetat- und Polycarboxylatbuilder sind Natrium-, Kalium-, Lithium-, Ammonium- und substituierte Ammoniumsalze von Ethylendiamintetraessigsäure, Ethylendiamindibbernsteinsäure (insbesondere die S,S-Form); Nitrilotriessigsäure, Tartratmonobbernsteinsäure, Tartratdibbernsteinsäure, Oxydibbernsteinsäure, Carboxymethoxybernsteinsäure und Mellithsäure und Natriumbenzolpolycarboxylatsalze. Wasserunlösliche Builder wie Zeolithe können ebenfalls als Builder verwendet werden.

**[0055]** Die Zusammensetzungen der vorliegenden Erfindung können auch verschiedene andere Bestandteile enthalten, die für die Verwendung in Bleichmittelzusammensetzungen bekannt sind, insbesondere Zusammensetzungen für den Gebrauch in automatischen Geschirrspülmaschinen. Im Allgemeinen enthalten diese Zusammensetzungen von etwa 0,01 Gew.-% bis etwa 20 Gew.-%, vorzugsweise von etwa 0,1 Gew.-% bis etwa 15 Gew.-%, mehr bevorzugt von etwa 0,5 Gew.-% bis etwa 10 Gew.-% solche fakultativen Bestandteile.

**[0056]** Schwermetallionen-Sequestrierer (Chelante) sind in diesen Zusammensetzungen geeignet. Diese Bestandteile können auch Calcium- und Magnesiumchelationsfähigkeiten besitzen, binden aber vorzugsweise Schwermetallionen wie Eisen, Mangan und Kupfer. Falls vorhanden, wird das Schwermetallionen-Sequestrierer vorzugsweise in einer Konzentration von 0,005 Gew.-% bis 5 Gew.-%, mehr bevorzugt von 0,05 Gew.-% bis 1 Gew.-% der Zusammensetzung verwendet.

**[0057]** Schwermetallionen-Sequestrierer, die von Natur aus sauer sind, mit beispielsweise Phosphonsäure- oder Carbonsäurefunktionalitäten, können entweder in ihrer Säureform oder als ein Komplex/Salz mit einem geeigneten Gegenkation, wie einem Alkali- oder Alkalimetallion, Ammonium- oder substituierten Ammoniumion oder jeder beliebigen Mischung davon, vorliegen. Vorzugsweise sind alle Salze/Komplexe wasserlöslich. Das Molverhältnis des Gegenkations zu dem Schwermetallionen-Sequestrierer ist vorzugsweise mindestens 1:1.

**[0058]** Geeignete Schwermetallionen-Sequestrierer zum diesbezüglichen Gebrauch umfassen die Organoaminophosphonate, wie die Aminoalkylenpoly(alkylenphosphonate) und Nitrilotrimethylenphosphonate. Bevorzugte Organoaminophosphonate sind Diethylentriaminpenta(methylenphosphonat) und Hexamethyldiamintetra(methylenphosphonat).

**[0059]** Andere geeignete Schwermetallionen-Sequestrierer zum diesbezüglichen Gebrauch umfassen Nitrilotriessigsäure und Polyaminocarbonsäuren wie Ethylendiamintetraessigsäure, Ethylentriaminpentaessigsäure oder Ethylendiamindibbernsteinsäure. Besonders bevorzugt ist Ethylendiamin-N,N'-dibbernsteinsäure (EDDS), am meisten bevorzugt in der Form seines S,S-Isomers, das aufgrund des Profils seiner biologischen Abbaubarkeit bevorzugt wird.

**[0060]** Noch andere geeignete Schwermetallionen-Sequestrierer zum diesbezüglichen Gebrauch sind Iminodiessigsäurederivate, wie 20-Hydroxyethyl-diessigsäure oder Glyceryliminodiessigsäure.

**[0061]** Ein bevorzugter Chelant ist eine Organodiphosphonsäure oder eines ihrer Salze/einer ihrer Komplexe. Die Organodiphosphonsäure ist vorzugsweise eine C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Diphosphonsäure, mehr bevorzugt eine C<sub>2</sub>-Diphosphonsäure, wie Ethylendiphosphonsäure oder am meisten bevorzugt Ethan-1-hydroxy-1,1-diphosphonsäure (HEDP).

**[0062]** Die Zusammensetzungen der vorliegenden Erfindung können außerdem eine zusätzliche Menge Sauerstoffbleichmittel oder Chlorbleichmittel enthalten.

**[0063]** Das Sauerstoffbleichmittel sollte ausreichen, um von 0,01 Gew.-% bis etwa 8 Gew.-%, vorzugsweise von etwa 0,1 Gew.-% bis etwa 5,0 Gew.-%, mehr bevorzugt von etwa 0,3 Gew.-% bis etwa 4,0 Gew.-%, am meisten bevorzugt von etwa 0,8 Gew.-% bis etwa 3 Gew.-% der Zusammensetzung verfügbaren Sauerstoff (AvO) bereitzustellen.

**[0064]** Die hierin geeigneten Peroxygenbleichsysteme sind in der Lage, Wasserstoffperoxid in einer wässrigen Flotte freizusetzen. Diese Verbindungen umfassen, sind aber nicht begrenzt auf, Wasserstoffperoxid, die Alkalimetallperoxide, organische Peroxidbleichmittelverbindungen, wie Harnstoffperoxid, und anorganische Persalzbleichmittelverbindungen, wie die Alkalimetallperborate, -percarbonate, -perphosphate und dergleichen. Mischungen von zwei oder mehr solchen Bleichmittelverbindungen können ebenfalls verwendet werden.

**[0065]** Bevorzugte Peroxygenbleichmittelverbindungen umfassen Natriumperborat, im Handel erhältlich in Form von Mono-, Tri- und Tetrahydrat, Natriumpyrophosphatperoxyhydrat, Harnstoffperoxyhydrat, Natriumpercarbonat und Natriumperoxid. Besonders bevorzugt sind Natriumperborat-Tetrahydrat, Natriumperborat-Monohydrat und Natriumpercarbonat. Percarbonat ist aufgrund von Umweltproblemen in Zusammenhang mit Bor besonders bevorzugt.

**[0066]** Geeignete Sauerstoffbleichmittel sind außerdem in US-Patent Nr. 4,412,934 (Chung et al.), erteilt am 1. November 1983, beschrieben, und Peroxysäurebleichmittel sind in der Europäischen Patentanmeldung 033,259, Sagel et al., veröffentlicht am 13. September 1989, beschrieben.

**[0067]** Der fakultative Peroxygenbleichmittelbestandteil kann mit einem Aktivator (Persäurevorläufer) formuliert werden. Der Aktivator ist in Konzentrationen von etwa 0,01 Gew.-% bis etwa 5 Gew.-%, vorzugsweise von etwa 0,1 Gew.-% bis etwa 4 Gew.-%, am meisten bevorzugt von etwa 0,5 Gew.-% bis etwa 2 Gew.-% der Zusammensetzung vorhanden. Bevorzugte Aktivatoren sind ausgewählt aus der Gruppe, bestehend aus Benzoylcaprolactam (BzCL), 4-Nitrobenzoylcaprolactam, 3-Chlorbenzoylcaprolactam, Benzoyloxybenzolsulfonat (BOBS), Nonanoyloxybenzolsulfonat (NOBS), Phenylbenzoat (PhBz), Decanoyloxybenzolsulfonat (C<sub>10</sub>-OBS), Benzoylvalerolactam (BZVL), Octanoyloxybenzolsulfonat (C<sub>8</sub>-OBS), perhydrolysierbaren Estern und Mischungen davon, am meisten bevorzugt Benzoylcaprolactam und Benzoylvalerolactam. Bevorzugte Bleichaktivatoren sind diejenigen, die in US-Patent Nr. 5,130,045, Mitchell et al., und 4,412,934, Chung et al., und in den US-Patenten Nr. 5,998,350 und 5686,401 und EP 699 230 beschrieben sind.

**[0068]** Das Molverhältnis von Peroxygenbleichmittelverbindung (wie AvO) zu Bleichaktivator in der vorliegenden Erfindung liegt generell im Bereich von mindestens 1:1, vorzugsweise von ungefähr 20:1 bis ungefähr 1:1, mehr bevorzugt von ungefähr 10:1 bis ungefähr 3:1.

**[0069]** Die Zusammensetzungen der vorliegenden Erfindung können auch ein Bleichmittelkatalysatormaterial umfassen, wie in den US-Patenten Nr. 4,430,243, 5,246,621, 5,244,59,; 4,246,612, 5,227,084, 5,194,416, 5,114,606 und 5,114,611 offenbart.

**[0070]** Andere Bleichmittelkatalysatoren sind zum Beispiel in der europäischen Patentanmeldung, Veröffentlichungsnr. 408,131 (Cobaltkomplekxkatalysatoren), europäischen Patentanmeldung, Veröffentlichungsnr. 384,503 und 306,089 (Metalloporphyrinkatalysatoren), US-Patent 4,728,455 (Mangankatalysator/Katalysator aus mehrzähligem Liganden), US-Patent 4,711,748 und der europäischen Patentanmeldung, Veröffentlichungsnr. 224,952 (Katalysator aus auf Alumosilicat absorbiertem Mangan), US-Patent Nr. 4,601,845 (Alumosilicatträger mit Mangan- und Zink- oder Magnesiumsalz), US-Patent Nr. 4,626,373 (Mangan/Ligand-Katalysator), US-Patent Nr. 4,119,557 (Eisen(III)-Komplekxkatalysator), deutschem Patent 2,054,019 (Cobalt-Chelant-Katalysator), CA 866,191 (übergangsmetallhaltige Salze), US-Patent Nr. 4,430,243 (Chelatbildner mit Mangankationen und nicht katalytischen Metallkationen) und US-Patent Nr. 4,728,455 (Mangan-Gluconat-Katalysatoren) beschrieben.

**[0071]** Zusammensetzungen der vorliegenden Erfindung können Waschmitteltenside umfassen, mit der Maßgabe, dass die Tensidart und -konzentration so ausgewählt werden, dass die gewünschte Diacylperoxid-Teilchengröße erhalten bleibt. Schwach schäumende nichtionische Tenside (LFNIs) sind bevorzugt und können in Mengen von 0,1 Gew.-% bis etwa 15 Gew.-%, vorzugsweise von etwa 0,25 Gew.-% bis etwa 10 Gew.-%, am meisten bevorzugt von etwa 0,5 Gew.-% bis etwa 5 Gew.-% vorhanden sein. LFNIs werden meist eingesetzt, um die Wasserabscheidung (insbesondere von Glas) zu verbessern, was sie bei dem Produkt tun. Sie umfassen auch nachstehend weiter veranschaulichte Nichtsilikon-, Phosphat- oder Nichtphosphat-Polymermaterialien ein, von denen bekannt ist, dass sie Lebensmittelverschmutzungen, die in automatischen Geschirrspülmaschinen anzutreffen sind, entschäumen.

**[0072]** Bevorzugte LFNIs umfassen nichtionische alkoxylierte Tenside, insbesondere von primären Alkoholen abgeleitete Ethoxylate, und Mischungen davon mit komplexeren Tensiden, wie den Polyoxypropylen/Polyoxyäthylen/Polyoxypropylen-Umkehrblockpolymeren. Die PO/EO/PO-polymerartigen Tenside sind für ihre schaumunterdrückende oder entschäumende Wirkung, insbesondere im Zusammenhang mit üblichen Lebensmittelverschmutzbestandteilen, wie Ei, bekannt.

**[0073]** In einer bevorzugten Ausführungsform ist das LFNI ein ethoxyliertes Tensid, das aus der Reaktion eines Monohydroxyalkohols oder -alkylphenols mit etwa 8 bis etwa 20 Kohlenstoffatomen, ausschließlich cyclischer Kohlenstoffatome, mit durchschnittlich etwa 6 bis etwa 15 Mol Ethylenoxid pro Mol Alkohol oder Alkylphenol abgeleitet ist.

**[0074]** Ein besonders bevorzugtes LFNI von einem geradkettigen Fettalkohol, der von etwa 16 bis etwa 20 Kohlenstoffatome enthält ( $C_{16}$ - $C_{20}$ -Alkohol), vorzugsweise einem  $C_{18}$ -Alkohol, kondensiert mit durchschnittlich etwa 6 bis etwa 15 Mol, vorzugsweise von etwa 7 bis etwa 12 Mol und am meisten bevorzugt von etwa 7 bis etwa 9 Mol Ethylenoxid pro Mol Alkohol, abgeleitet ist. Vorzugsweise hat das so abgeleitete ethoxylierte nicht-ionische Tensid im Verhältnis zu dem Durchschnitt eine enge Ethoxylatverteilung.

**[0075]** Das LFNI kann wahlweise Propylenoxid in einer Menge von bis zu etwa 15 Gew.-% enthalten. Andere bevorzugte LFNI-Tenside können durch die Verfahren, beschrieben in US-Patent 4,223,163, erteilt am 16. September 1980 an Builloty, durch Bezugnahme hierin eingeschlossen, hergestellt werden.

**[0076]** Bevorzugte Zusammensetzungen hierin, die das LFNI enthalten, verwenden ethoxylierten Monohydroxyalkohol oder ethoxyliertes Monohydroxyalkylphenol und umfassen zusätzlich eine Polyoxyethylen-Polyoxypropylen-Blockpolymerverbindung, wobei die Fraktion des ethoxylierten Monohydroxyalkohols oder -alkylphenols des LFNI von etwa 20% bis etwa 80%, vorzugsweise von etwa 30% bis etwa 70% des gesamten LFNI umfasst.

**[0077]** Geeignete Polyoxyethylen-Polyoxypropylen-Blockpolymerverbindungen, die die vorstehend beschriebenen Anforderungen erfüllen, umfassen jene, die auf Ethylenglycol, Propylenglycol, Glycerin, Trimethylolpropan und Ethylendiamin als reaktive Initiatorwasserstoffverbindung basieren. Polymerverbindungen, die aus einer sequenziellen Ethoxylierung und Propoxylierung von Initiatorverbindungen mit einem einzigen reaktiven Wasserstoffatom, wie aliphatischen  $C_{12-18}$ -Alkoholen, hergestellt sind, bieten im Allgemeinen keine zufriedenstellende Schaumregulierung in den gebrauchsfertigen Zusammensetzungen. Bestimmte der Blockpolymer-Tensidverbindungen, bezeichnet als PLURONIC® und TETRONIC® von BASF-Wyandotte Corp., Wyandotte, Michigan, sind in Zusammensetzungen der Erfindung geeignet.

**[0078]** Ein besonders bevorzugtes LFNI enthält von etwa 40 Gew.-% bis etwa 70 Gew.-% eine Polyoxypropylen/Polyoxyethylen/Polyoxypropylen-Blockpolymermischung, umfassend zu etwa 75 Gew.-% die Mischung eines Umkehrblockcopolymeren von Polyoxyethylen und Polyoxypropylen, das 17 Mol Ethylenoxid und 44 Mol Propylenoxid enthält, und zu etwa 25 Gew.-% die Mischung eines Blockcopolymeren von Polyoxyethylen und Polyoxypropylen, das mit Trimethylolpropan initiiert wurde und 99 Mol Propylenoxid und 24 Mol Ethylenoxid pro Mol Trimethylolpropan enthält.

**[0079]** Zum Gebrauch als LFNI in der Zusammensetzung geeignet sind jene LFNI, die relativ niedrige Trübungspunkte und ein hohes Hydrophil-Lipophil-Gleichgewicht (HLB) besitzen. Trübungspunkte von 1%igen Lösungen in Wasser sind üblicherweise unterhalb von etwa 32°C und vorzugsweise niedriger als z. B. 0°C für die optimale Schaumregulierung über einen umfassenden Bereich von Wassertemperaturen.

**[0080]** LFNI, die ebenfalls verwendet werden können, umfassen ein  $C_{18}$ -Alkoholpolyethoxylat mit einem Ethoxylierungsgrad von etwa 8, das im Handel erhältliche SLF18 von BASF und jedes biologisch abbaubare LFNI mit den vorstehend erläuterten Trübungspunkteigenschaften.

**[0081]** Die Zusammensetzungen hierin können zusätzlich, in einer Menge von 0 bis etwa 5 Gew.-%, vorzugsweise von etwa 0,1 Gew.-% bis etwa 3 Gew.-%, mehr bevorzugt von etwa 0,25 Gew.-% bis etwa 1 Gew.-% der Zusammensetzung, ein anionisches Tensid umfassen.

**[0082]** Geeignete anionische Tenside umfassen verzweigte oder lineare Alkylsulfate und -sulfonate. Diese können von etwa 8 bis etwa 20 Kohlenstoffatome enthalten. Andere anionische Tenside umfassen die Alkylbenzolsulfonate, die von etwa 6 bis etwa 13 Kohlenstoffatome in der Alkylgruppe enthalten, und Mono- und/oder Dialkylphenyloxidmono- und/oder -disulfonate, worin die Alkylgruppen von etwa 6 bis etwa 16 Kohlenstoffatom enthalten. Alle diese anionischen Cotenside werden als stabile Salze verwendet, vorzugsweise Natrium und/oder Kalium.

**[0083]** Bevorzugte anionische Tenside umfassen Sulfobetaine, Betaine, Alkyl(polyethoxy)sulfate (AES) und Alkyl(polyethoxy)carboxylate, die üblicherweise stark schäumen. Optionale anionische Tenside werden außerdem in der veröffentlichten Britischen Patentanmeldung Nr. 2,116,199A; US-Patent 4,005,027, Hartman; US-Patent Nr. 4,116,851, Rupe et al.; und US-Patent Nr. 4,116,849, Leikhim, veranschaulicht.

**[0084]** Die bevorzugten anionischen Tenside der Erfindung zusammen mit den anderen Bestandteilen der Zusammensetzung bieten ausgezeichnete Reinigung und außergewöhnliche Leistung in Bezug auf Rückstandsfleckenentfernung und Filmbildung. Viele dieser Cotenside können jedoch stark schäumen und erfordern so

den Zusatz von LFNI, LFNI in Kombination mit alternativen Schaumunterdrückern, wie nachstehend weiter offenbart, oder alternativen Schaumunterdrückern ohne konventionelle LFNI-Bestandteile.

**[0085]** Die Zusammensetzungen der Erfindung können wahlweise einen Alkylphosphatester-Schaumunterdrücker, einen Silikon-Schaumunterdrücker oder Kombinationen davon enthalten. Konzentrationen sind im Allgemeinen von 0% bis etwa 3%, vorzugsweise von etwa 0,001% bis etwa 2%. Typische Konzentrationen sind eher gering, z. B. von etwa 0,01% bis etwa 1%, wenn ein Silikonschaumunterdrücker verwendet wird. Bevorzugte phosphatfreie Zusammensetzungen lassen den Phosphatesterbestandteil ganz weg.

**[0086]** Es ist bevorzugt, einfache Calcium ausfällende Seifen als Antischaummittel in den vorliegenden Zusammensetzungen zu vermeiden, da sie zu einer Anlagerung auf dem Geschirr neigen. Tatsächlich sind Phosphatester nicht vollständig frei von solchen Problemen, und die Hersteller versuchen im Allgemeinen, den Gehalt sich potenziell anlagernder Antischaummittel in den gebrauchsfertigen Zusammensetzungen zu minimieren.

**[0087]** Die Zusammensetzungen hierin können zusätzlich ein dispergierendes Polymer enthalten. Dispergierende Polymere sind im Allgemeinen mit dem Diacylperoxid kompatibel (d. h. machen das Diacylperoxid nicht löslich) und werden normalerweise in Konzentrationen von bis zu etwa 10 Gew.-%, vorzugsweise von etwa 0,1 Gew.-% bis etwa 6 Gew.-%, mehr bevorzugt von etwa 0,2 Gew.-% bis etwa 4 Gew.-% der Zusammensetzung verwendet. Dispergierende Polymere sind für eine verbesserte Filmbildung der vorliegenden Zusammensetzungen nützlich, insbesondere bei Ausführungsformen mit höherem pH-Wert, wie jene mit einem pH-Wert von über 9,5. Besonders bevorzugt sind Polymere, die die Anlagerung von Calciumcarbonat oder Magnesiumsilicat auf dem Geschirr hemmen.

**[0088]** Zum diesbezüglichen Gebrauch geeignete dispergierende Polymere werden durch die filmbildenden Polymere, die in US-Patent Nr. 4,379,080 (Murphy), erteilt am 5. April 1983, beschrieben sind, weiter veranschaulicht.

**[0089]** Geeignete Polymere sind vorzugsweise mindestens teilweise neutralisierte Salze oder Alkalimetall-, Ammonium- oder substituierte Ammoniumsalze (z. B. Mono-, Di- oder Triethanolammonium) von Polycarbonsäuren. Am meisten bevorzugt sind die Alkalimetallsalze, insbesondere Natriumsalze. Das Molekulargewicht des Polymers kann stark variieren, vorzugsweise ist es von etwa 1000 bis etwa 500.000, mehr bevorzugt von etwa 1000 bis etwa 250.000 und am meisten bevorzugt von etwa 1000 bis etwa 5.000.

**[0090]** Andere geeignete dispergierende Polymere umfassen die in US-Patent Nr. 3,308,067, erteilt am 7. März 1967 an Diehl, offenbarten. Ungesättigte Monomersäuren, die polymerisiert werden können, um geeignete dispergierende Polymere zu bilden, umfassen Acrylsäure, Maleinsäure (oder Maleinsäureanhydrid), Fumarsäure, Itaconsäure, Aconitsäure, Mesaconsäure, Citraconsäure und Methylenmalonsäure. Die Gegenwart von Monomersegmenten, die keine Carboxylatreste enthalten, wie Methylvinylether, Styrol, Ethylen usw., ist angemessen mit der Maßgabe, dass solche Segmente nicht mehr als etwa 50 Gew.-% des dispergierenden Polymers darstellen.

**[0091]** Copolymere von Acrylamid und Acrylat mit einem Molekulargewicht von etwa 3.000 bis etwa 100.000, vorzugsweise von etwa 4.000 bis etwa 20.000, und einem Acrylamidgehalt von weniger als etwa 50 Gew.-%, vorzugsweise weniger als etwa 20 Gew.-% des dispergierenden Polymers können ebenfalls verwendet werden. Am meisten bevorzugt besitzen solche dispergierenden Polymere ein Molekulargewicht von etwa 4.000 bis etwa 20.000 und einen Acrylamidgehalt von etwa 0 Gew.-% bis etwa 15 Gew.-% des Polymers.

**[0092]** Besonders bevorzugte dispergierende Polymere sind niedermolekulare modifizierte Polyacrylat-Copolymere. Solche Copolymere enthalten als Monomereinheiten: a) von etwa 90 Gew.-% bis etwa 10 Gew.-%, vorzugsweise von etwa 80 Gew.-% bis etwa 20 Gew.-% Acrylsäure oder deren Salze und b) von etwa 10 Gew.-% bis etwa 90 Gew.-%, vorzugsweise von etwa 20 Gew.-% bis etwa 80 Gew.-% eine substituiertes Acrylmonomer oder dessen Salz und haben die allgemeine Formel:  $-\text{[C}(\text{R}^2)\text{C}(\text{R}^1)\text{C}(\text{O})\text{OR}^3\text{]}-$ , worin die freien Valenzen in den eckigen Klammern für Wasserstoff stehen und mindestens einer der Substituenten  $\text{R}^1$ ,  $\text{R}^2$  oder  $\text{R}^3$ , vorzugsweise  $\text{R}^1$  oder  $\text{R}^2$ , eine 1- bis 4-Kohlenstoffalkyl- oder -Hydroxyalkylgruppe,  $\text{R}^1$  oder  $\text{R}^2$  ein Wasserstoff ist und  $\text{R}^3$  ein Wasserstoff oder Alkalimetallsalz sein kann. Am meisten bevorzugt wird ein substituiertes Acrylmonomer, worin  $\text{R}^1$  Methyl ist,  $\text{R}^2$  Wasserstoff ist und  $\text{R}^3$  Natrium ist.

**[0093]** Das niedermolekulare Polyacrylatdispergierpolymer besitzt vorzugsweise ein Molekulargewicht von weniger als etwa 15.000, vorzugsweise von etwa 500 bis etwa 10.000, am meisten bevorzugt von etwa 1.000

bis etwa 5.000. Das am meisten bevorzugte Polyacrylatcopolymer zum diesbezüglichen Gebrauch besitzt ein Molekulargewicht von 3.500 und ist die vollständig neutralisierte Form des Polymers, umfassend etwa 70 Gew.-% Acrylsäure und etwa 30 Gew.-% Methacrylsäure.

**[0094]** Andere geeignete modifizierte Polyacrylatcopolymere umfassen die niedermolekularen Copolymere der ungesättigten aliphatischen Carbonsäuren, die in den US-Patenten 4,530,766 und 5,084,535 offenbart sind.

**[0095]** Bevorzugte Polymere umfassen auch Polyacrylate mit einem durchschnittlichen Molekulargewicht von etwa 1.000 bis etwa 10.000 und Acrylat/Maleat- oder Acrylat/Fumarat-Copolymere mit einem durchschnittlichen Molekulargewicht von etwa 2.000 bis etwa 80.000 und einem Verhältnis von Acrylat- zu Maleat- oder Fumaratsegmenten von etwa 30:1 bis etwa 1:2. Beispiele solcher Copolymere, die auf einer Mischung aus ungesättigten Mono- und Dicarboxylatmonomeren basieren, sind in der europäischen Patentanmeldung Nr. 66,915 offenbart.

**[0096]** Andere hierin nützliche dispergierende Polymere umfassen die Polyethylenglycole und Polypropylen-glycole mit einem Molekulargewicht von etwa 950 bis etwa 30.000, die von der Dow Chemical Company, Midland, Michigan, erhältlich sind. Solche Verbindungen zum Beispiel mit einem Schmelzpunkt im Bereich von etwa 30°C bis etwa 100°C können mit Molekulargewichten von 1450, 3400, 4500, 6000, 7400, 9500 und 20.000 erlangt werden. Solche Verbindungen werden durch die Polymerisation von Ethylenglycol oder Propylenglycol mit der Molzahl von Ethylen- oder Propylenoxid, die zur Bereitstellung des gewünschten Molekulargewichts und Schmelzpunkts erforderlich ist, gebildet. Das Polyethylen, Polypropylen und die gemischten Glycole beziehen sich auf die verwendete Formel  $\text{HO}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_m(\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)\text{O})_n(\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{O})\text{OH}$ , worin m, n und o ganze Zahlen sind, die die oben genannten Molekulargewichts- und Temperaturanforderungen erfüllen.

**[0097]** Die vorliegenden Zusammensetzungen können auch ein Korrosionsschutzmittel enthalten. Solche Korrosionsschutzmittel sind bevorzugte Bestandteile von Maschinen-Geschirrspülzusammensetzungen gemäß der Erfindung und sind vorzugsweise in einer Konzentration von 0,05 Gew.-% bis 10 Gew.-%, mehr bevorzugt von 0,1 Gew.-% bis 5 Gew.-% der Gesamtzusammensetzung enthalten. Geeignete Korrosionsschutzmittel umfassen Paraffinöl, in der Regel ein vorwiegend verzweigter aliphatischer Kohlenwasserstoff mit einer Anzahl von Kohlenstoffatomen im Bereich von 20 bis 50. Bevorzugte Paraffinöle werden aus der vorwiegend verzweigten  $\text{C}_{25-45}$ -Art in einem Verhältnis von cyclischen zu nichtcyclischen Kohlenwasserstoffen von etwa 32:68 ausgewählt. Ein Paraffinöl, das diese Eigenschaften aufweist, wird von Wintershall, Salzbergen, Deutschland, unter dem Handelsnamen WINOG 70 vertrieben.

**[0098]** Andere geeignete Korrosionsschutzmittelverbindungen umfassen Benzotriazol und jegliche Derivate davon, Mercaptane und Dirole, insbesondere Mercaptane mit 4 bis 20 Kohlenstoffatomen, einschließlich Laurylmercaptan, Thiophenol, Thionaphthol, Thionalid und Thioanthranol. Ebenfalls geeignet sind die  $\text{C}_{12}$ - $\text{C}_{20}$ -Fettsäuren und Hydroxyfettsäuren oder deren Salze, insbesondere Aluminiumtristearat. Phosphonatisiertes Octadecan und andere Antioxidationsmittel, wie Betahydroxytoluol (BHT), sind ebenfalls geeignet.

**[0099]** Bleichmittelstabile Farbstoffe (wie jene, die in US-Patent 4,714,562, erteilt am 22. Dezember 1987 an Roselle et al., offenbart sind) können in angemessenen Mengen ebenfalls zu den vorliegenden Zusammensetzungen hinzugefügt werden.

#### Reinigungsverfahren

**[0100]** Die vorliegende Erfindung schließt auch ein Verfahren zur Reinigung von Geschirr in einer automatischen Geschirrspülmaschine ein, wobei das Verfahren den Kontakt des Geschirrs mit einem wässrigen Bad umfasst, das die Maschinen-Geschirrspülmittelzusammensetzung hierin umfasst. In einer bevorzugten Ausführungsform schließt das Verfahren die Reinigung von Kunststoffgeschirroberflächen ein, während Ablagerungen minimiert werden, wobei das Verfahren den Kontakt der Oberflächen mit einer wässrigen Waschlöte, umfassend von etwa 10 ppm bis 300 ppm der obigen Diacylperoxid-Teilchen mit einer Teilchengröße von 0,1 bis 30 Mikrometer, umfasst. Die Waschlöte besitzt für eine gute Reinigungsleistung vorzugsweise einen pH-Wert von 2 bis 11, vorzugsweise von 2 bis 10.

**[0101]** Die Diacylperoxid-Teilchen in der Waschlöte besitzen für die beste Fleckenentfernung vorzugsweise eine Teilchengröße von 0,5 bis 20 Mikrometer, mehr bevorzugt von 1 bis 10 Mikrometer, während Filmbildung aufgrund von Ablagerungen größerer Diacylperoxid-Teilchen reduziert wird. Filmbildung kann auch verstärkt

werden, wenn die Diacylperoxid-Teilchen löslich gemacht werden oder wenn die Konzentration des Diacylperoxids in der Waschflotte 300 ppm überschreitet. In einer bevorzugten Ausführungsform umfasst die wässrige Waschflotte von 20 bis 250 ppm, mehr bevorzugt von 50 bis 200 ppm, am meisten bevorzugt von 50 bis 150 ppm Diacylperoxid-Teilchen.

**[0102]** Für Zusammensetzungen hierin, die für die Reinigung in Geschirrspülmaschinen vorgesehen sind, wobei Abscheidungen von Diacylperoxid-Teilchen und Filmbildung für Verbraucher nicht sichtbar sind, wird geschätzt, dass größere Diacylperoxid-Teilchen und höhere Konzentrationen davon verwendet werden können, und die fakultativen Reinigungsbestandteile hierin können bevorzugt sein.

**[0103]** Die wässrige Waschflotte wird gebildet, indem die Bleichmittelzusammensetzung hierin in einer Geschirrspülmaschine dispergiert wird. In einer bevorzugten Ausführungsform besteht die Bleichmittelzusammensetzung hierin aus einem thixotropen Gel, das aus dem Hauptspülabgabebehälter der automatischen Geschirrspülmaschine abgegeben wird. Dies bietet adäquate Kontaktzeit der Diacylperoxid-Teilchen zur Bleichung und Entfernung von Flecken von Kunststoffoberflächen während des Spülvorgangs. Im Gegensatz dazu können durch die Dosierung während des Vorspülens möglicherweise nicht genug aktive Bleichmittelspezies bis zur optimalen Wirkung im Hauptspülvorgang überdauern. Ersatzweise können dickere Produkte formuliert werden, die eine ausreichende Menge Diacylperoxid-Teilchen während des Spülvorgangs freisetzen, selbst wenn sie zu Beginn des Vorgangs abgegeben werden. Zum Beispiel kann ein verdicktes Produkt aus einer Tube oder Flasche in die Tür (einschließlich eines offenen Abgabebehälters) oder den Boden der Maschine oder direkt auf verschmutztes Geschirr in der Maschine gegeben werden. Die Geschirrspülmaschine kann dann, mit oder ohne Hinzufügen einer vollständig formulierten Maschinen-Geschirrspülmittelzusammensetzung in einen oder beide Abgabebehälter, betrieben werden. Die Produkte der vorliegenden Erfindung können auch über eine in die Maschine gegebene Vorrichtung dosiert werden, sofern die Kontaktzeit zwischen den Diacylperoxid-Teilchen und den zu bleichenden Oberflächen adäquat ist. Die Dosierung des Diacylperoxids während des abschließenden Abspülens bietet in der Regel nicht genügend Kontaktzeit für eine optimale Bleichleistung.

**[0104]** Außerdem ist ein Gebinde für die Bleichmittelzusammensetzung hierin vorzugsweise im Wesentlichen undurchlässig für Wasser, Kohlendioxid und Licht. Kunststoffflaschen, einschließlich wiederbefüllbarer und recyclebarer Arten, sowie konventionell beschichtete Kartons und Schachteln, sind im Allgemeinen geeignet. Wenn Bestandteile nicht hochgradig verträglich sind, z. B. Mischungen aus Silicaten und Citronensäure, kann es weiterhin wünschenswert sein, mindestens einen solchen Bestandteil zum Schutz mit einem schwach schäumenden, nichtionischen Tensid zu beschichten. Es gibt zahlreiche Wachsmaterialien, die leicht verwendet werden können, um geeignete beschichtete Teilchen jeglicher solcher ansonsten inkompatibler Bestandteile zu bilden.

**[0105]** Das Gebinde enthält vorzugsweise Anweisungen zur Verwendung der Zusammensetzung hierin mit dem Gebinde, das die Zusammensetzung enthält, oder mit anderen Formen der Werbung, die mit dem Verkauf oder der Verwendung der Zusammensetzung zusammenhängen. Die Anweisungen können auf jede beliebige Art, die typischerweise in der Herstellung von Verbraucherprodukten oder bei Zulieferunternehmen verwendet wird, beige packt werden. Beispiele umfassen die Bereitstellung von Anweisungen auf einer Aufschrift auf dem Behälter, der die Zusammensetzung enthält; auf einem Zettel, der an dem Behälter befestigt ist oder diesen beim Kauf begleitet; oder in Werbungen, Vorführungen und/ oder schriftlichen oder mündlichen Anweisungen, die mit dem Erwerb oder der Benutzung der Zusammensetzung verbunden sind. Die Anweisungen sollten den Benutzer über die optimalen Verwendungsmethoden der Zusammensetzung hierin aufklären, einschließlich bevorzugter Dosierungsmengen, um die gewünschte Konzentration von Diacylperoxid in der Waschflotte zu erreichen, und der bevorzugten Kontaktzeit und Waschflottentemperatur für optimale Leistung. Für bevorzugte Zusammensetzungen hierin, die zur Bleichung und Fleckenentfernung von Kunststoffgeschirr verwendet werden sollen, leiten die Anweisungen den Benutzer an, den Hauptspülabgabebehälter der automatischen Geschirrspülmaschine zu füllen und die Maschine ohne Zugabe seines normalen Reinigungsmittels zu betreiben. Andere bevorzugte Zusammensetzungen der Erfindung können über den Vorspülabgabebehälter abgegeben werden oder, wie ansonsten oben beschrieben, insbesondere dann, wenn sie ausreichend Verdickungsmittel enthalten, um zumindest einen Teil des Diacylperoxid im Hauptspülgang freizusetzen. Solche Zusammensetzungen werden vorzugsweise zusammen mit einer regulären Maschinen-Geschirrspülmittelzusammensetzung verwendet. Andere bevorzugte Zusammensetzungen hierin zum Gebrauch als ein Maschinenreinigungsprodukt zur Fleckenentfernung und Reinigung von Kunststoffoberflächen im Inneren einer automatischen Geschirrspülmaschine umfassen vorzugsweise Anweisungen für deren Verwendung. Zum Beispiel können die Anweisungen den Benutzer anleiten, den Hauptspülabgabebehälter mit dem Produkt zu füllen und die Maschine leer zu betreiben.

**[0106]** Die folgenden Beispiele veranschaulichen die Zusammensetzungen der vorliegenden Erfindung. Diese Beispiele sollen den Umfang der Erfindung nicht einschränken oder anderweitig begrenzen. Alle hierin verwendeten Anteils-, Prozent- und Verhältnisangaben werden in Gewichtsprozent ausgedrückt, sofern nicht anderweitig angegeben.

**[0107]** Duftstoff A und B sind Beispiele für bevorzugte aufblühende Duftstoffzusammensetzungen der Erfindung. Die Duftstoffe enthalten auch hier beschriebene bevorzugte aufblühende, verzögert aufblühende und basenmaskierende Duftstoffbestandteile.

## Duftstoff A

| Duftstoffbestandteile                     | Gew.-%   |
|---|----------|
| <b>Aufblühende Bestandteile</b>           |          |
| Citronellylacetat                         | 1,00     |
| delta-Damascon                            | 0,15     |
| Geranylitril                              | 5,25     |
| beta-Ionon                                | 12,00    |
| d-Limonen                                 | 3,65     |
| Methylnonylacetaldehyd                    | 2,00     |
| Undecavertol                              | 0,25     |
| Verdox                                    | 0,30     |
| Vertenex                                  | 8,95     |
|   | (33,55%) |
| <b>Verzögert aufblühende Bestandteile</b> |          |
| Allylamylglycolat                         | 1,30     |
| Benzylaceton                              | 1,00     |
| beta-gamma-Hexenol                        | 0,05     |
| cis-3-Hexenylacetat                       | 0,20     |
| Dimethylbenzylcarbonylacetat              | 2,50     |
| Ethylmaltol                               | 0,05     |
| Ethyl-2-methylbutyrat                     | 0,30     |
| Ethyl-2-methylpentanoat                   | 0,25     |
| Eucalyptol                                | 0,63     |
| Floracetat                                | 2,25     |
| Fruten                                    | 2,25     |
| Geraniol                                  | 10,50    |
| Ligustral                                 | 4,50     |
| Methylisobutenyltetrahydropyran           | 0,10     |
| Methylphenylcarbonylacetat                | 3,50     |
| Stemon                                    | 0,30     |
| Terpineol                                 | 1,00     |
|   | (30,68%) |
| <b>Basenmaskierende Bestandteile</b>      |          |
| Florhydral                                | 0,25     |
| Habanolid 100%                            | 3,75     |
| alpha-Hexylzimaldehyd                     | 10,55    |
| Iso-E-Super                               | 5,00     |
| Lilial                                    | 2,50     |
| Nectaryl                                  | 2,25     |
| gamma-Undecalacton                        | 0,60     |
|   | (24,90%) |
| <b>Andere Bestandteile</b>                |          |
| Methyldihydrojasmonat                     | 9,87     |
| Parahydroxyphenylbutanon                  | 0,60     |
| Vanillin                                  | 0,40     |
|   | (10,87%) |



## Duftstoff B

| Duftstoffbestandteile              | Gew.-%  |
|------------------------------------|---------|
| Aufblühende Bestandteile           |         |
| beta-Pinen                         | 1       |
| Citronellylacetat                  | 1       |
| Decylaldehyd                       | 1       |
| delta-Damascon                     | 0,3     |
| Geranylitril                       | 5       |
| d-Limonen                          | 15      |
| Lorysia                            | 5       |
| Lymolen                            | 6       |
| Paracymen                          | 2       |
| Terpineolen                        | 2       |
| Tetrahydrolinalool                 | 4       |
|                                    | (42,3%) |
| Verzögert aufblühende Bestandteile |         |
| Allylmylglycolat                   | 4       |
| Allylcaproat                       | 2       |
| Ethyl-2-methylbutyrat              | 0,5     |
| Eucalyptol                         | 3       |
| Floracetat                         | 5       |
| Fruten                             | 5       |
| Geraniol                           | 5       |
| Ligustral                          | 3       |
| Linalool                           | 5       |
| Methylpampelmuse                   | 7       |
| Octylaldehyd                       | 1       |
| Phenylethylalkohol                 | 3       |
| Prenylacetat                       | 2       |
| Violiff                            | 1       |
|                                    | (46,5%) |
| Basenmaskierende Bestandteile      |         |
| Citrathal                          | 2       |
| Clonal                             | 0,1     |
| Iso-E-Super                        | 5       |
| Florhydral                         | 1       |
| Nectaryl                           | 1       |
| Neobutenon                         | 0,1     |
|                                    | (9,2%)  |
| Andere Bestandteile                |         |
| Methyldihydrojasmonat              | 2       |

## BEISPIEL I

**[0108]** Stabile, flüssige Zusammensetzungen der vorliegenden Erfindung sind wie folgt:  
Gew.-% der aktiven Substanz

| <u>BESTANDTEILE</u> | <u>A</u> | <u>B</u> | <u>C</u> | <u>D</u> | <u>E</u> | <u>F</u> | <u>G</u> |
|---------------------|----------|----------|----------|----------|----------|----------|----------|
| Dibenzoylperoxid*   | 0,9      | 3,6      | 3,0      | 0,5      | 1,5      | 0,9      | 1,8      |
| Carbopol 980        | 0,5      | 1,5      | 0,4      | 0,4      | 1,0      | 0,5      | 0,5      |
| Natriumhydroxid     | 0,07     | 0,3      | 0,1      | --       | --       | 0,1      | 0,14     |

|   |                          |       |      |      |      |      |       |
|---|--------------------------|-------|------|------|------|------|-------|
| Nichtionisches Tensid (SLF 18)                                  | --                       | --    | --   | --   | --   | --   | 5,0   |
| Natriumcitrat   | --                       | --    | 10   | --   | --   | --   | --    |
| Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> /K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> | --                       | --    | --   | 1,0  | --   | --   | --    |
| Natriumsilicat (2,4-Verhältnis)                                 | --                       | --    | --   | --   | 1,0  | --   | --    |
| Dispergiermittel (Acusol 480N)                                  | --                       | --    | --   | 4,0  | --   | --   | --    |
| Sorbit  | --                       | --    | --   | --   | --   | 6,0  | --    |
| Duftstoff A oder B  | 0,125                    | 0,125 | 0,15 | 0,15 | 0,15 | 0,15 | 0,125 |
| Wasser + Konservierungsstoff **                                 | ----- Rest bis 100 ----- |       |      |      |      |      |       |
| pH (1 % in Wasser)  | 6,0                      | 6,5   |      |      |      |      | 6,5   |

\* 1–10 Mikrometer große Teilchen, verfügbar als OxyCare 50® (50% Wirkstoff) von ABCO Industries.

\*\* 100 ppm Neolone M-50 von Rohm & Hass, plus 0,15% Dantogard 2000 von Lonza.

**[0109]** Die obigen Zusammensetzungen werden hergestellt, indem das Carbopol-Verdickungsmittel langsam zu dem entionisierten Wasser gegeben wird, genügend Zeit für die Hydratisierung des Carbopol gegeben wird und dann das Benzoylperoxid, der Duftstoff und die anderen Bestandteile, außer kaustischen, zur Mischung hinzugefügt werden. Das Natriumhydroxid, -citrat, -carbonat oder -silicat wird dann langsam zugegeben, um das Carbopol zu neutralisieren und das Produkt zu verdicken, wobei jegliches nichtionisches Tensid zuletzt hinzugefügt wird. Die entstehenden thixotropischen Gele sind besonders nützlich zur Entfernung von Verschmutzungen auf Kunststoffgeschirr, während sie Ablagerungen und Filmbildung auf dem Geschirr minimieren. Zusammensetzung A wird vorzugsweise in den Hauptspülabgabebehälter einer automatischen Geschirrspülmaschine gegeben und als ein Kunststoffreiniger anstelle einer regulären Maschinen-Geschirrspülmittelzusammensetzung verwendet. Zusammensetzung B ist ein dickeres Produkt, das vorzugsweise in den Vorspülabgabebehälter gegeben und zusammen mit einer regulären Maschinen-Geschirrspülmittelzusammensetzung verwendet wird. Zusammensetzung G ist vorzugsweise ein Maschinenreinigungsprodukt, das in den Hauptspülabgabebehälter gegeben wird, bevor die Maschine leer betrieben wird.

#### BEISPIEL II

**[0110]** Granulöse Zusammensetzungen der vorliegenden Erfindung sind wie folgt. Alle Prozentsätze sind nach Gewicht der fertigen Zusammensetzungen angegeben, außer dem Perborat(monohydrat)-Bestandteil, der als AvO aufgeführt ist.

Gewichtsprozent

| Bestandteile:                                 | <u>A</u>       | <u>B</u>         | <u>C</u> |
|---|----------------|------------------|----------|
| Katalysator <sup>1</sup>                      | 0,008          | 0,004            | --       |
| Savinase™ 12T                                 | --             | 1,1 <sup>2</sup> | --       |
| Protease D                                    | 0,9            | --               | --       |
| Duramyl™                                      | 1,5            | 0,75             | --       |
| Natriumtripolyphosphat (STPP)                 | 31,0           | 30,0             | 33,2     |
| Natriumcarbonat                               | 20,0           | 30,5             | 29,0     |
| Polymer <sup>3</sup>                          | 4,0            | --               | --       |
| Natriumperborat (AvO)                         | 2,2            | 0,7              | --       |
| Natriumdichlorcyanurat- Dihydrat <sup>5</sup> | --             | --               | 2,5      |
| Dibenzoylperoxid*                             | 0,2            | 0,5              | 0,5      |
| 2 R Silicat (SiO <sub>2</sub> )               | 8,0            | 3,5              | 8,5      |
| Paraffin                                      | 0,5            | 0,5              | --       |
| Benzotriazol                                  | 0,3            | 0,15             | --       |
| PLURAFAC™ <sup>4</sup>                        | 2,0            | 0,75             | 2,6      |
| Duftstoff A oder B                            | 0,10           | 0,15             | 0,2      |
| Natriumsulfat, Feuchtigkeit                   | -----Rest----- |                  |          |

1 Pentaammacetatcobalt(III)nitrat; kann durch MnTACN ersetzt werden.

2 Kann durch 0,45 Protease D ersetzt werden.

3 Polyacrylat oder Acusol 480N oder Polyacrylat/Polymethacrylat-Copolymere.

4 Kann durch PolyTergent SLF-18 ersetzt werden.

5 Durchschn. Cl<sub>2</sub> = 0,28–2,8%.

\* 1–10 Mikrometer große Teilchen, erhältlich als Oxycare 50® (50% Wirkstoff) von ABCO Industries, vorzugsweise als Verbundstoffteilchen zugegeben, die Polyethylenglycol, wie in US-Patent 5,763,378, Painter et al., beschrieben, enthalten.

**[0111]** In den Zusammensetzungen A und B werden der Katalysator und die Enzyme als Verbundstoffteilchen

mit 200–2400 Mikrometer, die durch Sprühbeschichtung, Fließbettgranulierung, Marumisierung, Sprühkristallisation oder Spanschneide-/Pulverisierungsvorgänge erzeugt wurden, in die Zusammensetzungen eingeführt. Falls gewünscht, können die Protease- und Amylaseenzyme aus Stabilitätsgründen separat in ihre jeweiligen Katalysator/Enzym-Verbundstoffteilchen geformt werden und diese separaten Verbundstoffe dann zu den Zusammensetzungen hinzugefügt werden.

### Patentansprüche

1. Maschinen-Geschirrspülmittelzusammensetzung, umfassend nach Gewicht:

(a) von 0,01% bis 5% einer aufblühenden Duftstoffzusammensetzung, umfassend von 15% bis 60%, vorzugsweise von 20% bis 50% aufblühende Duftstoffbestandteile mit einem Siedepunkt von weniger als 260°C und einem ClogP von mindestens 3 und von 15% bis 70% verzögert aufblühende Duftstoffbestandteile mit einem Siedepunkt von weniger als 260°C und einem ClogP von weniger als 3, worin das Gewichtsverhältnis der aufblühenden Duftstoffbestandteile zu verzögert aufblühenden Duftstoffbestandteilen von 0,25 bis 1,5 ist, vorzugsweise von 0,5 bis 1,35, am meisten bevorzugt von 0,75 bis 1,2, und die aufblühende Duftstoffzusammensetzung mindestens 40 Gew.-% aufblühende Duftstoffbestandteile und verzögert aufblühenden Duftstoffbestandteile umfasst und worin die aufblühende Duftstoffzusammensetzung außerdem von 1% bis 30% basenmaskierende Duftstoffbestandteile mit einem Siedepunkt von mehr als 260°C und einem ClogP von mindestens 3 umfasst, und

(b) eine effektive Menge eines Diacylperoxid-Bleichmittels; worin das Diacylperoxid-Bleichmittel vorzugsweise ausgewählt ist aus der Gruppe, bestehend aus Dibenzoylperoxid, Benzoyllaurylperoxid, Benzoylsuccinylperoxid, Di-(2-methylbenzoyl)peroxid, Diphthaloylperoxid und Mischungen davon, und worin das Diacylperoxid-Bleichmittel vorzugsweise eine Teilchengröße von 0,1 bis 30 Mikrometer, am meisten bevorzugt von 1 bis 10 Mikrometer aufweist.

2. Zusammensetzung nach Anspruch 1, umfassend aufblühende Duftstoffbestandteile, ausgewählt aus der Gruppe, bestehend aus: Alloocimen, Allylcyclohexanpropionat, Allylheptanoat, trans-Anethol, Benzylbutyrat, Camphen, Cadinen, Carvacrol, cis-3-Hexenyltiglat, Citronellol, Citronellylacetat, Citronellylnitril, Citronellylpropionat, Cyclohexylethylacetat, Decylaldehyd (Capraldehyd), delta-Damascon, Dihydromyrcenol, Dihydromyrcenylacetat, 3,7-Dimethyl-1-octanol, Diphenyloxid, Fenethylacetat (1,3,3-Trimethyl-2-norbornanylacetat), Geranylacetat, Geranylformiat, Geranylitril, cis-3-Hexenylisobutytrat, Hexylneopentanoat, Hexyltiglat, alpha-Ionon, beta-Ionon, Isobornylacetat, Isobutylbenzoat, Isononylacetat, Isononylalkohol (3,5,5-Trimethyl-1-hexanol), Isopulegylacetatelaurelaldehyd, d-Limonen, Linalylacetat, Lorysia, Lymolen, (-)-L-Menthylacetat, Methylchavicol (Estragol), Methyl-n-nonylacetalddehyd, Methyloctylacetalddehyd, beta-Myrcen, Nerylacetat, Nonylacetat, Nonylaldehyd, Paracymen, alpha-Pinen, beta-Pinen, alpha-Terpinen, gamma-Terpinen, Terpinolen, alpha-Terpinylacetat, Tetrahydrolinalool, Tetrahydromyrcenol, Undecavertol, 2-Undecenal, Verdox (o-t-Butylcyclohexylacetat) und Vertenex (4-tert-Butylcyclohexylacetat) und Mischungen davon.

3. Zusammensetzung nach einem der vorstehenden Ansprüche, umfassend verzögert aufblühende Duftstoffbestandteile, ausgewählt aus der Gruppe, bestehend aus: Allylamilglycolat, Allylcaproat, Amylacetat (n-Pentylacetat), Amylpropionat, p-Anisaldehyd, Anisaldehyd, Anisol, Benzaldehyd (Benzolcarboxaldehyd), Benzylacetat, Benzylacetone, Benzylalkohol, Benzylformiat, Benzylpropionat, beta-gamma-Hexenol (2-Hexen-1-ol), (+)-Campher, (+)-Carvon, L-Carvon, Zimtalkohol, Cinnamylformiat, cis-Jasmon, cis-3-Hexenylacetat, Citral (Neral), Cuminalkohol, Cuminaldehyd, Cycial (2,4-Dimethyl-3-cyclohexen-1-carboxaldehyd), Dimethylbenzylcarbinol, Dimethylbenzylcarbinylacetat, Ethylacetat, Ethylacetoacetat, Ethylamylketon, Ethylbenzoat, Ethylbutanoat, Ethylbutyrat, Ethyl-2-methylbutyrat, Ethyl-2-methylpentanoat, 3-Nonanon (Ethylhexylketon), Ethylmaltol, Ethylphenylacetat, Eucalyptol, Eugenol, Fenethylalkohol, Floracetat (Tricyclodecenylacetat), Fruiten (Tricyclodecenylpropionat), gamma-Nonalacton, trans-Geraniol, cis-3-Hexen-1-ol/Blätteralkohol, Hexylacetat, Hexylformiat, Hydratopaalkohol, Hydroxycitronellal, Indol (2,3-Benzopyrrol), Isoamylalkohol, Isopropylphenylacetat, Isopulegol, Isochinolin (Benzopyridin), Ligustral (2,4-Dimethyl-3-cyclohexen-1-carboxaldehyd), Linalool, Linalooloxid, Menthon, 4-Methylacetophenon, Methylpentylketon, Methylantranilat, Methylbenzoat, Methylphenylcarbinylacetat (alpha-Methylbenzylacetat), Methyleugenol (Eugenylmethylether), Methylheptanon (6-Methyl-5-hepten-2-on), Methylheptincarbonat (Methyl 2-octynoat), Methylheptylketon, Methylhexylketon, Methylpampelmuse (1,1-Dimethoxy-2,2,5-trimethyl-4-hexen), Methylsalicylat, Dimethylantranilat, Nerol, delta-Nonalacton, gamma-Octalacton, 2-Octanol, Octylaldehyd (Caprylaldehyd), p-Cresol, p-Cresylmethylether, Acetanisol, 2-Phenoxyethanol, Phenylacetalddehyd, 2-Phenylethylacetat, Phenethylalkohol, Phenylethyl-dimethylcarbinol (Benzyl-tert-butanol), Prenylacetat, Propylbutanoat, (+)-Pulegon, Rosenoxid, Safrol, Stemon, 4-Terpinenol, alpha-Terpineol, Triplal (2,4-Dimethyl-3-cyclohexen-1-carboxaldehyd), Veratrol (1,2-Dimethoxybenzol), Violiff und Veridin (Phenylacetalddehyddimethylacetal) und Mischungen davon.

4. Zusammensetzung nach einem der vorstehenden Ansprüche, umfassend aufblühende Duftstoffbestandteile, ausgewählt aus der Gruppe, bestehend aus beta-Pinen, Citronellylacetat, Decylaldehyd, delta-Damascon, Geranylitril, beta-Ionon, d-Limonen, Lorysia, Lymolen, Methylnonylacetalddehyd, Paracymen, Terpineolen, Undecavertol, Verdox, Vertenex und Tetrahydrolinolool und Mischungen davon.

5. Zusammensetzung nach einem der vorstehenden Ansprüche, umfassend verzögert aufblühende Duftstoffbestandteile, ausgewählt aus der Gruppe, bestehend aus Allylarnylglycolat, Allylcaproat, Benzylacetat, beta-gamma-Hexenol, cis-3-Hexenylacetat, Dimethylbenzylcarbinylacetat, Ethylmaltol, Ethyl-2-methylbutyrat, Ethyl-2-methylpentanoat, Eucalyptol, Floracetat, Fruten, Geraniol, Ligustral, Methylisobutenyltetrahydropyran, Methylpampelmuse, Methylphenylcarbinylacetat, Octylaldehyd, Phenylethylalkohol, Prenylacetat, Stemon, Terpeneol und Violiff und Mischungen davon.

6. Zusammensetzung nach einem der vorstehenden Ansprüche, umfassend basenmaskierende Duftstoffbestandteile, ausgewählt aus der Gruppe, bestehend aus (Ambrettolid) Oxacycloheptadec-10-en-2-on, (Amylbenzoat) n-Pentylbenzoat, Isoamylcinnamat, alpha-Amylzimtaldehyd, alpha-Amylzimtaldehyddimethylacetat, (Isoamylsalicylat) Isopentylsalicylat, (Aurantiol) Schiffische Base Methylantranilat/Hydroxycitronellal, Benzophenon, Benzylsalicylat, beta-Caryophyllen, Cedrol, Cedrylacetat, Cinnamylcinnamat, Citrathal, Citronellylisobutytrat, Clonal, Cyclohexylsalicylat, Cyclamenaldehyd, Cyclabute, delta-Dodecalacton, (Dihydroisojasmonat)methyl-2-hexyl-3-oxo-cyclopentancarboxylat, Diphenylmethan, Ethylenbrassylat, Ethylundecylenat, Florhydral, Iso-E-Super, (Exaltolid) Pentadecanolid, (Galaxolid) 4,6,6,7,8,8-Hexamethyl-1,3,4,6,7,8-hexahydrocyclopenta(G)-2-benzopyran, gamma-Methylionon (alpha-Isomethylionon), Geranylisobutytrat, Habanolid, Hexadecanolid, cis-3-Hexenylsalicylat, alpha-Hexylzimtaldehyd, n-Hexylsalicylat, Hexadecanolid, alpha-Iron, 6-Isobutylchinolin, Lilial (p-tert-Butyl-alpha-methyldihydrozimtaldehyd, PT-Bucinol), Linalylbenzoat, (2-Methoxynaphthalen) beta-Naphthylmethylether, Nectaryl, Neobutenon, 10-Oxahexadecanolid, Patschulialkohol, (Phantolid) 5-Acetyl-1,1,2,3,3,6-hexamethylindan, Phenethylbenzoat, Phenethylphenylacetat, Phenylhexanol (3-Methyl-5-Phenyl-1-Pentanol), Tonalid (7-Acetyl-1,1,3,4,4,6-Hexamethyltetralin), delta-Undecalacton, gamma-Undecalacton und Vertinertacetat und Mischungen davon.

7. Zusammensetzung nach einem der vorstehenden Ansprüche, umfassend von 3% bis 25% der basenmaskierenden Duftstoffbestandteile, wobei die basenmaskierenden Duftstoffbestandteile Citrathal, Habanolid 100%, alpha-Hexylzimtaldehyd, Iso-E-Super, Lilial, Neobutenon, Clonal, Florhydral, Nectaryl oder gamma-Undecalacton oder Mischungen davon umfassen.

8. Zusammensetzung nach einem der vorstehenden Ansprüche, worin das Diacylperoxid-Bleichmittel Dibenzoylperoxid ist, vorzugsweise von 0,1% bis 10% Dibenzoylperoxid.

9. Zusammensetzung nach einem der vorstehenden Ansprüche in Form einer Flüssigkeit oder eines Gels, umfassend von 40% bis 99% Wasser.

10. Verfahren zur Reinigung von Geschirr in einer automatischen Geschirrspülmaschine, wobei das Verfahren dadurch gekennzeichnet ist, dass es den Kontakt des Geschirrs mit einem wässrigen Bad, umfassend eine Maschinen-Geschirrspülmischung nach einem der vorstehenden Ansprüche, umfasst.

Es folgt kein Blatt Zeichnungen