



Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets



(11) **EP 1 321 511 A2**

(12) **EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG**

(43) Veröffentlichungstag:
25.06.2003 Patentblatt 2003/26

(51) Int Cl.7: **C11D 1/825**
// C11D1/72, C11D1/722

(21) Anmeldenummer: **02027460.1**

(22) Anmeldetag: **10.12.2002**

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

(72) Erfinder:
• **Kischkel, Ditmar**
40789 Monheim (DE)
• **Weuthen, Manfred, Dr.**
40764 Langenfeld (DE)
• **Elsner, Michael**
42579 Heiligenhaus (DE)

(30) Priorität: **18.12.2001 DE 10162023**

(71) Anmelder: **Cognis Deutschland GmbH & Co. KG**
40589 Düsseldorf (DE)

(54) **Mischungen aus Geminitsiden und Fettalkoholalkoxyaten in Klarspülmitteln**

(57) Die Erfindung betrifft Klarspülmittel enthaltend Mischungen aus Geminitsiden und Fettalkoholalkoxyaten, gegebenenfalls in Verbindung mit in Klarspülmittel üblichen Inhaltsstoffen, sowie die Verwendung dieser Mischungen zur Verbesserung des Netzverhaltens in Klarspülmitteln.

EP 1 321 511 A2

Beschreibung**Gebiet der Erfindung**

5 **[0001]** Die Erfindung betrifft Klarspülmittel enthaltend Mischungen aus Gemin tensiden und Fettalkoholalkoxyaten, gegebenenfalls in Verbindung mit in Klarspülmittel üblichen Inhaltsstoffen, sowie die Verwendung dieser Mischungen zur Verbesserung des Netzverhaltens in Klarspülmitteln.

Stand der Technik

10 **[0002]** Mittel für das Spülen und Reinigen harter, nichttextiler Oberflächen, die im Haushalt und Gewerbesektor vorkommen sollen, die meist bei Anwendung ein geringfügiges Schaumvolumen entwickeln, das sich innerhalb von wenigen Minuten signifikant weiter verringert. Mittel dieser Art sind seit langem bekannt und im Markt etabliert. Es handelt sich dabei im wesentlichen um wässrige Tensidlösungen unterschiedlicher Art mit oder ohne Zusatz von Buildern, Lösungsvermittlern (Hydrotropen) oder Lösungsmitteln. Zum Nachweis der Wirksamkeit bei Beginn der Reinigungsarbeit wird vom Verbraucher zwar ein gewisses Schäumen der Anwendungslösung gewünscht, der Schaum soll jedoch rasch zusammenfallen, damit einmal gereinigte Flächen nicht nachgewischt werden müssen. Zu diesem Zweck werden Mittel der genannten Art üblicherweise mit schwach schäumenden nichtionischen Tensiden versetzt.

15 Besonders an maschinell gespültes Geschirr werden heute höhere Anforderungen gestellt als an manuell gespültes Geschirr. So wird auch ein von Speiseresten völlig gereinigtes Geschirr dann als nicht einwandfrei bewertet, wenn es nach dem maschinellen Geschirrspülen noch weißliche, auf Wasserhärte oder anderen mineralischen Salzen beruhende Flecken aufweist, die mangels Netzmittel aus eingetrockneten Wassertropfen stammen.

20 Um glanzklares und fleckenloses Geschirr zu erhalten, setzt man daher Klarspüler ein. Der Zusatz von flüssigem oder festem Klarspüler, der separat zugegeben werden kann oder bereits in gebrauchsfertiger Darreichungsform mit dem Reinigungsmittel und/oder Regeneriersalz zusammen ("2 in 1", "3 in 1", z.B. in Form von Tabs und Pulvern) vorliegt sorgt dafür, dass das Wasser möglichst vollständig vom Spülgut abläuft, so dass die unterschiedlichen Oberflächen am Ende des Spülprogramms rückstandsfrei und glänzend sind.

25 Marktübliche Klarspülmittel stellen Gemische z.B. aus nichtionischen Tensiden, Lösungsvermittlern, organischen Säuren und Lösungsmitteln, Wasser sowie ggf. Konservierungsmittel und Duftstoffe dar.

30 **[0003]** Die Aufgabe der Tenside in diesen Mitteln besteht darin, die Grenzflächenspannung des Wassers so zu beeinflussen, dass es in einem möglichst dünnen, zusammenhängenden Film vom Spülgut ablaufen kann, so dass beim anschließenden Trocknungsvorgang keine Wassertropfen, Streifen oder Filme zurückbleiben (sogenannte Netzwirkung).

35 Deswegen müssen Tenside in Klarspülem auch den durch Speisereste auftretenden Schaum in der Geschirrspülmaschine dämpfen. Da die Klarspüler meist Säuren für eine Verbesserung des Klartrockeneffekts enthalten, müssen die eingesetzten Tenside zusätzlich relativ hydrolyseunempfindlich gegenüber Säuren sein.

40 Klarspüler werden sowohl im Haushalt als auch in gewerblichen Bereichen eingesetzt. In Haushaltsgeschirrspülern wird der Klarspüler meist nach dem Vorspül- und Reinigungsgang bei knapp 40°C-65°C zudosiert. Die gewerblichen Geschirrspülmaschinen arbeiten mit nur einer Reinigungsflotte, die lediglich durch Zugabe der Klarspüllösung aus dem vorhergehenden Spülvorgang erneuert wird. Es findet also während des gesamten Spülprogramms kein vollständiger Wasseraustausch statt. Daher muss der Klarspüler auch schaumdämpfend wirken, temperaturstabil sein bei einem starken Temperaturgefälle von 85-35°C und außerdem ausreichend stabil gegen Alkali und Aktivchlor sein.

45 **[0004]** Aufgabe der vorliegenden Erfindung war Klarspülmittel bereitzustellen, die gleichzeitig ein gutes Schaum- und Reinigungsverhalten, insbesondere jedoch ein sehr gutes Ablaufverhalten, d.h. eine Verbesserung des Netzverhaltens an Kunststoffoberflächen zeigen.

[0005] Die Aufgabe wurde durch den Einsatz einer ausgewählten Kombination aus Gemin tensiden und Fettalkoholalkoxyaten gelöst.

Beschreibung der Erfindung

50 **[0006]** Gegenstand der Erfindung sind Klarspülmittel enthaltend,

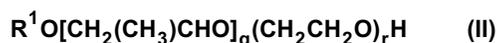
a. Gemin tenside gemäß Formel (I)



in der R für einen linearen oder verzweigten Alkyl- und/oder Alkenylrest mit 4 bis 22 Kohlenstoffatomen und x für

5 bis 90 steht und

b. Fettalkoholalkoxylate der Formel (II)



in der R1 für einen linearen oder verzweigten Alkyl- und/oder Alkenylrest mit 4 bis 22 Kohlenstoffatomen und q für 0 bzw. für Zahlen von 1 bis 10 und r für Zahlen von 1 bis 50 steht,

und gegebenenfalls weitere in Klarspülmitteln übliche Inhaltsstoffe, dadurch gekennzeichnet, dass die Komponenten a : b im Verhältnis 1:1 bis 4:1 enthalten sind.

Geminitenside

[0007] Allgemein werden Geminitenside durch Umsetzung von 1,2-Epoxyalkanen (CH₂CHO-R), wobei R für einen linearen oder verzweigten, gesättigten oder ungesättigten Alkyl- und/oder Alkenylrest steht, mit Polyolen hergestellt.

[0008] Hierbei ist Polyol als die Sammelbezeichnung für mehrwertige Alkohole bzw. Polyalkylenglycole, d. h. als eine organische Verbindung, die mindestens zwei Hydroxy-Gruppen im Mol enthält, zu betrachten.

Unter den Polyalkylenglycolen sind auch Umsetzungsprodukte von mehrwertigen Alkoholen mit Alkoxylierungsreaktionen wie Ethylenoxid und Propylenoxid zu verstehen.

[0009] Im Sinne der Erfindung wird Polyethylenglycol H-[OCH₂CH₂]_x-OH als Polyol eingesetzt.

[0010] Besonders bevorzugt sind Geminitenside der Formel (I) enthalten, wobei x für 10 bis 45, vorzugsweise für 12 bis 35 steht.

Ganz besonders bevorzugt sind Geminitenside der Formel (I) enthalten, wobei R für einen linearen oder verzweigten Alkylrest mit 8 bis 12 Kohlenstoffatomen steht.

Weiterhin bevorzugt sind Geminitenside der Formel (I) enthalten, wobei R für einen linearen Alkylrest mit 8 bis 12 Kohlenstoffatomen, insbesondere mit 10 Kohlenstoffatomen, steht.

[0011] In einer weiteren Ausführungsform sind Klarspüler bevorzugt, die Geminitenside der Formel (I) enthalten, die dadurch gekennzeichnet sind, dass sie mindestens 80 Gew.%, vorzugsweise 85 bis 100 Gew.%, insbesondere 95 bis 100 Gew.% Geminitenside enthalten, bei denen alle freien Hydroxygruppen des Polyethylenglycols mit 1,2-Epoxyalkan-Einheiten verschlossen sind.

[0012] Weiterhin werden in einer weiteren Ausführungsform Klarspülmittel beansprucht, die die erfindungsgemäßen Geminitenside sowie weitere, in Klarspülmitteln übliche Inhaltsstoffe enthalten.

Diese üblichen Inhaltsstoffe können, wie nachfolgend beschrieben, Alkyl- und/oder Alkenyloligoglycoside, weitere nichtionische Tenside, anionische Tenside und weitere Hilfs- und Zusatzstoffe sein.

[0013] Besonders bevorzugt sind Klarspülmittel, die die Geminitenside der Formel (I) und Fettalkoholalkoxylate der Formel (II) im Verhältnis a:b von 1.5:1 bis 3:1 enthalten.

Nichtionische Tenside

[0014] Die erfindungsgemäßen Klarspülmittel können weitere nichtionische Tenside enthalten. Typische Beispiele für **nichtionische Tenside** sind Alkyl- und/oder Alkenyloligoglycoside, endgruppenverschlossene Alkoxylate von Alkanolen ohne freie OH-Gruppen, alkoxylierte Fettsäureniedrigalkylester, Aminoxide, Alkylphenolpolyglycolether, Fettsäurepolyglycolester, Fettsäureamidpolyglycolether, Fettaminpolyglycolether, alkoxylierte Triglyceride, Mischether bzw. Mischformale, Fettsäure-N-alkylglucamide, Proteinhydrolysate (insbesondere pflanzliche Produkte auf Weizenbasis), Polyolfettsäureester, Zuckerester, Sorbitanester und Polysorbate. Sofern die nichtionischen Tenside Polyglycoletherketten enthalten, können diese eine konventionelle, vorzugsweise jedoch eine eingeeengte Homologenverteilung aufweisen.

[0015] Gemäß der vorliegenden Erfindung können die erfindungsgemäßen Klarspülmittel anionische Tenside enthalten.

Anionische Tenside

[0016] Typische Beispiele für **anionische Tenside** sind Seifen, **Alkylbenzolsulfonate**, sekundäre Alkansulfonate, Olefinsulfonate, Alkylethersulfonate, Glycerinethersulfonate, α-Methylestersulfonate, Sulfofettsäuren, **Alkyl- und/oder Alkenylsulfate**, **Alkylethersulfate**, Glycerinethersulfate, Hydroxymischethersulfate, **Monoglycerid(ether)sulfate**, Fettsäureamid(ether)sulfate, Mono- und Dialkylsulfosuccinate, Mono- und Dialkylsulfosuccinamate, Sulfotriglyce-

ride, Amidseifen, Ethercarbonsäuren und deren Salze, Fettsäureisethionate, Fettsäuresarcosinate, Fettsäuretauride, N-Acylaminosäuren wie beispielsweise Acyllactylate, Acyltartrate, Acylglutamate und Acylaspartate, Alkyloligoglucosidsulfate, Proteinfettsäurekondensate (insbesondere pflanzliche Produkte auf Weizenbasis) und Alkyl(ether)phosphate. Sofern die anionischen Tenside Polyglycoetherketten enthalten, können diese eine konventionelle, vorzugsweise jedoch eine eingeeengte Homologenverteilung aufweisen.

[0017] **Vorzugsweise** sind die **anionischen Tenside** ausgewählt aus der Gruppe, die gebildet wird von Alkylund/oder Alkenylsulfate, Alkylethersulfate, Alkylbenzolsulfonate, Monoglycerid(ether)sulfate und Alkansulfonate, insbesondere Fettalkoholsulfate, Fettalkoholethersulfate, sekundäre Alkansulfonate und lineare Alkylbenzolsulfonate.

Hilfs- und Zusatzstoffe

[0018] Die erfindungsgemäßen Klarspülmittel können als übliche Inhaltsstoffe bzw. Hilfs- und Zusatzstoffe beispielsweise **Lösungsvermittler** wie Cumolsulfonat, Ethanol, Isopropylalkohol, Ethylenglycol, Propylenglycol, Butylglycol, Diethylenglycol, Propylenglycolmonobutylether, Polyethylen- bzw. Polypropylenglycoether mit Molmassen von 600 bis 1 500 000, vorzugsweise mit einer Molmasse von 400 000 bis 800 000, oder insbesondere Butyldiglycol enthalten. Weiterhin können organische Säuren, wie ein- und/oder mehrwertige Carbonsäuren, bevorzugt Citronensäure, sowie Konservierungsmittel und Duftstoffe eingesetzt werden.

[0019] In einer bevorzugten Ausführungsform enthalten die Klarspülmittel mindestens 50 Gew.% Wasser - bezogen auf das Mittel.

Gewerbliche Anwendung

[0020] Ein weiterer Gegenstand der Erfindung ist die Verwendung von Geminitsiden der Formel (I) und Fettalkoholalkoxylenen der Formel (II) im erfindungsgemäßen Verhältnis zur Verbesserung des Netzverhaltens in Klarspülmitteln, vorzugsweise auf harten Oberflächen, insbesondere in kombinierten Produkten aus maschinellen Geschirrspülern und Klarspüler.

[0021] Im Gegensatz zu den bisher bekannten Hydroxymischethern zeichnet sich die erfindungsgemäße Kombination aus Geminitsiden und ausgewählten Fettalkoholalkoxylenen im erfindungsgemäßen Verhältnis, neben ihrer schaumdämpfenden Wirkung und der hohen Verträglichkeit, insbesondere gegenüber Kunststoff, durch ihre höheren Schmelzpunkte aus. Dadurch sind sie besonders zur vereinfachten Herstellung von festen Formulierungen geeignet. Die erfindungsgemäßen Mischungen aus Geminitsiden und Fettalkoholalkoxylenen sind im Verhältnis 1:1 bis 4:1 fest. Beispielsweise sind Mischungen im Verhältnis 1:4 bei Raumtemperatur flüssig. Die festen Tensidmischungen lassen sich problemlos handhaben und besonders gut in feste Kombinationspräparate aus Reiniger und Klarspüler für das maschinelle Geschirrspülen einarbeiten.

Ebenso lösen sich die erfindungsgemäßen Mischungen, durch ihre höheren Schmelzpunkte, später in der Reinigungsflotte auf und entfalten zeitversetzt, und in höherer Konzentration ihre Wirkung.

[0022] Die Klarspülmittel können sowohl als wässrige Lösungen, als auch in fester Form z.B. in Wachs eingegossen oder als Gel vorliegen.

Beispiele

Screening - Methode zur Bewertung der Benetzungseigenschaften von Tensid - Lösungen gegenüber Kunststoffmaterialien

[0023] Die Benetzungseigenschaften von Tensidlösungen gegenüber Kunststoffen wurden in einem vereinfachten Screening in Anlehnung an die Bedingungen / Testparameter in einer handelsüblichen Geschirrspülmaschine, jedoch ohne die Verwendung einer solchen, bestimmt.

[0024] Zur Bewertung der Benetzungseigenschaften werden Kunststoff - Prüfkörper der Abmessung 20 x 5 cm zuerst mit 1%iger NaOH und dann mit iso-Propanol gereinigt. Die so vorbehandelten Prüfkörper werden dann in die zu prüfende Lösung getaucht und direkt wieder entfernt. Die Bewertung erfolgt visuell durch Aufstellung einer Rangliste bzw. nach einer Notenscala von 1 - 5. Dabei bedeutet 5, daß spontanes Aufreißen des Flüssigkeitsfilms auftritt und die Benetzung vollständig aufgehoben wird. Note 5 wird bei Verwendung von Wasser erhalten. Die Note 1 bedeutet vollständige Benetzung der Kunststoffoberfläche bei einem gleichmäßigem Ablauf des Flüssigkeitsfilms (Testsubstanz: Maranil A55® COGNIS).

Testparameter:	
Wasserhärte	2°d

EP 1 321 511 A2

(fortgesetzt)

Testparameter:	
Salzfracht	700ppm
Temperatur	60°C
Tensidkonzentration	0,1%

Prüfkörper:

[0025] PP (Polypropylen); PE (Polyethylen); PC (Polycarbonat);

In Tabelle 1 sind die Versuchsergebnisse dargestellt, wobei V1, V2, V3, V4, V5 und V6 Vergleichsversuche und I, II, III und IV die erfindungsgemäßen Beispiele wiedergeben.

Tabelle 1: Benetzungseigenschaften an Kunststoffen

Zusammensetzung in % Aktivsubstanz	V1	V2	V3	V4	I	II	III	IV	V5	V6
2-Hydroxydodecylether-PEG 1000-2-Hydroxydodecylether (a)	-	0,1	-	-	0,08	0,06	0,08	0,05	0,02	0,04
2-Hydroxydodecylether-PEG 1500-2-Hydroxydodecylether (a)	-	-	0,1	-	-	-	0,02			
C12-14-FA+5EO/4PO (Dehypon LS 54) (b)	-	-	-	0,1	0,02	0,04		0,05	0,08	0,06
Verhältnis a:b					4:1	3:2	4:1	1:1	1:4	2:3
Konsistenz von a und b, bzw. deren Mischungen bei Raumtemperatur		fest	fest	flüssig	fest	fest	fest	fest	flüssig	flüssig
Wasser, 2°d / 700ppm NaCl	100	99,9	99,9	99,9	99,9	99,9	99,9	99,9	99,9	99,9
Benetzungseigenschaften an Kunststoffen										
<u>Temperatur: 60°C / Kunststoff "PP"</u>	5	3	4	3	2	1	1	2	3	2
<u>Temperatur: 60°C / Kunststoff "PE"</u>	5	3	3	3	2	1	2	3	3	2
<u>Temperatur: 60°C / Kunststoff "PC"</u>	5	3	4	4	2	1	2	3	3	3

Klarspülvermögen

[0026] Die Beurteilung des Klarspülvermögens erfolgt visuell durch Testpersonen. Dabei werden Gläser, Besteck, Kunststoff- sowie Porzellanteller unter definierten Bedingungen in einer Haushaltsgeschirrspülmaschine gespült. Danach wird das Spülgut unter definierten Lichtverhältnissen beurteilt (Beurteilung von Flecken und Belägen). Die Angabe der Ergebnisse erfolgt als "deutlich besser / besser / gleich / schlechter als Standard". Der Standard wird für jede Testreihe neu definiert. In Tabelle 2 sind die Versuchsergebnisse dargestellt, wobei V1, V2 und V3 Vergleichsversuche (=Standard) und I bis IV die erfindungsgemäßen Beispiele wiedergeben.

Tabelle 2: Klarspülvermögen

Zusammensetzung in % Aktivsubstanz	V1	V2	V3	I	II	III	IV
2-Hydroxydodecylether-PEG 1000-2-Hydroxydodecylether (a)	15,0	-	-	12,0	9,0	-	-
2-Hydroxydodecylether-PEG 1500-2-Hydroxydodecylether (a)	-	-	15,0	-	-	12,0	9,0
C12/14-FA+5EO+4PO (b)	-	15,0	-	3,0	6,0	3,0	6,0
Verhältnis a:b	-	-	-	4:1	3:2	4:1	3:2
Na-Cumolsulfonat	3,5	6,0	4,0	4,0	4,5	3,0	3,5
Citronensäure	5,0	5,0	5,0	5,0	5,0	5,0	5,0
VE-Wasser	ad 100						
Klarspülvermögen							
+ = besser als Standard / o = wie Standard / - = schlechter als Standard							
<u>Besteck</u>	o	o	o	+	+	+	o
<u>Porzellan</u>	o	o	o	+	o	+	+
<u>Kunststoff</u>	o	o	+	++	+	++	+

30

Steigschmelzpunkte / bereiche	°C
2-Hydroxydodecylether-PEG 1000-2-Hydroxydodecylether	36
2-Hydroxydodecylether-PEG 1000-2-Hydroxydodecylether / Dehypon LS 54 (4 : 1)	34
2-Hydroxydodecylether-PEG 1000-2-Hydroxydodecylether / Dehypon LS 54 (3 : 2)	31
C12/14-FA+5EO+4PO	Bei RT flüssig

RT = Raumtemperatur

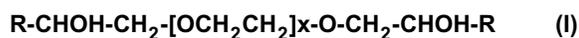
45

Patentansprüche

1. Klarspülmittel enthaltend,

50

a. Geminitenside gemäß Formel (I)



55

in der R für einen linearen oder verzweigten Alkyl- und/oder Alkenylrest mit 4 bis 22 Kohlenstoffatomen und x für 5 bis 90 steht und

b. Fettalkoholalkoxylate der Formel (II)

EP 1 321 511 A2



in der R1 für einen linearen oder verzweigten Alkyl- und/oder Alkenylrest mit 4 bis 22 Kohlenstoffatomen und q für 0 bzw. für Zahlen von 1 bis 10 und r für Zahlen von 1 bis 50 steht,

und gegebenenfalls weitere in Klarspülmitteln übliche Inhaltsstoffe,
dadurch gekennzeichnet, dass die Komponenten a: b im Verhältnis 1:1 bis 4:1 enthalten sind.

2. Mittel nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet, dass** Geminitside der Formel (I) enthalten sind, wobei x für 10 bis 45, vorzugsweise 12 bis 35 steht.
3. Mittel nach Anspruch 1 und/oder 2, **dadurch gekennzeichnet, dass** Geminitside der Formel (I) enthalten sind, wobei R für einen linearen oder verzweigten Alkylrest mit 8 bis 12 Kohlenstoffatomen steht.
4. Mittel nach einem der Ansprüche 1 bis 3, **dadurch gekennzeichnet, dass** Geminitside der Formel (I) enthalten sind, wobei R für einen linearen Alkylrest mit 8 bis 12 Kohlenstoffatomen steht.
5. Mittel nach einem der Ansprüche 1 bis 4, **dadurch gekennzeichnet, dass** Geminitside der Formel (I) enthalten sind, die mindestens 80 Gew.% Geminitside enthalten, bei denen alle freien Hydroxygruppen des Polyethylenglycols mit 1,2-Epoxyalkanen verschlossen sind.
6. Wässrige Klarspülmittel nach einem der Ansprüche 1 bis 5, **dadurch gekennzeichnet, dass** sie mindestens 50 Gew.% - bezogen auf das Mittel - Wasser enthalten.
7. Verwendung von Geminitsiden gemäß Formel (I) und Fettalkoholalkoxylaten der Formel (II) gemäß Anspruch 1, zur Verbesserung des Netzverhaltens in Klarspülmitteln.