

(19)



Europäisches Patentamt

European Patent Office

Office européen des brevets



(11)

EP 1 321 512 A2

(12)

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

(43) Veröffentlichungstag:

25.06.2003 Patentblatt 2003/26

(51) Int Cl.7: **C11D 1/83**

// C11D1/722, C11D1/14,
C11D1/22

(21) Anmeldenummer: **02027459.3**

(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

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

(72) Erfinder:

- **Weuthen, Manfred, Dr.
40764 Langenfeld (DE)**
- **Elsner, Michael
42579 Heiligenhaus (DE)**

(30) Priorität: **19.12.2001 DE 10162696**

(54) **Spül- und Reinigungsmittel**

(57) Die Erfindung betrifft Spül- und Reinigungsmittel, enthaltend eine Kombination aus Hydroxymischether und ausgewählten anionischen Tensiden, gegebenenfalls weitere nichtionische Tenside, sowie die Verwendung derartiger Mischungen in Spül- und Reinigungsmittel.

EP 1 321 512 A2

Beschreibung**Gebiet der Erfindung**

5 **[0001]** Die Erfindung betrifft Spül- und Reinigungsmittel, enthaltend eine Kombination aus Hydroxymischether und ausgewählten anionischen Tensiden, gegebenenfalls weitere nichtionische Tenside, sowie die Verwendung derartiger Mischungen in Spül- und Reinigungsmittel.

Stand der Technik

10 **[0002]** Mittel für das Spülen und Reinigen harter, nichttextiler Oberflächen, die im Haushalt und Gewerbesektor vorkommen, sollen 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 Netz Wirkung).

35 Deswegen müssen Tenside in Klarspülern 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 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°C - 35°C und außerdem ausreichend stabil gegen Alkali und Aktivchlor sein.

45 **[0004]** In der deutschen Offenlegungsschrift **DE 19738866** werden Tensidmischungen aus Hydroxymischethern und nichtionischen Tensiden, wie Fettalkoholpolyethylenglycol/polypropylenglycolether, gegebenenfalls endgruppenverschlossen, beschrieben, die ein sehr gutes Schaumverhalten aufweisen und in Klarspülmitteln hervorragende Klarspüleffekte zeigen.

Aus der deutschen Offenlegungsschrift **DT 2432757** ist bekannt, dass Hydroxymischether als Schaumdämpfungsmittel in Wasch-, Spül- und Reinigungsmittel eingesetzt werden.

50 **[0005]** **Aufgabe** der vorliegenden Erfindung war es, Spül- und Reinigungsmittel zu entwickeln, die gleichzeitig ein gutes Schaum- und Reinigungsverhalten, insbesondere ein sehr gutes Ablaufverhalten an Kunststoffoberflächen und eine hohe Materialverträglichkeit der zu reinigenden Oberflächen zeigen. Außerdem sollten Hydroxymischethermischungen bereitgestellt werden, die sich besonders vorteilhaft in feste Formulierungen einarbeiten lassen.

Die **Aufgabe wurde gelöst**, indem Hydroxymischether in Kombination mit ausgewählten anionischen Tensiden eingesetzt werden.

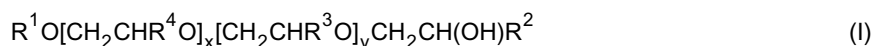
55 Diese Kombination aus Hydroxymischethern und ausgewählten anionischen Tensiden löst sich durch ihre höheren Schmelzpunkte später in der Reinigungsflotte auf und entfalten zeitversetzt und in höherer Konzentration ihre Wirkung. Dieser Effekt kann besonders vorteilhaft in Klarspülanwendungen genutzt werden. Überraschenderweise bestechen die erfindungsgemäßen Mittel vorallem durch ihr farblose, klares Aussehen das eine Einarbeitung in eine Vielzahl von

Spül- und Reinigungsmitteln, ohne aufwendigen Bleichvorgang erst möglich macht.

Beschreibung der Erfindung

[0006] Gegenstand der Erfindung sind Spül- und Reinigungsmittel enthaltend

a. 0,01 bis 25 Gew.% **Hydroxymischether** (HME) der Formel (I)



in der R¹ für Alkyl- und/oder Alkenylrest mit 4 bis 22 Kohlenstoffatomen

R² für einen Alkyl- und/oder Alkenylrest mit 2 bis 22 Kohlenstoffatomen

R⁴ für Wasserstoff oder einen Methylrest

R³ für Wasserstoff oder einen Methylrest

x für 0 oder 1 bis 40,

y für 0 oder 1 bis 40, wobei x+y>=1 ist, steht und

b. 0,1 bis 20 Gew.% **anionische Tensiden**, die ausgewählt sind aus der Gruppe, die gebildet wird von Alkyl- und/oder Alkenylsulfaten, Alkylethersulfaten, Alkylbenzolsulfonaten und Alkansulfonaten.

Hydroxymischether

[0007] Hydroxymischether der Formel (I) sind literaturbekannt und werden beispielsweise in der deutschen Anmeldung **DE 19738866** beschrieben.

Sie werden hergestellt durch Umsetzung von 1,2-Epoxyalkanen (R²CHOCH₂), wobei R² für einen Alkyl- und/oder Alkenylrest mit 2 bis 22, insbesondere 6 bis 16 Kohlenstoffatomen steht, mit alkoxylierten Alkoholen.

Bevorzugt im Sinne der Erfindung werden solche Hydroxymischether, die sich von Alkoxyaten von einwertigen Alkoholen der Formel R¹-OH mit 4 bis 18 Kohlenstoffatomen ableiten, wobei R¹ für einen aliphatischen, gesättigten, geradkettigen oder verzweigten Alkylrest, insbesondere mit 6 bis 16 Kohlenstoffatomen, steht.

Beispiele für geeignete geradkettige Alkohole sind Butanol-1, Capron-, Önanth-, Capryl-, Pelargon-, Caprinalkohol, Undecanol-1, Laurylalkohol, Tridecanol-1, Myristylalkohol, Pentadecanol-1, Palmitylalkohol, Heptadecanol-1, Stearylalkohol, Nonadecanol-1, Arachidylalkohol, Heneicosanol-1, Behenylalkohol sowie deren technische Mischungen, wie sie bei der Hochdruckhydrierung von technischen Methylestern auf Basis von Fetten und Ölen anfallen. Beispiele für verzweigte Alkohole sind sogenannte Oxoalkohole, die meist 2 bis 4 Methylgruppen als Verzweigungen tragen und nach dem Oxoprozeß hergestellt werden und sogenannte Guerbetalkohole, die in 2-Stellung mit einer Alkylgruppe verzweigt sind. Geeignete Guerbetalkohole sind 2-Ethylhexanol, 2-Butyloctanol, 2-Hexyldecanol und/oder 2-Octyldodecanol.

[0008] Die Alkohole werden in Form ihrer Alkoxyate eingesetzt, die durch Umsetzung der Alkohole mit Ethylenoxid und/oder Propylenoxid auf bekannte Weise hergestellt werden.

Vorzugsweise werden Alkoxyate von Alkoholen, die durch Umsetzung mit 1 bis 80 Mol Ethylenoxid entstehen eingesetzt, wobei R⁴ und R³ für Wasserstoff steht und x+y=1-80 ist. Bevorzugt sind sowohl Alkoxyate, die durch Umsetzung von Alkohol mit 1 bis 10 Mol Propylenoxid (R⁴=Methyl, x=1-10) und dann mit 10 bis 80 Mol Ethylenoxid (R³=Wasserstoff, y=10-80) entstehen, und auch durch Umsetzung mit 10 bis 80 Mol Ethylenoxid (R⁴=Wasserstoff, x=10-80) und dann 1 bis 10 Mol Propylenoxid (R³=Methyl, y=1-10) entstehen. Die Alkyleneinheiten liegen hierbei **"blocked"** vor.

Besonders bevorzugt sind jedoch auch solche Hydroxymischether, die die Alkyleneinheiten, vorzugsweise Ethylenoxid und Propylenoxid **"randomized"** enthalten (x=1-40, y=1-40 und R³=R⁴), d.h. durch das vorherige Vermischen der Alkoxylierungsreagenzien werden Hydroxymischether erhalten, die über eine statistische Verteilung der Alkyleneinheiten verfügen.

Insbesondere bevorzugt sind Hydroxymischether, die Ethylenoxid- und Propylenoxid-Einheiten randomized im Verhältnis 40:1 bis 40:5 enthalten.

Ganz besonders bevorzugt sind Hydroxymischether mit einer eingeeengten Verteilung der Alkyleneinheiten (**narrow range**).

[0009] Bevorzugt enthalten **Spül- und Reinigungsmittel** Hydroxymischether der Formel (I), die sich aus anwendungstechnischer Sicht als besonders geeignet erwiesen haben.

➤ R¹ für einen linearen Alkylrest mit 8 bis 10 Kohlenstoffatomen, R³ für Wasserstoff, R⁴ für einen Methylrest und

R² für einen linearen Alkylrest mit 8 bis 10 Kohlenstoffatomen, x für Zahlen von 0,5 bis 2 und y für Zahlen von 20 bis 40 steht, wie z.B. die Handelsprodukte Dehypon® 3447 und Dehypon® 3557 der Cognis Deutschland GmbH;

➤ R² für einen linearen Alkylrest mit 8 bis 10 Kohlenstoffatomen, R¹ für einen verzweigten Alkylrest mit 8 bis 10 Kohlenstoffatomen, R³ für Wasserstoff, x für 0 und y für Zahlen von 20 bis 40 steht;

➤ R¹ für einen linearen Alkylrest mit 8 bis 10 Kohlenstoffatomen, R³ für Wasserstoff, R² für einen linearen Alkylrest mit 8 bis 10 Kohlenstoffatomen, x für 0 und y für Zahlen von 40 bis 60 steht.

[0010] Die erfindungsgemäßen Spül- und Reinigungsmittel enthalten 0,01 bis 25 Gew.%, vorzugsweise 0,025 bis 20 Gew.% und insbesondere 0,1 bis 15 Gew.% Hydroxymischether der Formel (I) berechnet als Aktivsubstanz, bezogen auf die Mittel.

Aktivsubstanz definiert sich als die Masse an Tensiden (gerechnet als Reinstoff zu 100%), die in dem Spül- und Reinigungsmittel enthalten sind.

[0011] Gemäß der vorliegenden Erfindung enthalten die Spül- und Reinigungsmittel **anionische Tenside**.

Anionische Tenside

[0012] Typische Beispiele für **anionische Tenside** sind Seifen, **Alkylbenzolsulfonate**, sekundäre Alkansulfonate, Olefinsulfonate, Alkylethersulfonate, Glycerinethersulfonate, α -Methylestersulfonate, Sulfosäuren, **Alkyl- und/oder Alkenylsulfate**, **Alkylethersulfate**, Glycerinethersulfate, Hydroxymischethersulfate, Monoglycerid(ether)sulfate, Fettsäureamid(ether)sulfate, Mono- und Dialkylsulfosuccinate, Mono- und Dialkylsulfosuccinamate, Sulfotriglyceride, 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 Polyglycoletherketten enthalten, können diese eine konventionelle, vorzugsweise jedoch eine eingeeengte Homologenverteilung aufweisen.

[0013] Bevorzugt ist die erfindungsgemäße Kombination von Hydroxymischethern mit anionischen Tensiden, die ausgewählt sind aus der Gruppe, die gebildet wird von Alkyl- und/oder Alkenylsulfaten, Alkylethersulfaten, Alkylbenzolsulfonaten und Alkansulfonaten, insbesondere Fettalkoholsulfaten, Fettalkoholethersulfaten, sekundäre Alkansulfonaten und lineare Alkylbenzolsulfonaten.

Alkyl- und/oder Alkenylsulfate

[0014] Unter Alkyl- und/oder Alkenylsulfaten, die auch häufig als Fettalkoholsulfate bezeichnet werden, sind die Sulfatierungsprodukte primärer Alkohole zu verstehen, die der Formel (II) folgen,

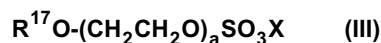


in der R¹⁶ für einen linearen oder verzweigten, aliphatischen Alkyl- und/oder Alkenylrest mit 6 bis 22, vorzugsweise 12 bis 18 Kohlenstoffatomen und X für ein Alkali- und/oder Erdalkalimetall, Ammonium, Alkylammonium, Alkanolammonium oder Glucammonium steht.

Typische Beispiele für Alkylsulfate, die im Sinne der Erfindung Anwendung finden können, sind die Sulfatierungsprodukte von Capronalkohol, Caprylalkohol, Caprinalkohol, 2-Ethylhexylalkohol, Laurylalkohol, Myristylalkohol, Cetylalkohol, Palmoleylalkohol, Stearylalkohol, Isostearylalkohol, Oleylalkohol, Elaidylalkohol, Petroselinylalkohol, Arachylalkohol, Gadoleylalkohol, Behenylalkohol und Erucylalkohol sowie deren technischen Gemischen, die durch Hochdruckhydrierung technischer Methylesterfraktionen oder Aldehyden aus der Roelenschen Oxosynthese erhalten werden. Die Sulfatierungsprodukte können vorzugsweise in Form ihrer Alkalisalze und insbesondere ihrer Natriumsalze eingesetzt werden. Besonders bevorzugt sind Alkylsulfate auf Basis von pflanzlichen C_{12/14}-Fettalkoholen in Form ihrer Natriumsalze.

Alkylethersulfate

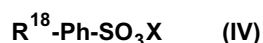
[0015] Alkylethersulfate ("Ethersulfate") stellen bekannte anionische Tenside dar, die großtechnisch durch SO₃- oder Chlorsulfonsäure (CSA)-Sulfatierung von Fettalkohol- oder Oxoalkoholpolyglycolethern und nachfolgende Neutralisation hergestellt werden. Im Sinne der Erfindung kommen Ethersulfate in Betracht, die der Formel (III) folgen,



in der R^{17} für einen linearen oder verzweigten Alkyl- und/oder Alkenylrest mit 6 bis 22 Kohlenstoffatomen, a für Zahlen von 1 bis 10 und X für ein Alkali- und/oder Erdalkalimetall, Ammonium, Alkylammonium, Alkanolammonium oder Glucammonium steht. Typische Beispiele sind die Sulfate von Anlagerungsprodukten von durchschnittlich 1 bis 10 und insbesondere 2 bis 5 Mol Ethylenoxid an Capronalkohol, Caprylalkohol, 2-Ethylhexylalkohol, Caprinalalkohol, Laurylalkohol, Isotridecylalkohol, Myristylalkohol, Cetylalkohol, Palmoleylalkohol, Stearylalkohol, Isostearylalkohol, Oleylalkohol, Elaidylalkohol, Petroselinylalkohol, Arachylalkohol, Gadoleylalkohol, Behenylalkohol, Erucylalkohol und Brassidylalkohol sowie deren technische Mischungen in Form ihrer Natrium- und/oder Magnesiumsalze. Die Ethersulfate können dabei sowohl eine konventionelle als auch eine eingeeengte Homologenverteilung aufweisen. Besonders bevorzugt ist der Einsatz von Ethersulfaten auf Basis von Addukten von durchschnittlich 2 bis 3 Mol Ethylenoxid an technische $C_{12/14}$ - bzw. $C_{12/18}$ - Kokosfettalkoholfraktionen in Form ihrer Natrium- und/oder Magnesiumsalze.

Alkylbenzolsulfonate

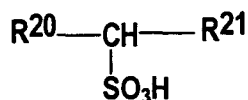
[0016] Alkylbenzolsulfonate folgen vorzugsweise der Formel (IV),



in der R^{18} für einen verzweigten, vorzugsweise jedoch linearen Alkylrest mit 10 bis 18 Kohlenstoffatomen, Ph für einen Phenylrest und X für ein Alkali- und/oder Erdalkalimetall, Ammonium, Alkylammonium, Alkanolammonium oder Glucammonium steht. Vorzugsweise werden Dodecylbenzolsulfonate, Tetradecylbenzolsulfonate, Hexadecylbenzolsulfonate sowie deren technische Gemische in Form der Natriumsalze eingesetzt.

Alkansulfonate

[0017] Unter Alkansulfonate versteht man Verbindungen der Formel (V).



(V)

R^{20} und R^{21} stehen für Alkylreste, wobei R^{20} und R^{21} zusammen nicht mehr als 50 Kohlenstoffatome haben sollen. Besonders bevorzugt sind Alkansulfonate mit C13-17 Kohlenstoffketten ($R^{20}+R^{21} = C\ 13-17$).

[0018] Die Spül- und Reinigungsmittel enthalten 0,1 bis 20 Gew.%, vorzugsweise 0,25 bis 15 Gew.%, insbesondere 0,4 bis 10 Gew.% **anionische Tenside**, berechnet als Aktivsubstanz, bezogen auf die Mittel.

Den zu 100 Gew.% fehlenden Rest der Spül- und Reinigungsmittel können Hilfsstoffe sowie Wasser darstellen.

Nichtionische Tenside

[0019] In einer bevorzugten Ausführungsform enthalten die erfindungsgemäßen Mittel weitere nichtionische Tenside. Typische Beispiele für nichtionische Tenside sind Alkyl- und/oder Alkenyloligoglycoside, Alkoxyate von Alkanolen, endgruppenverschlossene Alkoxyate 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.

[0020] Bevorzugt sind die weiteren nichtionischen Tenside ausgewählt aus der Gruppe, die gebildet wird von Alkyl- und/oder Alkenyloligoglycosiden, Alkoxyaten von Alkanolen, insbesondere Fettalkoholpolyethylenglykol/polypropylenglykolether (FAEO/PO) bzw. Fettalkoholpolypropylenglykol/polyethylenglykolether (FAPO/EO), endgruppenverschlossene Alkoxyate von Alkanolen ohne freie OH-Gruppe, insbesondere endgruppenverschlossene Fettalkoholpolyethylenglykol/polypropylenglykolether bzw. endgruppenverschlossene Fettalkoholpolypropylenglykol/polyethylen-

glykolether, alkoxylierte Fettsäureniedrigalkylester und Aminoxiden.

Alkyl- und/oder Alkenyloligoglykoside

[0021] Bevorzugt enthalten die erfindungsgemäßen Spül- und Reinigungsmittel Alkyl- und/oder Alkenyloligoglykoside der Formel (VI).



[0022] Diese können nach den einschlägigen Verfahren der präparativen organischen Chemie erhalten werden. Stellvertretend für das umfangreiche Schrifttum sei hier auf die Übersichtsarbeit von Biermann et al. in Starch/Stärke 45, 281 (1993), B.Salka in Cosm.Toil. 108, 89 (1993) sowie J.Kahre et al. in SÖFW-Journal Heft 8, 598 (1995) verwiesen.

Die Alkyl- und/oder Alkenyloligoglykoside können sich von Aldosen bzw. Ketosen mit 5 oder 6 Kohlenstoffatomen, vorzugsweise der Glucose ableiten. Die bevorzugten Alkyl- und/oder Alkenyloligoglykoside sind somit Alkyl- und/oder Alkenyloligoglucoside.

Der Alkylrest R^5 kann sich von primären gesättigten Alkoholen ableiten. Typische Beispiele sind Butanol-1, Capron-, Önanth-, Capryl-, Pelargon-, Caprinalkohol, Undecanol-1, Laurylalkohol, Tridecanol-1, Myristylalkohol, Pentadecanol-1, Cetylalkohol, Palmitylalkohol, Heptadecanol-1, Stearylalkohol, Isostearylalkohol, Nonadecanol-1, Arachidylalkohol, Heneicosanol-1, und Behenylalkohol sowie deren technische Mischungen, wie sie beispielsweise bei der Hydrierung von technischen Fettsäuremethylestern oder im Verlauf der Hydrierung von Aldehyden aus der Roelen'schen Oxosynthese erhalten werden.

[0023] Der Alkenylrest R^5 kann sich von primären ungesättigten Alkoholen ableiten. Typische Beispiele ungesättigter Alkohole sind Undecen-1-ol, Oleylalkohol, Elaidylalkohol, Ricinolalkohol, Linoleylalkohol, Linolenylalkohol, Gadoleylalkohol, Arachidonalkohol, Erucaalkohol, Brassidylalkohol, Palmoleylalkohol, Petroselinylalkohol, Arachylalkohol, sowie deren technische Gemische, die wie oben beschrieben erhalten werden können.

[0024] Bevorzugt werden Alkyl- bzw. Alkenylrest R^5 , die sich von primären Alkoholen mit 6 bis 16 Kohlenstoffatomen ableiten.

Insbesondere geeignet sind Alkyloligoglucoside der Kettenlänge C_8-C_{10} , die als Vorlauf bei der destillativen Auftrennung von technischem C_8-C_{18} -Kokosfettalkohol anfallen und mit einem Anteil von weniger als 6 Gew.-% C12-Alkohol verunreinigt sein können sowie Alkyloligoglucoside auf Basis technischer $C_{9/11}$ -Oxoalkohole.

Der Alkyl- bzw. Alkenylrest R^5 kann sich ferner auch von primären Alkoholen mit 12 bis 14 Kohlenstoffatomen ableiten.

[0025] Die Indexzahl p in der allgemeinen Formel (VI) gibt den Oligomerisierungsgrad (DP), d.h. die Verteilung von Mono- und Oligoglykosiden an und steht für eine Zahl zwischen 1 und 10. Während p in einer gegebenen Verbindung stets ganzzahlig sein muss und hier **insbesondere** die Werte p = 1 bis 3 annehmen kann, ist der Wert p für ein bestimmtes Alkyloligoglykosid eine analytisch ermittelte rechnerische Größe, die meistens eine gebrochene Zahl darstellt.

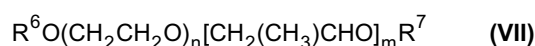
Vorzugsweise werden Alkyl- und/oder Alkenyloligoglykoside mit einem mittleren Oligomerisierungsgrad p von 1,1 bis 2,0 eingesetzt. Aus anwendungstechnischer Sicht sind solche Alkyl- und/oder Alkenyloligoglykoside **bevorzugt**, deren Oligomerisierungsgrad kleiner als 2,0 ist und insbesondere zwischen 1,2 und 1,7 liegt.

[0026] Bevorzugt werden Alkyl- und/oder Alkenyloligoglykoside der Formel (II) eingesetzt, wobei p für Zahlen von 1 bis 3 und R^5 für einen Alkylrest mit 6 bis 16 Kohlenstoffatomen steht.

[0027] Vorzugsweise enthalten die erfindungsgemäßen Spül- und Reinigungsmittel 0,01 bis 30 Gew.%, vorzugsweise 0,1 bis 20 Gew.% und insbesondere 0,2 bis 15 Gew.% Alkyl- und/oder Alkenyloligoglykoside der Formel (VI) berechnet als Aktivsubstanz, bezogen auf die Mittel.

Fettalkoholpolyethylenglykol/polypropylenglykolether

[0028] In einer bevorzugten Ausführungsform werden Fettalkoholpolyethylenglykol/polypropylenglykolether der Formel (VII), die gegebenenfalls endgruppenverschlossen sind,

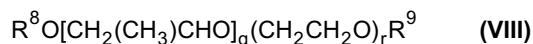


eingesetzt, in der R^6 für einen Alkyl- und/oder Alkenylrest mit 8 bis 22 C-Atomen, R^7 für H oder einen Alkylrest mit 1 bis 8 C-Atomen, n für eine Zahl von 1 bis 40, **vorzugsweise** 1 bis 30, **insbesondere** 1 bis 15, und m für 0 oder eine

Zahl von 1 bis 10 steht.

Fettalkoholpolypropylenglykol/polyethylenglykolether

[0029] Ebenso geeignet sind Fettalkoholpolypropylenglykol/polyethylenglykolether der Formel (VIII), die gegebenenfalls endgruppenverschlossen sind,



in der R^8 für einen Alkyl- und/oder Alkenylrest mit 8 bis 22 C-Atomen, R^9 für H oder einen Alkylrest mit 1 bis 8 C-Atomen, q für eine Zahl von 1 bis 5 und r für eine Zahl von 0 bis 15 steht.

[0030] Einer bevorzugten Ausführungsform entsprechend enthalten die erfindungsgemäßen Mittel Fettalkoholpolyethylenglykol/polypropylenglykolether der Formel (VII), in der R^6 für einen aliphatischen, gesättigten, geradkettigen oder verzweigten Alkylrest mit 8 bis 16 C-Atomen, n für eine Zahl von 1 bis 10, und m für 0 und R^7 für Wasserstoff steht. Es handelt sich hierbei um Anlagerungsprodukte von 1 bis 10 Mol Ethylenoxid an monofunktionelle Alkohole. Als Alkohole sind die oben beschriebenen Alkohole wie Fettalkohole, Oxoalkohole und Guerbetalkohole geeignet.

Auch geeignet sind von solchen Alkoholethoxylaten solche, die eine eingeengte Homologenverteilung aufweisen.

Weitere geeignete Vertreter von nichtendgruppenverschlossenen Vertretern sind solche der Formel (VII), in der R^6 für einen aliphatischen, gesättigten, geradkettigen oder verzweigten Alkylrest mit 8 bis 16 C-Atomen, n für eine Zahl von 2 bis 7, m für eine Zahl von 3 bis 7 und R^7 für Wasserstoff steht. Es handelt sich hierbei um Anlagerungsprodukte von zunächst mit 2 bis 7 Mol Ethylenoxid und dann mit 3 bis 7 Mol Propylenoxid alkoxylierten monofunktionellen Alkohole der schon beschriebenen Art.

[0031] Die endgruppenverschlossenen Verbindungen der Formel (VII) sind mit einer Alkylgruppe mit 1 bis 8 C-Atomen verschlossen (R^7). Häufig werden derartige Verbindungen in der Literatur auch als Mischether bezeichnet. Geeignete Vertreter sind methylgruppenverschlossene Verbindungen der Formel (VII), in denen R^6 für einen aliphatischen, gesättigten, geradkettigen oder verzweigten Alkylrest mit 8 bis 16 C-Atomen, n für eine Zahl von 2 bis 7, m für eine Zahl von 3 bis 7 und R^7 für eine Methylgruppe steht. Derartige Verbindungen können leicht durch Umsetzung der entsprechenden nicht endgruppenverschlossenen Fettalkoholpolyethylenglykol/polypropylenglykolether mit Methylchlorid in Gegenwart einer Base hergestellt werden.

[0032] Geeignete Vertreter von alkylgruppenverschlossenen Verbindungen sind solche der Formel (VII), in denen R^6 für einen aliphatischen, gesättigten, geradkettigen oder verzweigten Alkylrest mit 8 bis 16 C-Atomen, n für eine Zahl von 5 bis 15, m für 0 und R^7 für eine Alkylgruppe mit 4 bis 8 C-Atomen steht. Bevorzugt wird der Endgruppenverschluß mit einer geradkettigen oder verzweigten **Butylgruppe** durchgeführt, indem der entsprechende Fettalkoholpolyethylenglykolether mit n-Butylchlorid oder mit tert. Butylchlorid in Gegenwart von Basen umgesetzt wird.

[0033] Anstelle der Verbindungen der Formel (VII) oder in Mischung mit ihnen können gegebenenfalls endgruppenverschlossene Fettalkoholpolypropylenglykol/polyethylenglykolether der Formel (VIII) enthalten sein. Derartige Verbindungen werden beispielsweise in der deutschen Offenlegungsschrift DE-A1- 43 23 252 beschrieben. Besonders bevorzugte Vertreter der Verbindungen der Formel (VIII) sind solche, in denen R^8 für einen aliphatischen, gesättigten, geradkettigen oder verzweigten Alkylrest mit 8 bis 16 C-Atomen, q für eine Zahl von 1 bis 5, r für eine Zahl von 1 bis 6 und R^9 für Wasserstoff steht. Es handelt sich hierbei vorzugsweise um Anlagerungsprodukte von 1 bis 5 Mol Propylenoxid und von 1 bis 6 Mol Ethylenoxid an monofunktionelle Alkohole, die bereits im Zusammenhang mit den Hydroxymischethern als geeignet beschrieben worden sind.

Alkoxylierte Fettsäureniedrigalkylester

[0034] Als alkoxylierte Fettsäureniedrigalkylester kommen Tenside der Formel (IX) in Betracht,



in der $R^{10}CO$ für einen linearen oder verzweigten, gesättigten und/oder ungesättigten Acylrest mit 6 bis 22 Kohlenstoffatomen, R^{11} für Wasserstoff oder Methyl, R^{12} für lineare oder verzweigte Alkylreste mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen und w für Zahlen von 1 bis 20 steht. Typische Beispiele sind die formalen Einschubprodukte von durchschnittlich 1 bis 20 und vorzugsweise 5 bis 10 Mol Ethylen- und/oder Propylenoxid in die Methyl-, Ethyl-, Propyl-, Isopropyl-, Butyl- und tert.-Butylester von Capronsäure, Caprylsäure, 2-Ethylhexansäure, Caprinsäure, Laurinsäure, Isotridecansäure, Myristinsäure, Palmitinsäure, Palmoleinsäure, Stearinsäure, Isostearinsäure, Ölsäure, Elaidinsäure, Petroselinensäure,

Linolsäure, Linolensäure, Elaeostearinsäure, Arachinsäure, Gadoleinsäure, Behensäure und Erucasäure sowie deren technische Mischungen. Üblicherweise erfolgt die Herstellung der Produkte durch Insertion der Alkylenoxide in die Carbonylesterbindung in Gegenwart spezieller Katalysatoren, wie z.B. calcinierter Hydrotalcit. Besonders bevorzugt sind Umsetzungsprodukte von durchschnittlich 5 bis 10 Mol Ethylenoxid in die Esterbindung von technischen Kokos-

Aminoxide

[0035] Als **Aminoxide** können Verbindungen der Formel (X) und/oder eingesetzt werden.



[0036] Bei der Herstellung der Aminoxide der Formel (X) geht man von tertiären Fettaminen aus, die mindestens einen langen Alkylrest aufweisen, und oxidiert sie in Gegenwart von Wasserstoffperoxid. Bei den im Sinne der Erfindung in Betracht kommenden Aminoxiden der Formel (X), steht R^{13} für einen linearen oder verzweigten Alkylrest mit 6 bis 22, vorzugsweise 12 bis 18 Kohlenstoffatomen, sowie R^{14} und R^{15} unabhängig voneinander für R^{13} oder einen gegebenenfalls hydroxysubstituierten Alkylrest mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen. Vorzugsweise werden Aminoxide der Formel (X) eingesetzt, in der R^{13} und R^{14} für $\text{C}_{12/14}$ - bzw. $\text{C}_{12/18}$ -Kokosalkylreste stehen und R^{15} einen Methyl- oder einen Hydroxyethylrest bedeutet. Ebenfalls bevorzugt sind Aminoxide der Formel (X), in denen R^{13} für einen $\text{C}_{12/14}$ - bzw. $\text{C}_{12/18}$ - Kokosalkylrest steht und R^{14} und R^{15} die Bedeutung eines Methyl- oder Hydroxyethylrestes haben.

[0037] Weitere geeignete Aminoxide sind **Alkylamido-aminoxide** der Formel (XI), wobei der Alkylamido-Rest R^{23}CONH durch die Reaktion von linearen oder verzweigten Carbonsäuren, vorzugsweise mit 6 bis 22, bevorzugt mit 12 bis 18 Kohlenstoffatomen, insbesondere aus $\text{C}_{12/14}$ - bzw. $\text{C}_{12/18}$ - Fettsäuren mit Aminen entsteht. Dabei stellt R^{24} eine lineare oder verzweigte Alkylengruppe dar mit 2 bis 6, vorzugsweise 2 bis 4 Kohlenstoffatomen und R^{14} und R^{15} haben die in Formel (X) angegebene Bedeutung.

[0038] Die weiteren nichtionischen Tenside können in den erfindungsgemäßen Mitteln in Mengen von 0,1 bis 15 Gew. %, vorzugsweise 0,5 bis 10 Gew. %, insbesondere 1 bis 8 Gew. % enthalten sein, berechnet als Aktivsubstanz, bezogen auf die Mittel.

[0039] Die erfindungsgemäßen Mittel können als **Hilfsstoffe** beispielsweise **Lösungsvermittler** wie Cumolsulfonat, Ethanol, Isopropylalkohol, Ethylenglycol, Propylenglycol, Butylglycol, Diethylenglycol, Propylenglycolmonobutylether, Polyethylen- bzw. polypropylenglycolether mit Molmassen von 600 bis 1 500 000, vorzugsweise mit einer Molmasse von 400 000 bis 800 000, oder insbesondere Butyldiglycol enthalten. Weiterhin können **Abrasivstoffe**, wie Quarz- bzw. Holzmehl oder Polyethylenreibkörper enthalten sein.

In vielen Fällen ist eine zusätzliche bakterizide Wirkung erwünscht, weswegen die Mittel kationische Tenside oder Biozide, beispielsweise Glucoprotamin, enthalten können.

Geeignete **Builder** sind Zeolithe, Schichtsilicate, Phosphate sowie Ethylendiamintetraessigsäure, Nitrilotriessigsäure, Citronensäure und deren Salz, sowie anorganische Phosphonsäuren.

Unter den als Peroxy-**Bleichmittel** dienenden Verbindungen haben das Natriumperborat-Tetrahydrat und das Natriumperborat-Monohydrat eine besondere Bedeutung. Weitere Bleichmittel sind beispielsweise Peroxycarbonat, Citratperhydrate sowie H_2O_2 -liefernde persaurige Salze der Persäuren wie Perbenzoate, Peroxyphthalate oder Diperoxydecanäure. Sie werden üblicherweise in Mengen von 0,1 bis 40 Gew.-% eingesetzt. Bevorzugt ist der Einsatz von Natriumperborat-Monohydrat in Mengen von 10 bis 20 Gew.-% und insbesondere von 10 bis 15 Gew.-%.

[0040] Als **Enzyme** kommen solche aus der Klasse der Proteasen, Lipase, Amylasen, Cellulasen bzw. deren Gemische in Frage. Besonders gut geeignet sind aus Bakterienstämmen oder Pilzen, wie Bacillus subtilis, Bacillus li-

chenformis und *Strptomyces griseus* gewonnene enzymatische Wirkstoffe. Vorzugsweise werden Proteasen vom Subtilisin-Typ und insbesondere Proteasen, die aus *Bacillus lentus* gewonnen werden, eingesetzt. Ihr Anteil kann etwa 0,1 bis 6, vorzugsweise 0,2 bis 2 Gew.-% betragen. Die Enzyme können an Trägerstoffen adsorbiert oder in Hüllsubstanzen eingebettet sein, um sie gegen vorzeitige Zersetzung zu schützen.

[0041] Zusätzlich zu mono- und polyfunktionellen Alkoholen und Phosphonaten können die Mittel weitere **Enzymstabilisatoren** enthalten. Beispielsweise können 0,5 bis 1 Gew.-% Natriumformiat eingesetzt werden. Möglich ist auch der Einsatz von Proteasen, die mit löslichen Calciumsalzen und einem Calciumgehalt von vorzugsweise etwa 1,2 Gew.-%, bezogen auf das Enzym, stabilisiert sind. Besonders vorteilhaft ist jedoch der Einsatz von Borverbindungen, beispielsweise von Borsäure, Boroxid, Borax und anderen Alkalimetallboraten wie den Salzen der Orthoborsäure (H_3BO_3), der Metaborsäure (HBO_2) und der Pyroborsäure (Tetraborsäure $H_2B_4O_7$).

[0042] Beim Einsatz im maschinellen Waschverfahren kann es von Vorteil sein, den Mitteln übliche **Schauminhibitoren** zuzusetzen. Geeignete Schauminhibitoren enthalten beispielsweise bekannte Organo-olysiloxane und/oder Paraffine oder Wachse. Weiterhin enthalten sein können **Schaumregulatoren**, wie beispielsweise Seife, Fettsäuren, insbesondere Kokosfettsäure und Palmkernfettsäure.

[0043] Als **Verdickungsmittel** können beispielsweise gehärtetes Rizinusöl, Salze von langkettigen Fettsäuren, die vorzugsweise in Mengen von 0 bis 5 Gew.-% und insbesondere in Mengen von 0,5 bis 2 Gew.-%, beispielsweise Natrium-, Kalium-, Aluminium-, Magnesium- und Titan-Stearate oder die Natrium und/oder Kaliumsalze der Behensäure, sowie weitere polymere Verbindungen eingesetzt werden. Zu den letzten gehören bevorzugt Polyvinylpyrrolidon, Urethane und die Salze polymerer Polycarboxylate, beispielsweise homopolymerer oder copolymerer Polyacrylate, Polymethacrylate und insbesondere Copolymere der Acrylsäure mit Maleinsäure, vorzugsweise solche aus 50 bis 10 Gew.-% Maleinsäure. Die relative Molekülmasse der Homopolymeren liegt im allgemeinen zwischen 1000 und 100000, die der Copolymeren zwischen 2000 und 200000, vorzugsweise zwischen 50000 bis 120000, bezogen auf die freie Säure. Insbesondere sind auch wasserlösliche Polyacrylate geeignet, die beispielsweise mit etwa 1% eines Polyallyl-ethers der Sucrose quervernetzt sind und die eine relative Molekülmasse oberhalb 1000000 besitzen. Beispiele hierfür sind unter dem Namen Carbopol® 940 und 941 erhältliche Polymere. Die quervernetzten Polyacrylate werden vorzugsweise in Mengen nicht über 1 Gew.-% besonders bevorzugt in Mengen von 0,2 bis 0,7 Gew.-% eingesetzt.

[0044] Ein weiterer Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist die Verwendung von Hydroxymischethern zum Spülen und Reinigen von harten Oberflächen, vorzugsweise im Haushalt und den industriellen- und institutionellen Bereichen. Besonders geeignet ist der Einsatz in Geschirr-Reinigern, Klarspülern, Badezimmerreiniger, Fußbodenreiniger, Reiniger nach dem clean shower Konzept (z.B. Badezimmerreiniger, der vor und nach dem Duschen auf Wände und Armaturen aufgesprüht wird, damit das Wasser und Seifenreste besser ablaufen, und dadurch ein Nachwischen entfällt), Cockpit-Reiniger (Auto, Flugzeug, Schiff, Motorrad), Fensterreiniger und Allzweckreiniger. Harte Oberflächen sind u.a. Keramikflächen, Metallflächen, lackierte Flächen, Kunststoffoberflächen und Oberflächen aus Glas, Stein, Beton, Porzellan und Holz.

Insbesondere bevorzugt ist die Verwendung der erfindungsgemäßen Hydroxymischether (a) und anionischen Tensiden (b) zum Spülen und Reinigen von harten Oberflächen, insbesondere in maschinellen Geschirrspülmitteln und/oder Klarspülern, die dann eine besonders hohe Kunststoffverträglichkeit aufweisen und ein sehr gutes Ablaufverhalten zeigen.

[0045] Bevorzugt weiterhin ist die Verwendung von Hydroxymischethern (a) und anionischen Tensiden (b) in Kombination mit Alkyl- und/oder Alkenyloligoglykoside in den bisher aufgeführten Reinigungsbereichen.

[0046] Ganz besonders bevorzugt ist die erfindungsgemäße Kombination von Hydroxymischether (a) und anionischen Tensiden (b), gegebenenfalls in Kombination mit den bereits beschriebenen weiteren Tensiden, zur Herstellung von festen Reinigerformulierungen.

Beispiele

Methode zur Bewertung der Benetzungseigenschaften von Tensid Lösungen gegenüber Kunststoffmaterialien:

[0047] Die Benetzungseigenschaften von Tensidlösungen gegenüber Kunststoffen wurden in einem Test in Anlehnung an die Bedingungen / Testparameter in einer handelsüblichen Geschirrspülmaschine, jedoch ohne die Verwendung einer solchen, bestimmt. Zur Bewertung der Benetzungseigenschaften werden Kunststoff - Prüfkörper der Abmessung 20 x 5 x 0,4 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. Note 1 wird bei Verwendung von Na-LAS (z.B. Maranil A 55 / COGNIS) erhalten.

Testparameter	Wasserhärte Temperatur	2°d; 60°C;	Salzfracht Tensidkonzentration	700ppm 0,05% AS
---------------	---------------------------	---------------	-----------------------------------	--------------------

Tabelle 1:

Aktivsubstanz %	V1	V2	V3	V4	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
HME I		15,0			13,0	13,0	13,0	13,0								
HME II			15,0						13,0	13,0	13,0	13,0				
HME III				15,0									11,0	11,0	11,0	11,0
LABS (Na-salt)					3,6				3,6				7,5			
FAS						2,0				2,0				4,0		
FAES							2,9				2,9				5,7	
SAS								3,3				3,3				6,7
Cumolsulfonat	3,0	3,0	3,0	3,0	3,0	5,0	5,0	3,0	3,0	5,0	5,0	3,0	3,0	5,0	5,0	3,0
Citronensäure	5,0	5,0	5,0	5,0	5,0	5,0	5,0	5,0	5,0	5,0	5,0	5,0	5,0	5,0	5,0	5,0
VE – Wasser	ad 100															
Aussehen bei 70°C	klar	klar			klar	klar	klar	klar								
Benetzungseigenschaften an Kunststoffen																
Polypropylen	5	3	3	3	2	2	2	1	2	3	2	2	1	2	1	2
Polyethylen	5	3	3	3	2	2	2	2	2	2	2	2	1	2	2	2
Polycarbonat	5	2	3	3	2	2	1	1	2	2	2	3	2	1	1	1

HME I: linearer Fettalkohol C8-C10 + 1PO + 22EO - 2-hydroxydecylether

HME II: verzweigter Fettalkohol C10 + 22EO - 2-hydroxydecylether

HME III: linearer Fettalkohol C8-C10 + 40EO - 2-hydroxydodecylether

LABS: Lineares Alkylbenzolsulfonat, Natriumdodecylbenzolsulfonat, (Maranil A 55® Cognis)

FAS: C12-14- Fettalkoholsulfat, Sulfofon 1214G® (Cognis)

FAES: Fettalkoholethersulfat, Natriumlauryl ethersulfat + 2 EO, Texapon N 70® (Cognis)

SAS: Sekundäres C13-17 Alkansulfonat, Hostapur SAS 60®

[0048] In der Tabelle 1 sind die Beispiele V1 und V4 Vergleichsbeispiele und die Beispiele 1 bis 12 sind die erfindungsgemäßen Beispiele.

Beurteilung des Glanzes von Spülgut

[0049] Zur subjektiv visuellen Beurteilung des Spülgutes in Bezug auf den Glanz wurde die nachfolgend beschriebene Testmethode angewandt.

Aus den erfindungsgemäßen Zusammensetzungen (1 bis 3; siehe Tabelle 2-5) wurden zunächst Geschirrspülmitteltabletten mit Klarspüler hergestellt und in der Spülmaschine plaziert.

Als Geschirrspüler wurde eine Miele G 661 SC mit dem Reinigungsprogramm "Universal 50/55°C" eingesetzt. Die Wasserhärte betrug hierbei ca. 20°dH.

Der Geschirrspüler war mit je 20 Gläsern, schwarzen Porzellantellern, blauen PP-Schalen und 20 Stück Besteck beladen. Als Testanschmutzung wurden 50 g Hackfleisch (Schwein : Rind, 1 : 1) mit 2 g Fett angebraten und anschließend mit einer Soße aus 100 ml Wasser, 1 g Soßenbinder und 2,5 g Instantsoßenpulve vermischt. Die Testanschmutzung wurde innerhalb des Geschirrspülers in einem Sieb plaziert.

Die visuelle Beurteilung des Glanzes erfolgte, nachdem der gesamte Spülcycluss fünf mal wiederholt wurde, durch einen direkten Vergleich der fünf verschiedenen Testchargen. Die Beurteilung (Note 1 = beste Leistung; Note 5 = schlechteste Leistung) wurde von fünf Personen unabhängig voneinander vorgenommen.

In Tabelle 2 bis 5 ist jeweils der Mittelwert angegeben. Als Vergleich dienen die Rezepturen V1 und V2, die Rezepturen 1 bis 3 geben die erfindungsgemäßen Beispielrezepturen wieder.

[0050] Hieraus ist zu erkennen, dass die erfindungsgemäßen Rezepturen im Glanz am besten bewertet werden.

EP 1 321 512 A2

Tabelle 2

	[Gew %]	V1	V2	1	2	3
5	STPP (Natriumtripolyphosphat)	35	35	35	35	35
	Natriumcarbonat (anhydrous)	7	7	7	7	7
	Na-Silicat (amorphous; SiO ₂ :Na ₂ O = 2)	20	20	20	20	20
	Protease/Amylase	1,8	1,8	1,8	1,8	1,8
10	Na-Perborat monohydrat / tetrahydrat	8	8	8	8	8
	Dehypon LS 54 (Fettalkoholpolyglycolether)	10	-	-	-	-
	HME I	-	10	8		
15	HME II				8	
	HME III					8
	LABS (Na-salz)	-	-	3,6	3,6	3,6
	TAED	3	3	3	3	3
20	Ethan 1-hydroxy-1,1-diphosphonsäure (HEDP)	2	2	2	2	2
	Paraffin / Emulsifier	10	8	8	7	8
	Polyacrylsäure (MW = 8000)	2	2	2	2	2
25	Natriumsulfat	ad 100	ad 100	ad 100	ad 100	ad 100
	Beurteilung des Glanzes					
30	Porzellan	4,8	3,4	2,2	2,2	2,4
	Glas	4,8	3,6	2,0	2,0	2,6
	Besteck	4,0	3,4	2,4	2,4	2,8
	Polypropylen	5,0	3,8	2,4	1,6	2,2

Tabelle 3

	[Gew%]	V1	V2	1	2	3
40	STPP (Natriumtripolyphosphat)	35	35	35	35	35
	Natriumcarbonat (anhydrous)	7	7	7	7	7
	Na-Silicat (amorphous; SiO ₂ :Na ₂ O = 2)	20	20	20	20	20
	Protease / Amylase	1,8	1,8	1,8	1,8	1,8
45	Na-Perborat monohydrat / tetrahydrat	8	8	8	8	8
	Dehypon LS 54 (Fettalkoholpolyglycolether)	10	-	-	-	-
	HME I	-	10	8		
50	HME II				8	
	HME III					8
	FAS	-	-	2	2	2
	TAED	3	3	3	3	3
55	Ethan 1-hydroxy-1,1-diphosphonsäure (HEDP)	2	2	2	2	2
	Paraffin / Emulsifier	10	8	10	10	10

EP 1 321 512 A2

Tabelle 3 (fortgesetzt)

	[Gew%]	V1	V2	1	2	3
Polyacrylsäure (MW = 8000)		2	2	2	2	2
Natriumsulfat		ad 100	ad 100	ad 100	ad 100	ad 100
Beurteilung des Glanzes						
Porzellan		4,4	4,0	2,4	2,0	2,2
Glas		4,2	3,4	2,0	2,6	2,8
Besteck		4,2	3,2	2,4	2,4	2,8
Polypropylen		4,8	3,8	2,2	2,0	2,2

Tabelle 4

	[Gew%]	V1	V2	1	2	3
Natriumcitrat		35	35	35	35	35
Natriumcarbonat (anhydrous)		7	7	7	7	7
Natriumhydrogencarbonat		10	10	10	10	10
Na-Silicat (amorphous; SiO ₂ :Na ₂ O = 2)		10	10	10	10	10
Protease/Amylase		1,8	1,8	1,8	1,8	1,8
Na-Perborat monohydrat / tetrahydrat		10	10	10	10	10
Dehypon LS 54 (Fettalkoholpolyglycolether)		10	-	-	-	-
HME I		-	10	8		
HME II					8	
HME III						8
FAES		-	-	2,9	2,9	2,9
TAED		3	3	3	3	3
Ethan 1-hydroxy-1,1-diphosphonsäure (HEDP)		2	2	2	2	2
Polyacrylsäure (MW = 8000)		8	8	8	8	8
Natriumsulfat		ad 100	ad 100	ad 100	ad 100	ad 100
Beurteilung des Glanzes						
Porzellan		5	3,2	2	2,2	2,6
Glas		5	3,8	1,6	2	2,6
Besteck		4,8	3	2,2	2,4	2,6
Polypropylen		5	3,8	2	2,4	1,8

Tabelle 5

	[Gew%]	V1	V2	1	2	3
STPP (Natriumtripolyphosphat)		35	35	35	35	35

EP 1 321 512 A2

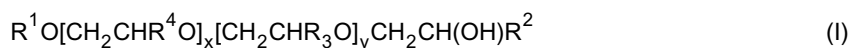
Tabelle 5 (fortgesetzt)

	[Gew%]	V1	V2	1	2	3
Natriumcarbonat (anhydrous)	20	20	20	20	20	20
Na-Silicat (amorphous; SiO ₂ :Na ₂ O = 2)	10	10	10	10	10	10
Protease/Amylase	1,8	1,8	1,8	1,8	1,8	1,8
Na-Perborat monohydrat / tetrahydrat	8	8	8	8	8	8
Dehypon LS 54 (Fettalkoholpolyglycolether)	10	-	-	-	-	-
HME I	-	10	8			
HME II				8		
HME III						8
SAS	-	-	3,3	3,3	3,3	3,3
TAED	3	3	3	3	3	3
Ethan 1-hydroxy-1,1-diphosphonsäure (HEDP)	2	2	2	2	2	2
Polyacrylsäure (MW = 8000)	2	2	2	2	2	2
Natriumsulfat	ad 100					
Beurteilung des Glanzes						
Porzellan	5	3,6	1,6	2,4	2,4	2,4
Glas	5	3,6	2,8	2,2	2,4	2,4
Besteck	5	3,6	1,8	2,0	2,6	2,6
Polypropylen	5	4	2,4	2,4	1,2	1,2
Abkürzungen der Tabellen 2-5: HME I: linearer Fettalkohol C8-C10 + 1PO + 22EO - 2-hydroxydecylether HME II: verzweigter Fettalkohol C10 + 22EO - 2-hydroxydecylether HME III: linearer Fettalkohol C8-C10 + 40EO - 2-hydroxydodecylether LABS: Lineares Alkylbenzolsulfonat, Natriumdodecylbenzolsulfonat, (Maranil A 55® Cognis) FAS: C12-14- Fettalkoholsulfat, Sulfofon 1214G® (Cognis) FAES: Fettalkoholethersulfat, Natriumlaurylethersulfat + 2 EO, Texapon N 70® (Cognis) SAS: Sekundäres C13-17 Alkansulfonat, Hostapur SAS 60®						

Patentansprüche

1. Spül- und Reinigungsmittel enthaltend

a. 0,01 bis 25 Gew.% **Hydroxymischether** (HME) der Formel (I)



in der R¹ für Alkyl- und/oder Alkenylrest mit 4 bis 22 Kohlenstoffatomen

R² für einen Alkyl- und/oder Alkenylrest mit 2 bis 22 Kohlenstoffatomen

R⁴ für Wasserstoff oder einen Methylrest

R³ für Wasserstoff oder einen Methylrest

x für 0 oder 1 bis 40,

y für 0 oder 1 bis 40, wobei x+y>=1 ist, steht und

b. 0,1 bis 20 Gew.% **anionische Tensiden**, die ausgewählt sind aus der Gruppe, die gebildet wird von Alkyl-

EP 1 321 512 A2

und/oder Alkenylsulfaten, Alkylethersulfate, Alkylbenzolsulfonate und Alkansulfonate.

2. Spül- und Reinigungsmittel nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet, dass** sie **weitere nichtionische Tenside** enthalten, vorzugsweise ausgewählt aus der Gruppe, die gebildet wird von Alkylpolyglucosiden, Alkoxyaten von Alkanolen, endgruppenverschlossenen Alkoxyaten von Alkanolen ohne freie OH-Gruppen, alkoxylierten Fettsäureniedrigalkylestern und Aminoxiden.
3. Spül- und Reinigungsmittel nach einem der Ansprüche 1 bis 2, **dadurch gekennzeichnet, dass** sie - berechnet als Aktivsubstanz, bezogen auf die Mittel - 0,1 bis 15 Gew.% **weitere nichtionische Tenside** enthalten.
4. Verwendung von Hydroxymischethern (a) und anionischen Tensiden (b), nach einem der vorherigen Ansprüche, zum Spülen und Reinigen von harten Oberflächen, insbesondere in maschinellen Geschirrspülmitteln und/oder Klarspülern.
5. Verwendung von Hydroxymischethern (a) und anionischen Tensiden (b), nach einem der vorherigen Ansprüche, in Kombination mit Alkyl- und/oder Alkenyloligoglykosiden.
6. Verwendung von Hydroxymischethern (a) und anionischen Tensiden (b), nach einem der vorherigen Ansprüche, zur Herstellung von festen Reinigerformulierungen.