



Europäisches Patentamt  
European Patent Office  
Office européen des brevets



(11) **EP 1 607 468 A2**

(12) **EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG**

(43) Veröffentlichungstag:  
**21.12.2005 Patentblatt 2005/51**

(51) Int Cl.7: **C11D 1/72**, C11D 3/34,  
C11D 3/20

(21) Anmeldenummer: **05012166.4**

(22) Anmeldetag: **07.06.2005**

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

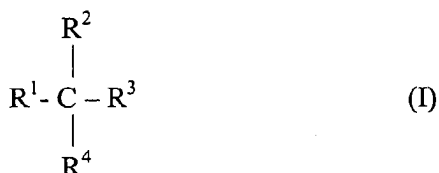
(30) Priorität: **16.06.2004 DE 102004029066**  
**30.09.2004 DE 102004047553**

(71) Anmelder: **Cognis IP Management GmbH**  
**40589 Düsseldorf (DE)**

(72) Erfinder:  
• **Böhme, Corinna**  
**41539 Dormagen (DE)**  
• **Raths, Hans-Christian**  
**40789 Monheim (DE)**  
• **Weuthen, Manfred**  
**40764 Langenfeld (DE)**  
• **Albers, Thomas**  
**40597 Düsseldorf (DE)**

(54) **Klarspülmittel, enthaltend Polyolalkylether**

(57) Beschrieben wird die Verwendung von Polyolalkylethern in Reinigungsmitteln, sowie als Klarspüler für das maschinelle Geschirrspülen. Bevorzugt sind Verbindungen der allgemeinen Formel (I)



in der R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup>, R<sup>3</sup> und R<sup>4</sup> unabhängig voneinander die Bedeutung OR<sup>5</sup>, CH<sub>2</sub>-OR<sup>5</sup>, OH, CH<sub>3</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>5</sub> oder H aufweisen. R<sup>5</sup> steht dabei jeweils unabhängig voneinander für ein Wasserstoffatom oder einen gesättigten, ungesättigten, verzweigten oder unverzweigten Alkyl- bzw. Alkenylrest mit 12 bis 22 Kohlenstoffatomen.

**EP 1 607 468 A2**

## Beschreibung

**[0001]** Die vorliegende Anmeldung betrifft Klarspülmittel, insbesondere Klarspülmittel für das maschinelle Geschirrspülen, wobei die Mittel Polyolalkylether enthalten, sowie die Verwendung solcher Polyolalkylether.

**[0002]** Marktübliche Klarspülmittel stellen üblicherweise Gemische aus schwachschäumenden nichtionischen Tensiden, typischerweise Fettalkoholpolyethylen/polypropylen glykolethern, Lösungsvermittlern (z. B. Cumolsulfonat), organischen Säuren (z. B. Zitronensäure) und Lösungsmitteln (z. B. Ethanol) dar. Die Aufgabe dieser Mittel 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. Dabei besteht aber ein ständiger Bedarf, die Klarspüleistung zu verbessern. Des weiteren sind in den letzten Jahre vermehrt multifunktionale Reinigerformulierungen auf den Markt gekommen, die neben einer Reinigungsleistung noch mindestens einen Zusatznutzen vermitteln sollen, beispielsweise das Klarspülen und/oder Enthärten des Spülwassers (sogenannte 2-in-1, bzw. 3-in-1 Produkte). Kombinierte Produkte aus Geschirr-Reiniger mit eingebautem Klarspüler werden sowohl im Haushalt als auch im gewerblichen Bereichen immer mehr eingesetzt. In Haushaltsgeschirrspülern werden Klarspüler in der Regel vor der Reinigung separat zudosiert und nach dem Vorspül- und Reinigungsgang bei knapp 40°C - 65°C in die Spülkammer freigesetzt. Bei den kombinierten Geschirrspülmitteln (z.B. "2 in 1"- bzw. "3 in 1"- Tabs oder Pulvern) wird der Klarspüler zusammen mit dem Reinigungsmitteln formuliert, aber so freigesetzt, daß er erst im Klarspülgang zur Wirkung gelangt, was die Handhabung und Dosierung der Reinigungsmittel erleichtert.

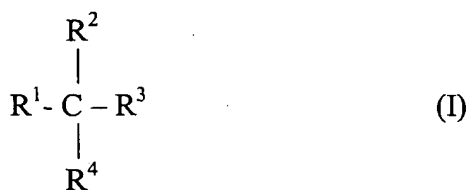
Vor dem Hintergrund dieser neuartigen Formulierungen müssen alternative Klarspüler entwickelt werden, die den Anforderungen der multifunktionalen Produkte entsprechen, ohne dass es zu einer Verringerung der Klarspüleistung kommt. Weiterhin ist das Bedürfnis gegeben, Klarspüler mit erhöhter Effizienz zu finden.

**[0003]** Die Aufgabe der vorliegenden Erfindung bestand darin, Klarspüler mit verbesserter Klarspüleistung zur Verfügung zu stellen, die sich gleichzeitig auch zu multifunktionalen Produkten formulieren lassen.

**[0004]** Gegenstand der vorliegenden Erfindung in ihrer ersten Ausführungsform sind Klarspülmittel, enthaltend mindestens a) Wasser, b) einen in Wasser unlöslichen Polyolalkylether dessen Alkoholkomponente mindestens zwei Hydroxylgruppen und drei bis sechs Kohlenstoffatomen enthält und dessen Alkyl- bzw. Alkenylrest ausgewählt ist aus gesättigten und/oder ungesättigten verzweigten oder unverzweigten Resten mit 10 bis 22 Kohlenstoffatomen, und c) einen Lösungsvermittler und d) optional eine Säure, vorzugsweise eine organische Säure, insbesondere eine Carbon-säure. Es ist außerdem bevorzugt, dass die Klarspülmittel zusätzlich noch ein nichtwässrige Lösungsmittel enthalten.

**[0005]** Die erfindungsgemäßen Klarspülmittel sind durch den Gehalt an Polyolalkylethern b) gekennzeichnet. Derartiger Ether selbst sind bekannt, wobei hier beispielsweise auf die Offenbarung der WO 03/040072 verwiesen wird, in der ein spezielles Herstellverfahren für solche Ether beschrieben wird. Die erfindungsgemäßen Polyolalkylether weisen eine (Poly)alkoholkomponente auf und einen oder mehrere Alkylreste. Die Alkoholkomponente des Polyolalkylethers ist bevorzugt aus der Gruppe Butandiol, Pentandiol, Hexandiol, Glycerin, Diglycerin, Neopentylglykol, Pentaerythrit und Trimethylolpropan ausgewählt. Bevorzugtes Polyol im Sinne der vorliegenden technischen Lehre ist das Glycerin. Der Alkylreste des Polyolethers ist vorzugsweise ausgewählt aus gesättigten und/oder ungesättigten verzweigten oder unverzweigten Alkylresten mit 14 bis 22, vorzugsweise 14 bis 18 Kohlenstoffatomen. Dabei sind Alkylreste mit 14 bis 22, vorzugsweise 14 bis 18 Kohlenstoffatomen besonders bevorzugt. Ebenfalls bevorzugt sind Mittel, die Polyolalkylether auf Basis unverzweigter, gesättigter Alkylreste aufweisen. Die Herstellung der Polyolalkylether kann auf allen dem Fachmann bekannten Wegen erfolgen, wobei solche Ether bevorzugt sind, die gemäß dem Verfahren der WO 03/040072 hergestellt wurden. Dabei wird gemäß der Lehre dieses Dokuments ein Polyol mit einer Base, vorzugsweise Alkalimetall- oder Erdalkalimetall-oxide, -carbonate oder -hydroxide, deprotoniert und (a) das dabei entstehende Wasser kontinuierlich aus der Reaktionsmischung entfernt und anschließend das deprotonierte Polyol mit Alkyl- und/oder Alkenyl(ether)sulfaten umgesetzt oder (b) das deprotonierte Polyol nach Zugabe einer Base, vorzugsweise Alkalimetall- oder Erdalkalimetall-oxide, -carbonate oder -hydroxide, mit Schwefelsäurealkylestern versetzt und das entstehende Wasser kontinuierlich aus der Reaktionsmischung entfernt, wobei nach Durchführung der Umsetzung das im Reaktionsprodukt enthaltene Sulfatsalz durch Zugabe von 10 bis 20 mol, vorzugsweise 11 bis 15 und insbesondere 12 bis 13 mol Wasser, pro Mol Alkyl(ether)sulfat, Alkenyl(ether)sulfat oder Schwefelsäurealkylester bei einer Temperatur von 50 bis 100 und vorzugsweise 80 bis 90 ° C ausfällt und man den erhaltenen Polyolalkylether in an sich bekannter Weise von der wässrigen und festen Phase abtrennt.

**[0006]** Die erfindungsgemäß verwendeten Polyolalkylether folgen vorzugsweise der allgemeinen Formel (I)



in der  $R^1$ ,  $R^2$ ,  $R^3$  und  $R^4$  unabhängig voneinander die Bedeutung  $OR^5$ ,  $CH_2-OR^5$ ,  $OH$ ,  $CH_3$ ,  $C_2H_5$  oder  $H$  aufweisen.  $R^5$  steht dabei jeweils unabhängig voneinander für ein Wasserstoffatom oder einen gesättigten, ungesättigten, verzweigten oder unverzweigten Alkyl- bzw. Alkenylrest mit 12 bis 22 Kohlenstoffatomen. Dabei können die Polyolalkylether auch Mischungen der verschiedenen Alkyl- bzw. Alkenylreste aufweisen. Die in den erfindungsgemäßen Mitteln eingesetzten Polyolalkylether können vollständig oder partiell verethert sein. Es können auch Mischungen von partiell und vollständig veretherten Polyolalkylethern zum Einsatz kommen. Herstellungsbedingt kann auch ein geringer Anteil von unveretherten Polyolen enthalten sein, wobei deren Anteil typischerweise 5 Gew.-% bezogen auf die Menge an Ether, nicht überschreitet. Besonders bevorzugt sind solche Mittel, worin die Polyolalkylether jeweils mindestens noch eine frei OH-Funktion aufweisen. Sind Polyole mit mehr als zwei Hydroxylgruppen enthalten, sind auch Mischungen von Mono- und Diethern bevorzugt.

**[0007]** Besonders bevorzugte Polyolalkylether sind Glycerinmono und/oder -diether wobei der Alkylrest 14 bis 18 und vorzugsweise 16 bis 18 C-Atome aufweist sowie Pentaerythritmonoether mit Alkylresten, die 16 bis 18 C-Atome enthalten. Ganz besonders bevorzugt ist ein Pentaerythritmonoalkylether, dessen Alkylgruppe 18 C-Atome enthält. Dabei sind jeweils solche Verbindungen bevorzugt, die nur gesättigte, unverzweigte Alkylgruppen enthalten.

**[0008]** Die in den erfindungsgemäßen Mitteln eingesetzten Polyolalkylether sind wasserunlöslich, d.h. dass sie sich bei 21 °C nur zu maximal 10 Gew.-%, vorzugsweise zu maximal 5 Gew.-% in Wasser lösen. Daher müssen Lösungsvermittler c) zugesetzt werden.

Lösungsvermittler sind in der Regel grenzflächenaktive Stoffe, die durch ihre Gegenwart andere, in einem bestimmten Lösungsmittel praktisch unlösliche Verbindungen in diesem Lösungsmittel lösen oder emulgierbar machen (Solubilisation). Besonders bevorzugt ist hier das Cumolsulfonat. Aber auch andere geeignete Lösungsvermittler sind geeignet, z.B. unverzweigte C6-C10-n-Alkylsulfate wie in der DE 44 01 235 offenbart. Daneben sind auch kurzkettige aliphatische Alkohole geeignet, wie beispielhaft Ethanol, Propanol oder Butanol, bzw. deren Isomere, den auch diese Verbindungen haben eine solubilisierende Wirkung und können daher im Sinne der vorliegenden Lehre als Komponente c) eingesetzt werden.

Des weiteren können die erfindungsgemäßen wässrigen Klarspülmittel noch nichtwässrige Lösungsmittel enthalten. Hier sind insbesondere Polyethylenglykole, vorzugsweise mit Molmassen von 600 bis 25000 oder Mischungen dieser Verbindungen geeignet.

Optional, aber bevorzugt, ist die Mitverwendung einer Säure d) in den erfindungsgemäßen Klarspülmitteln. Hier kommen insbesondere organische (Carbon)säuren in Frage. Als organische Di- oder Tricarbonsäuren mit 2 bis 6 C-Atomen kommen z. B. Äpfelsäure, Weinsäure, Oxalsäure, Malonsäure, Bernsteinsäure, Glutarsäure, Adipinsäure, insbesondere aber Zitronensäure in Betracht. Im Rahmen der vorliegenden technischen Lehre sind auch Mischungen unterschiedlicher Einzelsubstanzen der Gruppen a), b), c) und/oder d) bzw. e) geeignet.

Daneben können die Klarspülmittel noch weitere übliche Hilfs- und Zusatzstoffe enthalten. Hierbei sind insbesondere Tenside, und zwar sowohl nichtionische, anionische, kationische und zwitterionische Tenside zu nennen. Dabei ist die Mitverwendung von nichtionischen Tensiden, beispielsweise aus der Gruppe der Fettalkoholalkoxylate, vorzugsweise der -ethoxylate, Hydroxymischether oder Alkyl(oligo)glycoside bevorzugt.

**[0009]** Die Klarspülmittel der vorliegenden Erfindung im Sinne der ersten Ausführungsform sind wässrig, wobei der Wasseranteil im Bereich von 10 bis 90 Gew.-%, bezogen auf die Mittel liegen kann. Die wässrigen Klarspülmittel enthalten die Polyolalkylether bevorzugt in Mengen von 1 bis 50 Gew.-%, vorzugsweise 2 bis 45 Gew.-% und insbesondere von 5 bis 35 Gew.-%. Der Lösungsvermittler ist in Mengen von 1 bis 25 Gew.-%, vorzugsweise von 1 bis 5 Gew.-% enthalten und das nichtwässrige Lösungsmittel in Mengen zwischen 1 und 50 Gew.-%, vorzugsweise 1 bis 35 Gew.-%. Die Säuren sind typischerweise in Mengen bis 10 Gew.-% enthalten.

**[0010]** Die erfindungsgemäßen Klarspüler werden üblicherweise separat in die Geschirrspülmaschine gegeben. Die Mittel eignen sich aber auch, um als Compounds beispielsweise in flüssige Reinigerformulierungen, insbesondere Geschirrspülmittel und vorzugsweise maschinellen Geschirrspülmitteln eingearbeitet zu werden.

**[0011]** Ein weiterer Gegenstand der vorliegenden Erfindung betrifft Mittel, enthaltend Polyolalkylether gemäß der obigen Beschreibung, mindestens ein Enzym und mindestens ein Bleichmittel sowie optional weitere Hilfs- und Zusatzstoffe.

Dabei kann es sich sowohl um feste, als auch um flüssige oder gelförmige Mittel handeln. Diese enthalten die Poly-

olalkylether als Klarspüladditiv. Typischerweise handelt es sich hierbei um maschinelle Geschirrspülmittel, insbesondere um solche mit Multifunktionseigenschaften. Die Mittel können aber auch in Handgeschirrspülmitteln eingesetzt werden. Die Mittel enthalten die erfindungsgemäßen Polyolalkylether vorzugsweise in Mengen von 0,1 bis maximal 50 Gew.-%. Ein bevorzugter Bereiche betrifft dabei den Gehalt von 1 bis 35 Gew.-%. Zwingend ist, neben der Anwesenheit der Polyolalkylether, ein Gehalt an mindestens einem Enzym und mindestens einem Bleichmittel.

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 licheniformis* und *Streptomyces griseus* gewonnene enzymatische Wirkstoffe. Vorzugsweise werden Proteasen vom Subtilisin-Typ und insbesondere Proteasen, die aus *Bacillus lentus* gewonnen werden, eingesetzt. Auch Mischungen von Enzymen können verwendet werden. Ihr Anteil kann etwa 0,1 bis 10, vorzugsweise 0,2 bis 5 Gew.-% betragen. Es kann aber auch vorteilhaft sein, wenn die Mittel 0,2 bis 6, bzw. 1 bis 5 Gew.-% an Enzymen aufweisen. Die Enzyme können an Trägerstoffen adsorbiert oder in Hüllsubstanzen eingebettet sein, um sie gegen vorzeitige Zersetzung zu schützen.

Als Bleichmittel können an sich bekannte Borate, Peroxidverbindungen und chlorhaltige Bleichmittel allein oder in Kombination eingesetzt werden. 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 persäure Salze der Persäuren wie Perbenzoate, Peroxyphthalate oder Diperoxydodecandisäure. Sie werden üblicherweise in Mengen von 0,1 bis 40 Gew.-% eingesetzt. Bevorzugt ist der Einsatz von Natriumperborat-Monohydrat in Mengen von 5 bis 20 Gew.-% und insbesondere von 5 bis 15 Gew.-%. Weiterhin bevorzugt ist der Einsatz von Natrium-percarbonat in Verbindung mit Alkyl- und/oder Alkenyloligoglycosiden.

**[0012]** Die erfindungsgemäßen Spül- und Reinigungsmittel im Sinne der zweiten Ausführungsform können als weitere übliche Inhaltsstoffe bzw. Hilfs- und Zusatzstoffe, beispielsweise Lösungsvermittler wie oben beschrieben, insbesondere aber niedere Alkohole, wie Ethanol, Isopropylalkohol, Ethylenglycol, Propylenglycol, Butylglycol, Diethylenglycol, Propylenglycolmonobutylether, Polyethylen- bzw. polypropylenglycolether, vorzugsweise mit Molmassen von 600 bis 1 500, maximal bis 5000, oder insbesondere Butyldiglycol enthalten. Auch höhermolekulare Polyethylenglykole mit Molgewichten über 25000 sind geeignet.

In vielen Fällen ist eine zusätzliche bakterizide Wirkung erwünscht, weswegen die Spül- und Reinigungsmittel kationische Tenside oder Biozide, beispielsweise Glucoprotamin, enthalten können. Geeignete Builder sind Zeolithe, Schichtsilicate, Phosphate sowie Ethylendiamintetraessigsäure, Nitrilotriessigsäure, Citronensäure und deren Salz, sowie anorganische Phosphonsäuren und deren Derivate.

Als Verdickungsmittel können beispielsweise gehärtetes Rizinusöl, Salze von langkettigen Fettsäuren, die vorzugsweise in Mengen von 0,1 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 Polyallylethers der Sucrose quervernetzt sind und die eine relative Molekülmasse oberhalb 1000000 besitzen. Die quervernetzten Polyacrylate werden vorzugsweise in Mengen nicht über 1 Gew.-% besonders bevorzugt in Mengen von 0,2 bis 0,7 Gew.-% eingesetzt. Weiterhin können die Mittel Phosphate enthalten.

**[0013]** Neben den oben beschriebenen Hilfs- und Zusatzstoffen können die Mittel auch Tenside ausgewählt aus den anionischen, kationischen, zwitterionischen oder nichtionischen Tensiden allein oder in Kombination enthalten. Dabei können diese Tenside in Summe in Mengen von 1 bis 25 Gew.-%, bezogen auf das Gewicht des Mittels enthalten sein. Die erfindungsgemäßen Spül- und Reinigungsmittel können vorzugsweise nichtionische Tenside enthalten. Typische Beispiele für nichtionische Tenside sind 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. Bevorzugt sind die weiteren nichtionischen Tenside ausgewählt aus der Gruppe, die gebildet wird von Alkoxyaten von Alkanolen, insbesondere Fettalkoholpolyethylenglykol/polypropylenglycolether (FAEO/PO) bzw. Fettalkoholpolypropylenglykol/polyethylenglycolether (FA-PO/EO), endgruppenverschlossene Alkoxyate von Alkanolen, insbesondere endgruppenverschlossene Fettalkoholpolyethylenglykol/polypropylenglycolether bzw. endgruppenverschlossene Fettalkoholpolypropylenglykol/polyethylenglycolether, und Fettsäureniedrigalkylester und Aminoxiden. Weiterhin kann der Einsatz von Alkyl- und/oder Alkenyloligoglykoside bevorzugt sein.

Die nichtionischen Tenside können in den erfindungsgemäßen Spül- und Reinigungsmitteln 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.

**[0014]** Gemäß der vorliegenden Erfindung können die erfindungsgemäßen Spül- und Reinigungsmittel auch anionische Tenside enthalten. Typische Beispiele für anionische Tenside sind Seifen, Alkylbenzolsulfonate, sekundäre Alkansulfonate, Olefinsulfonate, Alkylethersulfonate, Glycerinethersulfonate,  $\alpha$ -Methylestersulfonate, Sulfotettsäuren, 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 Acylactylate, 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. Vorzugsweise sind die anionischen Tenside ausgewählt aus der Gruppe, die gebildet wird von Alkyl- und/oder Alkenylsulfate, Alkylethersulfate, Alkylbenzolsulfonate, Monoglycerid(ether)sulfate und Alkansulfonate, insbesondere Fettalkoholsulfate, Fettalkoholethersulfate, sekundäre Alkansulfonate und lineare Alkylbenzolsulfonate.

Sofern anionische Tenside enthalten sind, können die Spül- und Reinigungsmittel 0,01 bis 20 Gew.-%, vorzugsweise 0,25 bis 15 Gew.-%, insbesondere 0,4 bis 10 Gew.-% anionische Tenside enthalten, berechnet als Aktivsubstanz, bezogen auf die Mittel. Den zu 100 Gew.-% fehlenden Rest können Hilfs- und Zusatzstoffe sowie Wasser darstellen. Weiterhin können noch weitere Hilfsmittel enthalten sein, wie z.B. anorganische Salze, wie Sulfate, Chloride, Carbonate bzw. Hydrogencarbonate. Auch die Mitverwendung von Silikaten kann vorteilhaft sein.

**[0015]** Die Reinigungsmittel der vorliegenden Erfindung in ihrer zweiten Ausführungsform werden vorzugsweise in fester Form angeboten bzw. hergestellt, wobei dies jeder Art von Pulvern, Granulaten aber auch Tabletten und ähnliche Formkörper umfasst.

Wesentlich ist, dass diese festen Mittel die oben beschriebenen Polyolalkylether enthalten, vorzugsweise in Mengen von 1 bis 45 Gew.-%, insbesondere in Mengen von 1 bis 30 Gew.-% und besonders bevorzugt in Mengen von 1 bis 25 Gew.-%.

Die Herstellung solcher festen Mittel kann dabei auf allen dem Fachmann hierzu bekannten Wegen vorgenommen werden, z.B. durch Granulation, Extrusion, Sprühtrocknung, Wirbelschichtgranulation, Pressagglomeration, Walzenkompaktierung, Pelletierung oder Tablettieren. Die festen Reinigungsmittel im Sinne der vorliegenden Erfindung enthalten neben den Polyolalkylethern noch weitere Inhaltsstoffe, vorzugsweise Tenside, Builder und Hilfs- oder Zusatzstoffe. Zu den Einzelheiten und Charakterisierung dieser Inhaltsstoffe sei auf die obige Beschreibung verwiesen.

Die festen Mittel enthalten Polyolalkylether und nichtionische Tenside vorzugsweise im Mengenverhältnis von 99 : 1 bis 1 : 99, wobei das Verhältnis 90 : 10 bis 10 : 90 besonders bevorzugt sein kann. Vorzugsweise liegen die Ether und die nichtionischen Tenside aber in einem Gewichtsverhältnis von 65 : 35 bis 35 : 65 und insbesondere von 50 : 50 vor. Dabei kann es vorteilhaft sein, wenn bei granulierten Mitteln noch Polymere, insbesondere Polyethylenglykole mit einem Molgewicht von größer 5000 enthalten sind.

Bevorzugt ist weiterhin die Mitverwendung von Bleichmitteln, insbesondere von peroxidhaltigen Bleichmitteln. Auch die Mitverwendung von wasserenthärtenden Substanzen, beispielsweise Phosphaten, Polyacrylaten und/oder anderen wasserenthärtenden Polymeren, insbesondere Copolymeren ist bevorzugt.

Die festen Mittel eignen sich insbesondere zum Reinigen harter Oberflächen und besonders als Reinigungsmittel für das automatische Geschirrspülen (sog. "automatic dish detergents" kurz ADD).

**[0016]** Ein weiterer Aspekt der vorliegenden Erfindung betrifft die Verwendung von Polyolalkylethern gemäß der obigen Beschreibung in Reinigungsmitteln, vorzugsweise in Mitteln zum maschinellen Geschirrspülen. Dabei sind Verbindungen der allgemeinen Formel (I) besonders bevorzugt. Die Mitverwendung von Bleichmitteln sowie Enzymen ist bevorzugt.

## Beispiele

### 1. Untersuchung der Klarspüleistung

**[0017]** Die Beurteilung des Klarspülvermögens erfolgt visuell durch Testpersonen. Dabei wurden Gläser, Besteck, Kunststoff- sowie Porzellanteller unter definierten Bedingungen (Wasser mit 2, 16 bzw. 21 °dH - je nach Formulierung, 50 g Standard-Anschmutzung\*) in einer Haushaltsgeschirrspülmaschine gespült.

**[0018]** Danach wurde das Spülgut unter definierten Lichtverhältnissen nach Flecken- und Belagsbildung beurteilt. Die Angabe der Ergebnisse erfolgt als "deutlich besser (++)/ besser (+)/ gleich (0)/ schlechter als Standard (-)", wobei der Standard in jeder Testreihe auf 0 gesetzt wurde.

**[0019]** In den nachfolgenden Tabellen sind die Versuchsergebnisse dargestellt, wobei V1 ein Vergleichsversuch (=

## EP 1 607 468 A2

Standard) und I bis XI die erfindungsgemäßen Beispiele wiedergeben.

**[0020]** Es wurden folgende Polyolalkylether getestet:

- A: C16/18-Glycerinmono-/diether
- B: C16/18-Glycerinmonoether
- C: C 18-Pentaerythritmonoether
- D: Produkt A als Granulat
- E: 90 Gew.-% A + Gew.-10 % PEG 6000

**[0021]** Weitere im Test verwendete Tenside:

- F: C12-C14 Fettalkohol mit 5 Mol Ethylenoxid pro Mol Fettalkohol
- G: Hydroxymischether auf Basis eines alkoxylierten Fettalkohols
- H: C8-10-Alkyl-1.5-glucosid.

**[0022]** \*Standard-Anschmutzung: Bezogen auf 1000 g: Mischung aus je 25 g Ketchup, Senf und Bratensauce, 300g Margarine, 150 g Trinkmilch, 15 g Kartoffelstärke, 9 g Eigelb, 3g Benzoesäure, Rest: Wasser.

**[0023]** Im Test verwendete feste Formulierungen (alle Angaben in Gew.-%):

| Bestandteil                          | Reiniger-Pulver | Reiniger-Tablette | "3 in 1" Pulver | "3 in 1" Tablette | "3 in 1" Tablette |
|--------------------------------------|-----------------|-------------------|-----------------|-------------------|-------------------|
|                                      | 1               | 2                 | 3a              | 3b                | 3c                |
| <b>Tensid</b>                        | 1/2             | 1/2 2             | 3,5/7           | 3,5/7             | 0                 |
| <b>Natriumsulfat</b>                 | 2               | 0,5               | 2               | 2,5               | 2,5               |
| <b>Natriumsilikat</b>                | 3               | 0                 | 0,5             | 5                 | 5                 |
| <b>Natriumhydrogencarbonat</b>       | 2               | 2                 | 8               | 0                 | 0                 |
| <b>Tetranatriumdiphosphat</b>        | 1               | 1                 | 1               | 1,5               | 1,5               |
| <b>Pentanatriumtriphosphat</b>       | 56,6 / 55,6     | 66/65             | 54,5/51         | 61,2/57,7         | 64,7              |
| <b>HEDP-Na4</b>                      | 0               | 0,2               | 0,5             | 0,5               | 0,5               |
| <b>Benzotriazol</b>                  | 0,2             | 0,2               | 0,2             | 0                 | 0                 |
| <b>Na-perborat*1H<sub>2</sub>O</b>   | 0               | 11                | 0               | 12                | 12                |
| <b>Natriummetaborat</b>              | 0               | 0,3               | 0               | 0                 | 0                 |
| <b>TAED</b>                          | 2               | 3                 | 3               | 1,5               | 1,5               |
| <b>Natriumcarbonat</b>               | 25              | 9                 | 15              | 0                 | 0                 |
| <b>Natriumpercarbonat</b>            | 5               | 0                 | 9               | 0                 | 0                 |
| <b>Protease</b>                      | 0,5             | 1,5               | 0,5             | 2,5               | 2,5               |
| <b>Amylase</b>                       | 1               | 1                 | 1               | 2,5               | 2,5               |
| <b>Natriumhydrogenphosphat</b>       | 0,5             | 0,2               | 0,2             | 0,2               | 0,2               |
| <b>NaCl</b>                          | 0,2             | 0,1               | 0,1             | 0,1               | 0,1               |
| <b>Polyethylenglycol (MG 6000)</b>   | 0               | 3                 | 0               | 2                 | 2                 |
| <b>Acusol 587, (Rohm &amp; Haas)</b> | 0               | 0                 | 1               | 5                 | 5                 |

### 1.1 Anwendung in Mitteln für automatisches Geschirrspülen

**[0024]** Für diesen Test wurde der erfindungsgemäße Polyolalkylether in eine Reiniger-Pulverformulierung 1 eingearbeitet und zu Beginn des Reinigungszyklus in die Spülmaschine zudosiert. Es wurde mit Wasser bei 2 °dH gespült.

# EP 1 607 468 A2

Tabelle 1.1a:

| Klarspülvermögen des jeweiligen Produktes in der Reiniger-Pulverformulierung 1. |    |   |    |     |    |   |    |
|---------------------------------------------------------------------------------|----|---|----|-----|----|---|----|
| Gew.-% AS in der Formulierung                                                   | VI | I | II | III | IV | V | VI |
| F                                                                               | 1  |   |    |     |    |   |    |
| A                                                                               |    | 1 | 2  |     |    |   |    |
| B                                                                               |    |   |    | 1   |    |   |    |
| D                                                                               |    |   |    |     | 1  | 2 |    |
| A + G (50:50)                                                                   |    |   |    |     |    |   | 1  |
| Klarspülvermögen an                                                             |    |   |    |     |    |   |    |
| Besteck                                                                         | 0  | + | +  | +   | +  | + | +  |
| Porzellan                                                                       | 0  | 0 | +  | 0   | 0  | + | +  |
| Glas                                                                            | 0  | 0 | +  | 0   | 0  | + | 0  |
| Kunststoff                                                                      | 0  | 0 | 0  | 0   | 0  | 0 | 0  |

**[0025]** Der Tabelle 1.1a ist zu entnehmen, dass die erfindungsgemäßen Polyolalkylether als Klarspülkomponenten besser als das Vergleichstensid sind. Dies zeigt sich besonders am Klarspülvermögen an Porzellan und Besteck.

## 1.2 Anwendung als Klarspüler

**[0026]** Für diese Tests wurde das jeweilige Produkt zu Beginn des Klarspülgangs direkt in die Spülmaschine zudosiert. Es wurde bei diesen Versuchen mit Wasser von 2 °dH gespült.

Tabelle 1.2a:

| Klarspülvermögen des jeweiligen Produktes unter Mitverwendung eines handelsüblichen pulverförmigen Geschirrspülmittels: |     |     |     |     |     |     |     |
|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|
| Zudosierung in g AS                                                                                                     | V1  | I   | II  | III | IV  | V   | VI  |
| F                                                                                                                       | 0,6 |     |     |     |     |     |     |
| A                                                                                                                       |     | 0,6 | 1,0 |     |     |     |     |
| B                                                                                                                       |     |     |     | 0,6 |     |     |     |
| C                                                                                                                       |     |     |     |     | 0,6 |     |     |
| A + F (50:50)                                                                                                           |     |     |     |     |     | 0,6 |     |
| A + H (50:50)                                                                                                           |     |     |     |     |     |     | 0,6 |
| Klarspülvermögen an                                                                                                     |     |     |     |     |     |     |     |
| Besteck                                                                                                                 | 0   | +   | ++  | +   | +   | +   | +   |
| Porzellan                                                                                                               | 0   | +   | +   | +   | +   | +   | +   |
| Glas                                                                                                                    | 0   | 0   | +   | 0   | +   | 0   | +   |
| Kunststoff                                                                                                              | 0   | 0   | 0   | 0   | 0   | 0   | +   |

Tabelle 1.2b:

| Klarspülvermögen der erfindungsgemäßen Polyolalkylether unter Verwendung eines handelsüblichen Geschirrspülmittels in Tablettenform: |     |     |     |     |    |   |    |
|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----|-----|-----|-----|----|---|----|
| Zudosierung in g AS                                                                                                                  | V1  | I   | II  | III | IV | V | VI |
| F                                                                                                                                    | 0,6 |     |     |     |    |   |    |
| A                                                                                                                                    |     | 0,6 | 1,0 |     |    |   |    |

# EP 1 607 468 A2

Tabelle 1.2b: (fortgesetzt)

| Klarspülvermögen der erfindungsgemäßen Polyolalkylether unter Verwendung eines handelsüblichen Geschirrspülmittels in Tablettenform: |    |   |    |     |     |     |     |
|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|---|----|-----|-----|-----|-----|
| Zudosierung in g AS                                                                                                                  | V1 | I | II | III | IV  | V   | VI  |
| B                                                                                                                                    |    |   |    | 0,6 |     |     |     |
| C                                                                                                                                    |    |   |    |     | 0,6 |     |     |
| A + F (50:50)                                                                                                                        |    |   |    |     |     | 0,6 |     |
| A + H (50:50)                                                                                                                        |    |   |    |     |     |     | 0,6 |
| Klarspülvermögen an                                                                                                                  |    |   |    |     |     |     |     |
| Besteck                                                                                                                              | 0  | + | ++ | +   | +   | +   | +   |
| Porzellan                                                                                                                            | 0  | + | +  | +   | +   | +   | +   |
| Glas                                                                                                                                 | 0  | + | +  | +   | +   |     | +   |
| Kunststoff                                                                                                                           | 0  | 0 | 0  | 0   | 0   | 0   | +   |

**[0027]** Den Tabellen 1.2a und 1.2b ist zu entnehmen, dass die erfindungsgemäßen Verbindungen als Klarspülkomponenten besser als das Vergleichstensid sind. Dies zeigt sich besonders am Klarspülvermögen an Porzellan und Besteck.

## 1.3 Anwendung in "2 in 1" Formulierungen

**[0028]** Für diese Tests wurde das jeweilige Produkt

- a) in eine Reiniger-Pulverformulierung 1 eingearbeitet,
- b) in eine Reiniger-Tabletten-Formulierung 2 eingearbeitet und anschließend zu einer Tablette verpresst,
- c) zusätzlich zu einer Reinigertablette als separates Produkt jeweils zu Beginn des Reinigungszyklus in die Spülmaschine zudosiert.

Tabelle 1.3a:

| Klarspülvermögen des jeweiligen Produktes, eingearbeitet in die Reiniger-Pulverformulierung 1. |     |     |    |     |     |     |    |     |      |     |    |     |
|------------------------------------------------------------------------------------------------|-----|-----|----|-----|-----|-----|----|-----|------|-----|----|-----|
| Gew.-% AS in der Formulierung                                                                  | VI  | I   | II | III | IV  | V   | VI | VII | VIII | IX  | X  | XI  |
| F                                                                                              | 3,5 |     |    |     |     |     |    |     |      |     |    |     |
| A                                                                                              |     | 3,5 | 7  |     |     |     |    |     |      |     |    |     |
| B                                                                                              |     |     |    | 3,5 |     |     |    |     |      |     |    |     |
| C                                                                                              |     |     |    |     | 3,5 |     |    |     |      |     |    |     |
| D                                                                                              |     |     |    |     |     | 3,5 | 7  |     |      |     |    |     |
| E                                                                                              |     |     |    |     |     |     |    | 3,5 |      |     |    |     |
| A + F (50:50)                                                                                  |     |     |    |     |     |     |    |     | 3,5  |     |    |     |
| A + G (50:50)                                                                                  |     |     |    |     |     |     |    |     |      | 3,5 | 7  |     |
| A + H (50:50)                                                                                  |     |     |    |     |     |     |    |     |      |     |    | 3,5 |
| Klarspülvermögen an                                                                            |     |     |    |     |     |     |    |     |      |     |    |     |
| Besteck                                                                                        | 0   | +   | ++ | +   | +   | +   | ++ | +   | +    | +   | ++ | +   |
| Porzellan                                                                                      | 0   | +   | ++ | +   | +   | +   | +  | +   | +    | +   | +  | +   |
| Glas                                                                                           | 0   | 0   | +  | +   | 0   | +   | +  | +   | 0    | +   | +  | +   |
| Kunststoff                                                                                     | 0   | 0   | 0  | 0   | 0   | 0   | +  | 0   | 0    | 0   | 0  | +   |

Tabelle 1.3b:

| Klarspülvermögen des jeweiligen Produktes, eingearbeitet in die Reiniger-Tablettenformulierung 2 als gepresste Tablette: |     |     |    |     |     |     |    |     |      |     |    |     |
|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----|-----|----|-----|-----|-----|----|-----|------|-----|----|-----|
| Gew.-% AS in der Formulierung                                                                                            | V1  | I   | II | III | IV  | V   | VI | VII | VIII | IX  | X  | XI  |
| F                                                                                                                        | 3,5 |     |    |     |     |     |    |     |      |     |    |     |
| A                                                                                                                        |     | 3,5 | 7  |     |     |     |    |     |      |     |    |     |
| B                                                                                                                        |     |     |    | 3,5 |     |     |    |     |      |     |    |     |
| C                                                                                                                        |     |     |    |     | 3,5 |     |    |     |      |     |    |     |
| D                                                                                                                        |     |     |    |     |     | 3,5 | 7  |     |      |     |    |     |
| E                                                                                                                        |     |     |    |     |     |     |    | 3,5 |      |     |    |     |
| A + F (50:50)                                                                                                            |     |     |    |     |     |     |    |     | 3,5  |     |    |     |
| A + G (50:50)                                                                                                            |     |     |    |     |     |     |    |     |      | 3,5 | 7  |     |
| A + H (50:50)                                                                                                            |     |     |    |     |     |     |    |     |      |     |    | 3,5 |
| Klarspülvermögen an Besteck                                                                                              | 0   | +   | ++ | +   | +   | +   | +  | +   | +    | +   | ++ | +   |
| Porzellan                                                                                                                | 0   | +   | +  | +   | +   | ++  | +  | +   | +    | +   | +  | +   |
| Glas                                                                                                                     | 0   | 0   | +  | +   | 0   | +   | +  | +   | 0    | 0   | +  | +   |
| Kunststoff                                                                                                               | 0   | 0   | 0  | 0   | +   | 0   | 0  | 0   | 0    | 0   | 0  | +   |

Tabelle 1.3c:

| Klarspülvermögen unter gleichzeitiger, jedoch separater Zugabe des jeweiligen Produktes zu einer Tablette eines handelsüblichen Geschirrspülmittels: |     |     |     |     |     |     |     |
|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|
| Zudosierung in g AS                                                                                                                                  | V1  | I   | II  | III | IV  | V   | VI  |
| F                                                                                                                                                    | 0,6 |     |     |     |     |     |     |
| A                                                                                                                                                    |     | 0,6 | 1,0 |     |     |     |     |
| B                                                                                                                                                    |     |     |     | 0,6 |     |     |     |
| C                                                                                                                                                    |     |     |     |     | 0,6 |     |     |
| A + F (50:50)                                                                                                                                        |     |     |     |     |     | 0,6 |     |
| A + H (50:50)                                                                                                                                        |     |     |     |     |     |     | 0,6 |
| Klarspülvermögen an                                                                                                                                  |     |     |     |     |     |     |     |
| Besteck                                                                                                                                              | 0   | +   | ++  | +   | +   | +   | +   |
| Porzellan                                                                                                                                            | 0   | +   | +   | +   | +   | +   | +   |
| Glas                                                                                                                                                 | 0   | +   | +   | +   | 0   | +   | +   |
| Kunststoff                                                                                                                                           | 0   | 0   | 0   | 0   | 0   | 0   | +   |

**[0029]** Den Tabellen 1.3a bis 1.3c ist deutlich zu entnehmen, dass die erfindungsgemäßen Tenside als Klarspülkomponenten weitaus besser als das Vergleichstensid sind. Dies zeigt sich besonders am Klarspülvermögen an Porzellan und Besteck.

#### 1.4 Anwendungen in "3 in 1" Formulierungen

**[0030]** Die Versuche mit "3 in 1" Formulierungen wurden mit Wasser bei 21 °dH durchgeführt. Für diese Tests wurde das jeweilige Produkt

# EP 1 607 468 A2

- a) in eine "3 in 1" Pulverformulierung 3a eingearbeitet,  
b) in eine "3 in 1" Tabletten-Formulierung 3b eingearbeitet und anschließend zu einer Tablette verpresst,  
c) zusätzlich zu einer "3 in 1" Tablette (Tablettenformulierung 3c) als separates Produkt jeweils zu Beginn des Reinigungszyklus in die Spülmaschine zudosiert.

Tabelle 1.4a:

| Klarspülvermögen des jeweiligen Produktes, eingearbeitet in die "3 in 1" Pulverformulierung 3a: |     |     |    |     |     |     |     |     |      |     |    |     |
|-------------------------------------------------------------------------------------------------|-----|-----|----|-----|-----|-----|-----|-----|------|-----|----|-----|
| Gew.- % AS in der Formulierung                                                                  | V1  | I   | II | III | IV  | V   | VI  | VII | VIII | IX  | X  | XI  |
| F                                                                                               | 3,5 |     |    |     |     |     |     |     |      |     |    |     |
| A                                                                                               |     | 3,5 | 7  |     |     |     |     |     |      |     |    |     |
| B                                                                                               |     |     |    | 3,5 |     |     |     |     |      |     |    |     |
| C                                                                                               |     |     |    |     | 3,5 |     |     |     |      |     |    |     |
| D                                                                                               |     |     |    |     |     | 3,5 |     |     |      |     |    |     |
| E                                                                                               |     |     |    |     |     |     | 3,5 | 7   |      |     |    |     |
| A + F (50:50)                                                                                   |     |     |    |     |     |     |     |     | 3,5  |     |    |     |
| A + G (50:50)                                                                                   |     |     |    |     |     |     |     |     |      | 3,5 | 7  |     |
| A + H (50:50)                                                                                   |     |     |    |     |     |     |     |     |      |     |    | 3,5 |
| Klarspülvermögen an Besteck                                                                     | 0   | +   | ++ | +   | +   | +   | +   | ++  | +    | +   | ++ | +   |
| Porzellan                                                                                       | 0   | +   | +  | +   | +   | +   | +   | +   | +    | +   | ++ | +   |
| Glas                                                                                            | 0   | 0   | +  | +   | +   | 0   | 0   | +   | +    | +   | +  | +   |
| Kunststoff                                                                                      | 0   | 0   | 0  | 0   | 0   | 0   | 0   | 0   | 0    | 0   | 0  | +   |

Tabelle 1.4b:

| Klarspülvermögen des jeweiligen Produktes, eingearbeitet in die "3 in 1" Tablettenformulierung 3b als gepresste Tablette: |     |     |    |     |     |     |     |     |      |     |    |     |
|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----|-----|----|-----|-----|-----|-----|-----|------|-----|----|-----|
| Gew.-% AS in der Formulierung                                                                                             | V1  | I   | II | III | IV  | V   | VI  | VII | VIII | IX  | X  | XI  |
| F                                                                                                                         | 3,5 |     |    |     |     |     |     |     |      |     |    |     |
| A                                                                                                                         |     | 3,5 | 7  |     |     |     |     |     |      |     |    |     |
| B                                                                                                                         |     |     |    | 3,5 |     |     |     |     |      |     |    |     |
| C                                                                                                                         |     |     |    |     | 3,5 |     |     |     |      |     |    |     |
| D                                                                                                                         |     |     |    |     |     | 3,5 |     |     |      |     |    |     |
| E                                                                                                                         |     |     |    |     |     |     | 3,5 | 7   |      |     |    |     |
| A + F (50:50)                                                                                                             |     |     |    |     |     |     |     |     | 3,5  |     |    |     |
| A + G (50:50)                                                                                                             |     |     |    |     |     |     |     |     |      | 3,5 | 7  |     |
| A + H (50:50)                                                                                                             |     |     |    |     |     |     |     |     |      |     |    | 3,5 |
| Klarspülvermögen an Besteck                                                                                               | 0   | +   | ++ | +   | +   | +   | +   | ++  | +    | +   | ++ | +   |
| Porzellan                                                                                                                 | 0   | +   | ++ | +   | +   | +   | +   | +   | +    | +   | +  | +   |
| Glas                                                                                                                      | 0   | 0   | +  | +   | 0   | 0   | 0   | +   | +    | +   | +  | +   |
| Kunststoff                                                                                                                | 0   | 0   | 0  | 0   | 0   | 0   | 0   | 0   | +    | 0   | 0  | +   |

Tabelle 1.4c:

| Klarspülvermögen unter gleichzeitiger, jedoch separater Zugabe des jeweiligen Produktes zu einer Tablette der "3 in 1" Tablettenformulierung 3c: |     |     |     |     |     |     |     |
|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|
| Zudosierung in g AS                                                                                                                              | V1  | I   | II  | III | IV  | V   | VI  |
| F                                                                                                                                                | 0,6 |     |     |     |     |     |     |
| A                                                                                                                                                |     | 0,6 | 1,0 |     |     |     |     |
| B                                                                                                                                                |     |     |     | 0,6 |     |     |     |
| C                                                                                                                                                |     |     |     |     | 0,6 |     |     |
| A + F (50:50)                                                                                                                                    |     |     |     |     |     | 0,6 |     |
| A + H (50:50)                                                                                                                                    |     |     |     |     |     |     | 0,6 |
| Klarspülvermögen an                                                                                                                              |     |     |     |     |     |     |     |
| Besteck                                                                                                                                          | 0   | +   | ++  | +   | +   | +   | +   |
| Porzellan                                                                                                                                        | 0   | +   | ++  | +   | +   | +   | +   |
| Glas                                                                                                                                             | 0   | 0   | +   | 0   | 0   | +   | +   |
| Kunststoff                                                                                                                                       | 0   | 0   | 0   | 0   | 0   | 0   | +   |

**[0031]** Den Tabellen 1.4a bis 1.4c ist zu entnehmen, dass die erfindungsgemäßen Tenside als Klarspülkomponenten besser als das Vergleichstensid sind. Dies zeigt sich besonders am Klarspülvermögen an Porzellan und Besteck.

## 2. Trocknungsleistung

**[0032]** Die Beurteilung der Trocknungsleistung erfolgt durch Zählen der an dem Spülgut noch haftenden Tropfen. Dabei werden Gläser, Besteck, Kunststoff- sowie Porzellanteller unter definierten Bedingungen (Wasser mit 21 °dH, 50 g Standard-Anschmutzung) in einer Haushaltsgeschirrspülmaschine gespült.

Nach Beendigung des Spülprogramms wird das Spülgut unter definierten Lichtverhältnissen nach Tropfenanzahl beurteilt. Die Angabe der Ergebnisse erfolgt als "deutlich besser (++)/besser (+)/ gleich (0)/ schlechter (-) als Standard", wobei in jeder Versuchsreihe der Standard auf 0 gesetzt wird. In den nachfolgenden Tabellen sind die Versuchsergebnisse dargestellt, wobei V1 ein Vergleichsversuch (= Standard) und I bis V die erfindungsgemäßen Beispiele wiedergeben.

### 2.1 Anwendungen in "3 in 1" ADD-Formulierungen

**[0033]** Für diese Tests wurde das jeweilige Produkt

- a) in eine "3 in 1" Pulverformulierung 3a eingearbeitet,
- b) in eine "3 in 1" Tabletten-Formulierung 3b eingearbeitet und anschließend zu einer Tablette verpresst,
- c) zusätzlich zu einer "3 in 1" Tablette (Tablettenformulierung 3c) als separates Produkt jeweils zu Beginn des Reinigungszyklus in die Spülmaschine zudosiert.

Tabelle 2.4a:

| Trocknungsleistung des jeweiligen Produktes, eingearbeitet in die "3 in 1" Pulverformulierung 3a: |     |     |    |     |     |    |     |
|---------------------------------------------------------------------------------------------------|-----|-----|----|-----|-----|----|-----|
| Gew.- % AS in der Formulierung                                                                    | V1  | I   | II | III | V   | VI | IX  |
| F                                                                                                 | 3,5 |     |    |     |     |    |     |
| A                                                                                                 |     | 3,5 | 7  |     |     |    |     |
| B                                                                                                 |     |     |    | 3,5 |     |    |     |
| D                                                                                                 |     |     |    |     | 3,5 | 7  |     |
| A + G (50:50)                                                                                     |     |     |    |     |     |    | 3,5 |

## EP 1 607 468 A2

Tabelle 2.4a: (fortgesetzt)

| Trocknungsleistung des jeweiligen Produktes, eingearbeitet in die "3 in 1" Pulverformulierung 3a: |    |   |    |     |   |    |    |
|---------------------------------------------------------------------------------------------------|----|---|----|-----|---|----|----|
| Gew.-% AS in der Formulierung                                                                     | V1 | I | II | III | V | VI | IX |
| Trocknungsleistung an Besteck                                                                     | 0  | + | ++ | +   | + | ++ | +  |
| Porzellan                                                                                         | 0  | + | ++ | +   | + | +  | +  |
| Glas                                                                                              | 0  | 0 | +  | +   | + | +  | +  |
| Kunststoff                                                                                        | 0  | 0 | +  | 0   | 0 | 0  | 0  |

Tabelle 2.4b:

| Trocknungsleistung des jeweiligen Produktes, eingearbeitet in die "3 in 1" Tablettenformulierung 3b als gepresste Tablette: |     |     |    |     |     |    |     |
|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----|-----|----|-----|-----|----|-----|
| Gew.-% AS in der Formulierung                                                                                               | V1  | I   | II | III | V   | VI | IX  |
| F                                                                                                                           | 3,5 |     |    |     |     |    |     |
| A                                                                                                                           |     | 3,5 | 7  |     |     |    |     |
| C                                                                                                                           |     |     |    | 3,5 |     |    |     |
| D                                                                                                                           |     |     |    |     | 3,5 | 7  |     |
| A + H (50:50)                                                                                                               |     |     |    |     |     |    | 3,5 |
| Trocknungsleistung an Besteck                                                                                               | 0   | +   | ++ | +   | +   | ++ | +   |
| Porzellan                                                                                                                   | 0   | +   | ++ | +   | +   | ++ | +   |
| Glas                                                                                                                        | 0   | +   | +  | +   | +   | +  | +   |
| Kunststoff                                                                                                                  | 0   | 0   | +  | 0   | 0   | 0  | +   |

Tabelle 2.4c:

| Trocknungsleistung unter gleichzeitiger, jedoch separater Zugabe des jeweiligen Produktes zu einer Tablette der "3 in 1" Tablettenformulierung 3c: |     |     |     |     |     |     |
|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----|-----|-----|-----|-----|-----|
| Zudosierung in g AS                                                                                                                                | V1  | I   | II  | III | IV  | VI  |
| F                                                                                                                                                  | 0,6 |     |     |     |     |     |
| A                                                                                                                                                  |     | 0,6 | 1,0 |     |     |     |
| B                                                                                                                                                  |     |     |     | 0,6 |     |     |
| C                                                                                                                                                  |     |     |     |     | 0,6 |     |
| A + F (50:50)                                                                                                                                      |     |     |     |     |     | 0,6 |
| Trocknungsleistung an                                                                                                                              |     |     |     |     |     |     |
| Besteck                                                                                                                                            | 0   | +   | ++  | +   | ++  | +   |
| Porzellan                                                                                                                                          | 0   | +   | ++  | +   | +   | +   |
| Glas                                                                                                                                               | 0   | +   | +   | +   | +   | +   |
| Kunststoff                                                                                                                                         | 0   | 0   | 0   | 0   | 0   | 0   |

**[0034]** Den Tabellen 2.4a bis 2.4c ist zu entnehmen, dass die erfindungsgemäßen Tenside als Komponenten zur Steigerung der Trocknungsleistung besser als das Vergleichstensid sind. Dies zeigt sich besonders am Trocknungsvermögen an Porzellan und Besteck.

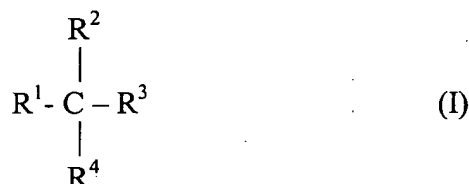
## Patentansprüche

## 1. Klarspülmittel, enthaltend mindestens

- 5 a) Wasser,  
 b) einen in Wasser unlöslichen Polyolalkylether dessen Alkoholkomponente mindestens zwei Hydroxylgruppen und drei bis sechs Kohlenstoffatomen enthält und dessen Alkylrest ausgewählt ist aus gesättigten und/oder ungesättigten verzweigten oder unverzweigten Alkylresten mit 10 bis 22 Kohlenstoffatomen, und  
 c) einen Lösungsvermittler  
 10 d) optional eine Säure, vorzugsweise eine organische Säure

2. Mittel nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet, dass** es zusätzlich ein nichtwässriges Lösungsmittel enthält.3. Mittel nach einem der Ansprüche 1 bis 2, **dadurch gekennzeichnet, dass** die Alkoholkomponente des Polyolethers Glycerin ist.  
154. Mittel nach einem der Ansprüche 1 bis 3, **dadurch gekennzeichnet, dass** der Alkylreste des Polyolethers ausgewählt ist aus gesättigten und/oder ungesättigten verzweigten oder unverzweigten Alkylresten mit 14 bis 22, vorzugsweise 14 bis 18 Kohlenstoffatomen.  
205. Mittel nach einem der Ansprüche 1 bis 4, **dadurch gekennzeichnet, dass** der Polyolalkylether mindestens eine frei Hydroxylgruppe aufweist.6. Mittel nach einem der Ansprüche 1 bis 5, **dadurch gekennzeichnet, dass** es Glycerinmonoalkylether enthält, wobei der Alkylrest gesättigt und unverzweigt ist und zwischen 14 und 18 Kohlenstoffatome aufweist.  
257. Mittel nach einem der Ansprüche 1 bis 6, **dadurch gekennzeichnet, dass** der Lösungsvermittler Cumolsulfonat ist.8. Mittel nach einem der Ansprüche 1 bis 7, **dadurch gekennzeichnet, dass** das Lösungsmittel ausgewählt ist aus Polyethylenglykol oder Mischungen dieser Verbindungen.  
309. Mittel nach einem der Ansprüche 1 bis 8, **dadurch gekennzeichnet, dass** das Mittel Zitronensäure enthält.10. Mittel nach einem der Ansprüche 1 bis 9, **dadurch gekennzeichnet, dass** es zwischen 10 und 90 Gew.-% Wasser enthält.  
3511. Mittel nach einem der Ansprüche 1 bis 10, **dadurch gekennzeichnet, dass** es den Polyolalkylether in Mengen von 1 bis 50 Gew.-%, vorzugsweise 2 bis 45 Gew.-% und insbesondere von 5 bis 35 Gew.-% enthält.12. Mittel nach einem der Ansprüche 1 bis 11, **dadurch gekennzeichnet, dass** es den Lösungsvermittler in Mengen von 1 bis 25 Gew.-%, vorzugsweise von 1 bis 5 Gew.-% enthält.  
4013. Mittel nach einem der Ansprüche 1 bis 12, **dadurch gekennzeichnet, dass** es zusätzlich noch Tenside, vorzugsweise nichtionische Tenside enthält.  
45

## 14. Verwendung von Polyolalkylethern der Formel (I)



55 in der R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup>, R<sup>3</sup> und R<sup>4</sup> unabhängig voneinander die Bedeutung OR<sup>5</sup>, CH<sub>2</sub>-OR<sup>5</sup>, OH, CH<sub>3</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>5</sub> oder H aufweisen und R<sup>5</sup> dabei jeweils unabhängig voneinander für ein Wasserstoffatom oder einen gesättigten, ungesättigten, verzweigten oder unverzweigten Alkyl- bzw. Alkenylrest mit 10 bis 22 Kohlenstoffatomen steht, in Reinigungsmitteln,

vorzugsweise in Mitteln zum maschinellen Geschirrspülen.

15. Verwendung nach Anspruch 14, wobei der Polyolalkylether in Kombination mit Bleichmitteln und Enzymen verwendet wird.

16. Mittel, enthaltend Polyolalkylether nach Anspruch 1, Enzyme und Bleichmittel sowie optional weitere Hilfs- und Zusatzstoffe.

17. Mittel nach Anspruch 16, **dadurch gekennzeichnet, dass** das Mittel fest ist.

18. Mittel nach den Ansprüchen 16 bis 17, **dadurch gekennzeichnet, dass** es zusätzlich nichtionische Tenside enthält.

19. Mittel nach den Ansprüchen 16 bis 18, **dadurch gekennzeichnet, dass** es Polyolalkylether und nichtionische Tenside im Mengenverhältnis von 99 : 1 bis 1 : 99 und bevorzugt 90 : 10 bis 10 : 90, vorzugsweise 65 : 35 bis 35 : 65 und insbesondere von 50 : 50 enthält.

20. Mittel nach den Ansprüchen 16 bis 19, **dadurch gekennzeichnet, dass** es wasserenthärtende Substanzen, vorzugsweise Phosphate und/oder Polyacrylate enthält.

21. Mittel nach den Ansprüchen 16 bis 20, **dadurch gekennzeichnet, dass** es die Polyolalkylether in Mengen von 1 bis 30 Gew.-%, vorzugsweise 1 bis 25 Gew.-% enthält.

22. Mittel nach den Ansprüchen 16 bis 21, **dadurch gekennzeichnet, dass** es Enzyme in Mengen von 0,1 bis 10 Gew.-%, vorzugsweise von 0,2 bis 5 Gew.-% enthält.

23. Mittel nach den Ansprüchen 16 bis 22, **dadurch gekennzeichnet, dass** es Bleichmittel in Mengen von 0,1 bis 40 Gew.-%, vorzugsweise 5 bis 20 Gew.-% und insbesondere von 5 bis 15 Gew.-% enthält.