



Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets



(11) **EP 1 645 618 A1**

(12) **EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG**

(43) Veröffentlichungstag:
12.04.2006 Patentblatt 2006/15

(51) Int Cl.:
C11D 1/72 (2006.01) C11D 3/34 (2006.01)

(21) Anmeldenummer: **05021124.2**

(22) Anmeldetag: **28.09.2005**

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

(30) Priorität: **07.10.2004 DE 102004048779**

(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) **Reinigungsmittel, enthaltend Polyolhydroxyalkylether**

(57) Beschrieben werden Klarspülmittel, enthaltend Wasser, einen in Wasser unlöslichen Polyolhydroxyalkylether dessen Alkoholkomponente mindestens zwei aber höchstens 6 Hydroxylgruppen und drei bis sechs Kohlenstoffatome enthält und dessen Alkylrest ausge-

wählt ist aus gesättigten und/oder ungesättigten verzweigten oder unverzweigten Alkylresten mit 10 bis 22 Kohlenstoffatomen, einen Lösungsvermittler sowie optional eine Säure.

EP 1 645 618 A1

Beschreibung

[0001] Die vorliegende Anmeldung betrifft Mittel für das maschinelle Geschirrspülen, wobei die Mittel Polyolhydroxyalkylether enthalten, sowie die Verwendung solcher Polyolhydroxyalkylether in Klarspül- bzw. Reinigungsmitteln, vorzugsweise zum maschinellen Geschirrspülen.

[0002] Klarspülmittel stellen üblicherweise Gemische aus schwachschäumenden nichtionischen Tensiden, typischerweise Fettalkoholpolyethylen/polypropylenglykolethern, Lösungsvermittlern (z. B. Cumolsulfonat), organischen Säuren (z. B. Zitronensäure) und Lösungsmitteln (z. B. Ethanol) dar. Die Aufgabe dieser Mittel besteht darin, die Grenzflächen-spannung 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.

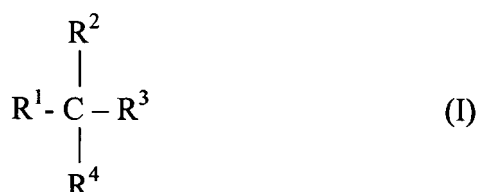
[0003] Die Aufgabe der vorliegenden Erfindung bestand darin, Klarspüler mit verbesserter Klarspüleistung zur Verfügung zu stellen, die sich gleichzeitig auch zu multifunktionalen Produkten formulieren lassen.

[0004] Gegenstand der vorliegenden Erfindung in ihrer ersten Ausführungsform sind Klarspülmittel, enthaltend mindestens a) Wasser, b) einen in Wasser unlöslichen Polyolhydroxyalkylether dessen Alkoholkomponente mindestens zwei aber höchstens 6 Hydroxylgruppen und drei bis sechs Kohlenstoffatomen enthält und dessen Alkylrest ausgewählt ist aus gesättigten und/oder ungesättigten verzweigten oder unverzweigten Hydroxyalkylresten mit 10 bis 22 Kohlenstoffatomen, vorzugsweise mit 2-Hydroxyalkylresten, und c) einen Lösungsvermittler sowie optional d) eine Säure, vorzugsweise eine organische Säure.

[0005] Die erfindungsgemäßen Klarspülmittel sind durch den Gehalt an Polyolhydroxyalkylethern b) gekennzeichnet. Derartig Ether selbst sind bekannt, wobei hier beispielsweise auf die Offenbarung der US 3,427,248 verwiesen wird. Die erfindungsgemäßen Polyolhydroxyalkylether weisen eine (Poly)alkoholkomponente auf und einen oder mehrere Alkylreste, die mindestens jeweils eine freie Hydroxyl-Funktion, vorzugsweise in der 2-Position der Kette tragen. Solche erfindungsgemäßen Verbindungen werden beispielweise hergestellt, indem man ein alpha-Alkylepoxid mit einem Polyol, vorzugsweise Glycerin bei erhöhten Temperaturen und in Gegenwart saurer oder basischer Katalysatoren, vorzugsweise von Kalium- oder Natriumhydroxid umsetzt. Dabei sind Reaktionstemperaturen von 180 °C bis 250 °C, vorzugsweise von 200 bis 220 °C bevorzugt. Ein vorzugsweise verwendeter alkalischer Katalysator kann im Anschluss an die Reaktion durch Zugabe einer organischen Säure, vorzugsweise Milchsäure, neutralisiert werden.

[0006] Die Polyolkomponente 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 Hydroxyalkylreste des Polyolethers ist vorzugsweise ausgewählt aus gesättigten und/oder ungesättigten verzweigten oder unverzweigten Hydroxyalkylresten mit 10 bis 22, vorzugsweise 10 bis 18 und insbesondere 10 bis 16 Kohlenstoffatomen. Dabei sind gesättigte Hydroxyalkylreste mit 10 bis 18, vorzugsweise 10 bis 16 Kohlenstoffatomen besonders bevorzugt. Ebenfalls bevorzugt sind Mittel, die Polyolhydroxyalkylether auf Basis unverzweigter, gesättigter Alkylreste aufweisen. Herstellungsbedingt sind solche Hydroxyalkylreste bevorzugt, bei denen in 2-Stellung die freie OH-Funktion vorliegt.

[0007] Die erfindungsgemäß verwendeten Polyolhydroxyalkylether folgen vorzugsweise der allgemeinen Formel (I)



in der R¹, R², R³ und R⁴ unabhängig voneinander die Bedeutung OR⁵, CH₂-OR⁵, OH, CH₃, C₂H₅ oder H aufweisen.

R⁵ steht dabei jeweils unabhängig voneinander für ein Wasserstoffatom oder einen gesättigten, ungesättigten, verzweigten oder unverzweigten Hydroxyalkyl- bzw. Hydroxyalkenylrest mit 10 bis 22, vorzugsweise 10 bis 18 und insbesondere von 10 bis 16 Kohlenstoffatomen. R⁵ stellt dabei vorzugsweise einen Rest R⁶-COH-CH₂- dar, worin R⁶ für einen Alkyl- bzw. Alkenylrest mit 8 bis 20 und vorzugsweise 8 bis 14 C-Atomen steht.

[0008] Dabei können die Polyolhydroxyalkylether auch Mischungen der verschiedenen Hydroxyalkyl- bzw. Hydroxyalkenylreste nebenininander aufweisen. Die in den erfindungsgemäßen Mitteln eingesetzten Polyolhydroxyalkylether können weiterhin vollständig oder partiell verethert sein. Es können auch Mischungen von partiell und vollständig veretherten Polyolhydroxyalkylethern zum Einsatz kommen.

Wesentlich ist aber, dass in der Alkylethergruppe mindestens eine freie OH-Funktion - wie oben beschrieben - vorliegt. Herstellungsbedingt kann auch ein geringer Anteil von unveretherten Polyolen enthalten sein, wobei deren Anteil typischerweise 5 bis 10 Gew.-% bezogen auf die Menge an Ether, nicht überschreitet. Besonders bevorzugte Polyolhydroxyalkylether sind die entsprechenden Glycerinmono- und/oder -diether wobei der Alkylrest dann vorzugsweise 10 bis 18 und besonders bevorzugt 10 bis 18 C-Atome enthält. Dabei sind jeweils solche Verbindungen bevorzugt, die nur gesättigte, unverzweigte Hydroxyalkylgruppen enthalten.

[0009] Die in den erfindungsgemäßen Mitteln eingesetzten Polyolhydroxyalkylether sind vorzugsweise wasserunlöslich, d.h. dass sie sich bei 21 °C nur zu maximal 10 Gew.-%, vorzugsweise zu maximal 5 Gew.-% und insbesondere zu maximal 2 Gew.-% in Wasser lösen. Daher ist es bevorzugt für die Formulierung von wässrigen Systemen Lösungsmittel c) zuzusetzen. Lösungsmittel 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 (Solubilisierung). Besonders bevorzugt ist hier das Cumolsulfonat. Aber auch andere geeignete Lösungsmittel 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 35000 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 Fettalkoholethoxylate, Hydroxymischether oder Alkyl(oligo)glycoside bevorzugt.

[0010] 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 Polyolhydroxyalkylether bevorzugt in Mengen von 0,01 bis 25 Gew.-%, vorzugsweise 1 bis 15 Gew.-% und insbesondere von 2 bis 10 Gew.-%. Der Lösungsmittel 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.

[0011] 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.

[0012] 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, wobei feste Mittel bevorzugt sind. Solche flüssigen oder festen Mittel enthalten die Polyolalkylether als Klarspüladditiv. Typischerweise handelt es sich hierbei um maschinelle Geschirrspülmittel, insbesondere um solche mit Multifunktionseigenschaften. Die Mittel enthalten die erfindungsgemäßen Polyolhydroxyalkylether vorzugsweise in Mengen von 0,01 bis maximal 50 Gew.-%. Ein bevorzugter Bereich betrifft dabei den Gehalt von 1 bis 35 Gew.-%. Zwingend ist, neben der Anwesenheit der Polyolhydroxyalkylether, 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 lentes* 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 Natriumpercarbonat in Verbindung mit Alkyl- und/oder Alkenyloligoglycosiden.

[0013] 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 bis 50000 vorzugsweise bis 35000, oder insbesondere Butyldiglycol enthalten. Besonders bevorzugt sind die höhermolekulare Polyethylenglykole mit Molgewichten von 4000 bis 6000.

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 Ethylenamintetraessigsäure, 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.

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, wobei die Mitverwendung nichtionischer Tenside bevorzugt ist. Dabei können die Tenside in Summe in Mengen von 1 bis 25 Gew.-%, bezogen auf das Gewicht des Mittels enthalten sein.

[0014] 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.

[0015] Gemäß der vorliegenden Erfindung können die erfindungsgemäßen Spül- und Reinigungsmittel auch anionische Tenside enthalten. Typische Beispiele für anionische Tenside sind Seifen, Alkylbenzolsulfonate, sekundäre Alkylsulfonate, Olefinsulfonate, Alkylethersulfonate, Glycerinethersulfonate, α -Methylestersulfonate, Sulfofettsäuren, Alkyl- und/oder Alkenylsulfate, Alkylethersulfate, Glycerinethersulfate, Hydroxymischethersulfate, Monoglycerid-(ether)sulfate, Fettsäureamid(ether)sulfate, Mono- und Dialkylsulfosuccinate, Mono- und Dialkylsulfosuccinamate, Sulfotriglyceride,

Amidseifen, Ethercarbonsäuren und deren Salze, Fettsäureisethionate, Fettsäuresarcosinate, Fettsäuretauride, N-Acyl-aminosäuren wie beispielsweise Acylacrylate, 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.

[0016] 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 Polyolhydroxyalkylether enthalten, vorzugsweise in Mengen von 0,01 bis 25 Gew.-%, insbesondere in Mengen von 1 bis 15 Gew.-% und besonders bevorzugt in Mengen von 2 bis 10 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 Polyolhydroxyalkylether 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.

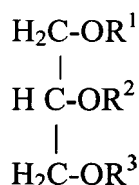
Bevorzugt ist weiterhin die Mitverwendung von Bleichmitteln, insbesondere von peroxidhaltigen Bleichmitteln. Auch die Mitverwendung von wasserenthärtenden Substanzen, beispielsweise Phosphaten, Polyacrylaten und/oder anderen wasserenthärtenden Polymeren, insbesondere Copolymeren ist bevorzugt.

[0017] Die festen Mittel eignen sich insbesondere zum Reinigen harter Oberflächen und besonders als Reinigungsmittel für das automatische Geschirrspülen (sog. "automatic dish detergents" kurz ADD). Die erfindungsgemäßen Polyolhydroxyether eignen sich weiterhin vorzugsweise zu Verbesserung der Trocknungsleistung von Geschirrspülmitteln. Unter Trocknungsleistung ist dabei zu verstehen, in wie weit ein mit einem Geschirrspülmittel gereinigtes Spülgut nach Durchlaufen des Geschirrspülverfahrens noch Wasser, vorzugsweise Wassertropfen, auf der Oberfläche aufweist.

[0018] Ein weiterer Aspekt der vorliegenden Erfindung betrifft die Verwendung von Polyolhydroxyalkylethern 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.

[0019] Ein weiterer Gegenstand der vorliegenden Erfindung betrifft Mittel, die enthaltend

a) 40 bis 75 Gew.-% einer Verbindung der Formel (II):



wobei R^1 , R^2 und R^3 unabhängig voneinander für ein Wasserstoffatom oder einen Hydroxyalkyl- oder Hydroxyalkenylrest mit 10 bis 22 C-Atomen steht, mit der Maßgabe, dass zwei der Reste R^1 , R^2 oder R^3 für ein Wasserstoffatom stehen und nur ein Rest ein Hydroxyalkyl- oder Hydroxyalkenylrest ist,

b) 20 bis 40 Gew.-% einer Verbindung der Formel (II), wobei in der Formel aber mindestens zwei der drei Reste

R¹, R², oder R³ Hydroxyalkyl- oder Hydroxyalkenylreste sind,

c) 0 bis 10 Gew.-% einer Verbindung der Formel (II), wobei in der Formel alle Reste R¹, R² und R³ für Hydroxyalkyl- oder Hydroxyalkenylreste stehen, und

d) 0 bis 20 Gew.-% Glycerin

e) 0 bis 10 Gew.-% Oligomere

mit der Maßgabe, dass die Mengenangaben der Komponenten a) bis e) in Summe 100 ergeben. Dabei bleiben aber geringfügige Mengen an herstellungsbedingt vorhandenen Verunreinigungen unberücksichtigt. Deren Anteil beträgt maximal 2 Gew.-%, vorzugsweise weniger als 1 Gew.-%.

Weiterhin ist es bevorzugt, diese Mittel in Wasch- und Reinigungsmitteln einzusetzen, vorzugsweise in Geschirrspülmitteln. Es ist dabei bevorzugt solche Mittel einzusetzen, die 2-Hydroxyalkyl- bzw. -alkenylreste enthalten. Die Mittel im Sinne der vorliegenden Erfindung stellen Mischungen von Mono-, Di- und Triglycerinhydroxyethern dar, wobei nichtumgesetztes Glycerin bzw. Oligoglycerine herstellungsbedingt in den Mitteln enthalten sein können. Es ist in diesem Zusammenhang wesentlich, dass mindestens Mono- und Diglycerinether gemäß der obigen Formel (II) in den Mitteln enthalten sind, um die gewünschten Wirkungen zu erzielen. Dabei sind solche Polyolhydroxyether der Formel (II) bevorzugt, bei denen die Reste R für einen 2-Hydroxyalkyl- bzw. Alkenylrest stehen, wobei lineare Alkylreste bevorzugt sind.

Beispiele

1. Herstellung eines erfindungsgemäßen Hydroxyalkylpolyolethers

[0020] 1 Mol einer Mischung enthaltend C₁₀-C₁₆-Alkyl-alpha-Epoxide wurde mit 3 Mol Glycerin in Gegenwart von Kaliumhydroxid als Katalysator bei erhöhter Temperatur zur Reaktion gebracht. Nach Beendigung der Reaktion wurde das überschüssige Glycerin abdestilliert.

Das verbleibende Endprodukt wies die folgende Verteilung auf:

Monoether:	70 bis 73 Gew.-%
Diether:	20 bis 25 Gew.-%
Triether:	< 2 Gew.-%
Glycerin:	< 0,5 Gew.-%

[0021] Es handelte sich um eine wachsartigen Feststoff mit einem Schmelzpunkt von 62 bis 67 °C.

1.1 Herstellung eines erfindungsgemäßen Hydroxyalkylethers mit hohem Monoethergehalt

[0022] 3 Mol Glycerin werden in Gegenwart von 0,4 Gew.-% Kaliumhydroxid (bezogen auf die zu verwendende Epoxid-Menge) mit 1 Mol einer Mischung enthaltend C₁₀-C₁₆-Alkyl-alpha-Epoxide bei 200 - 220 °C umgesetzt. Der Katalysator wurde anschließend mit Milchsäure neutralisiert und ein Teil des überschüssigen Glycerins bei 90 °C mittels Phasentrennung abgetrennt. Anschließend wurde zur vollständigen Glycerinentfernung im Vakuum bei 119 - 141 °C und 0,04 - 0,05 mbar andestilliert.

Produktzusammensetzung:

Monoether:	72,2%
Diether:	22,5%
Triether:	1,7%
Glycerin:	0,08%
Sonstige:	4,32%

1.2 Herstellung eines erfindungsgemäßen technischen Hydroxyalkylethers.

[0023] 1 bis 1,5 Mol Glycerin werden in Gegenwart von 0,4 Gew.-% Kaliumhydroxid (bezogen auf die zu verwendende Epoxid-Menge) mit 1 Mol einer Mischung enthaltend C₁₀-C₁₆-Alkyl-alpha-Epoxide bei 200 - 220 °C umgesetzt. Der Katalysator wird anschließend mit Milchsäure neutralisiert.

[0024] Die Produktzusammensetzung änderte sich mit dem Molverhältnis Glycerin/Epoxid in folgenden Bereichen

Glycerin:	0-20%
-----------	-------

EP 1 645 618 A1

Tabelle fortgesetzt

Monoether: 40-75%
Diether: 20-40%
Triether: 0 - 10%

2. Untersuchung der Klarspüleistung

[0025] 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*

*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.) in einer Haushaltsgeschirrspülmaschine gespült.

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. In den nachfolgenden Tabellen sind die Versuchsergebnisse dargestellt, wobei V1 ein Vergleichsversuch (= Standard) und I bis XI die erfindungsgemäßen Beispiele wiedergeben.

[0026] Es wurden folgende Polyolhydroxyalkylether getestet:

- A: C₁₀-C₁₆ alpha-Hydroxyalkylglycerinether wie unter 1. beschrieben
- B: C₁₆ alpha-Hydroxyalkylglycerinether
- C: C₁₈ alpha-Hydroxyalkylglycerinether
- D: Produkt A als Granulat
- E: 90 Gew.-% A und 10 Gew.-% PEG 6000

[0027] 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.

[0028] Im Test verwendete feste Formulierungen (alle Angaben in Gew.-%):

Bestandteil	Reiniger-Pulver Reiniger-Tablette		"3 in 1" Pulver 3a	"3 in 1" Tablette 3b	"3 in 1" Tablette 3c
	1	2			
Tensid	1/2	1/2	3,5/7	3,5/7	0
Natriumsulfat	2	0,5	2	2,5	2,5
Natriumsilikat	3	0	0,5	5	5
Natriumhydrogencarbonat	2	2	8	0	0
Tetranatriumdiphosphat	1	1	1	1,5	1,5
Pentanatriumtriphosphat	56,6 / 55,6	66 / 65	54,5 / 51	61,2 / 57,7	64,7
HEDP-Na4	0	0,2	0,5	0,5	0,5
Benzotriazol	0,2	0,2	0,2	0	0
Na-perborat*1H ₂ O	0	11	0	12	12
Natriummetaborat	0	0,3	0	0	0
TAED	2	3	3	1,5	1,5
Natriumcarbonat	25	9	15	0	0
Natriumpercarbonat	5	0	9	0	0
Protease	0,5	1,5	0,5	2,5	2,5

Tabelle fortgesetzt

Bestandteil	Reiniger-Pulver Reiniger-Tablette		"3 in 1" Pulver 3a	"3 in 1" Tablette 3b	"3 in 1" Tablette 3c
	1	2			
Amylase	1	1	1	2,5	2,5
Natriumhydrogenphosphat	0,5	0,2	0,2	0,2	0,2
NaCl	0,2	0,1	0,1	0,1	0,1
Polyethylenglycol (MG 6000)	0	3	0	2	2
Acusol 587, (Rohm & Haas)	0	0	1	5	5

2.1 Anwendung in Mitteln für automatisches Geschirrspülen

[0029] 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.

[0030] Tabelle 2.1a: Klarspülvermögen des jeweiligen Produktes in der

Reiniger-Pulverformulierung 1.

Gew.-% AS in der Formulierung	V1	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	0	0	+
Glas	0	0	+	0	0	+	0
Kunststoff	0	0	0	0	0	0	0

[0031] Der Tabelle 2.1a ist zu entnehmen, dass die erfindungsgemäßen Polyolalkylether als Klarspülkomponenten besser als das Vergleichstensid sind. Dies zeigt sich besonders am Klarspülvermögen an Porzellan und Besteck.

2.2 Anwendung als Klarspüler

[0032] 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 2.2a: Klarspülvermögen des jeweiligen Produktes unter Mitverwendung eines handelsüblichen pulverförmigen Geschirrspülmittels:

Zudosierung in g AS	V1	I	II	III	IV	V
F	0,6					
A		0,6				
B			0,6			
C				0,6		
A + F (50:50)					0,6	
A + H (50:50)						0,6

Tabelle fortgesetzt

Klarspülvermögen an							
	Besteck	0	+	+	+	+	+
	Porzellan	0	0	0	0	0	+
	Glas	0	0	+	0	+	0
	Kunststoff	0	0	0	+	0	0

Tabelle 2.2b: Klarspülvermögen der erfindungsgemäßen Polyolalkylether unter Verwendung eines handelsüblichen Geschirrspülmittels in Tablettenform:

Zudosierung in g AS	V1	I	II	III	IV	V
F	0,6					
A		0,6				
B			0,6			
C				0,6		
A + F (50:50)					0,6	
A + H (50:50)						0,6
Klarspülvermögen an						
Besteck	0	+	+	+	+	+
Porzellan	0	0	0	0	0	+
Glas	0	0	0	0	+	0
Kunststoff	0	0	0	+	0	0

[0033] Den Tabellen 2.2a und 2.2b ist zu entnehmen, dass die erfindungsgemäßen Verbindungen als Klarspülkomponenten besser als das Vergleichstensid sind. Dies zeigt sich besonders am Klarspülvermögen an Porzellan und Besteck.

2.3 Anwendung in "2 in 1" Formulierungen

[0034] 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 2.3a: Klarspülvermögen des jeweiligen Produktes, eingearbeitet in die Reiniger-Pulverformulierung 1.

45	Gew.% AS in der Formulierung	V1	I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII	IX	X	XI
	F	3,5											
50	A		3,5	7									
	B				3,5								
55	C					3,5							
	D						3,5	7					
	E								3,5				
	A + F (50:50)									3,5			

EP 1 645 618 A1

Tabelle fortgesetzt

Gew.% AS in der Formulierung	V1	I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII	IX	X	XI
A + G (50:50)										3,5	7	
A + H (50:50)												3,5
Klarspülvermögen an Besteck	0	+	+	+	0	+	+	0	+	+	+	+
Porzellan	0	+	+	+	0	+	+	+	0	+	++	+
Glas	0	0	+	+	0	0	+	0	0	+	+	0
Kunststoff	0	0	0	0	+	0	0	0	0	0	0	0

Tabelle 2.3b: 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	+	+	+	0	0	+	0	+	+	+	0
Porzellan	0	0	+	0	0	+	+	+	0	+	++	+
Glas	0	0	0	+	0	0	+	0	+	+	+	0
Kunststoff	0	0	0	0	+	0	0	0	0	0	0	+

Tabelle 2.3c: 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	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

EP 1 645 618 A1

Tabelle fortgesetzt

Klarspülvermögen an													
Besteck	0	+	+	+	+	+	+	0	+	+	+	+	+
Porzellan	0	+	+	+	0	+	+	+	0	+	++	+	+
Glas	0	0	+	0	0	0	+	0	0	+	+	0	0
Kunststoff	0	0	0	0	+	0	0	0	0	0	0	0	+

[0035] Den Tabellen 2.3a bis 2.3c 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.

2.4 Anwendungen in "3 in 1" Formulierungen

[0036] Die Versuche mit "3 in 1" Formulierungen wurden mit Wasser bei 21 °dH durchgeführt. 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: 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					
A + F (20:80)								3,5	7			
A + G (50:50)										3,5	7	
A + H (50:50)												3,5
Klarspülvermögen an Besteck	0	+	+	+	0	+	+	+	+	+	+	+
Porzellan	0	+	+	+	0	+	+	0	+	0	+	+
Glas	0	0	+	+	0	0	0	0	+	+	+	0
Kunststoff	0	0	0	0	+	0	0	0	0	0	0	+

Tabelle 2.4b: 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								

Tabelle fortgesetzt

Gew.% AS in der Formulierung	V1	I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII	IX	X	XI
C					3,5							
D						3,5						
E							3,5					
A + F (50:50)								3,5	7			
A + G (20:80)										3,5	7	
A + H (50:50)												3,5
Klarspülvermögen												
an Besteck	0	0	+	0	+	+	+	+	+	+	+	+
Porzellan	0	+	+	0	+	+	+	0	0	0	+	0
Glas	0	0	0	0	0	+	+	0	+	+	++	0
Kunststoff	0	0	0	+	0	0	0	0	0	0	0	0

Tabelle 2.4c: 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	+	+	+	+	+	0
Porzellan	0	+	+	+	0	+	+
Glas	0	0	+	+	0	+	+
Kunststoff	0	0	0	0	+	0	0

[0037] Den Tabellen 2.4a bis 2.4c ist zu entnehmen, dass die erfindungsgemäßen Tenside als Klarspülkomponenten besser als das Vergleichstensid sind. Dies zeigt sich besonders am Klarspülvermögen an Porzellan und Besteck.

3. Trocknungsleistung

[0038] 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.

3.1 Anwendungen in "3 in 1" ADD-Formulierungen

[0039] Für diese Tests wurde das jeweilige Produkt a) in eine "3 in 1" Pulverformulierung 3a eingearbeitet,

EP 1 645 618 A1

- 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 3.1a: Trocknungsleistung des jeweiligen Produktes, eingearbeitet in die "3 in 1" Pulverformulierung 3a:

Gew.- % AS in der Formulierung	V1	I	II	III	IV	V	VI	VII
F	3,5							
A		3,5	7					
B				3,5				
D					3,5	7		
A + G (20:80)							3,5	7
Trocknungsleistung								
an Besteck	0	+	++	+	+	++	+	+
Porzellan	0	+	++	+	+	+	+	+
Glas	0	0	+	+	+	+	+	++
Kunststoff	0	0	+	0	0	+	0	+

Tabelle 3.1b: Trocknungsleistung 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
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	+	++	+	+	++	0
Glas	0	+	+	+	+	+	+
Kunststoff	0	0	+	+	0	0	0

Tabelle 3.1c: 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	V	VI
F	0,6						
A		0,6	1,0				
B				0,6			
C					0,6		
A + F (20:80)						0,6	1
Trocknungsleistung an							
Besteck	0	+	++	+	+	0	+
Porzellan	0	+	++	+	+	+	+
Glas	0	+	++	+	+	+	++

Tabelle fortgesetzt

Trocknungsleistung an								
Kunststoff	0	0	0	0	+	0	0	

[0040] Den Tabellen 3.1a bis 3.1 c 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

- a) Wasser,
- b) einen in Wasser unlöslichen Polyolhydroxyalkylether dessen Alkoholkomponente mindestens zwei aber höchstens 6 Hydroxylgruppen und drei bis sechs Kohlenstoffatomen enthält und dessen Alkylrest ausgewählt ist aus gesättigten und/oder ungesättigten verzweigten oder unverzweigten Hydroxyalkylresten mit 10 bis 22 Kohlenstoffatomen, vorzugsweise mit 2-Hydroxyalkylresten und
- c) einen Lösungsvermittler
- 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 Hydroxypolyolethers Glycerin ist.

4. Mittel nach einem der Ansprüche 1 bis 3, **dadurch gekennzeichnet, dass** der Hydroxyalkylreste des Polyolethers ausgewählt ist aus gesättigten und/oder ungesättigten verzweigten oder unverzweigten Hydroxyalkylresten mit 10 bis 22, vorzugsweise 10 bis 18 und insbesondere 10 bis 16 Kohlenstoffatomen.

5. Mittel nach einem der Ansprüche 1 bis 4, **dadurch gekennzeichnet, dass** es Glycerinhydroxyalkylether enthält, wobei der Hydroxyalkylrest gesättigt und unverzweigt ist und zwischen 10 und 18, vorzugsweise 10 bis 16 Kohlenstoffatome aufweist.

6. Mittel nach einem der Ansprüche 1 bis 5, **dadurch gekennzeichnet, dass** der Lösungsvermittler Cumolsulfonat ist.

7. Mittel nach einem der Ansprüche 1 bis 6, **dadurch gekennzeichnet, dass** das Lösungsmittel ausgewählt ist aus Polyethylenglykol oder Mischungen dieser Verbindungen.

8. Mittel nach einem der Ansprüche 1 bis 7, **dadurch gekennzeichnet, dass** das Mittel Zitronensäure enthält.

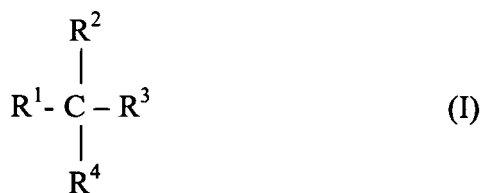
9. Mittel nach einem der Ansprüche 1 bis 8, **dadurch gekennzeichnet, dass** es zwischen 10 und 90 Gew.-% Wasser enthält.

10. Mittel nach einem der Ansprüche 1 bis 9, **dadurch gekennzeichnet, dass** es den Polyolhydroxyalkylether in Mengen von 0,01 bis 25 Gew.-%, vorzugsweise 1 bis 15 Gew.-% und insbesondere von 2 bis 10 Gew.-% enthält.

11. Mittel nach einem der Ansprüche 1 bis 10, **dadurch gekennzeichnet, dass** es den Lösungsvermittler in Mengen von 1 bis 25 Gew.-%, vorzugsweise von 1 bis 5 Gew.-% enthält.

12. Mittel nach einem der Ansprüche 1 bis 11, **dadurch gekennzeichnet, dass** es zusätzlich noch Tenside, vorzugsweise nichtionische Tenside enthält.

13. Verwendung von Polyolhydroxyalkylethern der Formel (I)



5

10 in der R¹, R², R³ und R⁴ unabhängig voneinander die Bedeutung OR⁵, CH₂-OR⁵, OH, CH₃, C₂H₅ oder H aufweisen und R⁵ dabei jeweils unabhängig voneinander für ein Wasserstoffatom oder einen gesättigten, ungesättigten, verzweigten oder unverzweigten Hydroxyalkyl- bzw. Hydroxyalkenylrest mit 10 bis 22 Kohlenstoffatomen steht, in Reinigungsmitteln, vorzugsweise in Mitteln zum maschinellen Geschirrspülen.

15 **14.** Verwendung nach Anspruch 13 **dadurch gekennzeichnet, dass** R⁵ in der Formel (I) einen Rest R⁶-COH-CH₂- bedeutet, worin R⁶ für einen Alkyl- bzw. Alkenylrest mit 8 bis 20 C-Atomen steht.

15. Verwendung nach den Ansprüchen 13 bis 14, **dadurch gekennzeichnet, dass** die entsprechenden Reste in der Formel (I) für 2-Hydroxyalkyl- bzw. -alkenylreste stehen.

20 **16.** Verwendung nach Anspruch 13 bis 15, wobei der Polyolhydroxyalkylether gemäß Formel (I) in Kombination mit Bleichmitteln und Enzymen verwendet wird.

25 **17.** Mittel, enthaltend Polyolhydroxyalkylether nach Anspruch 1, Enzyme und Bleichmittel sowie optional weitere Hilfs- und Zusatzstoffe.

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

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

20. Mittel nach den Ansprüchen 17 bis 19, **dadurch gekennzeichnet, dass** es Polyolhydroxyalkylether 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.

35 **21.** Mittel nach den Ansprüchen 17 bis 20, **dadurch gekennzeichnet, dass** es wasserenthärtende Substanzen, vorzugsweise Phosphate und/oder Polyacrylate enthält.

22. Mittel nach den Ansprüchen 17 bis 21, **dadurch gekennzeichnet, dass** es die Polyolhydroxyalkylether in Mengen von 0,01 bis 25 Gew.-%, vorzugsweise 1 bis 15 Gew.-% und insbesondere von 2 bis 10 Gew.-% enthält.

40 **23.** Mittel nach den Ansprüchen 17 bis 22, **dadurch gekennzeichnet, dass** es Enzyme in Mengen von 0,1 bis 10 Gew.-%, vorzugsweise von 0,2 bis 5 Gew.-% enthält.

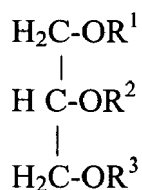
45 **24.** Mittel nach den Ansprüchen 17 bis 23, **dadurch gekennzeichnet, dass** es Bleichmittel in Mengen von 0,1 bis 40 Gew.-%, vorzugsweise 5 bis 20 Gew.-% und insbesondere von 5 bis 15 Gew.-% enthält.

25. Verwendung von Polyolhydroxyalkylethern nach Formel (I) zur Verbesserung der Trocknungsleistung von Geschirrspülmitteln.

50 **26.** Mittel, enthaltend

a) 40 bis 75 Gew.-% einer Verbindung der Formel (II):

55



wobei R¹, R² und R³ unabhängig voneinander für ein Wasserstoffatom oder einen Hydroxyalkyl- oder Hydroxyalkenylrest mit 10 bis 22 C-Atomen steht, mit der Maßgabe, dass zwei der Reste R¹, R² oder R³ für ein Wasserstoffatom stehen und nur ein Rest ein Hydroxyalkyl- oder Hydroxyalkenylrest ist,

b) 20 bis 40 Gew.-% einer Verbindung der Formel (II), wobei in der Formel aber mindestens zwei der drei Reste R¹, R², oder R³ Hydroxyalkyl- oder Hydroxyalkenylrest sind,

c) 0 bis 10 Gew.-% einer Verbindung der Formel (II), wobei in der Formel alle Reste R¹, R² und R³ für Hydroxyalkyl- oder Hydroxyalkenylrest stehen, und

d) 0 bis 20 Gew.-% Glycerin

e) 0 bis 10 Gew.-% Oligomere

mit der Maßgabe, dass die Mengenangaben der Komponenten a) bis e) in Summe 100 ergeben.

27. Mittel nach Anspruch 26, **dadurch gekennzeichnet, dass** die entsprechenden Reste in den Formeln (II) für 2-Hydroxyalkyl- bzw. -alkenylreste stehen.

28. Verwendung von Mitteln gemäß den Ansprüchen 26 bis 27 in Wasch- und Reinigungsmitteln, vorzugsweise in Geschirrspülmitteln.



Europäisches
Patentamt

EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

Nummer der Anmeldung
EP 05 02 1124

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betrifft Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (IPC)
X	EP 1 411 112 A (KAWAKEN FINE CHEMICALS CO., LTD) 21. April 2004 (2004-04-21) * Ansprüche 6; Beispiele 36-46 *	1,4,8-15	C11D1/72 C11D3/34
X	EP 0 303 187 A (HENKEL KOMMANDITGESELLSCHAFT AUF AKTIEN) 15. Februar 1989 (1989-02-15) * Seite 3, Zeile 4 - Zeile 19 * * Seite 3, Zeile 57 - Seite 4, Zeile 9; Ansprüche; Beispiel 1.7 *	13-15, 17,19	
X	EP 0 113 798 A (HENKEL KOMMANDITGESELLSCHAFT AUF AKTIEN) 25. Juli 1984 (1984-07-25) * Seite 12 - Seite 13; Ansprüche 1,11; Tabelle 2 *	26,27	
X	DE 29 00 030 A1 (HENKEL KGAA; HENKEL KGAA, 4000 DUESSELDORF, DE) 17. Juli 1980 (1980-07-17) * Seite 3, Zeile 9 - Zeile 19; Beispiel 13 *	26,27	
Y		28	RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (IPC)
X	DE 16 17 213 A1 (UNILEVER N.V) 25. Februar 1971 (1971-02-25) * Ansprüche; Beispiele *	13-15	C11D C07C
Y		28	
D,X	& US 3 427 248 A (VINCENT LAMBERTI ET AL) 11. Februar 1969 (1969-02-11) * das ganze Dokument *	13-15	
Y		28	
A	DE 101 52 142 A1 (COGNIS DEUTSCHLAND GMBH & CO. KG) 30. April 2003 (2003-04-30) * das ganze Dokument *	1-28	
Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt			
Recherchenort Den Haag		Abschlußdatum der Recherche 23. Januar 2006	Prüfer Grittern, A
KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTE X : von besonderer Bedeutung allein betrachtet Y : von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer anderen Veröffentlichung derselben Kategorie A : technologischer Hintergrund O : mündliche Offenbarung P : Zwischenliteratur		T : der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze E : älteres Patentdokument, das jedoch erst am oder nach dem Anmeldedatum veröffentlicht worden ist D : in der Anmeldung angeführtes Dokument L : aus anderen Gründen angeführtes Dokument & : Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument	

3
EPO FORM 1503 03.82 (P04C03)

**ANHANG ZUM EUROPÄISCHEN RECHERCHENBERICHT
ÜBER DIE EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG NR.**

EP 05 02 1124

In diesem Anhang sind die Mitglieder der Patentfamilien der im obengenannten europäischen Recherchenbericht angeführten Patentdokumente angegeben.

Die Angaben über die Familienmitglieder entsprechen dem Stand der Datei des Europäischen Patentamts am
Diese Angaben dienen nur zur Unterrichtung und erfolgen ohne Gewähr.

23-01-2006

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
EP 1411112 A	21-04-2004	WO 03008527 A1 US 2004214739 A1	30-01-2003 28-10-2004
EP 0303187 A	15-02-1989	BR 8804097 A DE 3726911 A1 DK 446788 A FI 883761 A JP 1067235 A NO 883608 A	07-03-1989 23-02-1989 14-02-1989 14-02-1989 13-03-1989 14-02-1989
EP 0113798 A	25-07-1984	DE 3246611 A1 JP 59130231 A	20-06-1984 26-07-1984
DE 2900030 A1	17-07-1980	ES 487325 A1 JP 55105632 A	16-09-1980 13-08-1980
DE 1617213 A1	25-02-1971	BE 688734 A CH 495421 A FI 45339 B FR 1500525 A GB 1135640 A LU 52225 A1 NL 6611611 A NL 6614867 A NO 119603 B SE 325089 B US 3427248 A US 3562337 A US 3758595 A	21-04-1967 31-08-1970 31-01-1972 03-11-1967 04-12-1968 21-04-1967 24-04-1967 24-04-1967 08-06-1970 22-06-1970 11-02-1969 09-02-1971 11-09-1973
US 3427248 A	11-02-1969	BE 688734 A CH 495421 A DE 1617213 A1 FI 45339 B FR 1500525 A GB 1135640 A LU 52225 A1 NL 6611611 A NL 6614867 A NO 119603 B SE 325089 B US 3562337 A US 3758595 A	21-04-1967 31-08-1970 25-02-1971 31-01-1972 03-11-1967 04-12-1968 21-04-1967 24-04-1967 24-04-1967 08-06-1970 22-06-1970 09-02-1971 11-09-1973
DE 10152142 A1	30-04-2003	AT 302259 T EP 1306422 A1	15-09-2005 02-05-2003

EPO FORM P0461

Für nähere Einzelheiten zu diesem Anhang : siehe Amtsblatt des Europäischen Patentamts, Nr.12/82

**ANHANG ZUM EUROPÄISCHEN RECHERCHENBERICHT
 ÜBER DIE EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG NR.**

EP 05 02 1124

In diesem Anhang sind die Mitglieder der Patentfamilien der im obengenannten europäischen Recherchenbericht angeführten Patentdokumente angegeben.

Die Angaben über die Familienmitglieder entsprechen dem Stand der Datei des Europäischen Patentamts am
 Diese Angaben dienen nur zur Unterrichtung und erfolgen ohne Gewähr.

23-01-2006

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
DE 10152142 A1		US 2003114348 A1	19-06-2003

EPO FORM P0461

Für nähere Einzelheiten zu diesem Anhang : siehe Amtsblatt des Europäischen Patentamts, Nr.12/82