

(19)



(11)

EP 2 109 663 B1

(12)

EUROPÄISCHE PATENTSCHRIFT

(45) Veröffentlichungstag und Bekanntmachung des
Hinweises auf die Patenterteilung:
29.09.2010 Patentblatt 2010/39

(51) Int Cl.:
C11D 11/00 (2006.01) C11D 3/37 (2006.01)

(21) Anmeldenummer: **07802796.8**

(86) Internationale Anmeldenummer:
PCT/EP2007/058724

(22) Anmeldetag: **22.08.2007**

(87) Internationale Veröffentlichungsnummer:
WO 2008/068061 (12.06.2008 Gazette 2008/24)

(54) **REINIGUNGSMITTEL FÜR GLASOBERFLÄCHEN**

CLEANING COMPOSITIONS FOR GLASS SURFACES

AGENT DE NETTOYAGE POUR SURFACES EN VERRE

(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 MT NL PL PT RO SE
SI SK TR**

(30) Priorität: **05.12.2006 DE 102006057632**

(43) Veröffentlichungstag der Anmeldung:
21.10.2009 Patentblatt 2009/43

(73) Patentinhaber: **Henkel AG & Co. KGaA
40589 Düsseldorf (DE)**

(72) Erfinder:

- **KESSLER, Arnd
40789 Monheim-Baumberg (DE)**
- **RONG, Haitao
64287 Darmstadt (DE)**
- **WICK, Wolfgang
41542 Dormagen (DE)**
- **SCHWEINSBERG, Matthias
22769 Hamburg (DE)**

(56) Entgegenhaltungen:

**EP-A- 0 352 783 EP-A- 1 245 667
EP-A- 1 553 160 US-B1- 6 255 434**

EP 2 109 663 B1

Anmerkung: Innerhalb von neun Monaten nach Bekanntmachung des Hinweises auf die Erteilung des europäischen Patents im Europäischen Patentblatt kann jedermann nach Maßgabe der Ausführungsordnung beim Europäischen Patentamt gegen dieses Patent Einspruch einlegen. Der Einspruch gilt erst als eingelegt, wenn die Einspruchsgebühr entrichtet worden ist. (Art. 99(1) Europäisches Patentübereinkommen).

Beschreibung

[0001] Die vorliegende Erfindung betrifft das technische Gebiet der Reinigungsmittel für Glasoberflächen und insbesondere Mittel, welche die Glaskorrosion beim maschinellen Reinigen von Glasoberflächen vermindern.

[0002] Die Schädigung der Oberfläche von Glaswaren bei Reinigungs- und/oder Spülvorgängen ist ein seit langem bekanntes Problem, das zum einen auf dem Austreten von Mineralien aus der Glaszusammensetzung beruht, begleitet von einer Hydrolyse des Silikat-Netzwerks, andererseits aufgrund einer Abscheidung von Silikatmaterial auf den Glaswaren erfolgt.

[0003] Als Spezialfall dieser Problematik ist der Bereich des maschinellen Geschirrspülens zu nennen, so wie er beispielsweise einem Verbraucher beim Spülen von Glaswaren in einer haushaltsüblichen Geschirrspülmaschine bekannt ist. Vor allem beim mehrfachen Spülen von Glaswaren in einer Geschirrspülmaschine können die oben geschilderten Phänomene zu Schädigungen der Glasoberflächen führen, welche sich in Trübungen, Kratzern, Schlieren oder dergleichen äußern. Derartige Beeinträchtigungen des Erscheinungsbilds maschinengeschpülter Glaswaren stellen auch heute noch eines der häufigsten Probleme dar, welche beim Einsatz von maschinellen Reinigungsmitteln auftreten.

[0004] Im Stand der Technik wird unter anderem die Verwendung von Zink zur Überwindung der vorgenannten Probleme vorgeschlagen. Beispielsweise beschreibt das Dokument EP 0383482 maschinelle Geschirrspülmittel, enthaltend unlösliche Zinksalze, die sich durch einen verbesserten Glaskorrosionsschutz auszeichnen. Die unlöslichen Zinksalze müssen zur Erzielung eines derartigen Effekts eine bestimmte Partikelgröße aufweisen.

[0005] Die WO 00/39259 offenbart wasserlösliche Gläser nach DIN ISO 719, die mindestens einen glaskorrosionsinhibierenden Wirkstoff enthalten, dessen Gewichtsanteil am Glas nicht mehr als 85 Gew.-% beträgt und der unter den Bedingungen des Reinigungs- und/oder Spülgangs aus diesem Glas freigesetzt wird.

[0006] Die nach dem Stand der Technik bekannten Mittel sind jedoch nicht voll befriedigend. Teilweise weisen sie den Nachteil auf, daß sie sich nur in Vor- oder Hauptreinigungsgängen einsetzen lassen, oder nur dann im Klarspülgang wirken, wenn der Verbraucher ein Depotprodukt wie den Glaskörper der WO 00/39259 in der Geschirrspülmaschine anbringt. Teilweise sind sie zwar im Klarspülgang einsetzbar, jedoch in ihrer Wirksamkeit nicht zufriedenstellend.

[0007] Die US 6423661 B1 beschreibt silyl-terminierte Präpolymere, zu deren Herstellung die OH-Gruppen eines Polyether-Polyols, welches bis zu acht Arme aufweisen kann, mit einem Isocyanat-Silan umgesetzt werden. Die erhaltenen, Präpolymere genannten Verbindungen dienen zur Verwendung in Klebstoffen. Eine Verwendung der Präpolymere beispielsweise in Reinigungsmitteln oder zum Korrosionsschutz von Glas wird nicht offenbart.

[0008] Aus der US 2003/0153712 A1 ist ein Polyurethan-Präpolymer mit terminalen Alkoxysilan- und Hydroxy-Gruppen bekannt. Zur Herstellung wird ein Polyether-Diol zunächst mit stöchiometrisch unterschüssigem Diisocyanat umgesetzt, und die erhaltene Isocyanat-Hydroxy-Verbindung anschließend weiter mit einem Aminosilan zur Einführung der Silyl-Gruppen behandelt. Die beschriebenen, zweiarmige Polyalkoxylate darstellenden Präpolymere dienen zur Herstellung von Dichtmassen und Klebstoffen.

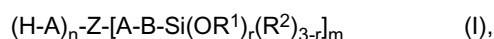
[0009] Die US 2004/0096507 A1 beschäftigt sich mit sechsbarmigen Polyethylenglykol-Derivaten und offenbart ein vollständig silyl-terminiertes Derivat, welches ausgehend von Sorbitol als Zentraleinheit hergestellt werden kann. Die in dem Dokument beschriebenen Polyethylenglykol-Derivate sollen zur Herstellung biologisch abbaubarer polymerer Hydrogele und zum medizinischpharmazeutischen Einsatz, beispielsweise für Implantate, geeignet sein.

[0010] Die Aufgabe der vorliegenden Erfindung besteht darin, Mittel zur Verminderung der Glaskorrosion beim maschinellen Reinigen von Glasoberflächen bereitzustellen, welche gegenüber herkömmlichen Mitteln Vorteile aufweisen, insbesondere eine bessere Wirksamkeit und/oder Vorteile im Hinblick auf die Formulierungsfreiheit der in dem Mittel enthaltenen Wirkstoffe.

[0011] Es wurde nun gefunden, dass bestimmte mehrarmige Silyl-Polyalkoxylate besonders geeignet sind, um Mittel mit den gewünschten Eigenschaften verfügbar zu machen.

[0012] Es wurde weiterhin gefunden, daß der Einsatz dieser Silyl-Polyalkoxylate bei der maschinellen Reinigung von Glasoberflächen eine Verbesserung der Trocknungsleistung an den gereinigten Oberflächen bewirkt. Darunter ist insbesondere eine Verkürzung der Trocknungszeit und/oder eine Verminderung der Bildung von Kalkflecken und Belägen an den gereinigten Oberflächen zu verstehen.

[0013] Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist daher die Verwendung eines mehrarmigen Silyl-Polyalkoxylats der Formel (I) zur Verminderung der Glaskorrosion und/oder zur Verbesserung der Trocknungsleistung beim maschinellen Reinigen einer Glasoberfläche, wobei in der Formel (I)



Z für einen (m+n)-wertigen Rest mit mindestens drei Kohlenstoffatomen steht,

A einen zweiwertigen Polyoxyalkylenrest bedeutet, wobei die an Z gebundenen m+n Polyoxyalkylenreste voneinander unterschiedlich sein können, und wobei ein Rest A jeweils über ein zu Z gehöriges Sauerstoffatom mit Z und ein zu A gehöriges Sauerstoffatom mit B beziehungsweise Wasserstoff verbunden ist,

B für eine chemische Bindung oder einen zweiwertigen organischen Rest mit 1 bis 50 Kohlenstoffatomen steht, OR¹ eine hydrolysierbare Gruppe bedeutet, R¹ und R² unabhängig voneinander eine lineare oder verzweigte Alkylgruppe mit 1 bis 6 Kohlenstoffatomen bedeuten und r für eine ganze Zahl von 1 bis 3 steht, und m eine ganze Zahl ≥ 1 ist und n für 0 oder eine ganze Zahl ≥ 1 steht, und m+n einen Wert von 3 bis 100 aufweist.

[0014] Der Einsatz der Silyl-Polyalkoxylate der Formel (I) bei der maschinellen Reinigung von Glasoberflächen bewirkt eine Verbesserung der Trocknungsleistung an den gereinigten Oberflächen. Es ist dabei besonders vorteilhaft, wenn die Silyl-Polyalkoxylate in einem dem Reinigungsgang nachgeschalteten Klarspülgang zur Anwendung gelangen.

[0015] Eine Verbesserung der Trocknungsleistung hat beispielsweise bei der haushaltsüblichen maschinellen Geschirreinigung den Vorteil, dass der Verbraucher nach dem Ablauf des Programms das gereinigte Geschirr früher aus der Maschine nehmen und wiederbenutzen kann. Insbesondere aber führt diese Verbesserung dazu, dass der Verbraucher Spülprogramme mit niedrigeren Temperaturen verwenden kann (z.B. 40°C), bei denen bisher das Trocknungsergebnis nicht zufriedenstellend war.

[0016] Mehrarmige Silyl-Polyalkoxylate im Sinne dieser Erfindung enthalten Polymerarme, die im wesentlichen sternförmig beziehungsweise radial an eine Zentraleinheit gebunden sind.

[0017] In einer bevorzugten Ausführungsform der Erfindung wird ein Silyl-Polyalkoxylat der Formel (I) oder ein Gemisch aus mehreren dieser Verbindungen verwendet, wobei das Massenmittel (Gewichtsmittel des Molekulargewichts) 500 bis 50000 beträgt, vorzugsweise 1000 bis 20000, und insbesondere bevorzugt 2000 bis 10000. Das Silyl-Polyalkoxylat enthält dabei vorzugsweise 0,3 bis 10 Gew.-%, besonders bevorzugt 0,5 bis 5 Gew.-% Silizium, bezogen auf das Gesamtgewicht des Silyl-Polyalkoxylats.

[0018] Z steht vorzugsweise für einen mindestens dreiwertigen, insbesondere drei- bis achtwertigen, acyclischen oder cyclischen Kohlenwasserstoffrest mit 3 bis 12 Kohlenstoffatomen, wobei der Rest gesättigt oder ungesättigt und insbesondere auch aromatisch sein kann. Besonders bevorzugt steht Z für den dreiwertigen Rest von Glycerol oder den drei- bis achtwertigen Rest eines Zuckers, beispielsweise den sechswertigen Rest von Sorbitol oder den achtwertigen Rest von Sucrose. Unter dem x-wertigen Rest eines der vorgenannten Polyole ist dabei dasjenige Molekülfragment zu verstehen, welches von dem Polyol nach Entfernung der Wasserstoffatome von x alkoholischen oder phenolischen Hydroxygruppen verbleibt. Grundsätzlich kann Z für jede Zentraleinheit stehen, welche aus der Literatur zur Herstellung von sternförmigen (Prä)polymeren bekannt ist.

[0019] Weiter ist es besonders bevorzugt, wenn in Formel (I) n für 0, 1 oder 2 steht und m eine Zahl von 3 bis 8 bedeutet.

[0020] A steht vorzugsweise für Gruppen ausgewählt aus Poly-C₂-C₄-alkylenoxiden, besonders bevorzugt für ein (Co)polymerisat aus Ethylenoxid und/oder Propylenoxid, insbesondere für ein Copolymerisat mit einem Propylenoxidanteil von bis zu 60 Gew.-%, vorzugsweise bis zu 30 Gew.-% und besonders bevorzugt von bis zu 20 Gew.-%, wobei es sich um Random- und/oder Blockcopolymerisate handeln kann. Demzufolge besteht eine weitere bevorzugte Ausführungsform der Erfindung in der Verwendung von mehrarmigen Silyl-Polyalkoxylaten der Formel (I), in welchen A für -(CHR³-CHR⁴-O)_p- steht, wobei R³ und R⁴ unabhängig voneinander Wasserstoff, Methyl oder Ethyl bedeuten und p eine ganze Zahl von 2 bis 10000 bedeutet.

[0021] B steht insbesondere für eine chemische Bindung oder einen zweiwertigen, niedermolekularen organischen Rest mit vorzugsweise 1 bis 50, insbesondere 2 bis 20 Kohlenstoffatomen. Beispiele für zweiwertige niedermolekulare organische Reste sind kurzkettige aliphatische und heteroaliphatische Reste wie beispielsweise -(CH₂)₂-, -(CH₂)₃-, -C(O)-NH-(CH₂)₃- und -C(O)-NH-X-NH-C(O)-NH-(CH₂)₃-, wobei X für einen zweiwertigen aromatischen Rest wie den Phenylenrest oder für einen Alkyldenrest steht. Ganz besonders bevorzugt steht B für eine Bindung oder für den Rest -C(O)-NH-(CH₂)₃-.

[0022] Vorzugsweise stehen R¹ und R² unabhängig voneinander für Methyl oder Ethyl, und r für 2 oder 3. Beispiele für Reste -Si(OR¹)_r(R²)_{3-r} sind Dimethylethoxysilyl-, Dimethylmethoxysilyl-, Diisopropylethoxysilyl-, Methylmethoxysilyl-, Methyl-diethoxysilyl-, Trimethoxysilyl-, Triethoxysilyl- oder Tri-t-Butoxysilyl-Reste, ganz besonders bevorzugt sind jedoch Trimethoxysilyl- und Triethoxysilyl-Reste.

[0023] Ganz besonders bevorzugt ist es, wenn R¹ und R² gleich sind und für Methyl oder Ethyl stehen.

[0024] Weiterhin ist es besonders bevorzugt, wenn r für die Zahl 3 steht.

[0025] Die Summe m+n beträgt vorzugsweise 3 bis 50, insbesondere 3 bis 10 und besonders bevorzugt 3 bis 8, und stimmt mit der Anzahl der Arme überein, welche in der Verbindung (I) an die Zentraleinheit Z gebunden ist. Die Zentraleinheit besitzt daher vorzugsweise 3 bis 50, insbesondere 3 bis 10 und besonders bevorzugt 3 bis 8 Sauerstoffatome, welche als Anknüpfungspunkte für die Arme dienen.

[0026] In einer besonderen Ausführungsform ist n gleich 0. Für den Fall, daß n>0 ist, liegt das Verhältnis n/m zwischen 99/1 und 1/99, vorzugsweise 49/1 und 1/49, und insbesondere 9/1 und 1/9.

[0027] In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform der Erfindung wird ein Gemisch aus mindestens zwei, insbesondere zwei bis vier verschiedenen mehrarmigen Silyl-Polyalkoxylaten der Formel (I) eingesetzt.

[0028] Besonders bevorzugt ist es dabei, wenn sich die mindestens zwei verschiedenen mehrarmigen Silyl-Polyalkoxylate in der Anzahl ihrer Arme unterscheiden. Vorteilhafterweise wird dabei ein erstes Silyl-Polyalkoxylat mit 3 bis 6

Armen mit einem zweiten Silyl-Polyalkoxylat mit 6 bis 10 Armen kombiniert.

[0029] Insbesondere bevorzugt ist die Verwendung eines Gemischs umfassend mindestens zwei verschiedene mehrarmige Silyl-Polyalkoxylate der Formel (I) mit $n=0$, welche ausgewählt sind aus der Gruppe der mehrarmigen Silyl-Polyalkoxylate der Formel (I) mit $m=3$, $m=6$ und $m=8$.

[0030] Wenn zwei verschiedene mehrarmige Silyl-Polyalkoxylate eingesetzt werden, liegen sie in der Regel in einem Mengenverhältnis von 99:1 bis 1:99, vorzugsweise von 49:1 bis 1:49, und insbesondere von 9:1 bis 1:9 vor.

[0031] In einer weiteren besonders bevorzugten Ausführungsform der Erfindung erfolgt die Verwendung der mehrarmigen Silyl-Polyalkoxylate der Formel (I) in Gegenwart mindestens eines hydrolysierbaren Kieselsäurederivats.

[0032] Unter hydrolysierbaren Kieselsäurederivaten sind insbesondere die Ester der Orthokieselsäure zu verstehen, insbesondere die Tetraalkoxysilane und ganz besonders bevorzugt Tetraethoxysilan.

[0033] In dieser Ausführungsform ist es besonders vorteilhaft, wenn das Mengenverhältnis von Silyl-Polyalkoxylat oder Silyl-Polyalkoxylat-Gemisch zu dem mindestens einen hydrolysierbaren Kieselsäurederivat 90:10 bis 10:90, vorzugsweise 50:50 bis 10:90, und insbesondere 40:60 bis 20:80 beträgt.

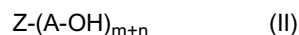
[0034] Soweit die erfindungsgemäß verwendeten mehrarmigen Silyl-Polyalkoxylate der allgemeinen Formel (I) nicht aus der Literatur bekannt sind, kann ihre Herstellung durch Funktionalisierung geeigneter mehrarmiger Polyalkoxylat-Vorstufen in Analogie zu bekannten Funktionalisierungsverfahren des Standes der Technik erfolgen.

[0035] Das in der US 2003/0153712 A1 beschriebene zweiarmige Polyurethan-Präpolymer mit terminalen Alkoxysilan- und Hydroxy-Gruppen wird hergestellt, indem ein Polyether-Diol zunächst mit stöchiometrisch unterschüssigem Diisocyanat umgesetzt wird, und die erhaltene Isocyanat-Hydroxy-Verbindung anschließend weiter mit einem Aminosilan zur Einführung der Silyl-Gruppen behandelt wird. Die dort angewandten Syntheseprinzipien können auf die Herstellung mehrarmiger Polyalkoxylate gemäß der Lehre der vorliegenden Erfindung grundsätzlich übertragen werden.

[0036] In der US 6423661 B1 werden silyl-terminierte Präpolymere beschrieben, zu deren Herstellung die OH-Gruppen eines Polyether-Polyols, welches bis zu acht Arme aufweisen kann, mit einem Isocyanat-Silan umgesetzt werden. Die Lehre dieses Dokuments umfasst Präpolymere, welche unter die allgemeine Formel (I) der vorliegenden Erfindung fallen.

[0037] Die US 2004/0096507 A1 beschäftigt sich mit sechsarmigen Polyethylenglykol-Derivaten und offenbart ein vollständig silyl-terminiertes Derivat, welches ausgehend von Sorbitol als Zentraleinheit hergestellt werden kann, und welches unter die allgemeine Formel (I) der vorliegenden Erfindung fällt.

[0038] Geeignete Polyalkoxylat-Vorstufen zur Herstellung der erfindungsgemäß verwendeten Silyl-Polyalkoxylate sind auch ihrerseits mehrarmige Polyalkoxylate, die bereits die oben beschriebene mehrarmige Struktur aufweisen und die an den Enden der Polymerarme je eine Hydroxygruppe aufweisen, die teilweise oder vollständig in die Gruppe(n) $-B-Si(OR^1)_r(R^2)_{3-r}$ umgewandelt werden kann bzw. können. Die Polyalkoxylat-Vorstufen der erfindungsgemäß eingesetzten Silyl-Polyalkoxylate lassen sich durch die allgemeine Formel (II)



darstellen, wobei Z, A, m und n die gleiche Bedeutung haben wie vorher für die Verbindungen der Formel (I) beschrieben.

[0039] Beispielsweise sind geeignete Polyalkoxylat-Vorstufen aus der Literatur unter der Bezeichnung sternförmige oder mehrarmige Polyether-Polyole bekannt. Diese Polyalkoxylat-Vorstufen werden durch Polymerisation der geeigneten Monomeren, insbesondere Ethylenoxid und/oder Propylenoxid, unter Verwendung von multifunktionalen kleinen Molekülen wie zum Beispiel Glycerin oder Sorbitol als Initiator hergestellt. Als Beispiele für mehrarmige Polyether-Polyole sind Ethoxylate bzw. Propoxylate von Glycerin, Sucrose und Sorbitol zu nennen, wie sie in dem Patent US 6423661 beschrieben sind. Aufgrund der statistischen Natur der Polymerisationsreaktion verstehen sich die oben genannten Angaben zu den Polymerarmen der erfindungsgemäß verwendeten Silyl-Polyalkoxylate, insbesondere bezüglich der Armlänge und Armanzahl ($m+n$) jeweils als ein statistisches Mittel.

[0040] Geeignete Polyalkoxylat-Vorstufen sind zum Teil auch kommerziell erhältlich. Ein Beispiel hierfür ist Voranol 4053, ein Polyether-Polyol (Poly(ethylenoxid-co-propylenoxid)) der Firma DOW Chemicals. Es handelt sich um eine Mischung aus zwei verschiedenen Polyether-Polyolen, bestehend aus einem 3-armigen Polyether-Polyol mit Glycerin als Zentraleinheit sowie einem 8-armigen Polyether-Polyol mit Rohrzucker als Zentraleinheit. Die Arme stellen statistische Copolymere aus ca. 75% EO und ca. 25% PO dar, die OH-Funktionalität (Hydroxy-Endgruppen) beträgt durchschnittlich 6,9 bei einem Massenmittel (Gewichtsmittel des Molekulargewichts) von ca. 12000. Daraus ergibt sich ein Verhältnis von etwa 78% 8-armigem Polyether-Polyol und etwa 22% 3-armigem Polyether-Polyol.

Ein weiteres Beispiel ist Wanol R420 der Firma WANHUA, China, welches eine Mischung aus einem linearen Poly(propylen/ethylen)-diethylenglycol und einem 8-armigen Polyether-Polyol (Poly(propylenoxi/ethylenoxi)sucrose) in einem Verhältnis von ca. 15-25 : 85-75 darstellt. Ebenfalls kommerziell erhältlich ist das Polyether-Polyol Voranol CP 1421 der Firma DOW Chemicals, bei welchem es sich um ein 3-armiges statistisches Poly(ethylenoxid-co-propylenoxid) mit einem EO/PO-Verhältnis von ca. 75/25 und einem Massenmittel (Gewichtsmittel des Molekulargewichts) von ca. 5000 handelt.

[0041] Als Ausgangsstoffe zur Umwandlung der Hydroxy-Endgruppen der mehrarmigen Polyalkoxylat-Vorstufe in die

Gruppen $-B-Si(OR^1)_r(R^2)_{3-r}$ kommen grundsätzlich alle funktionellen Silane in Frage, die eine funktionelle Gruppe aufweisen, welche gegenüber den Hydroxy-Endgruppen der Polyalkoxylat-Vorstufe reaktiv ist. Beispiele sind Tetraalkoxy-Silane wie Tetramethylsilikat und Tetraethylsilikat, (Meth)acrylat-Silane wie (3-Methacryloxypropyl)trimethoxysilan, (Methacryloxymethyl)triethoxysilan, (Meth-acryloxymethyl)methyldimethoxysilan und (3-Acryloxypropyl)trimethoxysilan, Isocyanato-Silane wie (3-Isocyanatopropyl)trimethoxysilan, (3-Isocyanato-propyl)triethoxysilan, (Isocyanatomethyl)methyldimethoxysilan und (Isocyanatomethyl)trimethoxysilan, Aldehyd-Silane wie Triethoxysilylundecanal und Triethoxysilylbutyraldehyde, Epoxy-Silane wie (3-Glycidoxypropyl)-trimethoxysilan, Anhydrid-Silane wie 3-(Triethoxysilyl)propylbernstein-säureanhydrid, Halogen-Silane wie Chloromethyltrimethoxysilan und 3-Chloropropyl-methyldimethoxysilan, Hydroxy-Silane wie Hydroxymethyltriethoxysilan, sowie Tetraethylsilikat (TEOS), die kommerziell beispielsweise bei der Wacker Chemie GmbH (Burghausen), der Gelest, Inc. (Morrisville, USA) oder ABCR GmbH & Co. KG (Karlsruhe) erhältlich sind oder nach bekannten Verfahren hergestellt werden können. Besonders bevorzugt werden Tetraalkoxy-Silane, Isocyanato-Silane oder Anhydrid-Silane, insbesondere aber Tetraalkoxy-Silane, mit mehrarmigen Polyalkoxylat-Vorstufen der allgemeinen Formel (II) umgesetzt. Bei einer vollständigen Umsetzung aller Hydroxyenden mit den funktionellen Silanen erhält man erfindungsgemäß verwendete mehrarmige Silyl-Polyalkoxylate, welche an den Enden der Arme ausschließlich Reste $-B-Si(OR^1)_r(R^2)_{3-r}$ tragen, d.h. wobei $n=0$ ist. Die Gruppe B besteht in einem solchen Fall beispielsweise ausschließlich in einer Bindung, oder sie umfasst, wenn als funktionelles Silan ein Isocyanatosilan eingesetzt wurde, zusammen mit dem endständigen Sauerstoffatom der Gruppe A beispielsweise eine Urethangruppe sowie die Atomgruppe, die im Ausgangs-Isocyanatosilan zwischen der Isocyanatogruppe und der Silylgruppe steht. Bei einer vollständigen Umsetzung aller Hydroxy-Enden mit Anhydrid-Silanen, beispielsweise 3-(Triethoxysilyl)propylbernsteinsäureanhydrid, erhält man mehrarmige Silyl-Polyalkoxylate, welche ebenfalls ausschließlich Reste $-B-Si(OR^1)_r(R^2)_{3-r}$ tragen. Die Gruppe B umfaßt in einem solchen Fall zusammen mit dem endständigen Sauerstoffatom der Gruppe A eine Estergruppe sowie die Atomgruppe, die im Ausgangs-Anhydrid-Silan zwischen der Anhydridgruppe und der Silylgruppe steht.

[0042] Werden erfindungsgemäß verwendete mehrarmige Silyl-Polyalkoxylate der allgemeinen Formel (I) hergestellt, die an den Enden ihrer Arme sowohl Hydroxy- als auch $-B-Si(OR^1)_r(R^2)_{3-r}$ -Gruppen tragen, so wird vorzugsweise so vorgegangen, dass eine Polyalkoxylat-Vorstufe der allgemeinen Formel (II) mit einer bezogen auf die Gesamtheit der endständigen Hydroxygruppen unterstöchiometrischen Menge eines funktionellen Silans umgesetzt wird, d.h. es werden wie oben beschrieben zunächst $-B-Si(OR^1)_r(R^2)_{3-r}$ -Gruppen eingeführt, jedoch nicht alle endständigen Hydroxygruppen in der mehrarmigen Polyalkoxylat-Vorstufe umgesetzt. Auf diese Weise erhält man mehrarmige Polyalkoxylate, die sowohl Hydroxy- als auch $-Si(OR^1)_r(R^2)_{3-r}$ -Gruppen tragen. So erhält man beispielsweise bei einer teilweisen Umsetzung der Hydroxy-Enden eines mehrarmigen Polyether-Polyols mit Isocyanato-Silanen mehrarmige Polyalkoxylate, welche sowohl endständige Silylgruppen als auch OH-Gruppen ($R'=OH$) tragen. In einem weiteren Schritt können die restlichen oder ein Teil der restlichen Hydroxygruppen - wie beschrieben - zu Resten $-B-Si(OR^1)_r(R^2)_{3-r}$ modifiziert werden.

[0043] Ein weiterer Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist ein Verfahren zur maschinellen Reinigen einer Glasoberfläche, bei dem die Glasoberfläche mit einem mehrarmigen Silyl-Polyalkoxylat der Formel (I) in Kontakt gebracht wird.

[0044] Vorteilhafterweise geschieht dies derart, dass das Silyl-Polyalkoxylat in Form einer Lösung in Wasser und/oder einem nichtwässrigen Lösungsmittel im Verlauf des Reinigungsverfahrens zudosiert und mit der Glasoberfläche in Kontakt gebracht wird.

[0045] Die Lösung des Silyl-Polyalkoxylats weist in einer besonderen Ausführungsform einen sauren pH-Wert auf, insbesondere einen pH-Wert von 1 bis 6, vorzugsweise von 2 bis 4. Zur Einstellung eines sauren pH-Werts enthält die Lösung vorzugsweise ein Acidifizierungsmittel.

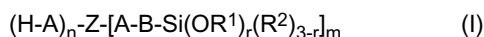
[0046] In einer besonders bevorzugten Ausführungsform des erfindungsgemäßen Reinigungsverfahrens umfasst dieses einen Reinigungsschritt und einen sich daran anschließenden Klarspülschritt, wobei das Silyl-Polyalkoxylat im Verlauf des Klarspülschritts zudosiert und mit der Glasoberfläche in Kontakt gebracht wird.

[0047] Es ist jedoch auch möglich, das Silyl-Polyalkoxylat im Verlauf des Reinigungsschritts eines erfindungsgemäßen Reinigungsverfahrens zu dosieren. Dabei kann das Silyl-Polyalkoxylat beispielsweise zusätzlich zu einem üblicherweise in einem solchen Verfahren verwendeten Reinigungsmittel gleichzeitig oder nacheinander dosiert werden, oder es kann auch als Teil eines Reinigungsmittels dosiert werden. In letzterem Fall bildet das Silyl-Polyalkoxylat einen Bestandteil des Reinigungsmittels. Das Silyl-Polyalkoxylat kann dabei in an sich üblicher Weise in ein Reinigungsmittel eingearbeitet sein. Vorzugsweise handelt es sich bei dem Reinigungsmittel um eine wasserlösliche Portionspackung, insbesondere in Form einer Tablette oder einer tiefgezogenen oder spritzgegossenen Portionspackung aus einem wasserlöslichen Film. Vorteilhafterweise ist das Silyl-Polyalkoxylat in einem solchen Reinigungsmittel in grundsätzlich der gleichen Weise integriert, wie es üblicherweise bei den für das Klarspülen verantwortlichen Reinigungsmittelwirkstoffen der Fall ist.

[0048] In einem erfindungsgemäßen Reinigungsverfahren werden vorteilhafterweise Mittel eingesetzt, welche neben den Silyl-Polyalkoxylaten weiterhin mindestens ein nichtionisches Tensid enthalten.

[0049] Ebenfalls Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist daher ein Mittel, insbesondere Reinigungsmittel, vorzugsweise zum Reinigen einer Glasoberfläche, enthaltend

a) 0,05 bis 10, vorzugsweise 0,1 bis 7, besonders bevorzugt 0,2 bis 5 und insbesondere 0,3 bis 3 Gew.-% mindestens eines mehrarmigen Silyl-Polyalkoxylats der Formel (I)



worin

Z für einen (m+n)-wertigen Rest mit mindestens drei Kohlenstoffatomen steht,

A einen zweiwertigen Polyoxyalkylenrest bedeutet, wobei die an Z gebundenen m+n Polyoxyalkylenreste voneinander unterschiedlich sein können, und wobei ein Rest A jeweils über ein zu Z gehöriges Sauerstoffatom mit Z und ein zu A gehöriges Sauerstoffatom mit B beziehungsweise Wasserstoff verbunden ist,

B für eine chemische Bindung oder einen zweiwertigen organischen Rest mit 1 bis 50 Kohlenstoffatomen steht, OR¹ eine hydrolysierbare Gruppe bedeutet, R¹ und R² unabhängig voneinander eine lineare oder verzweigte Alkylgruppe mit 1 bis 6 Kohlenstoffatomen bedeuten und r für eine ganze Zahl von 1 bis 3 steht, und

m eine ganze Zahl ≥ 1 ist und n für 0 oder eine ganze Zahl ≥ 1 steht, und m+n einen Wert von 3 bis 100 aufweist,

b) 0,1 bis 40 Gew.-% nichtionische(s) Tensid(e), und

c) gewünschtenfalls Wasser und/oder einen oder mehrere Stoffe ausgewählt aus korrosionsschützenden Agenzien, Acidifizierungsmitteln, nichtwässrigen Lösungsmitteln und Lösungsvermittlern.

[0050] Weitere, bevorzugte Ausführungsformen der erfindungsgemäßen Mittel enthalten mindestens ein mehrarmiges Silyl-Polyalkoxylat in denjenigen bevorzugten Ausgestaltungen, welche bereits im vorangehenden Text als bevorzugte Ausführungsformen der Silyl-Polyalkoxylate der Formel (I) beschrieben wurden.

[0051] Das Mittel kann darüber hinaus optional weitere, im folgenden Text näher beschriebene Komponenten enthalten. Selbstverständlich sind die optionalen Komponenten nach ihrer Art und der eingesetzten Menge so auszuwählen, dass es mit den Silyl-Polyalkoxylaten zu keinen unerwünschten Reaktionen kommt, welche die Stabilität des Mittels beeinträchtigen könnten.

[0052] In einer bevorzugten Ausführungsform enthält das Mittel neben dem mindestens einen mehrarmigen Silyl-Polyalkoxylat der Formel (I) sowie einem nichtionischen Tensid weiterhin Wasser und/oder ein nichtwässriges Lösungsmittel sowie gegebenenfalls weiterhin ein Acidifizierungsmittel. Dabei kann es besonders bevorzugt sein, wenn das Mittel darüber hinaus keine sonstigen Bestandteile enthält.

[0053] Es wurde gefunden, daß es besonders vorteilhaft ist, wenn die glaskorrosionsinhibierenden Silyl-Polyalkoxylate im letzten Spülgang, d.h. im Klarspülgang, vorhanden sind. Auf diese Weise wird die vorteilhafte Wirkung nicht durch nachfolgende Spülgänge abgeschwächt.

[0054] Das maschinelle Reinigen von Geschirr in Haushaltsgeschirrspülmaschinen umfaßt üblicherweise einen Vorspülgang, einen Hauptspülgang und einen Klarspülgang, die von Zwischenspülgängen unterbrochen werden. Die Temperatur des Hauptspülgangs variiert dabei je nach Maschinentyp und Programmstufenwahl zwischen 30 und 75°C. Im Klarspülgang werden aus einem Dosiertank in der Maschine Klarspülmittel zugegeben, die üblicherweise in flüssiger Form vorliegen.

[0055] Eine weitere Ausführungsform der Erfindung ist daher ein wie vorstehend beschriebenes Mittel, welches ein Mittel für das maschinelle Reinigen einer Glasoberfläche, insbesondere ein Klarspülmittel für das maschinelle Geschirrspülen darstellt und insbesondere als weitere optionale Bestandteile Komponenten enthält, wie sie als übliche Bestandteile eines Klarspülers aus dem Stand der Technik bekannt sind.

[0056] Die erfindungsgemäßen Mittel enthalten mindestens ein nichtionisches Tensid. Als nichtionische Tenside werden vorzugsweise Polyalkylenoxide, insbesondere alkoxylierte, vorteilhafterweise ethoxylierte, insbesondere primäre Alkohole mit vorzugsweise 8 bis 18 C-Atomen und durchschnittlich 1 bis 12 Mol Ethylenoxid (EO) pro Mol Alkohol eingesetzt, in denen der Alkoholrest linear oder bevorzugt in 2-Stellung methylverzweigt sein kann bzw. lineare und methylverzweigte Reste im Gemisch enthalten kann, so wie sie üblicherweise in Oxoalkoholresten vorliegen. Insbesondere sind jedoch Alkoholethoxylate mit linearen Resten aus Alkoholen nativen Ursprungs mit 12 bis 18 C-Atomen, z.B. aus Kokos-, Palm-, Talgfett- oder Oleylalkohol, und durchschnittlich 2 bis 8 EO pro Mol Alkohol bevorzugt. Zu den bevorzugten ethoxylierten Alkoholen gehören beispielsweise C₁₂₋₁₄-Alkohole mit 3 EO oder 4 EO, C₉₋₁₁-Alkohol mit 7 EO, C₁₃₋₁₅-Alkohole mit 3 EO, 5 EO, 7 EO oder 8 EO, C₁₂₋₁₈-Alkohole mit 3 EO, 5 EO oder 7 EO und Mischungen aus diesen, wie Mischungen aus C₁₂₋₁₄-Alkohol mit 3 EO und C₁₂₋₁₈-Alkohol mit 5 EO. Die angegebenen Ethoxylierungsgrade stellen statistische Mittelwerte dar, die für ein spezielles Produkt eine ganze oder eine gebrochene Zahl sein können. Bevorzugte Alkoholethoxylate weisen eine eingeeengte Homologenverteilung auf (narrow range ethoxylates, NRE). Zusätzlich zu diesen nichtionischen Tensiden können auch Fettalkohole mit mehr als 12 EO eingesetzt werden. Beispiele hierfür sind Talgfettalkohol mit 14 EO, 25 EO, 30 EO oder 40 EO.

[0057] Eine weitere Klasse bevorzugt eingesetzter nichtionischer Tenside, die entweder als alleiniges nichtionisches

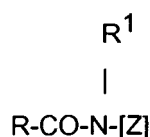
Tensid oder in Kombination mit anderen nichtionischen Tensiden eingesetzt werden, sind alkoxylierte, vorzugsweise ethoxylierte oder ethoxylierte und propoxylierte Fettsäurealkylester, vorzugsweise mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen in der Alkylkette, insbesondere Fettsäuremethylester.

[0058] Eine weitere Klasse von nichtionischen Tensiden, die vorteilhaft eingesetzt werden kann, sind die Alkylpolyglycoside (APG). Einsetzbare Alkylpolyglycoside genügen der allgemeinen Formel $RO(G)_z$, in der R für einen linearen oder verzweigten, insbesondere in 2-Stellung methylverzweigten, gesättigten oder ungesättigten, aliphatischen Rest mit 8 bis 22, vorzugsweise 12 bis 18 C-Atomen bedeutet und G das Symbol ist, das für eine Glykoseeinheit mit 5 oder 6 C-Atomen, vorzugsweise für Glucose, steht. Der Glycosidierungsgrad z liegt dabei zwischen 1,0 und 4,0, vorzugsweise zwischen 1,0 und 2,0 und insbesondere zwischen 1,1 und 1,4. Bevorzugt eingesetzt werden lineare Alkylpolyglucoside, also Alkylpolyglycoside, die aus einem Glucoserest und einer n-Alkylkette bestehen.

[0059] Eine weitere Klasse bevorzugt eingesetzter nichtionischer Tenside, die entweder als alleiniges nichtionisches Tensid oder in Kombination mit anderen nichtionischen Tensiden eingesetzt werden, sind alkoxylierte, vorzugsweise ethoxylierte oder ethoxylierte und propoxylierte Fettsäurealkylester, vorzugsweise mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen in der Alkylkette.

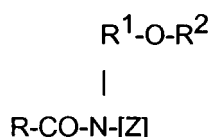
[0060] Auch nichtionische Tenside vom Typ der Aminoxide, beispielsweise N-Kokosalkyl-N,N-dimethylaminoxid und N-Talgalkyl-N,N-dihydroxyethylaminoxid, und der Fettsäurealkanolamide können geeignet sein. Die Menge dieser nichtionischen Tenside beträgt vorzugsweise nicht mehr als die der ethoxylierten Fettalkohole, insbesondere nicht mehr als die Hälfte davon.

[0061] Weitere geeignete Tenside sind Polyhydroxyfettsäureamide der nachstehenden Formel,



in der RCO für einen aliphatischen Acylrest mit 6 bis 22 Kohlenstoffatomen, R^1 für Wasserstoff, einen Alkyl- oder Hydroxyalkylrest mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen und [Z] für einen linearen oder verzweigten Polyhydroxyalkylrest mit 3 bis 10 Kohlenstoffatomen und 3 bis 10 Hydroxylgruppen steht. Bei den Polyhydroxyfettsäureamiden handelt es sich um bekannte Stoffe, die üblicherweise durch reduktive Aminierung eines reduzierenden Zuckers mit Ammoniak, einem Alkylamin oder einem Alkanolamin und nachfolgende Acylierung mit einer Fettsäure, einem Fettsäurealkylester oder einem Fettsäurechlorid erhalten werden können.

[0062] Zur Gruppe der Polyhydroxyfettsäureamide gehören auch Verbindungen der nachstehenden Formel

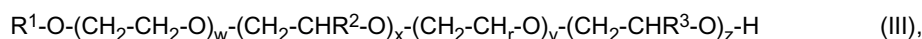


in der R für einen linearen oder verzweigten Alkyl- oder Alkenylrest mit 7 bis 12 Kohlenstoffatomen, R^1 für einen linearen, verzweigten oder cyclischen Alkylrest oder einen Arylrest mit 2 bis 8 Kohlenstoffatomen und R^2 für einen linearen, verzweigten oder cyclischen Alkylrest oder einen Arylrest oder einen Oxy-Alkylrest mit 1 bis 8 Kohlenstoffatomen steht, wobei C_{1-4} -Alkyl- oder Phenylreste bevorzugt sind und [Z] für einen linearen Polyhydroxyalkylrest steht, dessen Alkylkette mit mindestens zwei Hydroxylgruppen substituiert ist, oder alkoxylierte, vorzugsweise ethoxylierte oder Propoxylierte Derivate dieses Restes.

[0063] [Z] wird vorzugsweise durch reduktive Aminierung eines reduzierten Zuckers erhalten, beispielsweise Glucose, Fructose, Maltose, Lactose, Galactose, Mannose oder Xylose. Die N-Alkoxy- oder N-Aryloxy-substituierten Verbindungen können dann durch Umsetzung mit Fettsäuremethylestern in Gegenwart eines Alkoxids als Katalysator in die gewünschten Polyhydroxyfettsäureamide überführt werden.

[0064] Als besonders bevorzugte Niotenside haben sich im Rahmen der vorliegenden Erfindung schwachschäumende Niotenside erwiesen, welche alternierende Ethylenoxid- und Alkylenoxideinheiten aufweisen. Unter diesen sind wiederum Tenside mit EO-AO-EO-AO-Blöcken bevorzugt, wobei jeweils eine bis zehn EO- bzw. AO-Gruppen aneinander gebunden sind, bevor ein Block aus den jeweils anderen Gruppen folgt. Hier sind erfindungsgemäße Klarspülmittel

bevorzugt, die als nichtionische(s) Tensid(e) Tenside der allgemeinen Formel (III) enthalten



in der R^1 für einen geradkettigen oder verzweigten, gesättigten oder ein- bzw. mehrfach ungesättigten C_{6-24} -Alkyl- oder -Alkenylrest steht; jede Gruppe R^2 bzw. R^3 unabhängig voneinander ausgewählt ist aus $-CH_3$, $-CH_2CH_3$, $-CH_2CH_2-CH_3$, $CH(CH_3)_2$ und die Indizes w , x , y , z unabhängig voneinander für ganze Zahlen von 1 bis 6 stehen.

[0065] Die bevorzugten Niotenside der Formel (III) lassen sich durch bekannte Methoden aus den entsprechenden Alkoholen R^1-OH und Ethylen- bzw. Alkylenoxid herstellen. Der Rest R^1 in der vorstehenden Formel (III) kann je nach Herkunft des Alkohols variieren. Werden native Quellen genutzt, weist der Rest R^1 eine gerade Anzahl von Kohlenstoffatomen auf und ist in der Regel unverzweigt, wobei die linearen Resten aus Alkoholen nativen Ursprungs mit 12 bis 18 C-Atomen, z.B. aus Kokos-, Palm-, Talgfett- oder Oleylalkohol, bevorzugt sind. Aus synthetischen Quellen zugängliche Alkohole sind beispielsweise die Guerbetalkohole oder in 2-Stellung methylverzweigte bzw. lineare und methylverzweigte Reste im Gemisch, so wie sie üblicherweise in Oxoalkoholresten vorliegen. Unabhängig von der Art des zur Herstellung der erfindungsgemäß in den Mitteln enthaltenen Niotenside eingesetzten Alkohols sind erfindungsgemäße Mittel bevorzugt, bei denen R^1 in Formel (III) für einen Alkylrest mit 6 bis 24, vorzugsweise 8 bis 20, besonders bevorzugt 9 bis 15 und insbesondere 9 bis 11 Kohlenstoffatomen steht.

[0066] Als Alkylenoxideinheit, die alternierend zur Ethylenoxideinheit in den bevorzugten Niotensiden enthalten ist, kommt neben Propylenoxid insbesondere Butylenoxid in Betracht. Aber auch weitere Alkylenoxide, bei denen R^2 bzw. R^3 unabhängig voneinander ausgewählt sind aus $-CH_2CH_2-CH_3$ bzw. $-CH(CH_3)_2$ sind geeignet. Bevorzugte Mittel sind **dadurch gekennzeichnet, daß** R^2 bzw. R^3 für einen Rest $-CH_3$, w und x unabhängig voneinander für Werte von 3 oder 4 und y und z unabhängig voneinander für Werte von 1 oder 2 stehen.

[0067] Zusammenfassend sind zum Einsatz in den erfindungsgemäßen Mitteln insbesondere nichtionische Tenside bevorzugt, die einen C_{9-15} -Alkylrest mit 1 bis 4 Ethylenoxideinheiten, gefolgt von 1 bis 4 Propylenoxideinheiten, gefolgt von 1 bis 4 Ethylenoxideinheiten, gefolgt von 1 bis 4 Propylenoxideinheiten aufweisen.

[0068] Als bevorzugte Tenside werden schwachschäumende nichtionische Tenside eingesetzt. Mit besonderem Vorzug enthalten die erfindungsgemäßen Mittel ein nichtionisches Tensid, das einen Schmelzpunkt oberhalb Raumtemperatur aufweist. Demzufolge sind bevorzugte Mittel **dadurch gekennzeichnet, daß** sie nichtionische(s) Tensid(e) mit einem Schmelzpunkt oberhalb von $20^\circ C$, vorzugsweise oberhalb von $25^\circ C$, besonders bevorzugt zwischen 25 und $60^\circ C$ und insbesondere zwischen $26,6$ und $43,3^\circ C$, enthalten.

[0069] Geeignete nichtionische Tenside, die Schmelz- bzw. Erweichungspunkte im genannten Temperaturbereich aufweisen, sind beispielsweise schwachschäumende nichtionische Tenside, die bei Raumtemperatur fest oder hochviskos sein können. Werden bei Raumtemperatur hochviskose Niotenside eingesetzt, so ist bevorzugt, daß diese eine Viskosität oberhalb von 20 Pas, vorzugsweise oberhalb von 35 Pas und insbesondere oberhalb 40 Pas aufweisen. Auch Niotenside, die bei Raumtemperatur wachsartige Konsistenz besitzen, sind bevorzugt.

[0070] Bevorzugt als bei Raumtemperatur feste einzusetzende Niotenside stammen aus den Gruppen der alkoxylierten Niotenside, insbesondere der ethoxylierten primären Alkohole und Mischungen dieser Tenside mit strukturell komplizierter aufgebauten Tensiden wie Polyoxypropylen/Polyoxyethylen/Polyoxypropylen (PO/EO/PO)-Tenside. Solche (PO/EO/PO)-Niotenside zeichnen sich darüber hinaus durch gute Schaumkontrolle aus.

[0071] In einer bevorzugten Ausführungsform der vorliegenden Erfindung ist das nichtionische Tensid mit einem Schmelzpunkt oberhalb Raumtemperatur ein ethoxyliertes Niotensid, das aus der Reaktion von einem Monohydroxyalkanol oder Alkylphenol mit 6 bis 20 C-Atomen mit vorzugsweise mindestens 12 Mol, besonders bevorzugt mindestens 15 Mol, insbesondere mindestens 20 Mol Ethylenoxid pro Mol Alkohol bzw. Alkylphenol hervorgegangen ist.

[0072] Ein besonders bevorzugtes bei Raumtemperatur festes, einzusetzendes Niotensid wird aus einem geradkettigen Fettalkohol mit 16 bis 20 Kohlenstoffatomen (C_{16-20} -Alkohol), vorzugsweise einem C_{18} -Alkohol und mindestens 12 Mol, vorzugsweise mindestens 15 Mol und insbesondere mindestens 20 Mol Ethylenoxid gewonnen. Hierunter sind die sogenannten "narrow range ethoxylates" (siehe oben) besonders bevorzugt.

[0073] Demnach enthalten besonders bevorzugte erfindungsgemäße Mittel ethoxylierte(s) Niotensid(e), das/die aus C_{6-20} -Monohydroxyalkanolen oder C_{6-20} -Alkylphenolen oder C_{16-20} -Fettalkoholen und mehr als 12 Mol, vorzugsweise mehr als 15 Mol und insbesondere mehr als 20 Mol Ethylenoxid pro Mol Alkohol gewonnen wurde(n).

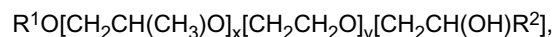
[0074] Das Niotensid besitzt vorzugsweise zusätzlich Propylenoxideinheiten im Molekül. Vorzugsweise machen solche PO-Einheiten bis zu 25 Gew.-%, besonders bevorzugt bis zu 20 Gew.-% und insbesondere bis zu 15 Gew.-% der gesamten Molmasse des nichtionischen Tensids aus. Besonders bevorzugte nichtionische Tenside sind ethoxylierte Monohydroxyalkanole oder Alkylphenole, die zusätzlich Polyoxyethylen-Polyoxypropylen Blockcopolymereinheiten aufweisen. Der Alkohol- bzw. Alkylphenolteil solcher Niotensidmoleküle macht dabei vorzugsweise mehr als 30 Gew.-%, besonders bevorzugt mehr als 50 Gew.-% und insbesondere mehr als 70 Gew.-% der gesamten Molmasse solcher Niotenside aus. Bevorzugte Mittel sind **dadurch gekennzeichnet, daß** sie ethoxylierte und propoxylierte Niotenside enthalten, bei denen die Propylenoxideinheiten im Molekül bis zu 25 Gew.-%, bevorzugt bis zu 20 Gew.-% und insbe-

sondere bis zu 15 Gew.-% der gesamten Molmasse des nichtionischen Tensids ausmachen, enthalten.

[0075] Weitere besonders bevorzugt einzusetzende Niotenside mit Schmelzpunkten oberhalb Raumtemperatur enthalten 40 bis 70% eines Polyoxypropylen/Polyoxyethylen/Poly-oxypropylen-Blockpolymerblends, der 75 Gew.-% eines umgekehrten Block-Copolymers von Polyoxyethylen und Polyoxypropylen mit 17 Mol Ethylenoxid und 44 Mol Propylenoxid und 25 Gew.-% eines Block-Copolymers von Polyoxyethylen und Polyoxypropylen, initiiert mit Trimethylolpropan und enthaltend 24 Mol Ethylenoxid und 99 Mol Propylenoxid pro Mol Trimethylolpropan.

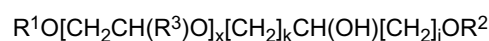
[0076] Nichtionische Tenside, die mit besonderem Vorzug eingesetzt werden können, sind beispielsweise unter dem Namen Poly Tergent® SLF-18 von der Firma Olin Chemicals erhältlich.

[0077] Ein weiter bevorzugtes erfindungsgemäßes Mittel enthält nichtionische Tenside der Formel



in der R^1 für einen linearen oder verzweigten aliphatischen Kohlenwasserstoffrest mit 4 bis 18 Kohlenstoffatomen oder Mischungen hieraus steht, R^2 einen linearen oder verzweigten Kohlenwasserstoffrest mit 2 bis 26 Kohlenstoffatomen oder Mischungen hieraus bezeichnet und x für Werte zwischen 0,5 und 1,5 und y für einen Wert von mindestens 15 steht.

[0078] Weitere bevorzugt einsetzbare Niotenside sind die endgruppenverschlossenen poly(oxyalkylierten) Niotenside der Formel

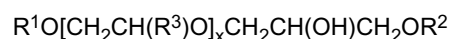


in der R^1 und R^2 für lineare oder verzweigte, gesättigte oder ungesättigte, aliphatische oder aromatische Kohlenwasserstoffreste mit 1 bis 30 Kohlenstoffatomen stehen, R^3 für H oder einen Methyl-, Ethyl-, n-Propyl-, iso-Propyl-, n-Butyl-, 2-Butyl- oder 2-Methyl-2-Butylrest steht, x für Werte zwischen 1 und 30, k und j für Werte zwischen 1 und 12, vorzugsweise zwischen 1 und 5 stehen. Wenn der Wert $x \geq 2$ ist, kann jedes R^3 in der obenstehenden Formel unterschiedlich sein.

R^1 und R^2 sind vorzugsweise lineare oder verzweigte, gesättigte oder ungesättigte, aliphatische oder aromatische Kohlenwasserstoffreste mit 6 bis 22 Kohlenstoffatomen, wobei Reste mit 8 bis 18 C-Atomen besonders bevorzugt sind. Für den Rest R^3 sind H, $-CH_3$ oder $-CH_2CH_3$ besonders bevorzugt. Besonders bevorzugte Werte für x liegen im Bereich von 1 bis 20, insbesondere von 6 bis 15.

[0079] Wie vorstehend beschrieben, kann jedes R^3 in der obenstehenden Formel unterschiedlich sein, falls $x \geq 2$ ist. Hierdurch kann die Alkylenoxideinheit in der eckigen Klammer variiert werden. Steht x beispielsweise für 3, kann der Rest R^3 ausgewählt werden, um Ethylenoxid- ($R^3 = H$) oder Propylenoxid- ($R^3 = CH_3$) Einheiten zu bilden, die in jedweder Reihenfolge aneinandergefügt sein können, beispielsweise (EO)(PO)(EO), (EO)(EO)(PO), (EO)(EO)(EO), (PO)(EO)(PO), (PO)(PO)(EO) und (PO)(PO)(PO). Der Wert 3 für x ist hierbei beispielhaft gewählt worden und kann durchaus größer sein, wobei die Variationsbreite mit steigenden x -Werten zunimmt und beispielsweise eine große Anzahl (EO)-Gruppen, kombiniert mit einer geringen Anzahl (PO)-Gruppen einschließt, oder umgekehrt.

[0080] Insbesondere bevorzugte endgruppenverschlossene poly(oxyalkylierte) Alkohole der obenstehenden Formel weisen Werte von $k = 1$ und $j = 1$ auf, so daß sich die vorstehende Formel zu

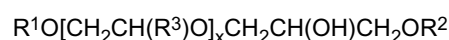


vereinfacht. In der letztgenannten Formel sind R^1 , R^2 und R^3 wie oben definiert und x steht für Zahlen von 1 bis 30, vorzugsweise von 1 bis 20 und insbesondere von 6 bis 18. Besonders bevorzugt sind Tenside, bei denen die Reste R^1 und R^2 9 bis 14 C-Atome aufweisen, R^3 für H steht und x Werte von 6 bis 15 annimmt.

[0081] Zusammenfassend sind erfindungsgemäße Mittel bevorzugt, die endgruppenverschlossene poly(oxyalkylierte) Niotenside der Formel



enthalten, in der R^1 und R^2 für lineare oder verzweigte, gesättigte oder ungesättigte, aliphatische oder aromatische Kohlenwasserstoffreste mit 1 bis 30 Kohlenstoffatomen stehen, R^3 für H oder einen Methyl-, Ethyl-, n-Propyl-, iso-Propyl-, n-Butyl-, 2-Butyl- oder 2-Methyl-2-Butylrest steht, x für Werte zwischen 1 und 30, k und j für Werte zwischen 1 und 12, vorzugsweise zwischen 1 und 5 stehen, wobei Tenside des Typs

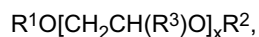


in denen x für Zahlen von 1 bis 30, vorzugsweise von 1 bis 20 und insbesondere von 6 bis 18 steht, besonders bevorzugt sind.

[0082] In Verbindung mit den genannten Tensiden können auch anionische, kationische und/oder amphotere Tenside

eingesetzt werden, wobei diese wegen ihres Schaumverhaltens beim maschinellen Geschirrspülen nur untergeordnete Bedeutung besitzen und zumeist nur in Mengen unterhalb von 10 Gew.-%, meistens sogar unterhalb von 5 Gew.-%, beispielsweise von 0,01 bis 2,5 Gew.-%, jeweils bezogen auf das Mittel, eingesetzt werden, sofern das Mittel ein maschinelles Geschirreinigungsmittel darstellt. Die erfindungsgemäßen Mittel können somit als Tensidkomponente auch

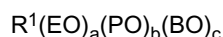
anionische, kationische und/oder amphotere Tenside enthalten.
[0083] Bevorzugt sind im Rahmen der vorliegenden Erfindung als nichtionische Tenside auch endgruppenverschlossene Tenside sowie Niotenside mit Butyloxygruppen einsetzbar. Zur ersten Gruppe gehören dabei insbesondere Vertreter der Formel



in der R^1 für einen linearen oder verzweigten, gesättigten oder ungesättigten, aliphatischen oder aromatischen Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis 30 C-Atomen, R^2 für einen linearen oder verzweigten, gesättigten oder ungesättigten, aliphatischen oder aromatischen Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis 30 C-Atomen, welcher optional mit 1, 2, 3, 4 oder 5 Hydroxygruppen sowie optional mit weiteren Ethergruppen substituiert ist, R^3 für -H oder Methyl, Ethyl, *n*-Propyl, *iso*-Propyl, *n*-Butyl, *iso*-Butyl oder *tert*-Butyl steht und x Werte zwischen 1 und 40 annehmen kann. R^2 kann optional alkoxyliert sein, wobei die Alkoxygruppe vorzugsweise ausgewählt ist aus Ethoxy-, Propoxy-, Butyloxygruppen und deren Mischungen.

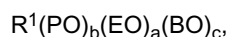
[0084] Bevorzugt sind hierbei Tenside der vorstehend genannten Formel, in denen R^1 für einen C_{9-11} oder C_{11-15} -Alkylrest steht, $R^3 = H$ ist und x einen Wert von 8 bis 15 annimmt, während R^2 vorzugsweise für einen geradkettigen oder verzweigten gesättigten Alkylrest steht. Besonders bevorzugte Tenside lassen sich durch die Formeln $C_{9-11}(EO)_8-C(CH_3)_2CH_2CH_3$, $C_{11-15}(EO)_{15}(PO)_6-C_{12-14}$, $C_{9-11}(EO)_8(CH_2)_4CH_3$ beschreiben.

[0085] Geeignet sind weiterhin gemischtalkoxylierte Tenside, wobei solche bevorzugt sind, die Butyloxygruppen aufweisen. Solche Tenside lassen sich durch die Formel



beschreiben, in der R^1 für einen linearen oder verzweigten, gesättigten oder ungesättigten, aliphatischen oder aromatischen Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis 30, vorzugsweise 6 bis 20 C-Atomen, a für Werte zwischen 2 und 30, b für Werte zwischen 0 und 30 und c für Werte zwischen 1 und 30, vorzugsweise zwischen 1 und 20, steht.

[0086] Alternativ können die EO- und PO-Gruppen in der vorstehenden Formel auch vertauscht sein, so daß Tenside der allgemeinen Formel



in der R^1 für einen linearen oder verzweigten, gesättigten oder ungesättigten, aliphatischen oder aromatischen Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis 30, vorzugsweise 6 bis 20 C-Atomen, a für Werte zwischen 2 und 30, b für Werte zwischen 0 und 30 und c für Werte zwischen 1 und 30, vorzugsweise zwischen 1 und 20, steht, ebenfalls mit Vorzug einsetzbar sind.

[0087] Besonders bevorzugte Vertreter aus dieser Gruppe von Tensiden lassen sich durch die Formeln $C_{9-11}(PO)_3(EO)_{13}(BO)_{15}$, $C_{9-11}(PO)_3(EO)_{13}(BO)_6$, $C_{9-11}(PO)_3(EO)_{13}(BO)_3$, $C_{9-11}(EO)_{13}(BO)_6$, $C_{9-11}(EO)_{13}(BO)_3$, $C_{9-11}(PO)(EO)_{13}(BO)_3$, $C_{9-11}(EO)_8(BO)_3$, $C_{9-11}(EO)_8(BO)_2$, $C_{12-15}(EO)_7(BO)_2$, $C_{9-11}(EO)_8(BO)_2$, $C_{9-11}(EO)_8(BO)$ beschreiben. Ein besonders bevorzugtes Tensid der Formeln $C_{13-15}(EO)_{9-10}(BO)_{1-2}$ ist kommerziell unter den Namen Plurafac® LF 221 erhältlich. Mit Vorzug einsetzbar ist auch ein Tensid der Formel $C_{12-13}(EO)_{10}(BO)_2$.

[0088] Im Rahmen der vorliegenden Erfindung sind Mittel, insbesondere Klarspülmittel, bevorzugt, die das mindestens eine nichtionische Tensid in Mengen von 1 bis 30 Gew.-%, vorzugsweise von 2,5 bis 25 Gew.-%, besonders bevorzugt von 3,5 bis 20 Gew.-%, und insbesondere von 5 bis 15 Gew.-%, jeweils bezogen auf das Mittel, enthalten.

[0089] In den erfindungsgemäßen Mitteln können die glaskorrosionsinhibierenden mehrarmigen Silyl-Polyalkoxylate auch in Kombination mit weiteren, aus dem Stand der Technik bekannten glaskorrosionsschützenden Agenzien eingesetzt werden.

[0090] In einer weiteren Ausführungsform der Erfindung enthalten die erfindungsgemäßen Mittel demzufolge neben dem glaskorrosionsinhibierenden mehrarmigen Silyl-Polyalkoxylat zusätzlich mindestens ein korrosionsschützendes Agens, welches zur Verminderung der Glaskorrosion beim maschinellen Reinigen einer Glasoberfläche geeignet ist.

[0091] Dieses mindestens eine gegebenenfalls zusätzlich vorhandene korrosionsschützende Agens ist insbesondere ausgewählt aus der Gruppe der Magnesium- und/oder Zinksalze mindestens einer monomeren und/oder polymeren organischen Säure, wobei die mindestens eine Säure ausgewählt ist aus der Gruppe der unverzweigten gesättigten oder ungesättigten Monocarbonsäuren, der verzweigten gesättigten oder ungesättigten Monocarbonsäuren, der gesättigten und ungesättigten Dicarbonsäuren, der unverzweigten oder verzweigten, ungesättigten oder gesättigten, ein- oder mehrfach hydroxylierten Fettsäuren mit mindestens 8 Kohlenstoffatomen, der Harzsäuren, der aromatischen Mono-,

Di- und Tricarbonsäuren, der Zuckersäuren, der Hydroxysäuren, der Oxosäuren, der Aminosäuren und/oder der polymeren Carbonsäuren.

[0092] Geeignete zusätzlich vorhandene Agentien, die in der Lage sind, Korrosionsschutz für Glaswaren bei Reinigungs- und/oder Spülvorgängen, insbesondere in einer Geschirrspülmaschine, bereitzustellen, sind Verbindungen, die Zink in oxidierte Form enthalten, d.h. Zinkverbindungen, in denen Zink kationisch vorliegt. Analog sind auch Magnesiumsalze bevorzugt. Hierbei können sowohl lösliche als auch schlecht oder nicht lösliche Zink- oder Magnesiumverbindungen in den erfindungsgemäßen Mitteln enthalten sein, wobei schlecht oder nicht lösliche Verbindungen in geeigneter Weise gegen Absetzen stabilisiert werden müssen (beispielsweise über die Parameter Partikelgröße der Teilchen und Viskosität des Mittels). In einer Ausführungsform enthalten erfindungsgemäße Mittel mindestens ein Magnesium- und/oder Zinksalz mindestens einer monomeren und/oder polymeren organischen Säure.

[0093] Die betreffenden Säuren stammen dabei vorzugsweise aus der Gruppe der unverzweigten gesättigten oder ungesättigten Monocarbonsäuren, der verzweigten gesättigten oder ungesättigten Monocarbonsäuren, der gesättigten und ungesättigten Dicarbonsäuren, der aromatischen Mono-, Di- und Tricarbonsäuren, der Zuckersäuren, der Hydroxysäuren, der Oxosäuren, der Aminosäuren und/oder der polymeren Carbonsäuren, der unverzweigten oder verzweigten, ungesättigten oder gesättigten, ein- oder mehrfach hydroxylierten Fettsäuren mit mindestens 8 Kohlenstoffatomen und/oder Harzsäuren.

[0094] Obwohl erfindungsgemäß alle Magnesium- und/oder Zinksalz(e) monomerer und/oder polymerer organischer Säuren in den erfindungsgemäßen Mitteln enthalten sein können, werden doch, wie vorstehend beschrieben, die Magnesium- und/oder Zinksalze monomerer und/oder polymerer organischer Säuren aus den Gruppen der unverzweigten gesättigten oder ungesättigten Monocarbonsäuren, der verzweigten gesättigten oder ungesättigten Monocarbonsäuren, der gesättigten und ungesättigten Dicarbonsäuren, der aromatischen Mono-, Di- und Tricarbonsäuren, der Zuckersäuren, der Hydroxysäuren, der Oxosäuren, der Aminosäuren und/oder der polymeren Carbonsäuren bevorzugt. Innerhalb dieser Gruppen werden im Rahmen der vorliegenden Erfindung wiederum die in der Folge genannten Säuren bevorzugt:

Aus der Gruppe der unverzweigten gesättigten oder ungesättigten Monocarbonsäuren: Methansäure (Ameisensäure), Ethansäure (Essigsäure), Propansäure (Propionsäure), Pentansäure (Valeriansäure), Hexansäure (Capronsäure), Heptansäure (Önanthsäure), Octansäure (Caprylsäure), Nonansäure (Pelargonsäure), Decansäure (Caprinsäure), Undecansäure, Dodecansäure (Laurinsäure), Tridecansäure, Tetradecansäure (Myristinsäure), Pentadecansäure, Hexadecansäure (Palmitinsäure), Heptadecansäure (Margarinsäure), Octadecansäure (Stearinsäure), Eicosansäure (Arachinsäure), Docosansäure (Behensäure), Tetracosansäure (Lignocerinsäure), Hexacosansäure (Cerotinsäure), Triacotansäure (Melissinsäure), 9c-Hexadecensäure (Palmitoleinsäure), 6c-Octadecensäure (Petroselinensäure), 6t-Octadecensäure (Petroselaidinsäure), 9c-Octadecensäure (Ölsäure), 9t-Octadecensäure (Elaidinsäure), 9c,12c-Octadecadiensäure (Linolsäure), 9t,12t-Octadecadiensäure (Linolaidinsäure) und 9c,12c,15c-Octadecatreinsäure (Linolensäure).

[0095] Aus der Gruppe der verzweigten gesättigten oder ungesättigten Monocarbonsäuren: 2-Methylpentansäure, 2-Ethylhexansäure, 2-Propylheptansäure, 2-Butyloctansäure, 2-Pentylnonansäure, 2-Hexyldecansäure, 2-Heptylundecansäure, 2-Octyldodecansäure, 2-Nonyltridecansäure, 2-Decyltetradecansäure, 2-Undecylpentadecansäure, 2-Dodecylhexadecansäure, 2-Tridecylheptadecansäure, 2-Tetradecyloctadecansäure, 2-Pentadecylnonadecansäure, 2-Hexadecyleicosansäure, und 2-Heptadecylheneicosansäure.

[0096] Aus der Gruppe der unverzweigten gesättigten oder ungesättigten Di- oder Tricarbonsäuren: Propandisäure (Malonsäure), Butandisäure (Bernsteinsäure), Pentandisäure (Glutarsäure), Hexandisäure (Adipinsäure), Heptandisäure (Pimelinsäure), Octandisäure (Korksäure), Nonandisäure (Azelainsäure), Decandisäure (Sebacinsäure), 2c-Butendisäure (Maleinsäure), 2t-Butendisäure (Fumarsäure) und 2-Butindicarbonsäure (Acetylendicarbonsäure).

[0097] Aus der Gruppe der aromatischen Mono-, Di- und Tricarbonsäuren: Benzoesäure, 2-Carboxybenzoesäure (Phthalsäure), 3-Carboxybenzoesäure (Isophthalsäure), 4-Carboxybenzoesäure (Terephthalsäure), 3,4-Dicarboxybenzoesäure (Trimellithsäure) und 3,5-Dicarboxybenzoesäure (Trimesinsäure).

[0098] Aus der Gruppe der Zuckersäuren: Galactonsäure, Mannonsäure, Fructonsäure, Arabinonsäure, Xylonsäure, Ribonsäure, 2-Desoxy-ribonsäure und Alginsäure.

[0099] Aus der Gruppe der Hydroxysäuren: Hydroxyphenylessigsäure (Mandelsäure), 2-Hydroxypropionsäure (Milchsäure), Hydroxybernsteinsäure (Äpfelsäure), 2,3-Dihydroxybutandisäure (Weinsäure), 2-Hydroxy-1,2,3-propantricarbonsäure (Citronensäure), Ascorbinsäure, 2-Hydroxybenzoesäure (Salicylsäure) und 3,4,5-Trihydroxybenzoesäure (Gallussäure).

[0100] Aus der Gruppe der Oxosäuren: 2-Oxopropionsäure (Brenztraubensäure) und 4-Oxopentansäure (Lävulinsäure).

[0101] Aus der Gruppe der Aminosäuren: Alanin, Valin, Leucin, Isoleucin, Prolin, Tryptophan, Phenylalanin, Methionin, Glycin, Serin, Tyrosin, Threonin, Cystein, Asparagin, Glutamin, Asparaginsäure, Glutaminsäure, Lysin, Arginin und Histidin.

[0102] Aus der Gruppe der polymeren Carbonsäuren: Polyacrylsäure, Polymethacrylsäure, Alkylacrylamid/Acrylsäure-Copolymere, Alkylacrylamid/Methacrylsäure-Copolymere, Alkylacrylamid/Methylmethacrylsäure-Copolymere, Copolymere aus ungesättigten Carbonsäuren, Vinylacetat/Crotonsäure-Copolymere und Vinylpyrrolidon/Vinylacrylat-Copolymere.

[0103] Das Spektrum der bevorzugten Zinksalze organischer Säuren, vorzugsweise organischer Carbonsäuren, reicht von Salzen, die in Wasser schwerlöslich sind, also eine Löslichkeit unterhalb 100 mg/L, vorzugsweise unterhalb 10 mg/L aufweisen, bis zu solchen Salzen, die in Wasser eine Löslichkeit oberhalb 100 mg/L, vorzugsweise oberhalb 500 mg/L, besonders bevorzugt oberhalb 1 g/L und insbesondere oberhalb 5 g/L aufweisen (alle Löslichkeiten bei 20°C Wassertemperatur). Zu der ersten Gruppe von Zinksalzen gehören beispielsweise das Zinkcitrat, das Zinkoleat und das Zinkstearat, zu der Gruppe der löslichen Zinksalze gehören beispielsweise das Zinkformiat, das Zinkacetat, das Zinklactat, das Zinktosylat (p-Toluolsulfonsäure-Zn-Salz) und das Zinkgluconat:

[0104] In einer weiteren Ausführungsform der vorliegenden Erfindung enthalten die erfindungsgemäßen Mittel wenigstens ein Zinksalz, jedoch kein Magnesiumsalz einer organischen Säure, wobei es sich vorzugsweise um mindestens ein Zinksalz einer organischen Carbonsäure, besonders bevorzugt um ein Zinksalz aus der Gruppe Zinkstearat, Zinkoleat, Zinkgluconat, Zinkacetat, Zinklactat und/oder Zinkcitrat handelt. Weiter sind auch Zinkricinoleat, Zinkabietat und Zinkoxalat bevorzugt einsetzbar.

[0105] Das neben dem glaskorrosionsinhibierenden mehrarmigen Silyl-Polyalkoxylat in dem erfindungsgemäßen Mittel gegebenenfalls zusätzlich vorhandene mindestens eine korrosionsschützende Agens ist in dem Mittel insbesondere in Mengen von 0,2 bis 15 Gew.-%, vorzugsweise von 0,5 bis 10 Gew.-%, besonders bevorzugt von 1,0 bis 7,5 Gew.-% und insbesondere von 2 bis 5 Gew.-% enthalten, jeweils bezogen auf das Mittel.

[0106] Neben dem mindestens einen mehrarmigen Silyl-Polyalkoxylat und dem mindestens einen nichtionischen Tensid können die erfindungsgemäßen Mittel Wasser und/oder weitere Wirk- und/oder Hilfsstoffe ad 100% enthalten. Die wichtigsten Inhaltsstoffe, die neben mehrarmigen Silyl-Polyalkoxylaten und nichtionischen Tensiden in den erfindungsgemäßen Mitteln enthalten sein können, werden nachstehend beschrieben.

[0107] Acidifizierungsmittel können den erfindungsgemäßen Mitteln zugesetzt werden, um insbesondere einen gewünschten pH-Wert einzustellen. Hier bieten sich sowohl anorganische Säuren wie beispielsweise Salz- oder Schwefelsäure als auch organische Säuren wie beispielsweise Essigsäure, Milchsäure oder Citronensäure an, sofern diese mit den übrigen Inhaltsstoffen verträglich sind. Beispielsweise für den Fall, dass das erfindungsgemäße Mittel ein Klarspülmittel ist, ist es in der Regel wünschenswert, den pH-Wert der Flotte im Klarspülgang zu erniedrigen und das Klarspülmittel auf einen pH-Wert von weniger als 7 einzustellen. Aus Gründen des Verbraucherschutzes und der Handhabungssicherheit ist insbesondere der Einsatz von festen Mono-, Oligo- und Polycarbonsäuren von Vorteil. Aus dieser Gruppe wiederum bevorzugt sind Citronensäure, Weinsäure, Bernsteinsäure, Malonsäure, Adipinsäure, Maleinsäure, Fumarsäure, Oxalsäure sowie Polyacrylsäure. Organische Sulfonsäuren wie Amidosulfonsäure sind ebenfalls einsetzbar. Kommerziell erhältlich und als Acidifizierungsmittel im Rahmen der vorliegenden Erfindung ebenfalls bevorzugt einsetzbar ist Sokalan® DCS (Warenzeichen der BASF), ein Gemisch aus Bernsteinsäure (max. 31 Gew.-%), Glutarsäure (max. 50 Gew.-%) und Adipinsäure (max. 33 Gew.-%).

[0108] Die Acidifizierungsmittel, insbesondere Mono-, Oligo- und Polycarbonsäuren, besonders bevorzugt Weinsäure, Bernsteinsäure, Malonsäure, Adipinsäure, Maleinsäure, Fumarsäure, Oxalsäure sowie Polyacrylsäure und insbesondere Citronensäure können in den erfindungsgemäßen Mitteln beispielsweise in Mengen von insgesamt 0,5 bis 15 Gew.-%, vorzugsweise von 1 bis 7,5 Gew.-%, besonders bevorzugt von 2 bis 5 Gew.-% und insbesondere von 2,5 bis 4 Gew.-%, jeweils bezogen auf das Mittel, enthalten sein.

[0109] Selbstverständlich können die erfindungsgemäßen Mittel als Puffersubstanzen auch Salze der vorstehend genannten Säuren enthalten, d.h. die vorstehend beschriebenen Acidifizierungsmittel können in dem erfindungsgemäßen Mittel teilweise neutralisiert vorliegen. Bevorzugt sind hier die Alkalimetallsalze, und unter diesen sind die Natriumsalze besonders bevorzugt. Erfindungsgemäß insbesondere bevorzugt ist der Einsatz von Trinatriumcitrat.

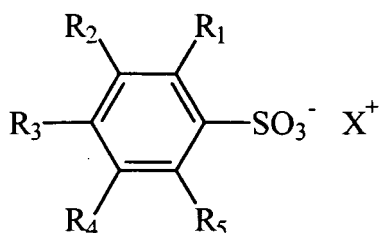
[0110] In einer bevorzugten Ausführungsform der Erfindung weisen die erfindungsgemäßen Mittel einen sauren bis leicht alkalischen pH-Wert auf, insbesondere einen pH-Wert von bis zu 9. Bevorzugt sind pH-Werte von 1 bis 6, wobei pH-Werte von 2 bis 4 ganz besonders bevorzugt sind.

[0111] Nichtwäßrige Lösungsmittel, die in den erfindungsgemäßen Mitteln eingesetzt werden können, stammen beispielsweise aus der Gruppe ein- oder mehrwertigen Alkohole, Alkanolamine oder Glycolether. Vorzugsweise werden die Lösungsmittel ausgewählt aus Ethanol, n- oder i-Propanol, Butanolen, Glykol, Propan- oder Butandiol, Glycerin, Diglykol, Propyl- oder Butyldiglykol, Hexylenglycol, Ethylenglykolmethylether, Ethylenglykolethylether, Ethylenglykolpropylether, Ethylenglykolmono-n-butylether, Diethylenglykol-methylether, Diethylenglykolethylether, Propylenglykol-methyl-, -ethyl- oder -propyl-ether, Dipropylenglykol-methyl-, oder -ethylether, Methoxy-, Ethoxy- oder Butoxytriglykol, 1-Butoxyethoxy-2-propanol, 3-Methyl-3-methoxybutanol, Propylen-glykol-t-butylether sowie Mischungen dieser Lösungsmittel, so daß bevorzugte Mittel dadurch gekennzeichnet sind, daß sie mindestens ein nichtwäßriges Lösungsmittel, vorzugsweise Ethanol, n-Propanol, i-Propanol, 1-Butanol, 2-Butanol, Glykol, Propandiol, Butandiol, Glycerin, Diglykol, Propyldiglykol, Butyldiglykol, Hexylenglycol, Ethylenglykolmethylether, Ethylenglykolethylether, Ethylenglykol-

propylether, Ethylenglykolmono-n-butylether, Diethylenglykol-methylether, Diethylenglykolethylether, Propylenglykol-methyl-, -ethyl- oder -propyl-ether, Dipropylenglykolmethyl-, oder -ethylether, Methoxy-, Ethoxy- oder Butoxytriglykol, 1-Butoxyethoxy-2-propanol, 3-Methyl-3-methoxybutanol, Propylen-glykol-t-butylether oder Mischungen dieser Lösungsmittel, enthalten. Als nichtwässriges Lösungsmittel ganz besonders bevorzugt ist Ethanol.

[0112] Die Mittel gemäß der vorliegenden Erfindung können weiterhin Hydrotrope, auch Lösungsvermittler genannt, enthalten. Der Zusatz solcher Stoffe bewirkt, daß eine schwerlösliche Substanz in Gegenwart des Hydrotrops, das selbst kein Lösungsmittel ist, wasserlöslich wird. Substanzen, die eine derartige Löslichkeitsverbesserung bewirken, werden als Hydrotrope oder Hydrotropika bezeichnet. Typische Hydrotrope, z.B. bei der Konfektionierung von flüssigen Wasch- oder Reinigungsmitteln, sind Xylol- und Cumolsulfonat. Andere Substanzen, z.B. Harnstoff oder N-Methylacetamid, steigern die Löslichkeit durch einen strukturbrechenden Effekt, bei dem die Wasserstruktur in der Umgebung der hydrophoben Gruppe eines schwerlöslichen Stoffes abgebaut wird.

[0113] Im Rahmen der vorliegenden Erfindung bevorzugte Mittel enthalten Lösungsvermittler, vorzugsweise aromatische Sulfonate der Formel



in Mengen von 0,5 bis 10 Gew.-%, vorzugsweise von 1 bis 7,5 Gew.-%, besonders bevorzugt von 2 bis 5 Gew.-% und insbesondere von 2,5 bis 4 Gew.-%, jeweils bezogen auf das Mittel, wobei jeder der Reste R₁, R₂, R₃, R₄, R₅ unabhängig voneinander ausgewählt ist aus H oder einem C₁₋₅-Alkyl- oder -Alkenylrest und X für ein Kation steht.

[0114] Bevorzugte Substituenten R₁, R₂, R₃, R₄, R₅ sind dabei unabhängig voneinander ausgewählt aus H oder einem Methyl-, Ethyl, n-Propyl-, iso-Propyl-, n-Butyl-, iso-Butyl-, tert-Butyl-, n-Pentyl-, iso-Pentyl- oder neo-Pentylrest. In der Regel sind mindestens drei der genannten Reste R₁ bis R₅ Wasserstoffatome, wobei aromatische Sulfonate bevorzugt sind, in denen drei bzw. vier Substituenten am aromatischen Ring Wasserstoffatome sind. Der verbleibende bzw. die verbleibenden zwei Reste können dabei jede Stellung zur Sulfonatgruppe und zueinander einnehmen. Bei monosubstituierten Verbindungen der Formel I ist es bevorzugt, wenn der Rest R₃ ein Alkylrest ist, während R₁, R₂, R₄, und R₅ für H stehen (para-Substitution).

[0115] Besonders bevorzugte aromatische Sulfonate sind im Rahmen der vorliegenden Erfindung Toluol-, Cumol- oder Xylolsulfonat.

[0116] Von den zwei technisch erhältlichen Toluolsulfonaten (ortho- und para-Toluolsulfonat) ist das para-Isomer im Rahmen der vorliegenden Erfindung bevorzugt. Auch bei den Cumolsulfonaten stellt das para-Isopropylbenzolsulfonat die bevorzugte Verbindung dar. Da Xylol technisch meist als Isomerengemisch eingesetzt wird, stellt auch das technisch erhältliche Xylolsulfonat ein Gemisch mehrerer Verbindungen dar, die sich aus der Sulfonierung von ortho-, meta- und para-Xylol ergeben. In diesen Isomerengemischen dominieren die Verbindungen, in denen jeweils folgende Reste in der allgemeinen Formel I für Methylgruppen stehen (alle anderen Reste stehen für H): R₁ und R₂, R₁ und R₄, R₁ und R₃ sowie R₁ und R₅. Bei den Xylolsulfonaten steht folglich bevorzugt mindestens eine Methylgruppe in ortho-Stellung zur Sulfonatgruppe.

[0117] X in der vorstehend angegebenen allgemeinen Formel steht für ein Kation, beispielsweise ein Alkalimetallkation wie Natrium oder Kalium. X kann aber auch für den ladungsäquivalenten Anteil eines mehrwertigen Kations stehen, beispielsweise für Mg²⁺/2 oder Al³⁺/3, wobei von den genannten Kationen das Natrium bevorzugt ist.

[0118] Weitere bevorzugte Ausführungsformen der vorliegenden Erfindung sind Mittel für das maschinelle Reinigen einer Glasoberfläche, insbesondere Klarspülmittel für das maschinelle Geschirrspülen, enthaltend

- a) 0,05 bis 10, vorzugsweise 0,1 bis 7, besonders bevorzugt 0,2 bis 5 und insbesondere 0,3 bis 3 Gew.-% mindestens eines mehrarmigen Silyl-Polyalkoxylats der Formel (I)
- b) 0,1 bis 40, vorzugsweise 1 bis 20, besonders bevorzugt 5 bis 20 Gew.-% mindestens eines nichtionischen Tensids, insbesondere ein Gemisch aus mindestens einem Polyalkoxylat und mindestens einem endgruppenverschlossenen poly(oxyalkylierten) Niotensid
- c) 0 bis 15, vorzugsweise 1 bis 10, besonders bevorzugt 2 bis 7 Gew.-% mindestens eines Acidifizierungsmittels
- d) 1 bis 20, vorzugsweise 2 bis 15, besonders bevorzugt 3 bis 10 Gew.-% mindestens eines nichtwässrigen Lö-

reinigungsmittels und/oder Lösungsvermittlers
e) Wasser.

[0119] Wenn das Mittel ein Konzentrat darstellt, welches vor der Anwendung zu verdünnen ist, dann liegt der Gehalt an nichtionischen Tensiden im oberen Bereich der angegebenen Bandbreite, während er bei einem gebrauchsfertigen Mittel im unteren Bereich der angegebenen Bandbreite liegt und vorzugsweise bis zu etwa 15 Gew.-% beträgt.

[0120] Die erfindungsgemäßen Mittel können in einer weiteren Ausführungsform der Erfindung zusätzlich einen oder mehrere Stoffe aus den Gruppen der Soil-release-Polymere, der Farbstoffe und der Duftstoffe enthalten.

[0121] Substanzen, die das Wiederanschmutzen von Oberflächen verhindern und/oder die Schmutzablösung nach einmaliger Anwendung erleichtern, sind sogenannte "Soil-Release-Verbindungen". Zu den erfindungsgemäß einsetzbaren Soil-Release Verbindungen zählen alle im Stand der Technik bekannten dergleichen Verbindungen. Besonders geeignet sind kationische Polymere, insbesondere Polymere mit Imino-Gruppen, kationische Cellulosederivate oder kationische Homo- und/oder Copolymere mit quaternisierten Ammoniumalkylmethacrylatgruppen als Monomereinheiten.

[0122] Besonders bevorzugt sind die kationischen Polymeren ausgewählt aus kationischen Polymerisaten von Copolymeren von Monomeren wie Trialkylammoniumalkyl(meth)acrylat bzw. -acrylamid; Dialkyldiallyldiammoniumsalze; polymeranaloge Umsetzungsprodukten von Ethern oder Estern von Polysacchariden mit Ammoniumseitengruppen, insbesondere Guar-, Cellulose- und Stärkederivate; Polyaddukte von Ethylenoxid mit Ammoniumgruppen; quaternäre Ethyleniminpolymere und Polyester und Polyamide mit quaternären Seitengruppen als Soil-Release-Verbindungen.

[0123] Insbesondere bevorzugt im Rahmen der Erfindung sind auch natürliche Polyuronsäuren und verwandte Substanzen, sowie Polyampholyte und hydrophobisierte Polyampholyte, bzw. Gemische dieser Substanzen.

[0124] Um den ästhetischen Eindruck der erfindungsgemäßen Mittel zu verbessern, können sie mit geeigneten Farbstoffen eingefärbt werden. Im Rahmen der vorliegenden Erfindung bevorzugte Farbstoffe, deren Auswahl dem Fachmann keine Schwierigkeiten bereitet, besitzen eine hohe Lagerstabilität und Unempfindlichkeit gegenüber den übrigen Inhaltsstoffen der Mittel und gegen Licht sowie insbesondere keine ausgeprägte Substantivität gegenüber Geschirrtellen, um diese nicht anzufärben.

[0125] Bevorzugt für den Einsatz in den erfindungsgemäßen Mitteln sind alle Färbemittel, die oxidativ zerstört werden können sowie Mischungen derselben mit geeigneten blauen Farbstoffen, sog. Blautönern. Es hat sich als vorteilhaft erwiesen, Färbemittel einzusetzen, die in Wasser oder bei Raumtemperatur in flüssigen organischen Substanzen löslich sind. Geeignet sind beispielsweise anionische Färbemittel, z.B. anionische Nitrosofarbstoffe. Ein mögliches Färbemittel ist beispielsweise Naphtholgrün (Colour Index (CI) Teil 1: Acid Green 1; Teil 2: 10020), das als Handelsprodukt beispielsweise als Basacid® Grün 970 von der Fa. BASF, Ludwigshafen, erhältlich ist, sowie Mischungen dieser mit geeigneten blauen Farbstoffen. Als weitere Färbemittel kommen Pigmosol® Blau 6900 (CI 74160), Pigmosol® Grün 8730 (CI 74260), Basonyl® Rot 545 FL (CI 45170), Sandolan® Rhodamin EB400 (CI 45100), Basacid® Gelb 094 (CI 47005), Sicovit® Patentblau 85 E 131 (CI 42051), Acid Blue 183 (CAS 12217-22-0, CI Acidblue 183), Pigment Blue 15 (CI 74160), Supranol® Blau GLW (CAS 12219-32-8, CI Acidblue 221), Nylosan® Gelb N-7GL SGR (CAS 61814-57-1, CI Acidyellow 218) und/oder Sandolan® Blau (CI Acid Blue 182, CAS 12219-26-0) zum Einsatz.

[0126] Bei der Wahl des Färbemittels muß beachtet werden, daß die Färbemittel keine zu starke Affinität gegenüber den zu behandelnden Oberflächen und hier insbesondere gegenüber möglicherweise gleichzeitig anwesenden Kunststoffen aufweisen. Gleichzeitig ist auch bei der Wahl geeigneter Färbemittel zu berücksichtigen, daß Färbemittel unterschiedliche Stabilitäten gegenüber der Oxidation aufweisen. Im allgemeinen gilt, daß wasserunlösliche Färbemittel gegen Oxidation stabiler sind als wasserlösliche Färbemittel. Abhängig von der Löslichkeit und damit auch von der Oxidationsempfindlichkeit variiert die Konzentration des Färbemittels in den erfindungsgemäßen Mitteln. Bei gut wasserlöslichen Färbemitteln, z.B. dem oben genannten Basacid® Grün oder dem gleichfalls oben genannten Sandolan® Blau, werden typischerweise Färbemittel-Konzentrationen im Bereich von einigen 10^{-2} bis 10^{-3} Gew.-% gewählt. Bei den auf Grund ihrer Brillanz insbesondere bevorzugten, allerdings weniger gut wasserlöslichen Pigmentfarbstoffen, z.B. den oben genannten Pigmosol®-Farbstoffen, liegt die geeignete Konzentration des Färbemittels dagegen typischerweise bei einigen 10^{-3} bis 10^{-4} Gew.-%.

[0127] Die erfindungsgemäßen Mittel können weiterhin mindestens einen Duftstoff, insbesondere ein Parfüm enthalten. Für den Fall, dass das erfindungsgemäße Mittel ein Maschinengeschirrspülmittel oder ein Klarspülmittel darstellt, kann durch eine späte Freisetzung des Parfüms im Klarspülgang der bei Geschirrspülmaschinen oft auftretende "Lauengeruch" beim Öffnen der Maschine beseitigt werden. Duftstoffe können den Mitteln im Rahmen der vorliegenden Erfindung weiterhin zugesetzt werden, um den ästhetischen Eindruck der Produkte zu verbessern und dem Benutzer neben der Leistung des Produkts ein visuell und sensorisch "typisches und unverwechselbares" Produkt zur Verfügung zu stellen.

[0128] Als Parfümöle oder Duftstoffe können im Rahmen der vorliegenden Erfindung grundsätzlich alle Stoffe und Stoffgemische eingesetzt werden, die zur Parfümierung von Reinigungsmitteln üblich sind und die mit den übrigen Bestandteilen der erfindungsgemäßen Mittel kompatibel sind.

[0129] Ein weiterer Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist die Verwendung eines Mittels, wie es vorangehend beschrieben wurde, zur Verminderung der Glaskorrosion und/oder zur Verbesserung der Trocknungsleistung beim maschinellen Reinigen einer Glasoberfläche, insbesondere beim maschinellen Geschirrspülen.

Beispiele:

1. Herstellung eines sechszarmigen Triethoxysilyl-terminierten Polyalkoxylats

[0130] Als Ausgangsmaterial wurde ein Polyether-Polyol verwendet, welches ein 6-armiges statistisches Poly(ethylenoxid-co-propylenoxid) mit einem EO/PO-Verhältnis von 80/20 und mit einem Molekulargewicht von 12000 g/mol darstellt, das durch anionische ringöffnende Polymerisation von Ethylenoxid und Propylenoxid unter Verwendung von Sorbitol als Initiator hergestellt wurde. Vor der weiteren Umsetzung wurde das Polyether-Polyol im Vakuum unter Rühren für 1 h auf 80 °C erwärmt. Eine Lösung von Polyether-Polyol (3 g, 0,25 mmol), Triethylendiamin (9 mg, 0,081 mmol) und Dibutylzinn-dilaureat (9 mg, 0,014 mmol) in 25 ml wasserfreiem Toluol wurde vorgelegt, dazu wurde eine Lösung von (3-Isocyanatopropyl)triethoxysilan (0,6 ml, 2,30 mmol) in 10 ml wasserfreiem Toluol tropfenweise zugegeben. Die Lösung wurde weiter bei 50°C über Nacht gerührt. Nach dem Entfernen des Toluols unter Vakuum wurde das Rohprodukt wiederholt mit wasserfreiem Ether gewaschen. Nach dem Vakuumtrocknen erhielt man das Produkt, welches jeweils eine Triethoxysilyl-Gruppe an den freien Enden der Polymerarme des sternförmigen Präpolymers aufweist, als eine farblos viskose Flüssigkeit. IR (Film, cm⁻¹): 3349 (m, -CO-NH-), 2868 (s, -CH₂-, -CH₃), 1719 (s, -C=O), 1456 (m, -CH₂-, -CH₃), 1107 (s, -C-O-C-), 954 (m, -Si-O-). ¹H-NMR (Benzol-d₆, ppm): 1,13 (d, -CH₃ von Polymerarmen), 1,21 (t, -CH₃ von Silan-Endgruppen), 3,47 (s, -CH₂ von Polymerarmen), 3,74 (q, -CH₂ von Silan-Endgruppen). Das erhaltene Triethoxysilyl-terminierte Polyalkoxylat weist ein Molekulargewicht von 13500 auf.

2. Herstellung eines dreiarmigen Triethoxysilyl-terminierten Polyalkoxylats

[0131] Voranol CP 1421 der Firma DOW Chemicals wurde im Vakuum unter Rühren für 1 h bei 80 °C getrocknet. Zu 2,04 g (0,41 mmol) des getrockneten Polyether-Polyols wurden 317 mg (1,0 Äquivalente) 3-Isocyanato-propyl-triethoxysilan langsam zugegeben. Die Reaktionsmischung wurde weiter unter Schutzgas bei 100°C für 2 Tage gerührt, bis die Schwingungsbande der NCO-Gruppe bei IR-Messung verschwunden war. Man erhielt das Produkt, welches jeweils eine Triethoxysilyl-Gruppe an den freien Enden der Polymerarme des Polyether-Polyols aufweist, als eine farblose viskose Flüssigkeit.

3. Herstellung eines Gemischs enthaltend ein dreiarmiges sowie ein achtarmiges Triethoxysilyl-terminiertes Polyalkoxylat

[0132] Voranol 4053 der Firma DOW Chemicals wurde im Vakuum unter Rühren für 1 h bei 80 °C getrocknet. Zu 209 g (16,9 mmol) des getrockneten Polyether-Polyols wurden 20,9 mg (0,01%) Dibutylzinn-dilaureat und 30,3 g (1,0 Äquivalente) 3-Isocyanato-propyl-triethoxysilan langsam zugegeben. Die Reaktionsmischung wurde weiter unter Schutzgas bei Raumtemperatur für 2 Tage gerührt, bis die NCO-Band bei IR-Messung verschwunden war. Man erhielt das Produkt, welches jeweils eine Triethoxysilyl-Gruppe an den freien Enden der Polymerarme des Polyether-Polyols aufweist und eine Mischung aus einem 3-armigen sowie einem 8-armigen Polyalkoxylat in einem Verhältnis von ca. 20/80 darstellt, als eine farblose viskose Flüssigkeit.

4. Glaskorrosionstest gemäß Stand der Technik (Vergleichsversuch A):

[0133] In einer kontinuierlich arbeitenden Haushaltsgeschirrspülmaschine vom Typ Miele G 6xx wurden verschiedene kommerziell erhältliche Trinkgläser und Teller bei einer Wasserhärte von 0-1°dH mit einem handelsüblichen, als Tab erhältlichen Maschinengeschirrspülmittel gespült. Nach 50 Spülzyklen wurde die am Spülgut zu beobachtende Glaskorrosion hinsichtlich der Parameter Trübung und Linienkorrosion beurteilt. Die folgende Tabelle gibt die Ergebnisse wieder.

Glas	Typ	Trübung	Linienkorrosion
Highlight (Bohemia Crystal)	Kalikristall	2,5	0
Tina (Steklarna Hrastrnik)	Kalknatron	2,5	3
Ballon (ARC)	Kalknatron	2	3
Chardonnay (Stöltzle Oberglas)	Kalikristall	2	1

EP 2 109 663 B1

(fortgesetzt)

Glas	Typ	Trübung	Linienkorrosion
Riserva (Bormioli Rocco)	Kalikristall	1	2,5
Michelangelo (Luigi Bormioli)	Kalikristall	2	3
Panal Tumbler (Libbey)	Kalknatron	2	0
Vina (Libbey)	Kalknatron	3	3

Bewertungsskala: 0 bis 5, wobei 0 für unbeschädigte Gläser und 5 für einen sehr starken Korrosionsschaden steht.

[0134] Die nachfolgende Tabelle zeigt die Ergebnisse für die Dekorverblässung nach 50 Spülzyklen:

Typ	Verblässung
Trinkglas Flower grün (Montana)	2
Trinkglas Flower blau (Montana)	1,5
Teller Piano (Bormioli Rocco)	1

Bewertungsskala: 0 bis 5, wobei 0 für eine nicht wahrnehmbare Verblässung und 5 für eine sehr starke Verblässung steht.

[0135] Unterschiede von 1 Note sind als signifikant zu betrachten.

5. Glaskorrosionstest gemäß Stand der Technik (Vergleichsversuch B):

[0136] Es wurde verfahren wie unter 4. beschrieben (Glaskorrosionstest gemäß Stand der Technik, Vergleichsversuch A), jedoch wurden zu Beginn des Klarspülgangs 3 ml eines handelsüblichen Klarspülmittels automatisch direkt in die Maschine eindosiert. Dieses Klarspülmittel enthielt 2,5 Gew.-% Zinkacetat als Glaskorrosionsschutz-Komponente. Nach 50 Spülzyklen wurde die am Spülgut zu beobachtende Glaskorrosion hinsichtlich der Parameter Trübung und Linienkorrosion beurteilt. Die folgende Tabelle gibt die Ergebnisse wieder.

Glas	Typ	Trübung	Linienkorrosion
Highlight (Bohemia Crystal)	Kalikristall	1,5	0
Tina (Steklarna Hrastnik)	Kalknatron	0,5	0
Ballon (ARC)	Kalknatron	0,5	0
Chardonnay (Stöltzle Oberglas)	Kalikristall	0	0
Riserva (Bormioli Rocco)	Kalikristall	1,5	0
Panal Tumbler (Libbey)	Kalknatron	1,5	0
Vina (Libbey)	Kalknatron	0,5	0

[0137] Die nachfolgende Tabelle zeigt die Ergebnisse für die Dekorverblässung nach 50 Spülzyklen: .

Typ	Verblässung
Trinkglas Flower grün (Montana)	1
Trinkglas Flower blau (Montana)	0,5
Teller Piano (Bormioli Rocco)	0,5

6. Glaskorrosionstest gemäß der vorliegenden Erfindung:

[0138] Zunächst wurde eine Formulierung F mit folgender Zusammensetzung hergestellt:

EP 2 109 663 B1

1,0 Gew.-% des Triethoxysilyl-terminierten Polyalkoxylats aus Beispiel 1

20,0 Gew.-% Ethanol

79,0 Gew.-% Wasser.

[0139] In einer kontinuierlich arbeitenden Haushaltsgeschirrspülmaschine Typ Miele G 6xx wurden diverse kommerziell erhältliche Trinkgläser und Teller bei einer Wasserhärte von 0-1°dH mit einem handelsüblichen, als Tab erhältlichen Maschinengeschirrspülmittel gespült. Zu Beginn des Klarspülgangs wurde 1 ml der Formulierung F automatisch direkt in die Maschine eindosiert.

In der folgenden Tabelle sind die Ergebnisse für die Glaskorrosion (Trübung und Linienkorrosion) nach 50 Spülzyklen aufgeführt:

Glas	Typ	Trübung	Linienkorrosion
Highlight (Bohemia Crystal)	Kalikristall	1	0
Tina (Steklarna Hrastnik)	Kalknatron	0,5	0
Ballon (ARC)	Kalknatron	0,5	0
Chardonnay (Stöltzle Oberglas)	Kalikristall	0	0
Riserva (Bormioli Rocco)	Kalikristall	0	0
Michelangelo (Luigi Bormioli)	Kalikristall	0	0
Panal Tumbler (Libbey)	Kalknatron	0,5	0
Vina (Libbey)	Kalknatron	0	0

[0140] Die nachfolgende Tabelle zeigt die Ergebnisse für die Dekorverblässung nach 50 Spülzyklen:

Typ	Verblässung
Trinkglas Flower grün (Montana)	1
Trinkglas Flower blau (Montana)	1
Teller Piano (Bormioli Rocco)	0,5

7. Bewertung der Versuche 4 bis 6

[0141] Der Vergleich der Spülversuche aus den Beispielen 4 und 6 zeigt, dass die Anwendung von 10 mg des Silyl-Polyalkoxylats eine deutlich reduzierte Glaskorrosion bewirkte. Dies äußerte sich sowohl in den Dimensionen Trübung als auch Linienkorrosion. Weiterhin wird die Beständigkeit dekorierter Glasartikel verbessert, was sich an einer verminderten Verblässung der Dekore zeigte.

Der Vergleich der Spülversuche aus den Beispielen 5 und 6 zeigt, dass mit dem erfindungsgemäßen Silyl-Polyalkoxylat bereits bei einer 7,5-fach niedrigeren Einsatzkonzentration vergleichbar gute oder sogar bessere Effekte erzielt wurden wie mit Zinkacetat, welches einen gebräuchlichen Glasschutz-Wirkstoff nach dem Stand der Technik darstellt.

[0142] Ähnlich gute Ergebnisse wurden erzielt, wenn in den Spülversuchen anstelle des Triethoxysilyl-terminierten Polyalkoxylats aus Beispiel 1 eines der Triethoxysilyl-terminierten Polyalkoxylate aus den Beispielen 2 und 3 eingesetzt wurde.

8. Versuchsergebnisse zu weiteren Effekten

[0143] Es wurde weiterhin gefunden, daß der Einsatz mehrarmiger Silyl-Polyalkoxylate bei der maschinellen Reinigung von Glasoberflächen eine Verbesserung der Trocknungsleistung an den gereinigten Oberflächen bewirkt. Darunter ist insbesondere eine Verkürzung der Trocknungszeit und/oder eine Verminderung der Bildung von Kalkflecken und Belägen an den gereinigten Oberflächen zu verstehen.

Dies zeigten Spülversuche in einer Haushalts-Geschirrspülmaschine vom Typ Miele G 1730 (Automatikprogramm, Temperatur im Reinigungsgang 45-65°C). Als Spülgut dienten Weingläser und schwarze Gasteller, welche mit einem handelsüblichen Maschinengeschirrspülmittel vorgereinigt worden waren. Das Silyl-Polyalkoxylat wurde jeweils in Form von 5 ml einer Formulierung G im Reinigungsgang in den Innenraum der Geschirrspülmaschine dosiert. Nach der

EP 2 109 663 B1

Beendigung des Programms wurde die Zeit bis zum Trocknen der Oberflächen gemessen sowie das Ausmaß von Kalkflecken bzw. Belägen visuell bestimmt und jeweils in Relation zu den Referenzwerten bewertet. Als Referenzwert diente auf gleiche Weise gereinigtes Spülgut, wobei die Formulierung G jedoch anstelle der Silyl-Verbindung(en) eine gewichtsgleiche Menge Wasser enthielt.

Für die Bewertung wurde folgende Skala verwendet:

+++	sehr deutlich besser ¹⁾ als Referenz,
++	deutlich besser als Referenz,
+	etwas besser als Referenz,
-	kein Unterschied zur Referenz,

¹⁾ "besser" bedeutet im Fall der

a) Trocknungszeit: schnellere Trocknung

b) Fleckenbildung: weniger

Wasserrückstände, geringeres Ausmaß von Flecken

8.1:

[0144] Als Silyl-Polyalkoxylat wurde das sechsarmige Triethoxysilyl-terminierte Polyalkoxylat aus Synthesebeispiel 1 eingesetzt.

Die Formulierung G bestand aus:

x g	Silyl-Polyalkoxylat (Werte von x siehe Tabelle)
y g	Tetraethoxysilan (Werte von y siehe Tabelle) .
2,5 g	Wasser
2,5 g	Essigsäure
ad 100 g	Ethanol.

Ergebnisse:

[0145]

x	y	Trocknungszeit	Fleckenbildung
5,0	0	-	-
15	0	+	+
5,0	10	+++	+++

Gleiche Ergebnisse wurden erhalten, wenn anstelle des Silyl-Polyalkoxylats aus Synthesebeispiel 1 das Silyl-Polyalkoxylat aus Synthesebeispiel 3 verwendet wurde.

Ebenfalls gleiche Ergebnisse wurden jeweils mit den beiden Silyl-Polyalkoxylaten erhalten, wenn die Formulierung G jeweils nicht im Reinigungsgang, sondern im Klarspülgang in den Innenraum der Geschirrspülmaschine dosiert wurde.

8.2:

[0146] Als Silyl-Polyalkoxylat wurde das Gemisch enthaltend ein dreiarmliges sowie ein achtarmliges Triethoxysilyl-terminiertes Polyalkoxylat aus Synthesebeispiel 3 eingesetzt.

Die Formulierung G bestand aus:

x g	Silyl-Polyalkoxylat (Werte von x siehe Tabelle)
ad 100 g	Wasser.

Ergebnisse:

[0147]

5

x	Trocknungszeit	Fleckenbildung
2,5	-	-
5,0	++	++
10	+++	+++

10

Gleiche Ergebnisse wurden erhalten, wenn die Formulierung G nicht im Reinigungsgang, sondern im Klarspülgang in den Innenraum der Geschirrspülmaschine dosiert wurde.

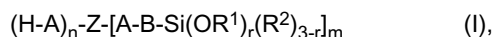
15

[0148] Ähnliche Ergebnisse wurden in den Versuchsanordnungen 8.1 und 8.2 erhalten, wenn als Silyl-Polyalkoxylat das Silyl-Polyalkoxylat aus Synthesebeispiel 2 verwendet wurde.

Patentansprüche

20

1. Verwendung eines mehrarmigen Silyl-Polyalkoxylats der Formel (I)



25

worin

30

Z für einen (m+n)-wertigen Rest mit mindestens drei Kohlenstoffatomen steht, A einen zweiwertigen Polyoxyalkylenrest bedeutet, wobei die an Z gebundenen m+n Polyoxyalkylenreste voneinander unterschiedlich sein können, und wobei ein Rest A jeweils über ein zu Z gehöriges Sauerstoffatom mit Z und ein zu A gehöriges Sauerstoffatom mit B beziehungsweise Wasserstoff verbunden ist, B für eine chemische Bindung oder einen zweiwertigen organischen Rest mit 1 bis 50 Kohlenstoffatomen steht, OR¹ eine hydrolysierbare Gruppe bedeutet, R¹ und R² unabhängig voneinander eine lineare oder verzweigte Alkylgruppe mit 1 bis 6 Kohlenstoffatomen bedeuten und r für eine ganze Zahl von 1 bis 3 steht, und m eine ganze Zahl ≥ 1 ist und n für 0 oder eine ganze Zahl ≥ 1 steht, und m+n einen Wert von 3 bis 100 aufweist, zur Verminderung der Glaskorrosion und/oder zur Verbesserung der Trocknungsleistung beim maschinellen Reinigen einer Glasoberfläche.

35

40

2. Verwendung nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet, dass** das Silyl-Polyalkoxylat der Formel (I) ein Massennittel (Gewichtsmittel des Molekulargewichts) von 500 bis 50000 aufweist.

45

3. Verwendung nach Anspruch 1 oder 2, **dadurch gekennzeichnet, dass** in Formel (I) Z für einen mindestens dreiwertigen, insbesondere drei- bis achtwertigen, acyclischen oder cyclischen Kohlenwasserstoffrest mit 3 bis 12 Kohlenstoffatomen steht.

50

4. Verwendung nach einem der Ansprüche 1 bis 3, **dadurch gekennzeichnet, dass** in Formel (I) n für 0, 1 oder 2 steht und m eine Zahl von 3 bis 8 bedeutet.

5. Verwendung nach einem der Ansprüche 1 bis 4, **dadurch gekennzeichnet, dass** in Formel (I) A für $-(CHR^3-CHR^4-O)_p-$ steht, wobei R³ und R⁴ unabhängig voneinander Wasserstoff, Methyl oder Ethyl bedeuten und p eine ganze Zahl von 2 bis 10000 bedeutet.

55

6. Verwendung nach einem der Ansprüche 1 bis 5, **dadurch gekennzeichnet, dass** in Formel (I) B für eine Bindung oder für den Rest $-C(O)-NH-(CH_2)_3-$ steht.

7. Verwendung nach einem der Ansprüche 1 bis 6, **dadurch gekennzeichnet, dass** in Formel (I) R¹ und R² unabhängig voneinander für Methyl oder Ethyl stehen.

8. Verwendung nach einem der Ansprüche 1 bis 7, **dadurch gekennzeichnet, dass** in Formel (I) r gleich 3 ist.

9. Verwendung nach einem der Ansprüche 1 bis 8, **dadurch gekennzeichnet, dass** ein Gemisch aus mindestens zwei verschiedenen mehrarmigen Silyl-Polyalkoxylaten der Formel (I) eingesetzt wird.

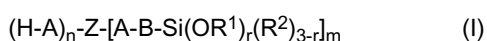
10. Verwendung nach Anspruch 9, **dadurch gekennzeichnet, dass** sich die mindestens zwei verschiedenen mehrarmigen Silyl-Polyalkoxylate in der Anzahl ihrer Arme unterscheiden.

11. Verwendung nach einem der Ansprüche 1 bis 10, **dadurch gekennzeichnet, dass** sie in Gegenwart von mindestens einem hydrolysierbaren Kieselsäurederivat erfolgt, vorzugsweise mindestens einem Ester der Orthokieselsäure, insbesondere mindestens einem Tetraalkoxysilan und besonders bevorzugt von Tetraethoxysilan.

12. Verfahren zum maschinellen Reinigen einer Glasoberfläche, bei dem die Glasoberfläche mit einem mehrarmigen Silyl-Polyalkoxylat der Formel (I) gemäß Anspruch 1 in Kontakt gebracht wird.

13. Mittel zum Reinigen einer Glasoberfläche, insbesondere zum maschinellen Klarspülen einer Glasoberfläche, enthaltend

a) 0,05 bis 10 Gew.-% mindestens eines mehrarmigen Silyl-Polyalkoxylats der Formel (I)



worin

Z für einen (m+n)-wertigen Rest mit mindestens drei Kohlenstoffatomen steht,

A einen zweiwertigen Polyoxyalkylenrest bedeutet, wobei die an Z gebundenen m+n Polyoxyalkylenreste voneinander unterschiedlich sein können, und wobei ein Rest A jeweils über ein zu Z gehöriges Sauerstoffatom mit Z und ein zu A gehöriges Sauerstoffatom mit B beziehungsweise Wasserstoff verbunden ist, B für eine chemische Bindung oder einen zweiwertigen organischen Rest mit 1 bis 50 Kohlenstoffatomen steht,

OR¹ eine hydrolysierbare Gruppe bedeutet, R¹ und R² unabhängig voneinander eine lineare oder verzweigte Alkylgruppe mit 1 bis 6 Kohlenstoffatomen bedeuten und r für eine ganze Zahl von 1 bis 3 steht, und m eine ganze Zahl ≥ 1 ist und n für 0 oder eine ganze Zahl ≥ 1 steht, und m+n einen Wert von 3 bis 100 aufweist,

b) 0,1 bis 40 Gew.-% mindestens eines nichtionischen Tensids,

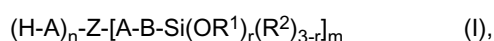
c) gewünschtenfalls Wasser und/oder einen oder mehrere Stoffe ausgewählt aus korrosionsschützenden Agenzien, Acidifizierungsmitteln, nichtwässrigen Lösungsmitteln und Lösungsvermittlern.

14. Mittel nach Anspruch 13, **dadurch gekennzeichnet, daß** es das mindestens eine nichtionische Tensid in Mengen von 1 bis 30 Gew.-%, vorzugsweise von 2,5 bis 25 Gew.-%, besonders bevorzugt von 3,5 bis 20 Gew.-%, und insbesondere von 5 bis 15 Gew.-%, jeweils bezogen auf das Mittel, enthält.

15. Verwendung eines Mittels nach einem der Ansprüche 13 oder 14 zur Verminderung der Glaskorrosion und/oder zur Verbesserung der Trocknungsleistung beim maschinellen Reinigen einer Glasoberfläche, insbesondere beim maschinellen Geschirrspülen.

Claims

1. The use of a multi-arm silyl-polyalkoxylate of formula (I)



wherein Z represents a (m+n)-valent radical with at least three carbon atoms,

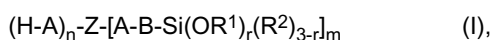
A designates a bivalent polyoxyalkylene radical, wherein the m+n polyoxyalkylene radicals bound to Z may be different from each other, and wherein a radical A is respectively bound to Z via an oxygen atom belonging to Z and bound to B or hydrogen via an oxygen atom belonging to A,

B represents a chemical bond or a bivalent organic radical with 1 to 50 carbon atoms,

OR¹ designates a hydrolyzable group, R¹ and R² designate independently of each other a linear or branched

alkyl group with 1 to 6 carbon atoms and r represents an integer from 1 to 3, and
 m is an integer ≥ 1 and n represents 0 or an integer ≥ 1 , and m+n has a value from 3 to 100,
 for reducing glass corrosion and/or for improving the drying performance for machine-cleaning of a glass surface.

2. The use according to claim 1, **characterized in that** the silyl-polyalkoxylate of formula (I) has a mass average (weight average of the molecular weight) from 500 to 50,000.
3. The use according to claim 1 or 2, **characterized in that**, in formula (I), Z represents an at least trivalent, in particular trivalent to octavalent, acyclic or cyclic hydrocarbon radical with 3 to 12 carbon atoms.
4. The use according to any of claims 1 to 3, **characterized in that** in formula (I), n represents 0, 1 or 2, and m designates a number from 3 to 8.
5. The use according to any of claims 1 to 4, **characterized in that**, in formula (I), A represents $-(\text{CHR}^3-\text{CHR}^4-\text{O})_p-$, wherein R^3 and R^4 designate independently of each other hydrogen, methyl or ethyl, and p designates an integer from 2 to 10,000.
6. The use according to any of claims 1 to 5, **characterized in that** in formula (I), B represents a bond or the radical $-\text{C}(\text{O})-\text{NH}-(\text{CH}_2)_3-$.
7. The use according to any of claims 1 to 6, **characterized in that** in formula (I), R^1 and R^2 represent independently of each other a methyl or ethyl.
8. The use according to any of claims 1 to 7, **characterized in that** in formula (I), r is equal to 3.
9. The use according to any of claims 1 to 8, **characterized in that** a mixture of at least two different multi-arm silyl-polyalkoxylates of formula (I) is applied.
10. The use according to claim 9, **characterized in that** said at least two different multi-arm silyl-polyalkoxylates differ in the number of their arms.
11. The use according to any of claims 1 to 10, **characterized in that** it takes place in the presence of at least one hydrolyzable silicic acid derivative, preferably at least one ester of orthosilicic acid, in particular at least one tetraalkoxysilane and more preferably tetraethoxysilane.
12. A method for machine-cleaning a glass surface, in which the glass surface is brought into contact with a multi-arm silyl-polyalkoxylate of formula (I) according to claim 1.
13. An agent for cleaning a glass surface, in particular for machine-rinsing a glass surface, containing
 - a) 0.05 to 10% by weight of at least one multi-arm silyl-polyalkoxylate of formula (I)



wherein

Z represents a (m+n)-valent radical with at least three carbon atoms, A designates a bivalent polyoxyalkylene radical, wherein the m+n polyoxyalkylene radicals bound to Z may be different from each other, and wherein a radical A is respectively bound to Z via an oxygen atom belonging to Z and bound to B or hydrogen via an oxygen atom belonging to A,
 B represents a chemical bond or a bivalent organic radical with 1 to 50 carbon atoms,
 OR^1 designates a hydrolyzable group, R^1 and R^2 designate independently of each other a linear or branched alkyl group with 1 to 6 carbon atoms and r represents an integer from 1 to 3, and
 m is an integer ≥ 1 and n represents 0 or an integer ≥ 1 , and m+n has a value from 3 to 100,

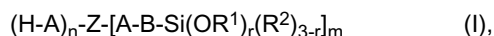
- b) 0.1 to 40% by weight of at least one non-ionic surfactant,
- c) if desired, water and/or one of several substances selected from corrosion inhibiting agents, acidification agents, non-aqueous solvents and solubilizers.

14. The agent according to claim 13, **characterized in that** it contains said at least one non-ionic surfactant in amounts from 1 to 30% by weight, preferably from 2.5 to 25% by weight, more preferably from 3.5 to 20% by weight, and in particular from 5 to 15% by weight, respectively based on the agent.

15. The use of an agent according to any of claims 13 or 14 for reducing glass corrosion and/or for improving the drying performance in machine-cleaning of a glass surface, in particular in machine dishwashing.

Revendications

1. Utilisation d'un silyl-polyalcoxylate ramifié répondant à la formule (I)



dans laquelle

Z représente un résidu de valeur (m+n) comprenant au moins trois atomes de carbone ;

A représente un résidu de polyoxyalkylène divalent, les résidus de polyoxyalkylène m+n liés à Z pouvant être différents les uns des autres,

et un résidu A étant lié respectivement à Z via un atome d'oxygène appartenant à Z et à B respectivement à un atome d'hydrogène via un atome d'oxygène appartenant à A;

B représente une liaison chimique ou un résidu organique divalent contenant de 1 à 50 atomes de carbone ;

OR¹ désigne un groupe hydrolysable, R¹ et R² représentant, indépendamment l'un de l'autre, un groupe alkyle linéaire ou ramifié contenant de 1 à 6 atomes de carbone, et r représente un nombre entier de 1 à 3 ; et

m représente un nombre entier supérieur ou égal à 1 et n est égal à 0 ou représente un nombre entier supérieur ou égal à 1, et m+n présentant une valeur de 3 à 100 ;

pour diminuer la corrosion du verre et/ou pour améliorer le rendement de séchage lors du nettoyage mécanique d'une surface en verre.

2. Utilisation selon la revendication 1, **caractérisée en ce que** le silyl-polyalcoxylate répondant à la formule (I) présente une moyenne en masse (moyenne pondérale du poids moléculaire) de 500 à 50.000.

3. Utilisation selon la revendication 1 ou 2, **caractérisée en ce que**, dans la formule (I), Z représente un résidu d'hydrocarbure au moins trivalent, en particulier de trivalent à octavalent, acyclique ou cyclique, contenant de 3 à 12 atomes de carbone.

4. Utilisation selon l'une quelconque des revendications 1 à 3, **caractérisée en ce que**, dans la formule (I), n est égal à 0, 1 ou 2, et m représente un nombre de 3 à 8.

5. Utilisation selon l'une quelconque des revendications 1 à 4, **caractérisée en ce que**, dans la formule (I), A représente un groupe -(CHR³-CHR⁴-O)_p, dans laquelle R³ et R⁴ représentent, indépendamment l'un de l'autre, un atome d'hydrogène, un groupe méthyle ou un groupe éthyle et p représente un nombre entier de 2 à 10.000.

6. Utilisation selon l'une quelconque des revendications 1 à 5, **caractérisée en ce que**, dans la formule (I), B représente une liaison ou représente le résidu -C(O)-NH-(CH₂)₃-.

7. Utilisation selon l'une quelconque des revendications 1 à 6, **caractérisée en ce que**, dans la formule (I), R¹ et R² représentent, indépendamment l'un de l'autre, un groupe méthyle ou un groupe éthyle.

8. Utilisation selon l'une quelconque des revendications 1 à 7, **caractérisée en ce que**, dans la formule (I), r est égal à 3.

9. Utilisation selon l'une quelconque des revendications 1 à 8, **caractérisée en ce qu'on met en oeuvre un mélange** d'au moins deux silyl-polyalcoxylates ramifiés différents répondant à la formule (I).

10. Utilisation selon la revendication 9, **caractérisée en ce que** lesdits au moins deux silyl-polyalcoxylates ramifiés différents diffèrent quant au nombre de leurs branches.

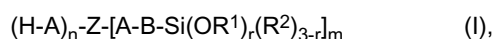
11. Utilisation selon l'une quelconque des revendications 1 à 10, **caractérisée en ce qu'elle a lieu en présence d'au**

moins un dérivé d'acide silicique hydrolysable, de préférence d'au moins un ester de l'acide orthosilicique, en particulier d'au moins un tétra-alcoxysilane et de manière particulièrement préférée du tétra-éthoxysilane.

- 5 12. Procédé pour le nettoyage mécanique d'une surface en verre, dans lequel la surface en verre est mise en contact avec un silyl-polyalcoxyolate ramifié répondant à la formule (I) selon la revendication 1.

13. Agent pour le nettoyage d'une surface en verre, en particulier pour le rinçage mécanique d'une surface en verre, contenant

10 a) à concurrence de 0,05 à 10 % en poids, au moins un silyl-polyalcoxyolate ramifié répondant à la formule (I)



15 dans laquelle

Z représente un résidu de valeur (m+n) comprenant au moins trois atomes de carbone ;

A représente un résidu de polyoxyalkylène divalent, les résidus de polyoxyalkylène m+n liés à Z pouvant être différents les uns des autres, et un résidu A étant lié respectivement à Z via un atome d'oxygène appartenant à Z et à B respectivement à un atome d'hydrogène via un atome d'oxygène appartenant à A;

20 B représente une liaison chimique ou un résidu organique divalent contenant de 1 à 50 atomes de carbone ;

OR¹ désigne un groupe hydrolysable, R¹ et R² représentant, indépendamment l'un de l'autre, un groupe alkyle linéaire ou ramifié contenant de 1 à 6 atomes de carbone, et r représente un nombre entier de 1 à 3 ; et

m représente un nombre entier supérieur ou égal à 1 et n est égal à 0 ou représente un nombre entier supérieur ou égal à 1, et m+n présentant une valeur de 3 à 100 ;

25 b) à concurrence de 0,1 à 40 % en poids, au moins un agent tensioactif non ionique ;

c) si on le souhaite, de l'eau et/ou une ou plusieurs substances choisies parmi des agents de protection contre la corrosion, des agents acidifiants, des solvants et des solubilisateurs non aqueux.

- 30 14. Agent selon la revendication 13, **caractérisé en ce qu'il** contient au moins un agent tensioactif non ionique dans des quantités de 1 à 30 % en poids, de préférence de 2,5 à 25 % en poids, de manière particulièrement préférée de 3,5 à 20 % en poids et en particulier de 5 à 15 % en poids, chaque fois rapportés à l'agent.

- 35 15. Utilisation d'un agent selon l'une quelconque des revendications 13 ou 14, pour diminuer la corrosion du verre et/ou pour améliorer le rendement de séchage lors du nettoyage mécanique d'une surface en verre, en particulier lors du lavage mécanique de la vaisselle.

IN DER BESCHREIBUNG AUFGEFÜHRTE DOKUMENTE

Diese Liste der vom Anmelder aufgeführten Dokumente wurde ausschließlich zur Information des Lesers aufgenommen und ist nicht Bestandteil des europäischen Patentdokumentes. Sie wurde mit größter Sorgfalt zusammengestellt; das EPA übernimmt jedoch keinerlei Haftung für etwaige Fehler oder Auslassungen.

In der Beschreibung aufgeführte Patentdokumente

- EP 0383482 A [0004]
- WO 0039259 A [0005] [0006]
- US 6423661 B1 [0007] [0036]
- US 20030153712 A1 [0008] [0035]
- US 20040096507 A1 [0009] [0037]
- US 6423661 B [0039]