



(12) **EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG**

(43) Veröffentlichungstag:
07.07.2010 Patentblatt 2010/27

(51) Int Cl.:
C11D 1/52 (2006.01) C11D 3/20 (2006.01)

(21) Anmeldenummer: **08022221.9**

(22) Anmeldetag: **20.12.2008**

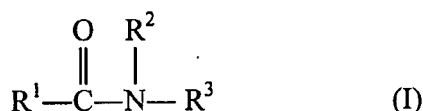
(84) Benannte Vertragsstaaten:
AT BE BG CH CY CZ DE DK EE ES FI FR GB GR HR HU IE IS IT LI LT LU LV MC MT NL NO PL PT RO SE SI SK TR
Benannte Erstreckungsstaaten:
AL BA MK RS

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

(72) Erfinder:
• **Bauer, Frederic**
40589 Düsseldorf (DE)
• **Both, Sabine**
41470 Neuss DE (DE)
• **Alexandre, Teresa**
40597 Düsseldorf (DE)
• **Nagel, Melanie**
46145 Oberhausen (DE)
• **Behler, Ansgar**
46240 Bottrop (DE)

(54) **Klarspüler, enthaltend Fettsäurealkanolamidpolyalkylenglykolether**

(57) Klarspülmittel, die a) ein Tensid gemäß der allgemeinen Formel (I) enthalten,



in der R¹ für einen gesättigten oder ungesättigten, verzweigten oder linearen Alkyl- oder Alkenylrest mit 6 bis 22 C-Atomen steht, R² für Wasserstoff steht oder einen

Alkylrest mit 1 bis 6 C-Atomen oder einen Rest R³ bedeutet, und R³ für einen Rest A-(O-CH₂-CHR⁴-)_m-OR⁵ steht und R⁴ und R⁵ unabhängig voneinander ein Wasserstoffatom oder einen Alkylrest mit 1 bis 4 C-Atomen bedeuten und A für eine Gruppe (CH₂)_n- oder eine Hydroxylalkylgruppe mit 2 bis 6 C-Atomen steht und n eine ganze Zahl von 1 bis 6 ist und m für ganze oder gebrochene Zahlen von 1 bis 10 steht und weiterhin b) ein Hydrotrop, c) eine organische Hydroxycarbonsäure und d) Wasser enthalten zeigen ein verbessertes Trocknungsverhalten beim automatischen Geschirrspülen und ermögliche so Reinigungsverfahren bei niedrigeren Temperaturen als übliche Referenzmittel.

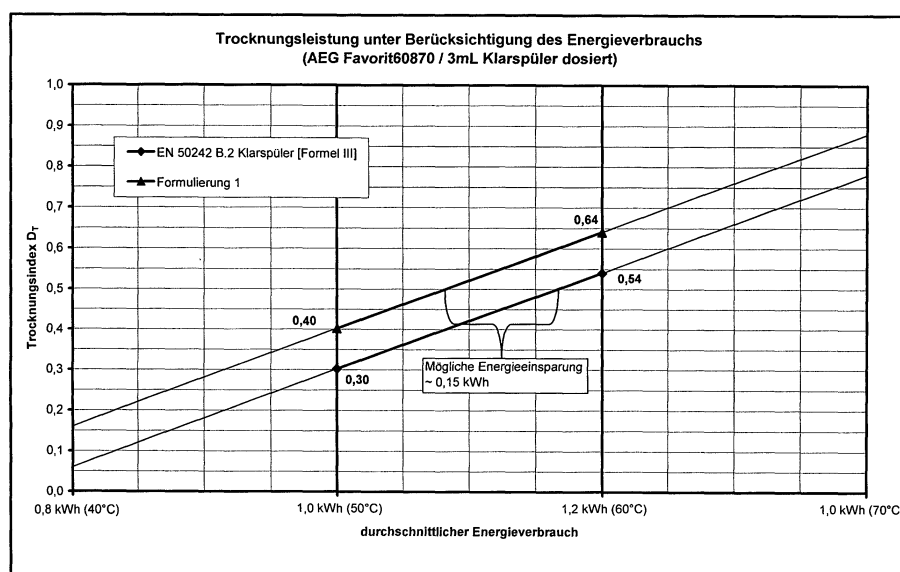


Abbildung 1

Beschreibung

[0001] Die vorliegende Anmeldung betrifft Klarspülmittel für das automatische Geschirrspülen, die bestimmte Fettsäurealkanolamidpolyalkylenglykolether enthalten müssen, sowie die Verwendung dieser Amide zur Verbesserung der Trocknungsleistung von Geschirrspülmitteln.

[0002] An maschinell gespültes Geschirr werden heute höhere Anforderungen gestellt als an manuell gespültes Geschirr. So wird auch ein von Speiseresten völlig gereinigtes Geschirr dann als nicht einwandfrei bewertet, wenn es nach dem maschinellen Geschirrspülen noch weißliche, auf Wasserhärte oder anderen mineralischen Salzen beruhende Flecken aufweist, die mangels Netzmittel aus eingetrockneten Wassertropfen stammen. Um glanzklares und fleckenloses Geschirr zu erhalten, setzt man daher Klarspüler ein. Der Zusatz von flüssigem oder festem Klarspüler sorgt dafür, dass das Wasser möglichst vollständig vom Spülgut abläuft, sodass die unterschiedlichen Oberflächen am Ende des Spülprogramms rückstandsfrei und glänzend sind. Marktübliche Klarspülmittel stellen Gemische aus nichtionischen Tensiden, Lösungsvermittlern, organischen Säuren und Lösungsmitteln, Wasser sowie ggf. Konservierungsmittel und Duftstoffe dar. Die Aufgabe der Tenside in diesen Mitteln besteht darin, die Grenzflächenspannung des Wassers so zu beeinflussen, dass es in einem möglichst dünnen, zusammenhängenden Film vom Spülgut ablaufen kann, so dass beim anschließenden Trocknungsvorgang keine Wassertropfen, Streifen oder Filme zurückbleiben (so genannte Netzwirkung). Unterschieden wird hier in der Regel zwischen zwei Arten von Ablagerungen: Zum einen wird das so genannte "Spotting" untersucht, welches durch abtrocknende Wassertropfen entsteht, zum anderen bewertet man das "Filming", das sind Schichten, die durch das Abtrocknen dünner Wasserfilme entstehen. Zur Bewertung werden derzeit Probanden eingesetzt, die visuell bei gereinigten Objekten, z.B. Teller, Gläser, Messer etc. die Parameter "Spotting" und "Filming" bewerten. Moderne Reinigungsmittel für das Geschirrspülen enthalten daher Klarspüler, um das Ablaufen von Wasser von den Oberflächen des Spülgutes zu verbessern. Es gibt aber Klarspüler, die trocknen nicht auf allen Substraten, wie z.B. Plastik gleich gut. Um diesen Effekt zu umgehen, werden aufwendige Klarspüler formuliert, die z.B. Silikonverbindungen bzw. fluorierte Verbindungen aufweisen, wie sie in der US 5,880,089 oder der US 2005/0143280 A1 beschrieben werden. Diese Verbindungen sind aber biologisch schwer bzw. gar nicht abbaubar und teilweise sogar umweltgefährlich.

[0003] In jüngerer Zeit finden außerdem zunehmend Kombinationsprodukte Verwendung, bei denen die verschiedenen Funktionen, wie Reinigen, Klarspülen, Wasserenthärtung und ggf. Metall- insbesondere Silberschutz oder eine Glasschutzfunktionen in einer, vorzugsweise festen Angebotsform kombiniert werden. Solche Mittel werden als multifunktionale Mittel bezeichnet. So finden sich im Markt beispielsweise so genannte 3-in-1-Produkte, die Reiniger, Klarspüler und Wasserenthärtung in Form eines festen Presslings ("Tabs") vereinen. Durch den vermehrten Einsatz solcher multifunktionalen Mittel ist aber die Trocknungsleistung im Vergleich zum Einsatz eines klassischen Klarspülers schlechter geworden. Unter Trocknungsleistung ist dabei zu verstehen, in wie weit das gereinigte Spülgut nach Durchlaufen des Geschirrspülverfahrens noch Wasser, vorzugsweise Wassertropfen, auf der Oberfläche aufweist. Das auf der Oberfläche verbleibende Wasser muss dann entweder mechanisch entfernt werden (z.B. durch Trockenwischen) oder man muss das Spülgut an der Luft trocknen lassen. Der Anwender muss also warten bis das Wasser verdunstet ist. Dabei verbleiben aber auf der Oberfläche Rückstände (z.B. Kalk und/oder Tensidreste oder andere Rückstände, die im Wasser gelöst oder dispergiert waren) die zu unästhetischen Flecken oder Streifen führen. Dies gilt in besonderem Maße bei glänzenden oder transparenten Oberfläche, wie z.B. Glas oder Metall. Zur verbesserten Trocknung wäre in einer Geschirrspülmaschine im Prinzip auch eine Verlängerung oder Intensivierung der Trocknungsphase denkbar, z.B. durch Erhöhung der Temperatur im Trocknungsschritt. Allerdings verträgt nicht jedes Spülgut höhere Temperaturen wobei hier insbesondere Kunststoffgegenstände empfindlich sein können. Eine Verlängerung der Trocknungsphase wird von den Benutzern meist als nachteilig empfunden.

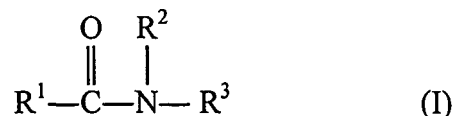
[0004] Außerdem führen solche Maßnahmen zu einem erhöhten Energieverbrauch der Maschine. Letzteres will man aber vermeiden, da der Energieverbrauch ein immer wichtigeres Kaufkriterium bei Geschirrspülmitteln wird. Verbraucher achten schon seit geraumer Zeit immer mehr auf den Energieverbrauch von Haushaltsgeräten. Es existieren auch bereits Normen, u.a für den Energieverbrauch und die Trocknungsleistung, so z.B. die für Österreich geltende Norm ÖVN/ÖNORM EN 50242 +A1+A2+A3, Ausgabe 2003-11-01, oder die inhaltlich ähnliche Norm für Deutschland die DIN EN 50242. Hier insbesondere die Ausgabe 2005-06 "Elektrische Geschirrspülmaschinen für den Hausgebrauch - Messverfahren für Gebrauchseigenschaften (IEC 60436:2004, modifiziert); Deutsche Fassung EN 50242:2004).

[0005] Es besteht daher ein erhöhter Bedarf an technischen Lösungen, um Geschirrspülverfahren energiesparender zu gestalten. Solche Lösungen können auch die Verwendung von Geschirrspülmitteln, bzw. Additiven in solchen Mitteln sein, die den energieaufwendigen Trocknungsschritt verkürzen, oder es ermöglichen bei geringerer Temperatur zu trocknen.

[0006] Es wird daher nach Wegen gesucht, die Trocknungsleistung von Reinigungsmitteln für harte Oberflächen, insbesondere von Geschirrspülmitteln für das automatische Geschirrspülen zu verbessern, wobei hier insbesondere solche Lösungen gesucht werden, bei denen die Temperatur im Klarspülgang verringert werden kann.

[0007] Es wurde gefunden, dass durch die Mitverwendung von bestimmten Fettsäurealkanolamidpolyalkylenglykolether in Klarspülern oder Geschirrspülmitteln das oben genannte Problem gelöst werden kann.

[0008] In einer ersten Ausführungsform betrifft die Anmeldung Klarspülmittel, enthaltend mindestens a) ein Tensid gemäß der allgemeinen Formel (I)



in der R¹ für einen gesättigten oder ungesättigten, verzweigten oder linearen Alkyl- oder Alkenylrest mit 6 bis 22 C-Atomen steht, R² für Wasserstoff steht oder einen Alkylrest mit 1 bis 6 C-Atomen oder einen Rest R³ bedeutet, und R³ für einen Rest A-(O-CH₂-CHR⁴)-_m-OR⁵ steht und R⁴ und R⁵ unabhängig voneinander ein Wasserstoffatom oder einen Alkylrest mit 1 bis 4 C-Atomen bedeuten und A für eine Gruppe (CH₂)_n- oder eine Hydroxylalkylgruppe mit 2 bis 6 C-Atomen steht, und n eine ganze Zahl von 1 bis 6 und m ganze oder gebrochene Zahlen von 1 bis 10 bedeuten, b) ist ein Hydrotrop, c) ist eine organische Hydroxycarbonsäure und d) ist Wasser.

[0009] Die Verbindungen a) der Formel (I) sind an sich bekannt und können als Fettsäurealkanolamidpolyalkylenglycolether beschrieben werden. In der DE 102 59 405 A1 wird die Herstellung derartiger hellfarbigen Amiden durch Alkoxylierung von Fettsäurealkanolamiden beschrieben. In dieser Schrift wird ein Verfahren zur Herstellung von hellfarbigen Fettsäurealkanolamidpolyalkylenglycolethern gemäß der obigen allgemeinen Formel (I) beschrieben, wobei eine Anlagerung von Alkylenoxiden an Fettsäurealkanolamide in Gegenwart alkalischer Katalysatoren stattfindet, die sich dadurch auszeichnet, dass man die Alkoxylierung in Gegenwart von Reduktionsmitteln durchführt und die auf diesem Wege erhaltenen Reaktionsprodukte anschließend einer Wasserdampfbehandlung unter alkalischen Bedingungen unterwirft.

[0010] Die Auswahl der eingesetzten Fettsäurealkanolamide, bei denen es sich um Kondensationsprodukte von technischen Fettsäuren mit Mono- oder Dialkanolaminen handelt, ist an sich unkritisch. Typischer Weise gelangen als Edukte solche Fettsäurealkanolamide zum Einsatz, die der Formel R'CO-NR''R''' folgen, in der R'CO für einen linearen oder verzweigten, gesättigten oder ungesättigten Acylrest mit 6 bis 22 Kohlenstoffatomen und 0 oder 1 bis 3 Doppelbindungen, R' für eine Hydroxyalkylgruppe mit 2 bis 4 Kohlenstoffatomen und R'' und R''' für Wasserstoff oder R' steht. Typische Beispiele sind die Kondensationsprodukte von Capronsäure, Caprylsäure, Caprinsäure, Laurinsäure, Myristinsäure, Palmitinsäure, Stearinsäure, Isostearinsäure, Oelsäure, Linolsäure, Linolensäure, Petroselinensäure, Elaeostearinsäure, 12-Hydroxystearinsäure, Ricinolsäure, Gadoleinsäure, Arachidonsäure, Behensäure, Erucasäure sowie deren technische Gemische, insbesondere Kokosfettsäure, Palmkernfettsäure, Palmfettsäure und Talgfettsäure mit Monoethanolamin, Diethanolamin, Monopropanolamin und Dipropanolamin sowie deren Gemischen. Vorzugsweise werden Kondensationsprodukte von Kokos- oder Talgfettsäuren mit Monoethanolamin eingesetzt. Diese Kondensationsprodukte werden dann, z.B. gemäß der Lehre der DE 102 59 405 A1 mit Alkoxiden umgesetzt.

[0011] Geeignete Alkoxide sind Ethylenoxid (EO), Propylenoxid (PO) und Butylenoxid (BO) oder deren Mischungen. Die Verbindungen der Formel (I) können entweder nur mit einem Alkoxid umgesetzt werden, oder es können unterschiedliche Alkoxide nebeneinander in den Molekülen vorhanden sein. Bei solchen gemischten Alkoxyaten sind insbesondere solche, die Ethylenoxid und Propylenoxid nebeneinander aufweisen, bevorzugt. Bei gemischten Alkoxyaten können die unterschiedlichen Alkoxyate blockweise oder unregelmäßig ("random distribution") verteilt sein. Die Herstellung erfolgt indem Kondensationsprodukte von Alkanolamiden mit Fettsäuren in an sich bekannte Art und Weise alkoxiliert werden, wobei Produkte, die gemäß dem Verfahren der oben genannten DE 102 59 405 A1 hergestellt wurden, besonders bevorzugt sind.

[0012] Bevorzugte Amide a) zeichnen sich strukturell dadurch aus, dass in der Formel (I) R¹ für einen linearen, gesättigten Alkylrest mit 8 bis 18 C-Atomen steht und R⁴ Wasserstoff bedeutet, n für 2 steht und m eine ganze oder gebrochene Zahl zwischen 1 und 6 bedeutet. Außerdem sind solche Amide a) bevorzugt bei denen in der Formel (I) der Rest R³ die Bedeutung (CH₂)_n-(OC₂H₄)_x(OC₃H₆)_y-OH hat, wobei n die oben genannten Zahlen darstellt und x vorzugsweise für Zahlen von 1 bis 6, vorzugsweise bis 4, und y für ganze oder gebrochene Zahlen von 1 bis 6, vorzugsweise bis 4 steht oder den Wert Null hat, mit der Maßgabe, dass die Summe aus x und y maximal 10 beträgt. Weiterhin bevorzugte Verbindungen der allgemeinen Formel (I) sind die in der DE 102 59 405 A1 offenbarten Produkte der Beispiele 1 und 2, Absätze [0012] bis [0014] der Schrift.

[0013] Typische Beispiele für Verbindungen gemäß der Formel (I) sind Alkoxyate der Kondensationsprodukte von Capronsäure, Caprylsäure, Caprinsäure, Laurinsäure, Myristinsäure, Palmitinsäure, Stearinsäure, Isostearinsäure, Ölsäure, Linolsäure, Linolensäure, Petroselinensäure, Elaeostearinsäure, 12-Hydroxystearinsäure, Ricinolsäure, Gadoleinsäure, Arachidonsäure, Behensäure, Erucasäure sowie deren technische Gemische, insbesondere Kokosfettsäure, Palmkernfettsäure, Palmfettsäure und Talgfettsäure mit Monoethanolamin, Diethanolamin, Monopropanolamin und Dipropanolamin sowie deren Gemischen. Vorzugsweise werden Kondensationsprodukte von Kokos- oder Talgfettsäuren

mit Monoethanolamin in alkoxylierter Form eingesetzt.

[0014] Die Verbindungen gemäß a) können Mono- oder dialkylierte Amide sein. Im Falle von Monoalkylamiden bedeutet R^2 in der Formel (I) ein Wasserstoffatom, im Falle der Dialkylamide gilt, dass R^2 und R^3 jeweils unabhängig voneinander Reste der Struktur $-(CH_2)_n-(O-CH_2-CHR^4-)_m-OR^5$ bedeuten, wobei die genaue Struktur, also z.B. die Anzahl und Verteilung der Alkoxid-Gruppen in den Resten R^2 und R^3 unterschiedlich sein kann.

[0015] Bevorzugte Amide sind solche, die Ethylenoxid- und Propylenoxidgruppen nebeneinander im Molekül aufweisen, wobei der Anteil der Ethylenoxidgruppen vorzugsweise höher ist, als der Anteil der Propylenoxidgruppen. Besonders bevorzugte Verbindungen der Formel (I) enthalten 3 bis 4 Teile Ethylenoxid und 2 bis 3 Teile Propylenoxid. Bevorzugt sind weiterhin generell solche Verbindungen der Formel (I) in der der Rest R^5 für ein Wasserstoffatom steht.

[0016] Als weitere Komponente enthalten die Klarspülmittel ein Hydrotrop, vorzugsweise ausgewählt aus der Gruppe Cumolsulfonate, Xylolsulfonate, Propylenglykole und hier bevorzugt das 1,2-Monopropylenglykol, Alkyl(oligo)glycosiden, ethoxylierten Alkyl(oligo)glycosiden, alkylierten Alkyl(oligo)glycosiden, Alkylphosphaten und/oder Fettalkoholalkoxylate wobei Cumol- und Xylolsulfonate bzw. die Alkyl(oligo)glucoside bevorzugt sind. Hydrotrope sind Mittel, die als Lösungsvermittler für eine zweite, schwerer lösliche Substanz wirken.

[0017] Cumol- und Xylolsulfonate sind als besonders bevorzugte Komponente b) anzusehen, hier insbesondere die Natriumsalze von Cumol- oder Xylolsulfonat. Besonders bevorzugt ist das Cumolsulfonat, Natriumsalz.

[0018] Alkyl- und Alkenyloligoglykoside (die von der Anmelderin unter der Dachmarke APG® angeboten werden) stellen bekannte nichtionische Tenside dar, die der Formel $R^6O-[G]_p$ in der R^1 für einen Alkyl- und/oder Alkenylrest mit 4 bis 22 Kohlenstoffatomen, G für einen Zuckerrest mit 5 oder 6 Kohlenstoffatomen und p für Zahlen von 1 bis 10 steht.

Sie können nach den einschlägigen Verfahren der präparativen organischen Chemie erhalten werden. Die Alkyl- und/oder Alkenyloligoglykoside können sich von Aldosen bzw. Ketosen mit 5 oder 6 Kohlenstoffatomen, vorzugsweise der Glucose ableiten. Die bevorzugten Alkyl- und/oder Alkenyloligoglykoside sind somit Alkyl- und/oder Alkenyloligoglycoside. Die Indexzahl p in der allgemeinen Formel gibt den Oligomerisierungsgrad (DP), d. h. die Verteilung von Mono- und Oligoglycosiden an und steht für eine Zahl zwischen 1 und 10. Während p in einer gegebenen Verbindung stets

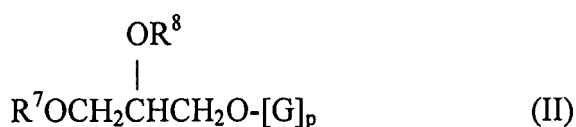
ganzzahlig sein muss und hier vor allem die Werte $p = 1$ bis 6 annehmen kann, ist der Wert p für ein bestimmtes Alkyloligoglycosid eine analytisch ermittelte rechnerische Größe, die meistens eine gebrochene Zahl darstellt. Vorzugsweise werden Alkyl- und/oder Alkenyloligoglykoside mit einem mittleren Oligomerisierungsgrad p von 1,1 bis 3,0 eingesetzt. Aus anwendungstechnischer Sicht sind solche Alkyl- und/oder Alkenyloligoglykoside bevorzugt, deren Oligomerisierungsgrad kleiner als 1,7 ist und insbesondere zwischen 1,2 und 1,4 liegt. Der Alkyl- bzw. Alkenylrest R^6 kann sich

von primären Alkoholen mit 4 bis 11, vorzugsweise 8 bis 10 Kohlenstoffatomen ableiten. Typische Beispiele sind Butanol, Capronalkohol, Caprylalkohol, Caprinalkohol und Undecylalkohol sowie deren technische Mischungen, wie sie beispielsweise bei der Hydrierung von technischen Fettsäuremethylestem oder im Verlauf der Hydrierung von Aldehyden aus der Roelen'schen Oxosynthese erhalten werden. Bevorzugt sind Alkyl(oligo)glucoside auf Basis der Kettenlänge C_8-C_{10} (DP = 1 bis 3), die als Vorlauf bei der destillativen Auftrennung von technischem C_8-C_{18} -Kokosfettalkohol anfallen und mit einem Anteil von weniger als 6 Gew.-% C_{12} -Alkohol verunreinigt sein können sowie Alkyl(oligo)glucoside auf Basis technischer $C_{9/11}$ -Oxoalkohole (DP = 1 bis 3). Der Alkyl- bzw. Alkenylrest R^6 kann sich ferner auch von primären Alkoholen mit 12 bis 22, vorzugsweise 12 bis 14 Kohlenstoffatomen ableiten. Typische Beispiele sind Laurylalkohol, Myristylalkohol, Cetylalkohol, Palmoleylalkohol, Stearylalkohol, Isostearylalkohol, Oleylalkohol, Elaidylalkohol, Petrose-

linylalkohol, Arachylalkohol, Gadoleylalkohol, Behenylalkohol, Erucylalkohol, Brassidylalkohol sowie deren technische Gemische, die wie oben beschrieben erhalten werden können. Bevorzugt sind Alkyl(oligo)glucoside auf Basis von gehärtetem $C_{12/14}$ -Kokosalkohol mit einem DP von 1 bis 3. Ein besonders bevorzugtes Alkyl(oligo)glycosid ist das Produkt der Fa. Cognis, welches unter der Bezeichnung Glucoport® 215 UP angeboten wird. Es handelt sich um ein Alkyl(oligo)glucosid, wobei R^6 für lineare Alkylreste mit 6 bis 8 C-Atomen steht, der DP-Grad liegt zwischen 1.1 und 1.2.

[0019] Neben den oben beschriebenen APG® die vorzugsweise lineare Alkylreste aufweisen, können auch solche Alkyl(oligo)glycoside eingesetzt werden, die verzweigte Alkylreste enthalten. Solche Verbindungen sind z.B. in der US H171 offenbart, oder in der WO 94/21655 A1 beschrieben. Vorteilhaft sind Alkyl(oligo)glycoside auf Basis von verzweigten Alkoholen, vorzugsweise vom Typ der Guerbet-Alkohole, wobei Alkyl(oligo)glycoside auf Basis von 2-Ethylhexanol und 2-Propylheptanol besonders bevorzugt sein können.

[0020] Weiterhin geeignet sind alkoxylierte Alkyl(oligo)glycoside, die der Formel (II) folgen



in der R^7 für einen gegebenenfalls Hydroxyl-funktionalisierten Alkyl-, Alkenyl- oder Acylrest mit 6 bis 22 Kohlenstoffatomen, R^8 für Wasserstoff oder R^7 , G für einen Zuckerrest mit 5 bis 12 Kohlenstoffatomen und p für Zahlen von 1 bis

10 steht. Die Herstellung solcher Alkoxylate wird in der DE 197 28 900 A1 beschrieben.

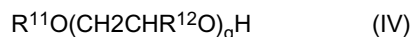
[0021] Weiterhin geeignete Hydrotrope b) sind methylierte Alkyl(oligo)glycoside, wie sie z.B. in der älteren, nicht vorveröffentlichten europäischen Patentanmeldung Nr. 08007291.1 offenbart werden. Es handelt sich dabei um Alkyl- und/oder Alkenylethergemische von Alkyl- und/oder Alkenylpolyglycosiden der Formel (III)



in der G für einen Zuckerrest mit 5 bis 6 C Atomen steht, R⁹ für einen C6 bis C22 Alkyl- und/oder Alkenylrest in Acetalbindung steht, R¹⁰ für eine C1 bis C4 Alkyl- und/oder Alkenylgruppe in Etherbindung steht, m einen mittleren Wert von 1,2 bis 1,8 darstellt, und n eine Zahl von 1,4 bis 2,6 darstellt wobei vorzugsweise mindestens 50 Gew.-% der Alkyl- und/oder Alkenylether einen Rest R⁹ mit einer C Kette größer gleich 12 enthalten. Die Herstellung der Verbindungen der Formel (III) erfolgt durch Umsetzung von Alkyl(oligo)glycosiden mit Alkylierungsreagenzien wie Alkenylhalogenide und/oder Alkyl- bzw. Alkenyltosylate und/oder Dialkyl- bzw. Dialkenylsulfate.

[0022] Als weitere geeignete Hydrotrope b) eignen sich auch die Alkylester der Phosphorsäure, vorzugsweise die Mono- oder Dialkylester, wobei die Alkylreste vorzugsweise 6 bis 12 und insbesondere 8 bis 12 C-Atome aufweisen.

[0023] Eine andere geeignete Gruppe an Hydrotrophen b) sind die alkoxylierten Fettalkohole. Fettalkoholethoxylate werden herstellungsbedingt als Fettalkohol- oder Oxoalkoholalkoxylate bezeichnet und folgen vorzugsweise der Formel (IV),



in der R¹¹ für einen linearen oder verzweigten Alkyl- und/oder Alkenylrest mit 6 bis 22 Kohlenstoffatomen, R¹² für Wasserstoff oder eine Alkylrest mit 1 bis 3 C-Atomen und q für Zahlen von 1 bis 50 steht. Die Fettalkoholalkoxylate gemäß der Formel (IV) können vorzugsweise Ethylenoxid-, Propylenoxidgruppen oder beide Alkoxide enthalten, wobei diese blockweise (erst ein Block Ethylenoxid, dann ein Block Propylenoxid, oder umgekehrt; Oder das Molekül enthält mehrer Blöcke unterschiedlicher Alkoxylate hintereinander, wobei unter einem Block mindestens zwei gleich Alkoxidgruppe zu verstehen sind) oder unregelmäßig verteilt vorliegen können (so genannte "random distribution"). Die Herstellung erfolgt in der dem Fachmann bekannten Art und Weise durch Umsetzung von Fettalkoholen mit den Alkoxiden in Gegenwart saurer oder basischer Katalysatoren. Im Rahmen der vorliegenden technischen Lehre sind Fettalkoholalkoxide die ethoxyliert und propoxyliert sind bevorzugt.

[0024] Als dritte Komponente c) enthalten die erfindungsgemäßen Klarspülmittel eine Säure und hier üblicherweise organische Hydroxycarbonsäuren, die vorzugsweise ausgewählt aus der Gruppe Mandelsäure, Milchsäure, Hydroxybernsteinsäure, Zitronensäure und Weinsäure, wobei die Zitronensäure besonders bevorzugt ist.

[0025] Daneben enthalten die erfindungsgemäßen Klarspülmittel noch Wasser und zwar vorzugsweise in Mengen bezogen auf das Gesamtgewicht der Mittel von 10 bis 90 Gew.-%, vorzugsweise von 40 bis 75 Gew.-% und insbesondere von 50 bis 65 Gew.-%. Bevorzugt ist dabei die Verwendung von deionisiertem Wasser. Die Amidkomponente a) ist bevorzugt in Mengen von 1 bis 80 Gew.-%, vorzugsweise 10 bis 50 Gew.-% und insbesondere von 20 bis 45 Gew.-%, bezogen auf das Gewicht des gesamten Mittels enthalten. Die Hydrotrope b) sind vorzugsweise in Mengen von 1 bis 30 Gew.-%, vorzugsweise 1 bis 20 Gew.-% und insbesondere von 1 bis 10 Gew.-% bezogen auf das Gewicht des gesamten Mittels enthalten. Die Säurekomponente c) ist vorzugsweise enthalten in Mengen von 1 bis 10 Gew.-%, vorzugsweise von 1 bis 5 Gew.-% bezogen auf das Gewicht des gesamten Klarspülmittels.

[0026] Besonders bevorzugte Klarspülmittel enthalten die Verbindungen der Formel (I) zusammen mit Zitronensäure und entweder Cumolsulfonaten oder Alkyl(oligo)glucosiden.

[0027] Die Herstellung der Mittel erfolgt durch Vermischen der unterschiedlichen Komponenten, ggf. unter Eintrag von Energie durch Rühren und/oder Erwärmen der Mischungen. Vorzugsweise werden nach Vorlage des Wassers die restlichen Komponenten in beliebiger Reihenfolge unter Rühren hinzu gegeben und anschließend weiter gerührt bis die Mischung klar ist.

[0028] Neben den wesentlichen Komponenten a) bis c) und Wasser können in den erfindungsgemäßen Klarspülmitteln noch weitere an sich übliche Inhaltsstoffe enthalten sein. Diese sind vorzugsweise ausgewählt aus der Gruppe der Alkohole und hier vorzugsweise der kurzkettigen Alkohole Ethanol, Propanol, iso-Propanol, Butanol, isoButanol. Außerdem können die Mittel auch weitere Tenside, wie z.B. Fettalkoholalkoxylate oder Alkylpyrrolidone, Polymere, z.B. Polycarboxylate oder Konservierungsmittel, z.B. Isothiazolinone enthalten. Auch die Mitverwendung von Phosphaten, hier insbesondere von Alkylphosphaten ist möglich.

[0029] Die Mittel können aber auch Parfüme, Farbstoffe, UV-Schutz, z.B. Benzophenone, pH-Regulanten und weitere übliche Additive z.B. solche zur Verhinderung von Glas- oder Metallkorrosion oder zum Anlaufschutz von Metallen enthalten.

Bevorzugt sind aber solche wässrigen Mittel, die nur die Komponenten a) bis c) enthalten. Weiterhin kann es vorteilhaft sein, auf die Anwesenheit von Kohlenwasserstoffen und insbesondere Terpenen zu verzichten. In einer bevorzugten

Ausführungsform der Erfindung sind die Mittel daher frei von Terpenen und/oder Kohlenwasserstoffen.

[0030] Ein weiterer Gegenstand der vorliegenden Anmeldung betrifft die Verwendung von Verbindungen der allgemeinen Formel (I) gemäß dem Anspruch 1 zur Herstellung von wässrigen Klarspülmitteln, oder zur Herstellung von Geschirrspülmitteln. Besondere bevorzugt ist außerdem die Verwendung von Verbindungen der allgemeinen Formel (I) gemäß der obigen Beschreibung zur Verbesserung der Trocknungsleistung von Klarspülmitteln für das Geschirrspülen, oder von Geschirrspülmitteln.

[0031] Die Fettsäurealkanolamidpolyalkylenglykolether gemäß der Formel (I) können alleine oder in Kombination mit den Komponenten a) bis c) in gängige Klarspülmittel und insbesondere Geschirrspülmittel eingearbeitet werden. Die Geschirrspülmittel können dabei fest, bzw. in gepresster Form, z.B. als Tablette vorliegen, oder flüssig bzw. gelförmig sein. Die Verbindungen der Formel (I) sind in fertig formulierten Geschirrspülmitteln vorzugsweise in Mengen von 1 bis 45 Gew.-%, insbesondere in Mengen von 4 bis 30 Gew.-% und besonders bevorzugt in Mengen von 15 bis 30 Gew.-% enthalten.

[0032] Solche fertig formulierten also handelsüblichen Geschirrspülmittel enthalten z.B. Buildermaterialien, Tenside, Bleichmittel, Bleichaktivatoren, Enzyme, Enzymstabilisatoren, Korrosionsinhibitoren, Belagsinhibitoren, Komplexbildner, anorganische Salze, Vergrauungsinhibitoren, Schauminhibitoren, Silikonöle, Soil-release-Verbindungen, Farbübertragungsinhibitoren, Salze von Polyphosphonsäuren, optische Aufheller, Fluoreszenzmittel, Desinfektionsmittel, Duftstoffe, Farbstoffe, Antistatika, Bügelhilfsmitteln, Phobier- und Imprägniermittel, Quell- und Schiebefestmittel, UV-Absorber, pH-Regulation, oder deren Gemisch.

[0033] Typische Rezepturen derartiger Mittel für das maschinelle Geschirrspülen enthalten Pentanatriumtriphosphat (s. Natriumphosphate) in Mengen von 0, oder 1 bis 50 Gew.-%. Natriumcitrat in Mengen von 30 bis 45 Gew.-%, Natriumpolycarboxylate in Mengen von 5 bis 8 Gew.-%, Natriummetasilicat in Mengen von 10 bis 60 Gew.-%, 0 Natriumhydrogencarbonat in Mengen von 10 bis 25 Gew.-%, Natriumdisilicat in Mengen von 10 bis 30 Gew.-%, Natriumperborat in Mengen von 5 bis 10 Gew.-%, Bleichaktivatoren in Mengen von 2 bis 4 Gew.-%, Protease und Amylase in Mengen von 1 bis 6 Gew.-%, Schaumarme nichtionische Tenside in Mengen von 1 bis 20 Gew.-%, Silber-/Glasschutz und Duftstoffe in Mengen bis 5 Gew.-%. Als Tenside eignen sich anionische, nicht-ionische, kationische und /oder amphotere Tenside, wobei nichtionische Tenside und hier schaumarme nichtionische Tenside besonders bevorzugt sein können. Letztere sind vorzugsweise ausgewählt aus der Klasse der Fettalkoholalkoxylate, vorzugsweise der Fettalkoholethoxylate, wobei auch endgruppenverschlossene Derivate geeignet sein können.

Fettalkoholethoxylate werden herstellungsbedingt als Fettalkohol- oder Oxoalkoholethoxylate bezeichnet und folgen vorzugsweise der Formel $\text{RO}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_n\text{H}$ in der R für einen linearen oder verzweigten Alkyl- und/oder Alkenylrest mit 6 bis 22 Kohlenstoffatomen und n für Zahlen von 1 bis 50 steht. Typische Beispiele sind die Addukte von durchschnittlich 1 bis 50, vorzugsweise 5 bis 40 und insbesondere 10 bis 25 Mol an Capronalkohol, Caprylalkohol, 2-Ethylhexylalkohol, Caprinalkohol, Laurylalkohol, Isotridecylalkohol, Myristylalkohol, Cetylalkohol, Palmoleylalkohol, Stearylalkohol, Iso-stearylalkohol, Oleylalkohol, Elaidylalkohol, Petroselinylalkohol, Arachylalkohol, Gadoleylalkohol, Behenylalkohol, Erucylalkohol und Brassidylalkohol sowie deren technische Mischungen, die z.B. bei der Hochdruckhydrierung von technischen Methylestern auf Basis von Fetten und Ölen oder Aldehyden aus der Roelen'-schen Oxosynthese sowie als Monomerfraktion bei der Dimerisierung von ungesättigten Fettalkoholen anfallen. Bevorzugt sind Addukte von 10 bis 40 Mol Ethylenoxid an technische Fettalkohole mit 12 bis 18 Kohlenstoffatomen, wie beispielsweise Kokos-, Palm-, Palmkern- oder Talgfettalkohol.

[0034] Die Fettsäurealkanolamidpolyalkylenglykolether der Formel (I) zeigen, alleine oder vorzugsweise in Kombination mit Hydrotropen b) in Klarspülmitteln oder in Geschirrspülmitteln beim automatischen Geschirrspülen ein verbessertes Trocknungsverhalten auf Porzellan, Glas, Metall und Kunststoff (z. B. bei Tupperware, SAN (=Styrolacrylnitril), Melamin, Polypropylen, Polyethylen). Besonders stark ausgeprägt ist die verbesserte Trocknungsleistung auf Glas- und Metall-Substraten. Das verbesserte Trocknungsverhalten ist zudem stärker ausgeprägt bei der Verwendung von Niedrigtemperaturprogrammen bzw. Spar- oder Ökoprogrammen mit einer reduzierten maximalen Temperatur im Klarspülgang bzw. im Trockenschritt. In einer bevorzugten Ausführungsform werden daher die Verbindungen der Formel (I) Klarspülmitteln oder Geschirrspülmitteln als Additive eingesetzt, die zur Verbesserung der trocknungs- und/oder der Reinigungsleistung dienen. Die Amide der allgemeinen Formel (I) können dabei sowohl in wässrigen Mitteln, vorzugsweise in wässrigen Klarspülmitteln eingesetzt werden, aber auch in festen Mitteln. Generell eignen sich die Amide der Formel (I) zur Herstellung von Klarspülmitteln oder von Geschirrspülmitteln.

[0035] Ein weiterer Gegenstand der vorliegenden Anmeldung betrifft daher ein Verfahren zu automatischen Geschirrspülen, wobei das Spülgut mindestens einen Reinigungsgang unter Verwendung eines Reinigungsmittels und von Wasser, mindestens einen Klarspülgang unter Verwendung eines Klarspülers und von Wasser und einen abschließenden Trocknungsgang durchläuft, wobei die Temperatur im Trocknungsgang 50 °C nicht übersteigt, wobei im Schritt i) und/oder ii) ein Mittel, enthaltend eine Verbindung der Formel (I) gemäß obiger Beschreibung, Verwendung findet. Durch die Verwendung der Amide gemäß der Formel (I) kann die Trocknungstemperaturen von den in derartigen Verfahren sonst üblichen 70 bis 60 °C auf 55 °C oder sogar darunter, z.B. bis 45 oder 50 °C verringert werden.

[0036] Somit ermöglicht der Einsatz der Amide der Formel (I) in Geschirrspülmitteln und/oder in Klarspülmitteln eine

merkliche Einsparung von Energie, verglichen mit heutigen Geschirrspülverfahren und -mitteln, da aufgrund des verbesserten Trocknungsverhaltens ein kürzere Trocknungszeit oder vorzugsweise eine niedrigere Trocknungstemperatur, vorzugsweise kleiner 60 °C und insbesondere von 40 bis 59 °C, ganz besonders bevorzugt von 45 bis 55 °C benutzt werden kann. Typische Werte für eine Energieersparnis, die bei jeweils einem Lauf des gesamten Reinigungsverfahrens erzielt werden können, liegen vorzugsweise bei 0,05 bis 0,2 kWh, verglichen mit dem gleichen Verfahren, dass aber einen Referenzklarspüler ohne das erfindungswesentliche Amid a). Als Referenzklarspüler wird der Klarspüler gemäß der Beschreibung in der ÖVE/ÖNORM EN 50242 (Ausgabe: 2003-11-01) Anhang B.2 Klarspüler [Formel III] ausgewählt. Das Reinigungsverfahren gemäß der obigen Beschreibung ist geeignet die Anforderungen an Trocknungsleistung und Energieverbrauch gemäß der deutschen Norm DIN EN 50242 zu erfüllen.

Beispiele

[0037] Zur Testung der anwendungstechnischen Eigenschaften der erfindungsgemäßen Fettsäurealkanolamidpolyalkylenglykoether wurden die folgenden Formulierungen 1 bis 8 (alle Prozentangaben beziehen sich auf Gew.-% bezogen auf Aktivsubstanzgehalt) hergestellt, indem die Inhaltstoffe nacheinander unter Rühren in Wasser eingetragen wurden. EO steht für Ethylenoxid-, PO für Propylenoxideinheiten.

Formulierung 1:

[0038] 40% Amid gemäß Formel (I) mit 3EO/2PO auf Basis von Kokosfettsäuren
4% Alkylpolyglucoside C8-10, (Glucopon® 215 UP, Fa. Cognis)
5% Zitronensäure
51% Deionisiertes Wasser

Formulierung 2:

[0039] 40% Amid gemäß Formel (I) mit 3EO/2PO auf Basis von Kokosfettsäuren
4% Alkylphosphat C8-10 (Tresolit® AP-36, Fa. Cognis)
5% Zitronensäure
51% Deionisiertes Wasser

Formulierung 3:

[0040] 40% Amid gemäß Formel (I) mit 3EO/2PO auf Basis von Kokosfettsäuren
4% Natriumcumolsulfonat
5% Zitronensäure
51% Deionisiertes Wasser

Formulierung 4:

[0041] 40% Amid gemäß Formel (I) mit 3EO/4PO auf Basis von Kokosfettsäuren
4% APG-Methylether (Eumulgin® GTS, Fa. Cognis)
5% Zitronensäure
51% Deionisiertes Wasser

Formulierung 5:

[0042] 40% Amid gemäß Formel (I) mit 3EO/4PO auf Basis von Kokosfettsäuren
4% Alkylpolyglucoside C8-10. (Glucopon® 215 UP, Fa. Cognis)
5% Zitronensäure
51% Deionisiertes Wasser

Formulierung 6:

[0043] 33% Amid gemäß Formel (I) mit 2EO/1PO auf Basis von Kokosfettsäuren
11% Alkylpolyglucoside C8-10, (Glucopon® 215 UP, Fa. Cognis)
5% Zitronensäure
51% Deionisiertes Wasser

Formulierung 7:

[0044] 28% Amid gemäß Formel (I) mit 2EO/1PO auf Basis von Kokosfettsäuren
16% Alkylpolyglucoside C8-10, (Glucopon® 215 UP, Fa. Cognis)
5% Zitronensäure
51 % Deionisiertes Wasser

Formulierung 8:

[0045] 26,7% Amid gemäß Formel (I) mit 3EO/2PO auf Basis von Kokosfettsäuren
13,3% C12-14-Fettalkohol mit 5EO/4PO (Dehypon® LS 54, Fa. Cognis)
4% Natriumcumolsulfonat
5% Zitronensäure
51 % Deionisiertes Wasser

Referenzklarspüler:

[0046] EN 50242 B.2 Klarspüler [Formel III]

[0047] Mit den Formulierungen 1 bis 8 wurden dann jeweils unter gleichen Bedingungen Geschirrtteile aus Glas, Porzellan, Metall (=Besteck) Tupperware und Styrolacrylnitril-Kunststoff in modifizierten AEG Electrolux (Modell Favorit 60870) Geschirrspülmaschinen im Programm 50 °C ohne Gebläse gespült und das Spülgut anschließend optisch auf Rückstände/Wassertropfen begutachtet (Trocknungsleistung nach Cognis).

[0048] Unter Verwendung der Formulierung 1 wurden ebenfalls unter gleichen Bedingungen Geschirrtteile aus Glas, Porzellan, Metall (=Besteck) Tupperware und Styrolacrylnitril-Kunststoff in zwei handelsüblichen Geschirrspülmaschinen vom Typ Miele G 696-2 SC Plus in den Programmen Spar sowie Universal 55 gespült und das Spülgut anschließend optisch auf Rückstände/Wassertropfen begutachtet (Trocknungsleistung nach Cognis).

[0049] Des Weiteren wurden mit der Formulierung 1 unter gleichen Bedingungen Geschirrtteile aus Glas, Porzellan, Metall (=Besteck) und Styrolacrylnitril-Kunststoff in 3 unterschiedlichen handelsüblichen Geschirrspülmaschinen untersucht:

a) AEG Favorit 60870, 50 °C, Hotrinse ohne Gebläse; b) Miele G 696-2 SC Plus, Programm "Spar" und c) Bosch SMS65T25EU "Active Water", im Programm eco 50 °C. Die Maschine vom Typ c) arbeitet mit durch Zeolithe getrockneter Heißluft im Trocknungsschritt, um so maschinenseitig ein besseres Trocknungsergebnis zu erreichen.

[0050] Das gereinigte Spülgut wurde anschließend optisch auf Rückstände/Wassertropfen begutachtet. Bei der Auswertung der Trocknungsleistung wurde jedes Teil der Beladung einzeln ausgewertet und wie folgt benotet:

Trocken (Teil ist vollständig frei von Feuchtigkeit)	0
1 Tropfen/Laufspur	1
2 Tropfen/Laufspur	2
3 Tropfen/Laufspur	3
4 Tropfen/Laufspur	4
5 Tropfen/Laufspur	5
6 Tropfen/Laufspur und mehr	6
Tassen/Schüsseln/Gläser:	
Wasser in Glas-; Tassen- oder Schüsselhöhlung	6
Nur "feucht"	3
Trocken	0

[0051] Die Ergebnisse für die drei Maschinen finden sich in den folgenden Tabellen 1a bis 1c. Wiedergegeben wurden die ermittelten Werte für 3 mL eines erfindungsgemäßen Mittel, den Werte des Referenzmittels, sowie eine relative Bewertung wobei gilt: Werte besser als Standard: +, gleich dem Standard: 0, schlechter als Standard:

EP 2 204 439 A1

Tabelle 1a (AEG Favorit 60870):

		Porzellan	Kunststoff	Glas	Besteck	Mittelwert aller Substratgruppen	Mittelwert aller Substrate
5	3mL Formulierung 1	4,9	4,4	3,7	1,7	3,7	3,4
	im Vergleich zu 3mL EN 50242 B.2 Klarspüler [Formel III]	5,8	5,5	5,6	3,0	5,0	4,6
10	im Vergleich zu 3mL EN 50242 B.2 Klarspüler [Formel III]	+	++	++	++	++	++

Tabelle 1b (Miele G 696-2 SC Plus)

	Porzellan	Kunststoff	Glas	Besteck	Mittelwert aller Substratgruppen	Mittelwert aller Substrate
20	3mL Formulierung	0,2	0,2	0,0	0,1	0,1
	im Vergleich zu 3mL EN 50242 B.2 Klarspüler [Formel III]	0,4	0,4	0,6	0,3	0,4
25	Relativ im Vergleich zu 3mL EN 50242 B.2 Klarspüler [Formel III]	+	+	++	+	+

Tabelle 1c (Bosch SMS65T25EU "Active Water")

	Porzellan	Kunststoff	Glas	Besteck	Mittelwert aller Substratgruppen	Mittelwert aller Substrate
35	3mL Formulierung	0,0	0,1	0,0	0,0	0,0
	im Vergleich zu 3mL EN 50242 B.2 Klarspüler [Formel III]	0,2	0,4	0,0	0,0	0,1
40	Relativ im Vergleich zu 3mL EN 50242 B.2 Klarspüler [Formel III]	+	+	0	0	+

[0052] Des Weiteren wurden mit der Formulierung 1 unter gleichen Bedingungen spezielle Substratplatten aus Glas, Keramik, Metall, PP = Polypropylen, SAN = Styrolacrylnitril-Kunststoff in zwei handelsüblichen Geschirrspülmaschinen des Typs Miele G 681 SC Plus im Programm Spar gespült und die Substrate mittels digitaler Bildauswertung, wie in der EP 1 635 167 A1 der Anmelderin beschrieben, auf Rückstände hin untersucht (Klarspüleistung: Spotting auf PP = Polypropylen, Edelstahl, Glas, Keramik, SAN = Styrolacrylnitril sowie Filming auf Glas und SAN = Styrolacrylnitril). Die Ergebnisse sind in den Tabellen 2a und 2b wiedergegeben:

Tabelle 2a (Filming)

		Filming auf Glas			Filming auf SAN		
		schwach	mittel	stark	schwach	mittel	stark
5	3mL Formulierung 1	98,27	99,85	99,92	65,10	91,82	98,93
	im Vergleich zu 3mL EN 50242 B.2 Klarspüler [Formel III]	99,23	99,91	99,93	53,00	84,30	97,10
10	Relativ im Vergleich zu 3mL EN 50242 B.2 Klarspüler [Formel III]	0	0	0	++	++	+

Tabelle 2b (Spotting)

		Spotting				
		Glas	Keramik	Metall	PP	SAN
15	3mL Formulierung 1	98,49	99,05	99,03	99,37	92,14
20	im Vergleich zu 3mL EN 50242 B.2 Klarspüler [Formel III]	99,27	99,25	98,84	99,35	96,68
	Relativ im Vergleich zu 3mL EN 50242 B.2 Klarspüler [Formel III]	0	0	0	0	-

[0053] Die Untersuchungen zeigen, dass durch die Verwendung der erfindungsgemäßen Amide auch bei niedrigerer Reinigungs- bzw. Trocknungstemperatur im automatischen Geschirrspüler gute Trocknungsleistungen an allen relevanten Substraten erzielt werden können. Dies gilt auch bei Einsatz moderner Spülmaschinen, die bereits maschinenseitig eine hohe Trocknungsleistung erbringen, wie der Versuch mit der Maschine c) zeigt.

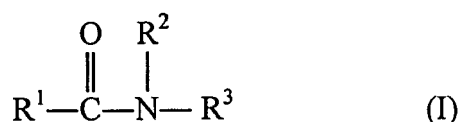
[0054] Unter Verwendung der Formulierung 1 sowie der Referenzklarspüler wurden ebenfalls unter gleichen Bedingungen Geschirteile aus Glas, Porzellan, Metall (=Besteck) Tupperware und Styrolacrylnitril-Kunststoff in einer modifizierten AEG Electrolux (Modell Favorit 60870) Geschirrspülmaschinen gespült und die Trocknung nach EN 50242 beurteilt und verglichen. Die einzelnen mehrzyklischen Testläufe wurden dabei in variablen Programmen mit 50° C als auch mit 60°C im Klarspülgang und ohne Gebläse getestet.

[0055] In der Abbildung 1 sind die Ergebnisse graphisch wiedergegeben, indem man den Trocknungsindex T_D gegen die Trocknungstemperatur aufgetragen hat. Es zeigt sich, dass Formulierung 1 bei gleicher Trocknungsleistung Einsparungen gegenüber dem Referenzklarspüler um 0,15 KWh pro Lauf ermöglicht.

Patentansprüche

1. Klarspülmittel, enthaltend mindestens

a) ein Tensid gemäß der allgemeinen Formel (I)



in der R^1 für einen gesättigten oder ungesättigten, verzweigten oder linearen Alkyl- oder Alkenylrest mit 6 bis 22 C-Atomen steht, R^2 für Wasserstoff steht oder einen Alkylrest mit 1 bis 6 C-Atomen oder einen Rest R^3 bedeutet, und R^3 für einen Rest $\text{A}-(\text{O}-\text{CH}_2-\text{CHR}^4)_m-\text{OR}^5$ steht und R^4 und R^5 unabhängig voneinander ein Wasserstoffatom oder einen Alkylrest mit 1 bis 4 C-Atomen bedeuten und A für eine Gruppe $(\text{CH}_2)_n$ - oder eine Hydroxylalkylgruppe mit 2 bis 6 C-Atomen steht und n eine ganze Zahl von 1 bis 6 ist und m für ganze oder gebrochene Zahlen von 1 bis 10 steht,

b) ein Hydrotrop,

- c) eine organische Hydroxycarbonsäure
- d) Wasser.

2. Klarspülmittel gemäß Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet, dass** in der Formel (I) R¹ für einen linearen gesättigten Alkylrest mit 8 bis 18 C-Atomen steht und R⁴ Wasserstoff bedeutet, n für 2 steht und m eine ganze oder gebrochene Zahl zwischen 1 und 6 bedeutet.
3. Klarspülmittel nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 2, **dadurch gekennzeichnet, dass** der Rest R³ die folgende Bedeutung hat (CH₂)_n-(OC₂H₄)_x(OC₃H₆)_y-OH, in der n die oben genannten Zahlen darstellt und x für Zahlen von 1 bis 4, und y für ganze oder gebrochene Zahlen von 1 bis 4 steht oder den Wert Null hat mit der Maßgabe, dass die Summe aus x und y maximal 10 beträgt.
4. Klarspülmittel nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 3, **dadurch gekennzeichnet, dass** das Hydrotrop b) ausgewählt ist aus der Gruppe der Cumolsulfonate, Xylolsulfonate, Alkyl(oligo)glycosiden, ethoxylierten Alkyl(oligo)glycosiden, alkylierten Alkyl(oligo)glycosiden, Alkylphosphaten und/oder Fettalkoholalkoxylate, wobei Cumol-, Xylolsulfonate oder Alkyloligoglucose bevorzugt sind.
5. Klarspülmittel nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 4, **dadurch gekennzeichnet, dass** die organische Carbonsäure ausgewählt ist aus der Gruppe Mandelsäure, Milchsäure, Hydroxybernsteinsäure, Zitronensäure und Weinsäure, wobei die Zitronensäure besonders bevorzugt ist.
6. Klarspülmittel nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 5, **dadurch gekennzeichnet, dass** das Tensid a) in Mengen von 1 bis 80 Gew.-%, vorzugsweise 10 bis 50 Gew.-% und insbesondere von 15 bis 40 Gew.-%, bezogen auf das Gewicht des gesamten Mittels enthalten ist.
7. Klarspülmittel nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 6, **dadurch gekennzeichnet, dass** das Hydrotrop b) in Mengen von 1 bis 30 Gew.-%, vorzugsweise 1 bis 20 Gew.-% und insbesondere von 1 bis 10 Gew.-% bezogen auf das Gewicht des gesamten Mittels enthalten ist.
8. Klarspülmittel nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 7, **dadurch gekennzeichnet, dass** die organische Hydroxycarbonsäure c) in Mengen von 1 bis 10 Gew.-%, vorzugsweise von 1 bis 5 Gew.-% bezogen auf das Gewicht des gesamten Mittels enthalten sind.
9. Klarspülmittel nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 8, **dadurch gekennzeichnet, dass** es Wasser in Mengen von 10 bis 90 Gew.-%, vorzugsweise von 40 bis 75 Gew.-% und insbesondere von 50 bis 65 Gew.-% bezogen auf das Gewicht des gesamten Mittels enthält.
10. Verwendung von Verbindungen der allgemeinen Formel (I) gemäß dem Anspruch 1 zur Herstellung von Klarspülmitteln, oder zur Herstellung von Geschirrspülmitteln.
11. Verwendung von Verbindungen der allgemeinen Formel (I) gemäß dem Anspruch 1 zur Verbesserung der Trocknungsleistung und/oder Klarspüleistung von Klarspülmitteln für das Geschirrspülen, oder von Geschirrspülmitteln.
12. Verfahren zum automatischem Geschirrspülen, wobei das Spülgut mindestens
 - i) einen Reinigungsgang unter Verwendung eines Reinigungsmittels und von Wasser, mindestens
 - ii) einen Klarspülgang unter Verwendung eines Klarspülers und von Wasser und
 - iii) einen abschließenden Trocknungsgang durchläuft,
 wobei die Temperatur im Trocknungsgang 55 °C nicht übersteigt, **dadurch gekennzeichnet, dass** im Schritt i) und/oder ii) ein Mittel, enthaltend eine Verbindung der Formel (I) gemäß Anspruch 1 Verwendung findet.
13. Verfahren nach Anspruch 12, **dadurch gekennzeichnet, dass** das Geschirrspülverfahren die Anforderungen der Norm DIN EN 50242 in Bezug auf Trocknungsleistung und Energieverbrauch erfüllt.

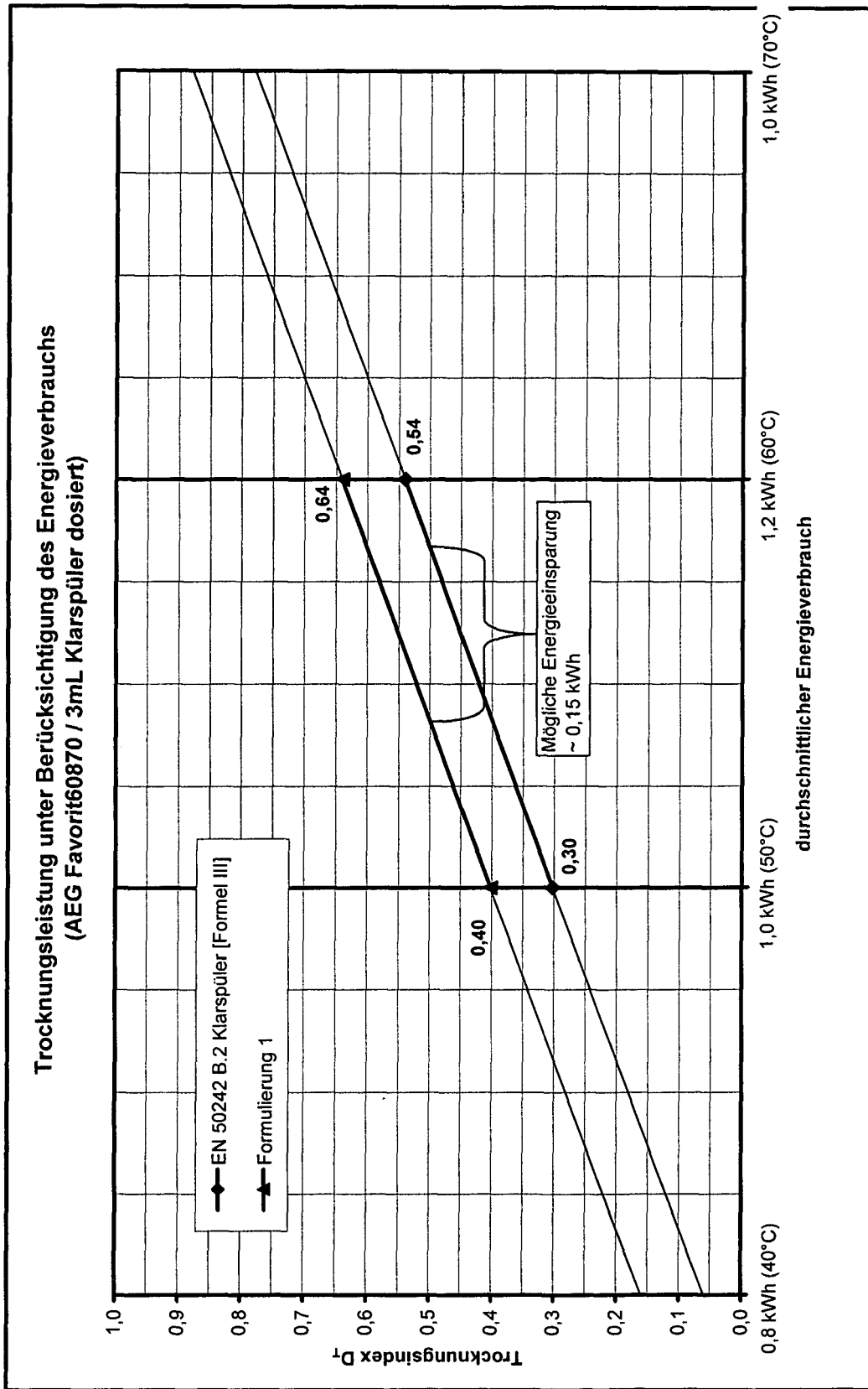


Abbildung 1



EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

 Nummer der Anmeldung
EP 08 02 2221

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betrifft Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (IPC)
X	WO 00/08125 A (PROCTER & GAMBLE) 17. Februar 2000 (2000-02-17) * Seite 6, Absatz VIII; Ansprüche 1-3 * * Seite 1, Zeile 20 - Zeile 24 * -----	1-13	INV. C11D1/52 C11D3/20
X	DE 16 92 015 A1 (HENKEL & CIE GMBH) 22. Juli 1971 (1971-07-22) * Seite 3, Zeile 7 - Zeile 21; Ansprüche * -----	1-13	
A	EP 1 298 123 A (KAWAKEN FINE CHEMICALS CO) 2. April 2003 (2003-04-02) * Beispiel 10 * -----	1-13	
			RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (IPC)
			C11D
Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt			
Recherchenort München		Abschlußdatum der Recherche 29. April 2009	Prüfer Hillebrecht, Dieter
KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTE X : von besonderer Bedeutung allein betrachtet Y : von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer anderen Veröffentlichung derselben Kategorie A : technologischer Hintergrund O : nichtschriftliche Offenbarung P : Zwischenliteratur		T : der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze E : älteres Patentedokument, das jedoch erst am oder nach dem Anmeldedatum veröffentlicht worden ist D : in der Anmeldung angeführtes Dokument L : aus anderen Gründen angeführtes Dokument & : Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument	

 1
EPO FORM 1503 03.82 (P04C03)

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

EP 08 02 2221

In diesem Anhang sind die Mitglieder der Patentfamilien der im obengenannten europäischen Recherchenbericht angeführten Patentdokumente angegeben.
Die Angaben über die Familienmitglieder entsprechen dem Stand der Datei des Europäischen Patentamts am
Diese Angaben dienen nur zur Unterrichtung und erfolgen ohne Gewähr.

29-04-2009

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
WO 0008125 A	17-02-2000	AT 271116 T	15-07-2004
		CA 2337476 A1	17-02-2000
		DE 69918694 D1	19-08-2004
		DE 69918694 T2	21-07-2005
		EP 1102834 A1	30-05-2001
		ES 2226417 T3	16-03-2005
		JP 2003534390 T	18-11-2003

DE 1692015 A1	22-07-1971	AT 293581 B	11-10-1971
		BE 728180 A	11-08-1969
		CH 481633 A	30-11-1969
		FR 1600944 A	03-08-1970
		NL 6900523 A	12-08-1969

EP 1298123 A	02-04-2003	AU 6944301 A	14-01-2002
		DE 60130337 T2	05-06-2008
		WO 0202510 A1	10-01-2002
		US 2003176311 A1	18-09-2003

EPO FORM P0461

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

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

- US 5880089 A [0002]
- US 20050143280 A1 [0002]
- DE 10259405 A1 [0009] [0010] [0011] [0012]
- WO 9421655 A1 [0019]
- DE 19728900 A1 [0020]
- EP 08007291 A [0021]
- EP 1635167 A1 [0052]