

(19)



(11)

EP 2 267 110 A2

(12)

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

(43) Veröffentlichungstag:
29.12.2010 Patentblatt 2010/52

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

(21) Anmeldenummer: **10187277.8**

(22) Anmeldetag: **06.02.2009**

(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 MK MT NL NO PL
PT RO SE SI SK TR**
Benannte Erstreckungsstaaten:
AL BA RS

(30) Priorität: **14.02.2008 DE 102008009366**

(62) Dokumentnummer(n) der früheren Anmeldung(en)
nach Art. 76 EPÜ:
09711301.3 / 2 240 562

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

(72) Erfinder:

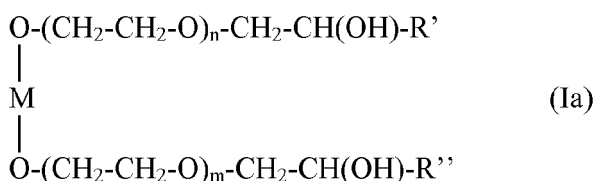
- **Raths, Hans-Christian,
40789 Monheim, (DE)**
- **Weuthen, Manfred,
40764 Lanenfeld, (DE)**
- **Both, Sabine,
41470 Neuss, (DE)**
- **Alexandre, Teresa,
40597 Düsseldorf, (DE)**

Bemerkungen:

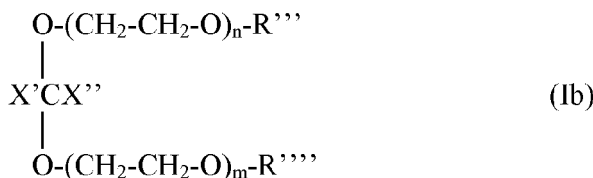
Diese Anmeldung ist am 12-10-2010 als
Teilanmeldung zu der unter INID-Code 62 erwähnten
Anmeldung eingereicht worden.

(54) Verwendung oberflächenaktiver Substanzen in Reinigungsmitteln

(57) Ausgewählte oberflächenaktive Substanzen aus den Gruppen a) und b), wobei die oberflächenaktive Verbindung a) ausgewählt ist aus Verbindungen der allgemeinen Formel (Ia)



worin M für einen Rest CH_2-CH_2 oder $\text{CHR}-\text{CH}_2$ steht, R, R' bzw. R'' unabhängig voneinander für gesättigte, ungesättigte, lineare oder verzweigte Alkyl- bzw. Alkenylreste mit 6 bis 22 C-Atomen stehen, und die Indices n und m unabhängig voneinander Werte zwischen 1 und 40 annehmen können, und/oder Verbindungen der allgemeinen Formel (Ib)



worin R''' und R'''' unabhängig voneinander für gesättigte, ungesättigte, lineare oder verzweigte Alkyl- bzw. Alkenylreste mit 4 bis 22 C-Atomen stehen, und die Indices n und m unabhängig voneinander Werte zwischen 1 und 40 annehmen können und X' und X'' unabhängig voneinander für H oder für gesättigte, ungesättigte, lineare oder verzweigte Alkyl- bzw. Alkenylreste mit 1 bis 18 C-Atomen stehen, führen allein oder in Kombination mit anderen nichtionischen Tensiden, zu einer Verbesserung der Trocknungsleistung von Geschirrspülmitteln, insbesondere in multifunktionalen Mitteln für das automatische Geschirrspülen.

EP 2 267 110 A2

Beschreibung

[0001] Die vorliegende Erfindung betrifft den Einsatz von ausgewählten oberflächenaktiver Substanzen, allein oder in Kombination, zum Einsatz in Reinigungsmitteln und insbesondere in Geschirrspülmitteln für das automatische Geschirrspülen.

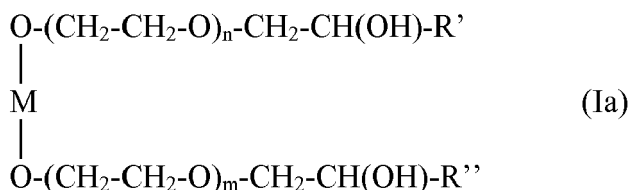
[0002] Das Reinigen harter Oberflächen und insbesondere des Spülen von Geschirr stellt besondere Anforderungen an die verwendeten Reiniger. Dies gilt im Besonderen für das maschinelle Geschirrspülen. Die drei Komponenten des maschinellen Systems sind Reiniger, Klarspüler und Regenerier-Salz zur Wasserenthärtung. Hierbei sind die zentralen Aufgaben des Hauptbestandteils Reiniger die Schmutzablösung, die Schmutzdispergierung, die Bindung von Restwasserhärte sowie die Korrosionsinhibierung. Ein wesentlicher Parameter für das Geschirrspülen ist die Klarspüleistung. Dabei wird ermittelt, wie groß der Anteil an Ablagerungen auf den Geschirrrteilen ist, nachdem diese gespült wurden. Bei den Ablagerungen handelt es sich im Wesentlichen um mineralische Verbindungen, insbesondere Ca- und/oder Mg-Salze, aber auch um Tensidrückstände. Hauptsächlich führt aber Kalk zu den für den Anwender unerwünschten Ablagerungen. Um den Anteil dieser Ablagerungen zu verringern enthalten gängige Geschirrspülmittel, insbesondere solche für das automatische Geschirrspülen, in der Regel so genannte Klarspülmittel. Marktübliche Klarspülmittel stellen üblicherweise Gemische aus schwach schäumenden nichtionischen Tensiden, typischerweise Fettalkoholpolyethylen/polypropylen glykolethern, Lösungsvermittlern (z. B. Cumolsulfonat), organischen Säuren (z. B. Zitronensäure) und Lösungsmitteln (z. B. Ethanol) dar. Die Aufgabe dieser Mittel besteht darin, die Grenzflächenspannung des Wassers so zu beeinflussen, dass es in einem möglichst dünnen, zusammenhängenden Film vom Spülgut ablaufen kann, so dass beim anschließenden Trocknungsvorgang keine Wassertropfen, Streifen oder Filme zurückbleiben. Unterschieden wird 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 Abfließen von Wasser von den Oberflächen des Spülgutes zu verbessern. Es gibt Klarspüler, die trocknen nicht auf allen Substraten, wie z.B. Plastik gleich gut. Um diesen Effekt zu umgehen, werden aufwendige klassische Klarspüler formuliert, die z.B. Silikonverbindungen bzw. fluoridierte 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 zunehmend Kombinationsprodukte Verwendung, bei denen die verschiedenen Funktionen, wie Reinigen, Klarspülen, Wasserenthärtung und ggf. Metallinsbesondere 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. Es wird daher nach Wegen gesucht, die Trocknungsleistung von Reinigungsmitteln für harte Oberflächen, insbesondere von Geschirrspülmitteln zu verbessern. Die EP 1 306 423 A2 offenbart wässrige Reinigungsmittel, die Alkylethersulfate und amphothere Glycinverbindungen enthalten und geeignet sind, das Trocknungsverhalten von Geschirrspülmitteln zu verbessern. Die DE 100 45 289 A1 beschreibt Handgeschirrspülmittel, die bestimmte quaternäre Ammoniumverbindungen und Alkylethersulfate nebeneinander enthalten und ebenfalls ein besonders gutes Trocknungsverhalten zeigen.

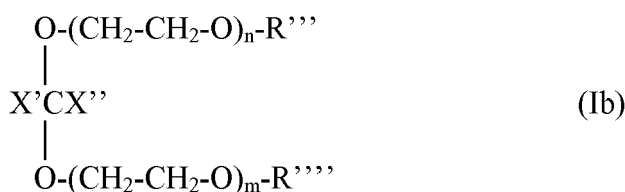
Weiterhin dürfen Zusätze für Reinigungsmittel die Spül- und insbesondere die Klarspüleistung der Reiniger nicht nachteilig beeinflussen. Im Idealfall sollte ein Zusatz sogar die Leistung des Reinigers insgesamt verbessern.

[0004] Es wurde nun gefunden, dass die Kombination bestimmter oberflächenaktiver Substanzen geeignet ist, die Trocknungsleistung von Reinigungsmitteln für harte Oberflächen, insbesondere von Mitteln zum Geschirrspülen, und hier ganz besonders in multifunktionalen Mittel, zu verbessern und gleichzeitig ökologisch unbedenklich zu sein.

[0005] Gegenstand der vorliegenden Erfindung sind daher in einer ersten Ausführungsform Mischungen, enthaltend mindestens zwei verschiedene oberflächenaktive Substanzen aus den Gruppen a) und b), wobei die oberflächenaktive Verbindung a) ausgewählt ist aus Verbindungen, die der allgemeinen Formel (Ia) folgen:

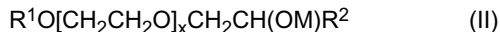


worin M für einen Rest CH_2-CH_2 oder $\text{CHR}-\text{CH}_2$ steht, R, R' bzw. R'' unabhängig voneinander für gesättigte, ungesättigte, lineare oder verzweigte Alkyl- bzw. Alkenylreste mit 6 bis 22 C-Atomen stehen, und die Indices n und m unabhängig voneinander Werte zwischen 1 und 40 annehmen können, und/oder Verbindungen der allgemeinen Formel (Ib) folgen

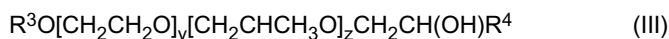


worin R''' und R'''' unabhängig voneinander für gesättigte, ungesättigte, lineare oder verzweigte Alkyl- bzw. Alkenylreste mit 4 bis 22 C-Atomen stehen, und die Indices n und m unabhängig voneinander Werte zwischen 1 und 40 annehmen können, X' und X'' stehen unabhängig voneinander für H oder für gesättigte, ungesättigte, lineare oder verzweigte Alkyl- bzw. Alkenylreste mit 1 bis 18 C-Atomen stehen die Komponente b) ausgewählt ist aus

b1) Verbindungen der allgemeinen Formel (II)



in der R^1 für einen linearen oder verzweigten Alkyl- und/oder Alkenylrest mit 4 bis 22 Kohlenstoffatomen bedeutet, oder für einen Rest $\text{R}^2-\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_2$ steht, wobei R^2 für einen linearen oder verzweigten Alkyl- und/oder Alkenylrest mit 8 bis 16 Kohlenstoffatomen, x für eine Zahl von 20 bis 80, vorzugsweise 40 bis 80 steht, und M für ein Wasserstoffatom oder einen gesättigten Alkylrest mit 1 bis 18 Kohlenstoffatomen, und/oder aus Verbindungen der Gruppe b2) gemäß der allgemeinen Formel III



in der R^3 für einen linearen oder verzweigten Alkyl- und/oder Alkenylrest mit 8 bis 22 Kohlenstoffatomen, R^4 für einen linearen oder verzweigten Alkyl- und/oder Alkenylrest mit 8 bis 16 Kohlenstoffatomen, y für eine Zahl von 10 und 35 steht, z Null bedeutet oder eine Zahl von 1 bis 5, mit der Maßgabe, dass wenn $\text{R}^3 = \text{R}^1$ und gleichzeitig $\text{R}^4 = \text{R}^2$ ist, dass dann z mindestens 1 sein muss.

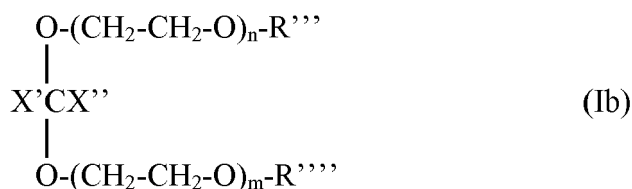
[0006] Aus der EP 1 645 618 A1 der Anmelderin sind bereits Mischungen von Hydroxymischethern gemäß den Formeln (II) und (III) mit Polyolhydroxyalkylethern und deren Verwendung in Geschirrspülmitteln bekannt. Allerdings betreffen diese Mischungen gegenüber der vorliegenden Anmeldung unterschiedliche Komponenten vom Typ a). Die beschriebenen Mischungen enthalten mindestens eine Komponente ausgewählt aus Verbindungen der Formeln (Ia) oder (Ib), und mindestens eine Verbindungen ausgewählt aus Verbindungen der Formeln (II) oder (III). Die Verbindungen der Formeln (Ia), (Ib), (II) und (III) sind dem Fachmann bekannte chemische Verbindungen.

Verbindungen der Gruppe a)

[0007] Die erfindungsgemäßen Mischungen enthalten zwingend Verbindungen des Typs a). Dabei handelt es sich um Verbindungen der obigen Formeln (Ia) und/oder (Ib) wobei bestimmte Strukturen bevorzugt sind. Bevorzugt sind insbesondere Verbindungen gemäß der allgemeinen Formel (Ia), wenn M für einen CH_2-CRH -Gruppe steht, R einen linearen, gesättigten Alkylrest mit 8 bis 16, vorzugsweise 8 bis 12 und insbesondere 8 bis 10 C-Atomen bedeutet, und

R' und R'' jeweils unabhängig voneinander für einen linearen, gesättigten Alkylrest mit 10 bis 16, vorzugsweise 10 bis 14 C-Atomen steht, und n und m unabhängig voneinander Werte von 20 bis 30 aufweisen kann. Solche Verbindungen können beispielsweise durch Umsetzung von Alkyldiolen, HO-CHR-CH₂-OH mit Ethylenoxid erhalten werden wobei im Anschluss eine Umsetzung mit einem Alkylepoxid zum Verschluss der freien OH-Funktionen erfolgt, so dass in der Folge ein Dihydroxyether entsteht.

[0008] Ebenfalls bevorzugt sind Strukturen, die der allgemeinen Formel (Ib) folgen:

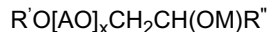


wobei X' und X'' = H sind, und in der Formel (Ib) die Indices n und m unabhängig voneinander Werte von 1 bis 40, vorzugsweise aber von 1 bis 15 annehmen können. Besonders bevorzugt sind hierbei Verbindungen der Formel (Ib), in der die Reste R''' bzw. R'''' unabhängig voneinander gesättigte Alkylrest mit 4 bis 14 C-Atomen darstellen, und die Indices n und m unabhängig voneinander Werte von 1 bis 15 und insbesondere von 1 bis 12 annehmen. Weiterhin bevorzugt sind solche Verbindungen der Formel (Ib) in der ein Rest R''' oder R'''' verzweigt ist. Unabhängig davon sind Verbindungen der Formel (Ib) bevorzugt, bei denen die Indices n und m gleichzahlig sind und Werte im Bereich von 8 bis 12 aufweisen.

[0009] Die zweite Komponente der Mischungen sind Verbindungen der Formeln (II) bzw. (III), die als Hydroxymischether bezeichnet werden können.

Hydroxymischether

[0010] Hydroxymischether (im Weiteren als HME abgekürzt) folgen der breiten allgemeinen Formel



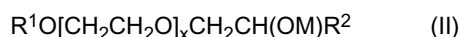
in der R' für einen linearen oder verzweigten Alkyl- und/oder Alkenylrest mit 4 bis 22 Kohlenstoffatomen, R'' für einen linearen oder verzweigten Alkyl- und/oder Alkenylrest mit 2 bis 22 Kohlenstoffatomen x für 10 bis 80 steht und AO einen Ethylenoxid-, Propylenoxid- und/oder Butylenoxid-Rest symbolisiert und M für ein Wasserstoffatom oder einen Alkyl- bzw. Alkenylrest stehen kann.

[0011] Solche Hydroxymischether sind literaturbekannt und werden beispielsweise in der deutschen Anmeldung DE 19738866 beschrieben. Sie werden beispielsweise hergestellt durch Umsetzung von 1,2-Epoxyalkanen (R''CHOCH₂), wobei R'' für einen Alkyl- und/oder Alkenylrest mit 2 bis 22, insbesondere 6 bis 16 Kohlenstoffatomen steht, mit alkoxylierten Alkoholen.

Bevorzugt im Sinne der Erfindung werden solche Hydroxymischether, die sich von Alkoxyaten von einwertigen Alkoholen der Formel R'-OH mit 4 bis 18 Kohlenstoffatomen ableiten, wobei R' für einen aliphatischen, gesättigten, geradkettigen oder verzweigten Alkylrest, insbesondere mit 6 bis 16 Kohlenstoffatomen, steht. Beispiele für geeignete geradkettige Alkohole sind Butanol-1, Capron-, Önanth-, Capryl-, Pelargon-, Caprinalkohol, Undecanol-1, Laurylalkohol, Tridecanol-1, Myristylalkohol, Pentadecanol-1, Palmitylalkohol, Heptadecanol-1, Stearylalkohol, Nonadecanol-1, Arachidylalkohol, Heneicosanol-1, Behenylalkohol sowie deren technische Mischungen, wie sie bei der Hochdruckhydrierung von technischen Methylestern auf Basis von Fetten und Ölen anfallen. Beispiele für verzweigte Alkohole sind so genannte Oxoalkohole, die meist 2 bis 4 Methylgruppen als Verzweigungen tragen und nach dem Oxoprozeß hergestellt werden und so genannte Guerbetalkohole, die in 2-Stellung mit einer Alkylgruppe verzweigt sind. Geeignete Guerbetalkohole sind 2-Ethylhexanol, 2-Butyloctanol, 2-Hexyldecanol und/oder 2-Octyldodecanol. Die Alkohole werden in Form ihrer Alkoxyate eingesetzt, die durch Umsetzung der Alkohole mit Ethylenoxid auf bekannte Weise hergestellt werden.

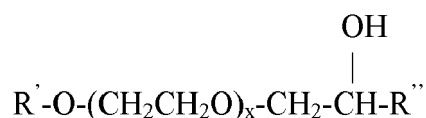
Oberflächenaktive Verbindungen vom Typ b1)

[0012] Es handelt sich hier um handelsübliche Tenside der allgemeinen Formel (II)



in der R¹ für einen linearen oder verzweigten Alkyl- und/oder Alkenylrest mit 4 bis 22 Kohlenstoffatomen bedeutet, oder für einen Rest R²-CH(OH)CH₂ steht, wobei R² für einen linearen oder verzweigten Alkyl- und/oder Alkenylrest mit 8 bis 16 Kohlenstoffatomen, x für eine Zahl von 40 bis 80 steht, und M für ein Wasserstoffatom oder einen gesättigten Alkylrest mit 1 bis 18 Kohlenstoffatomen steht. Vorteilhaft werden solche Verbindungen des Typs b) der allgemeinen Formel (II) verwendet, die mindestens eine freie Hydroxylgruppe (= -OH) enthalten. Bevorzugt im Sinne der Erfindung werden solche Hydroxymischether, die sich von Ethoxylaten von einwertigen Alkoholen der Formel R¹-OH mit 6 bis 18 Kohlenstoffatomen, vorzugsweise 6 bis 16 und insbesondere 8 bis 10 Kohlenstoffatomen ableiten, wobei R¹ für einen linearen Alkylrest steht und x für 40 bis 60. Weiterhin sind in den erfindungsgemäßen Mischungen solche Verbindungen der allgemeinen Formel (II) bevorzugt, bei denen der Index x für eine Zahl von 40 bis 70, vorzugsweise 40 bis 60 und insbesondere von 40 bis 50 steht. M ist dabei dann ein Wasserstoffatom. Ganz besonders bevorzugt sind Hydroxymischether der Formel (II), wobei R¹ für einen Alkylrest mit 8 bis 10 Kohlenstoffatomen, insbesondere auf Basis eines nativen Fettalkohols, R² für einen Alkylrest mit 10 Kohlenstoffatome, insbesondere für einen linearen Alkylrest und x für 40 bis 60 steht. Bevorzugt sind weiterhin Mischungen, die als oberflächenaktive Verbindung vom Typ a) eine Verbindung nach der allgemeinen Formel (II) enthält, in der R¹ für eine Alkyl- und/oder Alkenylrest mit 8 bis 10 Kohlenstoffatomen steht und R² für einen Alkyl- oder Alkenylrest mit 8 bis 10 Kohlenstoffatomen steht und x eine Zahl von 40 bis 50 bedeutet, wobei auch hier M für ein Wasserstoffatom steht.

[0013] Ein besonders bevorzugter HME im Sinne der vorliegenden Lehre folgt der allgemeinen Formel

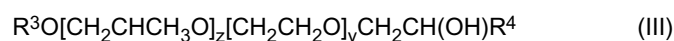


[0014] Wobei R' für ein gesättigten Alkylrest mit 8 bis 12, vorzugsweise 8 bis 10 C-Atomen steht und R'' einen Alkylrest mit 8 bis 12, vorzugsweise 8 bis 10 C-Atomen darstellt. Der Index x kann Werte von 20 bis 80, vorzugsweise von 30 bis 60 und insbesondere von 40 bis 50 aufweisen, wobei generell solche Verbindungen bevorzugt sind, bei denen der Index x größer als 40 ist.

Oberflächenaktive Verbindungen vom Typ b2)

[0015] Bei diesen Verbindungen handelt es sich ebenfalls um HME, allerdings haben diese eine andere Struktur als die HME der allgemeinen Formel (II).

[0016] Die Verbindungen des Typs b2) folgen der Formel (III)



in der R³ für einen linearen oder verzweigten Alkyl- und/oder Alkenylrest mit 8 bis 22 Kohlenstoffatomen, R⁴ für einen linearen oder verzweigten Alkyl- und/oder Alkenylrest mit 8 bis 16 Kohlenstoffatomen, y für eine Zahl von 10 und 35 steht, z Null bedeutet oder eine Zahl von 1 bis 5 sein muss. Es kann vorteilhaft sein dass, wenn R³ = R¹ und gleichzeitig R⁴ = R² solche Verbindungen der Formel b2) ausgewählt werden in denen der Index z mindestens 1 ist. Sofern Mischungen der oberflächenaktiven Verbindungen vom Typ a) mit denen des Typs b2) Verwendung finden, sind nur solche Mischungen im Sinne der vorliegenden technischen Lehre, bei denen sich die Moleküle strukturell voneinander unterscheiden. Es müssen also immer strukturverschiedene Verbindungen nebeneinander vorliegen.

Besonders bevorzugte Verbindungen vom Typ b2) sind beispielsweise solche bei denen in der Formel (III) der Index y für einen Zahl von 20 bis 30, vorzugsweise von 20 bis 25 steht. Weiterhin bevorzugt sind solche Verbindungen des Typs b2) bei denen in der Formel (III) R³ einen Alkylrest mit 8 bis 12, vorzugsweise 8 bis 10 Kohlenstoffatomen repräsentiert, R⁴ für einen Alkylrest mit 10 bis 12, vorzugsweise mit 10 Kohlenstoffatomen bedeutet, y eine Zahl von 15 bis 35, vorzugsweise 20 bis 30 bedeutet und z eine Zahl von 1 bis 3, vorzugsweise 1 bedeutet.

Bevorzugt sind auch Mischungen, die als oberflächenaktive Verbindung vom Typ b2) eine Verbindung nach der allgemeinen Formel (III) enthalten, in der R³ für eine Alkyl- und/oder Alkenylrest mit 9 bis 18 Kohlenstoffatomen steht und R⁴ für einen Alkyl- oder Alkenylrest mit 8 bis 10 Kohlenstoffatomen steht und y eine Zahl von 20 bis 35 bedeutet.

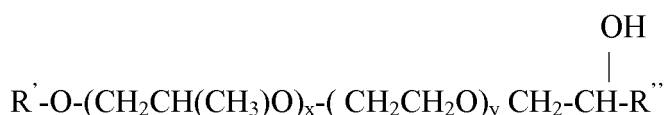
[0017] Ebenfalls bevorzugt sind Mischungen, die als oberflächenaktive Verbindung vom Typ b2) eine Verbindung nach der allgemeinen Formel (III) enthält, in der R³ für eine Alkyl- und/oder Alkenylrest mit 8 bis 12 Kohlenstoffatomen steht und R⁴ für einen Alkyl- oder Alkenylrest mit 8 bis 10 Kohlenstoffatomen steht und y eine Zahl von 20 bis 35 und z eine Zahl von 1 bis 3 bedeutet. Die Verbindungen des Typs b2) stellen ebenfalls Hydroxymischetherderivate dar, die durch Umsetzung von propoxylierten und/oder ethoxylierten Fettalkoholen mit Alkylepoxiden durch Ringöffnung im

alkalischen Milieu hergestellt werden können.

Dabei ist es bei Derivaten des Typs b2) wie auch bei allen anderen in dieser Beschreibung aufgeführten gemischten Alkoxylaten, die also sowohl einen Propylenoxid-Rest $\text{CH}_2\text{CHCH}_3\text{O}$ (PO) als auch einen Ethylenoxid-Rest $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}$ (EO) enthalten, möglich, dass aus Richtung des C-Atoms mit der freien Hydroxylgruppe zunächst die EO-Reste und dann die PO-Reste blockweise angeordnet sind, wobei auch die Abfolge erst PO, dann EO möglich ist. Weiterhin können die Alkoxid-Gruppen auch statistisch verteilt (randomisiert) im Molekül vorliegen. Es ist auch möglich sowohl Block- als auch Random-Alkoxylate nebeneinander zu verwenden.

Was die Anzahl der EO bzw. PO-Gruppen in einem Molekül gemäß den Formel der vorliegenden Anmeldung angeht so gilt, dass es sich bei den Werten um Mittelwerte handelt, da herstellungsbedingt unterschiedlich alkoxylierte Derivate nebeneinander vorliegen. Die Anzahl der Alkoxidgeuppen kann daher auch ungeradzahlig sein.

[0018] Ein besonders bevorzugter Typ von HME der allgemeinen Formel (III) wird durch die folgende Markush-Formel beschrieben:



wobei R' und R'' unabhängig voneinander für einen gesättigten Alkylrest mit 8 bis 12, vorzugsweise 8 bis 10 C-Atomen stehen. Der Index x kann Werte von 1 bis 10, vorzugsweise von 1 bis 4 und insbesondere von 1 bis 2 aufweisen, und y hat Werte von 10 bis 30, vorzugsweise von 15 bis 25 und insbesondere von 20 bis 22, wobei generell solche Verbindungen bevorzugt sind, bei denen der Index x = 1 ist.

[0019] Die vorliegende Erfindung macht nun von der Erkenntnis gebrauch, dass die Anwesenheit von ausgewählten HME (Typ b)), oder von deren Derivaten, in Kombination mit strukturverschiedenen oberflächenaktiven Verbindungen des Typs a) vorteilhafte Eigenschaften in Bezug auf die Trocknungs- und/oder der Klarspüleleistung von Reinigerformulierungen für harte Oberflächen und insbesondere von Geschirrspülmitteln haben kann.

[0020] Besonders bevorzugte Mischungen im Sinne der vorliegenden technischen Lehre betreffen Kombinationen der Verbindungen gemäß den Formeln (Ia) und/oder (Ib) mit Verbindungen gemäß der Formel (III).

[0021] Neben den oben beschrieben oberflächenaktiven Verbindungen kann es vorteilhaft sein, weitere oberflächenaktive Verbindungen (also Tenside) mit zu verwenden. Hier kommen insbesondere reine Fettalkohole in Frage.

[0022] Unter Fettalkoholen sind primäre aliphatische Alkohole der Formel R-OH zu verstehen, in der R für einen aliphatischen, linearen oder verzweigten Kohlenwasserstoffrest mit 6 bis 22 Kohlenstoffatomen und 0 und/oder 1, 2 oder 3 Doppelbindungen steht. Typische Beispiele sind Capronalkohol, Caprylalkohol, 2-Ethylhexylalkohol, Caprinalkohol, Laurylalkohol, Isotridecylalkohol, Myristylalkohol, Cetylalkohol, Palmoleylalkohol, Stearylalkohol, Isostearylalkohol, Oleylalkohol, Elaidylalkohol, Petroselinylalkohol, Linolylalkohol, Linolenylalkohol, Elaeostearylalkohol, 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 technische Fettalkohole mit 12 bis 18 Kohlenstoffatomen, wie beispielsweise Kokos-, Palm-, Palmkern- oder Talgfettalkohol.

[0023] Die Verbindungen des Typs a) und b) liegen vorzugsweise in einem Gewichtsverhältnis von 10 : 1 bis 1 : 10 nebeneinander in den Mischungen im Sinne der Erfindung vor. Bevorzugt können dabei aber solche Mischungen sein, bei denen die oberflächenaktiven Verbindungen des Typs a) und b) im Gewichtsverhältnis von 5 : 1 bis 1 : 5, insbesondere von 3 : 1 bis 1 : 3 und besonders bevorzugt von 2 : 1 bis 1 : 2 und ganz besonders bevorzugt von 1 : 1 nebeneinander vorliegen. Die Verbindungen des Typs b1) und/oder b2) können - wie oben bereits ausgeführt - auch nebeneinander in beliebigen Mischungen vorliegen. Vorzugsweise bestehen die Mischungen aber nur aus einer Verbindung des Typs a) und einer Verbindung des Typs b).

[0024] Die oben beschriebenen Mischungen eignen sich vorzugsweise zur Verwendung in Reinigungsmitteln, insbesondere in Geschirrspülmitteln und insbesondere in Mitteln für das automatische Geschirrspülen. Die Mischungen können Verwendung finden zur Verbesserung der Trocknungsleistung von Reinigungsmitteln und insbesondere für Geschirrspülmittel, bevorzugt für Geschirrspülmittel für das maschinelle Geschirrspülen. Eine weitere, bevorzugte Verwendung betrifft den Einsatz der Mischungen in multifunktionalen festen Geschirrspülmitteln für das automatische Geschirrspülen. Die Verbesserung der Trocknung betrifft insbesondere Oberflächen aus Plastik.

[0025] In einer weiteren Ausführungsform werden Mittel beansprucht, die 0,1 bis 15 Gew.-% der erfindungsgemäßen Mischungen, sowie weitere, in Reinigungsmittel und vorzugsweise Geschirrspülmitteln übliche Inhaltsstoffe enthalten.

Vorzugsweise enthalten die Reinigungsmittel die erfindungsgemäßen Mischungen in Mengen von 0,1 bis 12 Gew.-% wobei vorteilhafterweise 1 bis 10 Gew.-% und insbesondere Mengen von 1,0 bis 8 Gew.-% enthalten sind. Besonders bevorzugt ist der Bereich von 2,0 bis 8,0 Gew.-%.

[0026] Die üblichen Inhaltsstoffe der erfindungsgemäßen Mittel im Sinne der obigen Beschreibung können beispielsweise weitere nichtionische, anionische und/oder kationische Tenside, Builder, Enzyme, Bleichmittel, wie z.B. Percarbonate sein. Weiterhin können solche Mittel Silikate, Phosphor-Verbindungen, Carbonate, aber auch spezielle Klarspüler und sonstige bekannte und übliche Hilfs- und Zusatzstoffe enthalten, z.B. pH-Regulanten oder Enzyme. Außerdem Lösungsmittel, wie Wasser oder niedere aliphatische Alkohole, vorzugsweise Ethanol oder Propanol, Solubilisatoren, Polymere oder organische Säuren, vorzugsweise Zitronensäure und deren Derivate.

[0027] Die Reinigungsmittel können sowohl flüssig als auch fest, beispielsweise als Granulate, Pulver oder Tabletten vorliegen. Flüssige Reinigungsmittel können noch Viskositätsbildner enthalten, um z.B. gelförmige Mittel zu erhalten.

[0028] Vorzugsweise liegen Reinigungsmittel für das maschinelle Geschirrspülen in fester Form, so z.B. als Pulver oder Granulat oder als Formkörper, vorzugsweise in Tablettenform vor. Es können dabei auch mehrere Phasen nebeneinander vorliegen, beispielsweise eine verpresste Tablette, die in einer Ausbuchtung einen nicht verpressten Teil, z.B. eine wachsartige Klarspülerphase enthält. Solche multifunktionalen Mittel werden als 2-in-1 oder auch 3-in-1 Produkte vermarktet. Die Herstellung erfolgt auf jede, dem Fachmann bekannte Art und Weise, wobei in einer bevorzugten Ausführungsform die erfindungsgemäßen Mischungen als Compound vorliegen und vorzugsweise mit den anderen Inhaltsstoffen in beliebiger Reihenfolge vermischt werden. Es ist aber auch möglich die Tenside des Typs a) und b) einzeln mit den anderen Inhaltsstoffen zu vermischen und beispielsweise dann diese Mischung zum fertigen Mittel zu verpressen oder zu granulieren.

[0029] Ein weiterer Gegenstand der vorliegenden Anmeldung betrifft die Verwendung von Verbindungen der allgemeinen Formeln (Ia) bzw. (Ib) ohne die oben genannten HME in Reinigungsmitteln, vorzugsweise Geschirrspülmitteln und besonders bevorzugt in Geschirrspülmitteln für das automatische Geschirrspülen. Die Verbindungen gemäß den Formeln (Ia) bzw. (Ib) können auch ohne Mitverwendung der oben bezeichneten HME vorteilhafte Wirkung in einem Reinigungsmittel entfalten, hier insbesondere in Bezug auf ein verbessertes Trocknungsverhalten der gespülten Gegenstände, und vorzugsweise solche Gegenstände, die Kunststoffoberflächen besitzen oder aus Kunststoffen bestehen.

Herstellung der oberflächenaktiven Verbindungen

[0030] Im Weiteren werden Verfahren zur Herstellung der erfindungsgemäßen oberflächenaktiven Verbindungen gemäß den allgemeinen Formeln (Ia) bzw. (Ib) beschrieben:

1. Herstellung eines Ethers gemäß Formel (Ia):

Vorstufe Ethoxylat: 1 Mol 1,2-Dodecandiol und 0,06 Mol KOH als 45%ige Lösung werden in einem Rührautoklaven unter Stickstoff vorgelegt. Anschließend wird 30min bei 120°C evakuiert. Das Vakuum wird dann mit Stickstoff aufgehoben und es wird auf 160-180°C erhitzt. Bei 160°C beginnt die Zugabe von 40 Mol Ethylenoxid bei einem maximalen Druck von 5bar. Nach abgeschlossener Reaktion wird auf 120°C gekühlt und für 30min evakuiert. Für eine anschließende Lagerung wird das Produkt nach Erkalten neutralisiert (vorzugsweise mit Milchsäure oder Essigsäure). Für die weitere Umsetzung wird nicht neutralisiert. Die Vorstufe wird unter Stickstoff mit weiteren 0,05 Mol KOH versetzt und auf 160-180°C erhitzt. Dann tropft man 2 Mol 1,2-Epoxyhexadecan innerhalb von 1 Stunde zu und rührt 2 Stunden bei 180°C nach. Anschließend kühlt man auf 60°C und neutralisiert (vorzugsweise mit Milchsäure oder Essigsäure).

2. Herstellung eines Acetals gemäß (Ib):

Vorstufe Fettalkoholethoxylat: 1 Mol Decanol und 0,03 Mol KOH als 45%ige Lösung werden in einem Rührautoklaven unter Stickstoff vorgelegt. Anschließend wird 30min bei 120°C evakuiert. Das Vakuum wird dann mit Stickstoff aufgehoben und es wird auf 160-180°C erhitzt. Bei 160°C beginnt die Zugabe von 9 Mol Ethylenoxid bei einem maximalen Druck von 5bar. Nach abgeschlossener Reaktion wird auf 120°C gekühlt und für 30min evakuiert. Für eine anschließende Lagerung oder Weiterverwendung wird das Produkt nach Erkalten neutralisiert (vorzugsweise mit Milchsäure oder Essigsäure).

3. Herstellung eines unsymmetrischen Acetals gemäß (Ib):

Das entsprechend unter 1. hergestellte Fettalkoholethoxylat wird mit überschüssigem Di-butylglykolformal in Gegenwart eines sauren Katalysators, bevorzugt Methansulfonsäure, umgesetzt. Hierzu werden Fettalkoholethoxylat und Di-butylglykolformal im Molverhältnis von ca. 1,1 Mol : 1,7 Mol vorgelegt und mit 6g Methansulfonsäure langsam auf 180°C bei einem Druck von ca. 5mbar angehoben. Bei einer Brudentemperatur von ca. 121-137°C destilliert Butylglykol und überschüssige Formal ab. Das Produkt wird anschließend auf 50-70°C abgekühlt und durch Zugabe von NaOH neutralisiert.

4. Herstellung eines symmetrischen Acetals gemäß (Ib):

1 Mol Fettalkoholethoxylat gem. 3) und 0,5 Mol Di-butylglykolformal werden unter Stickstoff vorgelegt und mit 0,02

Mol Schwefelsäure versetzt. Bei 97-152°C Sumpftemperatur und 5mbar werden Butylglykol und Reste des Formals abdestilliert. Anschließend wird mit NaOH oder einer anderen Base neutralisiert.

Anwendungstechnische Untersuchungen

[0031] Es wurden drei Mischungen (1 : 1 w/w) von Verbindungen gemäß der allgemeinen Formeln (Ia) und (Ib) mit einem propoxylierten Hydroxymischether gemäß der allgemeinen Formel (III) hergestellt. Als Tenside der Gruppe a) wurden verwendet: C10-Alkyldiol-40 EO di-2-hydroxyhexadecylether für die Mischung A; Butylglykol-Isotridecylalkohol-9EO-formal für die Mischung B; Di-C8/C10-Alkyl-11 EO-formal für die Mischung C. Als Hydroxymischether vom Typ b2) wurde jeweils ein C8/C10-Alkyl-1EO-22EO-hydroxy-C10-alkylether eingesetzt.

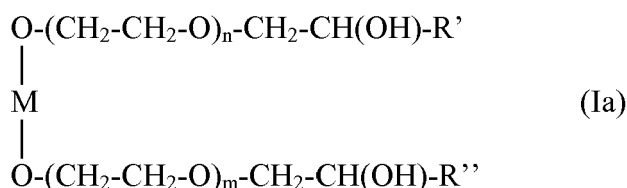
[0032] Diese erfindungsgemäßen 1 : 1 Mischungen A bis C wurden (zu 8 Gew.-%, bezogen auf das Geschirrspülmittel) in eine handelsübliche Formulierung für ein festes Mittel für das automatische Geschirrspülen eingearbeitet. Die Beurteilung der Trocknungsleistung erfolgt durch Zählen der an dem Spülgut nach dem Spülprozess noch haftenden Tropfen. Dabei werden Gläser, Besteck, Kunststoff- sowie Porzellanteller unter definierten Bedingungen (Wasser mit 21 °dH, 50 g Standard-Anschmutzung) in einer Haushaltsgeschirrspülmaschine gespült. Nach Beendigung des Spülprogramms wird das Spülgut unter definierten Lichtverhältnissen nach Tropfenanzahl beurteilt.

[0033] Die Ergebnisse erfolgten durch Vergleich der auf einer Plastikoberfläche nach Durchlaufen des Spülverfahrens verbleibenden Wassertropfen. Die Standardformulierung setzt sich zusammen aus 2 Gew.-% eines C8/C10-Alkyl-1EO-22EO-hydroxy-C10-alkylethers, 1 Gew.-% eines Polymers, 7 Gew.-% Natriumsilikat, 52 Gew.-% Natriumtriphosphat, 2,5 Gew.-% TAED, 27,5 Gew.-% Natriumcarbonat und 8 Gew.-% Natriumpercarbonat.

Im Vergleich zum Standard zeigten die Mittel, die die Mischungen A bis C enthielten eine Verringerung der Tropfenzahl auf Kunststoff um 1 bis 3.

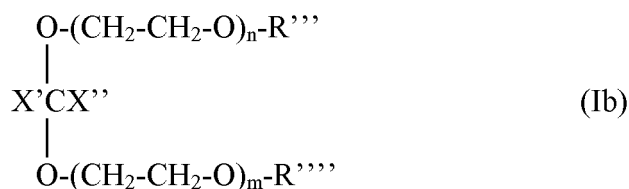
Patentansprüche

1. Verwendung von Verbindungen gemäß der allgemeinen Formel (Ia)



worin M für einen Rest CH_2-CH_2 oder $\text{CHR}-\text{CH}_2$ steht, R, R' bzw. R'' unabhängig voneinander für gesättigte, ungesättigte, lineare oder verzweigte Alkyl- bzw. Alkenylreste mit 6 bis 22 C-Atomen stehen, und die Indices n und m unabhängig voneinander Werte zwischen 1 und 40 annehmen können in Reinigungsmitteln, insbesondere in Geschirrspülmitteln.

2. Verwendung von Verbindungen gemäß der allgemeinen Formel (Ib)



worin R''' und R'''' unabhängig voneinander für gesättigte, ungesättigte, lineare oder verzweigte Alkyl- bzw. Alkenylreste mit 4 bis 22 C-Atomen stehen, und die Indices n und m unabhängig voneinander Werte zwischen 1 und 40 annehmen können und X' und X'' unabhängig voneinander für H oder für gesättigte, ungesättigte, lineare oder verzweigte Alkyl- bzw. Alkenylreste mit 1 bis 18 C-Atomen stehen in Reinigungsmitteln, insbesondere in Geschirrspülmitteln.

EP 2 267 110 A2

3. Reinigungsmittel enthalten 0,1 bis 15 Gew.-% an Verbindungen gemäß den Formeln (Ia) oder (Ib) sowie weitere nichtionisch, anionische und/oder kationische Tenside, sowie ggf. Builder, Enzyme, Klarspüler und/oder weitere Hilfs- und Zusatzstoffe.

5

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55

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]
- EP 1306423 A2 [0003]
- DE 10045289 A1 [0003]
- EP 1645618 A1 [0006]
- DE 19738866 [0011]