



(11) **EP 2 267 110 B1**

(12) **EUROPÄISCHE PATENTSCHRIFT**

(45) Veröffentlichungstag und Bekanntmachung des
Hinweises auf die Patenterteilung:
28.11.2012 Patentblatt 2012/48

(51) Int Cl.:
C11D 1/825 ^(2006.01) **C11D 1/72** ^(2006.01)

(21) Anmeldenummer: **10187277.8**

(22) Anmeldetag: **06.02.2009**

(54) **Verwendung oberflächenaktiver Substanzen in Reinigungsmitteln**

Use of surface-active substances in cleaning agents

Utilisation de substances tensioactives dans des nettoyeurs

(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**

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

(43) Veröffentlichungstag der Anmeldung:
29.12.2010 Patentblatt 2010/52

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

(73) Patentinhaber: **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)

(56) Entgegenhaltungen:
EP-A- 1 254 947 EP-A- 1 254 948
EP-A- 1 288 281 EP-A- 1 321 511
WO-A-95/13260 WO-A-96/00253

EP 2 267 110 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 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.

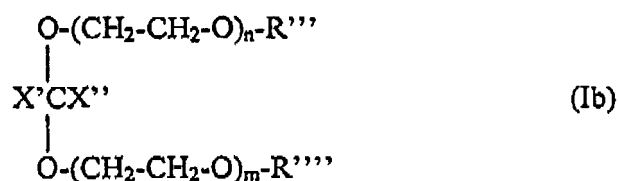
[0003] Aus EP 1254948 A1 sind sogenannte Gemini-Tenside und deren Verwendung in Spül- und Reinigungsmitteln bekannt. Es handelt sich um symmetrisch aufgebaute Hydroxymischether mit freien OH-Funktionen. Die EP 1321511 A2 beschreibt Mischungen aus Gemini-Tensiden und Fettalkoholalkoxylaten für Klarspülmittel. In der EP 1288281 A2 werden Gemini-Tenside in Kombination mit Polyethylenglykolen offenbart. Die WO 95/13260 offenbart ein Verfahren zur Herstellung von Gemischen aus schaumarmen, nichtionischen Tensiden mit Acetalstruktur. Das Dokument offenbart deren breite Verwendung in Wasch- und Reinigungsprozessen in der Industrie, Gewerbebetrieben und im Haushalt. Die WO 96/00253 offenbart Hydroxyl terminierte Polyoxoalkylene in Kombination mit Acetalen oder Ketalen. Mischungen eignen sich für verschiedene Eignungsgebiete, darunter auch dem Reinigen von harten Oberflächen, insbesondere im industriellen Segment.

[0004] 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.

[0005] 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.

[0006] Es wurde nun gefunden, das die Kombination bestimmter oberflächenaktiver Substanzen geeignet ist, die Trocknungsleistung von Reinigungsmitteln für harte Oberflächen, insbesondere von Mitteln zum Geschirrspülen, und hier ganz besonders in multifunktionellen Mittel, zu verbessern und gleichzeitig ökologisch unbedenklich zu sein.

[0007] Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist die Verwendung von Verbindung der allgemeinen Formel (Ib)



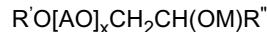
worin R''' und R'''' unabhängig voneinander für gesättigte, ungesättigte, lineare oder verzweigte Alkyl- bzw. Alkenylreste mit 4 bis 22 C-Atomen stehen, und die Indices n und m unabhängig voneinander Werte zwischen 1 und 40 annehmen können, X' und X'' stehen unabhängig voneinander für gesättigte, ungesättigte,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

[0008] Aus der EP 1 645 618 A1 der Anmelderin sind bereits Mischungen von Hydroxymischethern mit Polyolhydroxyalkylethern und deren Verwendung in Geschirrspülmitteln bekannt. Allerdings betreffen diese Mischungen gegenüber der vorliegenden Anmeldung unterschiedliche Komponenten Verbindungen der Formeln, (Ib), sind dem Fachmann bekannte chemische Verbindungen.

[0009] 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 gleichzählig sind und Werte im Bereich von 8 bis 12 aufweisen.

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.

[0012] 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.

[0013] 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.-%.

[0014] 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. Percar-

bonate 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.

[0015] 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.

[0016] 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. Ein weiterer Gegenstand der vorliegenden Anmeldung betrifft die Verwendung von Verbindungen der allgemeinen Formeln (Ib) ohne die oben genannten HME in Reinigungsmitteln, vorzugsweise Geschirrspülmitteln und besonders bevorzugt in Geschirrspülmitteln für das automatische Geschirrspülen. Die Verbindungen gemäß den Formeln (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.

Beispiele

Herstellung der oberflächenaktiven Verbindungen

[0017] Im Weiteren werden Verfahren zur Herstellung der erfindungsgemäßen oberflächenaktiven Verbindungen gemäß den allgemeinen Formeln (Ia) bzw. (Ib) beschrieben:

2. Herstellung eines Acetals gemäß (Ib):

[0018] 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):

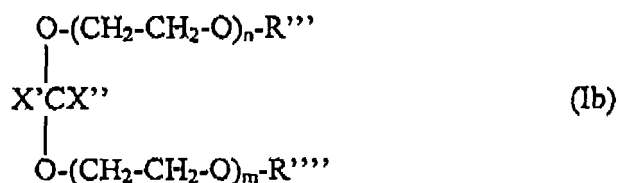
[0019] Das entsprechend unter 1. hergestellte Fettalkoholethoxylat wird mit überschüssigem Di-butylglykolformal in Gegenwart eines sauren Katalysators, bevorzugt Methansulfonsäure, ungesetzt. Hierzu werden Fettalkoholethoxylat und Di-butylglykolformal im Molverhältnis von ca. 1,1 Mol : 1,7 Mol vorgelegt 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):

[0020] 1Mol 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.

Patentansprüche

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

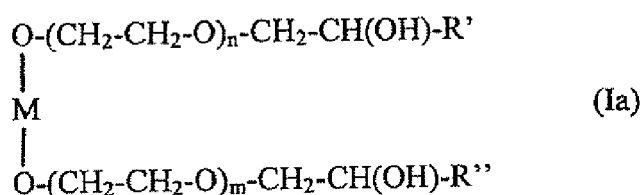


worin R''' und R'''' unabhängig voneinander für gesättigte, ungesättigte, lineare oder verzweigte Alkyl- bzw. Alkenylreste mit 4 bis 22 C-Atomen stehen, und die Indices n und m unabhängig voneinander Werte zwischen 1 und 40 annehmen können und X' und X'' unabhängig voneinander für gesättigte, ungesättigte,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

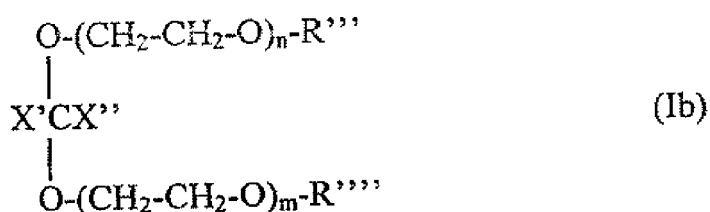
2. Reinigungsmittel enthalten 0,1 bis 15 Gew.-% an Verbindungen gemäß der Formel (Ib) sowie weitere nichtionisch, anionische und/oder kationische Tenside, sowie ggf. Builder, Enzyme, Klarspüler und/oder weitere Hilfs- und Zusatzstoffe.

Claims

1. Mixtures comprising at least two different surface-active substances from the groups a) and b), where the surface-active compound a) is selected from compounds of the general formula (Ia)



in which M is a radical CH_2-CH_2 or $\text{CHR}-\text{CH}_2$, R, R' and R'', independently of one another, are saturated, unsaturated, linear or branched alkyl or alkenyl radicals having 6 to 22 carbon atoms, and the indices n and m, independently of one another, can assume values between 1 and 40, and/or compounds of the general formula (Ib)



in which R''' and R'''' independently of one another, are saturated, unsaturated, linear or branched alkyl or alkenyl radicals having 4 to 22 carbon atoms, and the indices n and m, independently of one another, can assume values between 1 and 40, X' and X'', independently of one another, are H or saturated, unsaturated, linear or branched alkyl or alkenyl radicals having 1 to 18 carbon atoms and the compounds of type b) correspond to the general formula (II)



in which R¹ is a linear or branched alkyl and/or alkenyl radical having 4 to 22 carbon atoms, or is a radical R²-CH (OH) CH₂, where R² is a linear or branched alkyl and/or alkenyl radical having 8 to 16 carbon atoms, x is a number from 20 to 80, preferably from 40 to 80, and M is a hydrogen atom or a saturated alkyl radical having 1 to 18 carbon atoms and/or the general formula (III)



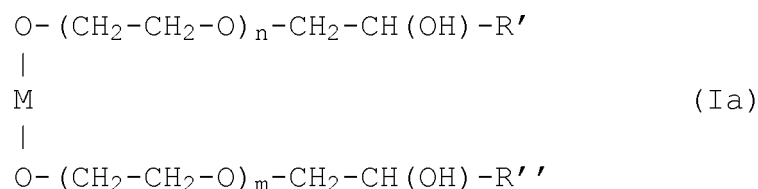
in which R³ is a linear or branched alkyl and/or alkenyl radical having 8 to 22 carbon atoms, R⁴ is a linear or branched alkyl and/or alkenyl radical having 8 to 16 carbon atoms, y is a number from 10 to 35, z is zero or must be a number from 1 to 5.

2. Mixtures according to Claim 1, **characterized in that** it comprise only one surface-active compound a) in combination with only one surface-active compound b).
3. Mixtures according to Claims 1 to 2, **characterized in that**, in the formula (Ia), R, R' and R" are in each case a linear, saturated alkyl radical, where R is an alkyl radical having 8 to 16 carbon atoms, R' and R", independently of one another, are an alkyl radical having 10 to 16 carbon atoms and n and m, independently of one another, assume a value from 20 to 30.
4. Mixtures according to Claims 1 to 3, **characterized in that**, in the formula (Ib), the radicals R''' and R''', independently of one another, are saturated alkyl radicals having 4 to 14 carbon atoms, and the indices n and m, independently of one another, assume values from 1 to 15 and in particular from 1 to 12.
5. Mixtures according to Claims 1 to 4, **characterized in that**, in the formula (II), the index x is a number from 40 to 70, preferably 40 to 60 and in particular from 40 to 50.
6. Mixtures according to Claims 1 to 5, **characterized in that**, in the formula (III), the index y is a number from 20 to 30, preferably from 20 to 25.
7. Mixtures according to Claims 1 to 6, **characterized in that** the surface-active compounds of type a) and b) are present alongside one another in the weight ratio of from 5 : 1 to 1 : 5, in particular of from 3 : 1 to 1 : 3 and particularly preferably of 1 : 1.
8. Mixtures according to Claims 1 to 7, **characterized in that** it comprises, as surface-active compound of type b1), a compound according to the general formula (II) in which R¹ is an alkyl and/or alkenyl radical having 8 to 10 carbon atoms and R² is an alkyl or alkenyl radical having 8 to 10 carbon atoms and x is a number from 40 to 50.
9. Mixtures according to Claims 1 to 8, **characterized in that** it comprises, as surface-active compound of type b2), a compound according to the general formula (III) in which R³ is an alkyl and/or alkenyl radical having 11 to 18 carbon atoms and R⁴ is an alkyl or alkenyl radical having 8 to 10 carbon atoms and y is a number from 20 to 35.
10. Mixtures according to Claims 1 to 9, **characterized in that** it comprises, as surface-active compound of type b2), a compound according to the general formula (III) in which R³ is an alkyl and/or alkenyl radical having 8 to 12 carbon atoms and R⁴ is an alkyl or alkenyl radical having 8 to 10 carbon atoms and y is a number from 20 to 35 and z is a number from 1 to 3.
11. Use of mixtures according to Claims 1 to 10 in washing and cleaning agents, preferably in cleaning agents for hard surfaces and in particular in cleaning agents for automatic dishwashing.
12. Use according to Claim 11, **characterized in that** the mixtures are used in the cleaning agents in amounts of from 0.1 to 15% by weight, preferably from 1 to 10% by weight.
13. Use of mixtures according to Claims 1 to 10, for improving the drying performance of cleaning agents, preferably of dishwashing agents.

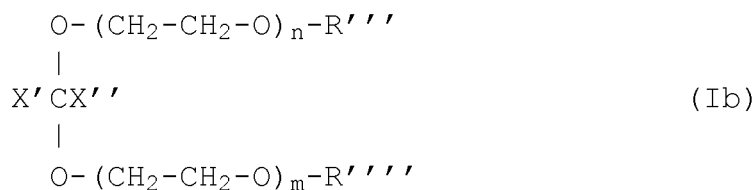
14. Cleaning agent comprising 0.1 to 15% by weight of mixtures according to Claims 1 to 10, and further nonionic, anionic and/or cationic surfactants, and also optionally builders, enzymes, rinse aids and/or further auxiliaries and additives.

Revendications

1. Mélanges, contenant au moins deux substances tensioactives différentes, choisies dans les groupes a) et b), le composé tensioactif a) étant choisi parmi des composés de formule générale (Ia)



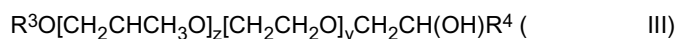
dans laquelle M représente un radical $\text{CH}_2 - \text{CH}_2$ ou $\text{CHR} - \text{CH}_2$, R, R' ou R'' représentent, chacun indépendamment, des radicaux alkyle ou alcényle saturés, insaturés, linéaires ou ramifiés ayant de 6 à 22 atomes de carbone, et les indices n et m peuvent prendre, indépendamment l'un de l'autre, des valeurs comprises entre 1 et 40, et/ou des composés de formule générale (Ib)



dans laquelle R''' et R'''' représentent, indépendamment l'un de l'autre, des radicaux alkyle ou alcényle saturés, insaturés, linéaires ou ramifiés ayant de 4 à 22 atomes de carbone, et les indices n et m peuvent prendre, indépendamment l'un de l'autre, des valeurs comprises entre 1 et 40, X' et X'' représentent, indépendamment l'un de l'autre, H ou des radicaux alkyle ou alcényle saturés, insaturés, linéaires ou ramifiés, ayant de 1 à 18 atomes de carbone et les composés de type b) correspondant à la formule générale (II)



dans laquelle R¹ représente un radical alkyle et/ou alcényle linéaire ou ramifié ayant de 4 à 22 atomes de carbone, ou représente un radical $\text{R}^2 - \text{CH}(\text{OH})\text{CH}_2$, R² représentant un radical alkyle et/ou alcényle linéaire ou ramifié ayant de 8 à 16 atomes de carbone, x représente un nombre valant de 20 à 80, de préférence de 40 à 80, et M représente un atome d'hydrogène ou un radical alkyle saturé ayant de 1 à 18 atomes de carbone et/ou de formule générale (III)



dans laquelle R³ représente un radical alkyle et/ou alcényle linéaire ou ramifié ayant de 8 à 22 atomes de carbone, R⁴ représente un radical alkyle et/ou alcényle linéaire ou ramifié ayant de 8 à 16 atomes de carbone, y représente un nombre valant de 10 à 35, z représente zéro ou doit être un nombre valant de 1 à 5.

2. Mélanges selon la revendication 1, **caractérisés en ce qu'ils** contiennent un seul composé tensioactif a) en association avec un seul composé tensioactif b).
3. Mélange selon les revendications 1 et 2, **caractérisé en ce que** dans la formule (Ia) R, R' et R'' représentent chacun un radical alkyle linéaire, saturé, R représentant un radical alkyle ayant de 8 à 16 atomes de carbone, R' et R''

représentant, indépendamment l'un de l'autre, un radical alkyle ayant de 10 à 16 atomes de carbone et n et m prenant, indépendamment l'un de l'autre, une valeur de 20 à 30.

- 5 4. Mélanges selon les revendications 1 à 3, **caractérisés en ce que** dans la formule (Ib) les radicaux R''' et R'''' représentent, indépendamment l'un de l'autre, des radicaux alkyle saturés ayant de 4 à 14 atomes de carbone, et les indices n et m prennent, indépendamment l'un de l'autre, des valeurs de 1 à 15 et en particulier de 1 à 12.
- 10 5. Mélanges selon les revendications 1 à 4, **caractérisés en ce que** dans la formule (II) l'indice x représente un nombre valant de 40 à 70, de préférence de 40 à 60 et en particulier de 40 à 50.
- 15 6. Mélange selon les revendications 1 à 5, **caractérisé en ce que** dans la formule (III) l'indice y représente un nombre valant de 20 à 30, de préférence de 20 à 25.
- 20 7. Mélange selon les revendications 1 à 6, **caractérisé en ce que** les composés tensioactifs du type a) et du type b) sont présents en un rapport pondéral entre eux valant de 5:1 à 1:5, en particulier de 3:1 à 1:3 et de façon particulièrement préférée de 1:1.
- 25 8. Mélange selon les revendications 1 à 7, **caractérisé en ce qu'il** contient en tant que composé tensioactif du type b1) un composé selon la formule générale (II), dans laquelle R¹ représente un radical alkyle et/ou alcényle ayant de 8 à 10 atomes de carbone et R² représente un radical alkyle ou alcényle ayant de 8 à 10 atomes de carbone et x représente un nombre valant de 40 à 50.
- 30 9. Mélange selon les revendications 1 à 8, **caractérisé en ce qu'il** contient en tant que composé tensioactif du type b2) un composé selon la formule générale (III), dans laquelle R³ représente un radical alkyle et/ou alcényle ayant de 11 à 18 atomes de carbone et R⁴ représente un radical alkyle ou alcényle ayant de 8 à 10 atomes de carbone et y représente un nombre valant de 20 à 35.
- 35 10. Mélange selon les revendications 1 à 9, **caractérisé en ce qu'il** contient en tant que composé tensioactif du type b2) un composé selon la formule générale (III), dans laquelle R³ représente un radical alkyle et/ou alcényle ayant de 8 à 12 atomes de carbone et R⁴ représente un radical alkyle ou alcényle ayant de 8 à 10 atomes de carbone et y représente un nombre valant de 20 à 35 et z représente un nombre valant de 1 à 3.
- 40 11. Utilisation de mélanges selon les revendications 1 à 10 dans des produits de lavage et de nettoyage, de préférence dans des produits de nettoyage pour surfaces dures et en particulier dans des produits de nettoyage pour le lavage automatique de la vaisselle.
- 45 12. Utilisation selon la revendication 11, **caractérisée en ce que** les mélanges sont utilisés en quantités de 0,1 à 15 % en poids, de préférence de 1 à 10 % en poids dans les produits de nettoyage.
- 50 13. Utilisation de mélanges selon les revendications 1 à 10, pour l'amélioration du pouvoir de séchage de produits de nettoyage, de préférence de produits de nettoyage pour la vaisselle.
- 55 14. Produit de nettoyage contenant de 0,1 à 15 % en poids de mélanges selon les revendications 1 à 10, ainsi que d'autres tensioactifs non ioniques, anioniques et/ou cationiques, ainsi qu'éventuellement des adjuvants actifs de détergence, des enzymes, des agents de rinçage et/ou d'autres additifs et adjuvants.

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 1254948 A1 **[0003]**
- EP 1321511 A2 **[0003]**
- EP 1288281 A2 **[0003]**
- WO 9513260 A **[0003]**
- WO 9600253 A **[0003]**
- EP 1306423 A2 **[0004]**
- DE 10045289 A1 **[0004]**
- EP 1645618 A1 **[0008]**
- DE 19738866 **[0011]**