

(19)



(11)

EP 3 842 510 A1

(12)

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

(43) Veröffentlichungstag:
30.06.2021 Patentblatt 2021/26

(51) Int Cl.:
C11D 1/72 (2006.01) C11D 3/20 (2006.01)

(21) Anmeldenummer: **20213008.4**

(22) Anmeldetag: **10.12.2020**

(84) Benannte Vertragsstaaten:
**AL 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 RS SE SI SK SM TR**
Benannte Erstreckungsstaaten:
**BA ME
KH MA MD TN**

(71) Anmelder: **Henkel AG & Co. KGaA
40589 Düsseldorf (DE)**

(72) Erfinder:
• **Doering, Thomas
41540 Dormagen (DE)**
• **Kreis, Michael
51377 Leverkusen (DE)**
• **Bastigkeit, Thorsten
42279 Wuppertal (DE)**

(30) Priorität: **17.12.2019 DE 102019219881**

(54) **KLARSPÜLMITTEL FÜR AUTOMATISCHE GESCHIRRSPÜLMASCHINEN**

(57) Die Erfindung betrifft ein Klarspülmittel für die maschinelle Geschirreinigung enthaltend wenigstens ein nichtionisches Tensid und wenigstens ein Polyol. Außerdem Gegenstand der Erfindung ist ein maschinelles Geschirrspülverfahren unter Einsatz des beanspruchten Mittels. Weiterhin Gegenstand der Erfindung ist die Verwendung von nichtionischem Tensid und Polyol in maschinellen Geschirrspülverfahren zur Verbesserung der Klarspüleistung.

EP 3 842 510 A1

Beschreibung

[0001] Die vorliegende Erfindung betrifft ein Klarspülmittel für automatische Geschirrspülmaschinen, das wenigstens ein nichtionisches Tensid und wenigstens ein Polyol umfasst. Ferner betrifft die vorliegende Erfindung die Verwendung von nichtionischem Tensid und Polyol zur Verbesserung der Klarspüleistung. Außerdem betrifft die vorliegende Erfindung ein maschinelles Geschirrspülverfahren unter Einsatz eines Mittels der vorliegenden Erfindung.

[0002] An maschinell gespültes Geschirr werden heute häufig höhere Anforderungen gestellt als an manuell gespültes Geschirr. So soll das Geschirr nach der maschinellen Reinigung nicht nur frei von Speiseresten sein, sondern beispielsweise auch keine weißlichen, auf Wasserhärte oder anderen mineralischen Salzen beruhenden Flecken aufweisen, die mangels Netzmittel aus eingetrockneten Wassertropfen stammen. Derartige Flecken- und Schlierenbildung ist prinzipiell auf Oberflächen aller Art (Porzellan, Glas, Kunststoff, Edelstahl) beobachtbar. Gerade bei Geschirr, welches nicht im Alltag benutzt, sondern für festliche Anlässe eingesetzt wird, wird durch den Verbraucher ein großes Augenmerk auf Glanz und Fleckenfreiheit gelegt. Besonders dieses Geschirr wird vom Verbraucher - oftmals per Hand - nachbehandelt, was wenig anwenderfreundlich ist.

[0003] Gleichzeitig stellt die Formulierung von Mitteln für das maschinelle Geschirrspülen den Fachmann auf diesem Gebiet regelmäßig vor Herausforderungen, da leistungsstarke Inhaltsstoffe oftmals nicht stabil in bestehende Formulierungen eingearbeitet werden können. Mögliche Phasenseparationen während der Lagerung führen zu einem nicht ansprechenden Aussehen und vermindern die Leistung der Mittel immens. Außerdem nimmt der Verbraucher klare Mittel als leistungsstärker bezüglich der Klarspüleistung wahr als opake Mittel.

[0004] Deshalb besteht ein Bedarf an Mitteln für das maschinelle Geschirrspülen, die die Bildung von sogenannten spotting- und/oder filming- Flecken und/oder Belägen mindern und gleichzeitig lagerstabil und ansprechend für den Verbraucher sind.

[0005] Es wurde überraschend festgestellt, dass ein gemeinsamer Einsatz von nichtionischem Tensid und Polyol zu einer deutlich verbesserten Klarspüleistung führt.

[0006] Die der vorliegenden Erfindung zu Grunde liegende Aufgabe wurde daher gelöst durch ein Klarspülmittel für die maschinelle Geschirreinigung enthaltend wenigstens ein nichtionisches Tensid und wenigstens ein Polyol.

[0007] Ein erster Gegenstand der vorliegenden Anmeldung ist daher ein Klarspülmittel für die maschinelle Geschirreinigung enthaltend wenigstens ein nichtionisches Tensid und wenigstens ein Polyol.

[0008] Ebenfalls Gegenstand der vorliegenden Anmeldung ist die Verwendung von nichtionischem Tensid und Polyol zur Verbesserung der Klarspüleistung.

[0009] Noch ein weiterer Gegenstand der vorliegenden Anmeldung ist ein maschinelles Geschirrspülverfahren unter Einsatz eines erfindungsgemäßen Mittels.

[0010] Diese und weitere Aspekte, Merkmale und Vorteile der Erfindung werden für den Fachmann aus dem Studium der folgenden detaillierten Beschreibung und Ansprüche ersichtlich. Dabei kann jedes Merkmal aus einem Aspekt der Erfindung in jedem anderen Aspekt der Erfindung eingesetzt werden. Ferner ist es selbstverständlich, dass die hierin enthaltenen Beispiele die Erfindung beschreiben und veranschaulichen sollen, diese aber nicht einschränken und insbesondere die Erfindung nicht auf diese Beispiele beschränkt ist. Alle Prozentangaben sind, sofern nicht anders angegeben, Gewichts-%. Numerische Bereiche, die in dem Format "von x bis y" angegeben sind, schließen die genannten Werte ein. Wenn mehrere bevorzugte numerische Bereiche in diesem Format angegeben sind, ist es selbstverständlich, dass alle Bereiche, die durch die Kombination der verschiedenen Endpunkte entstehen, ebenfalls erfasst werden.

[0011] "Mindestens ein", wie hierin verwendet, bedeutet 1 oder mehr, d.h. 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9 oder mehr. Bezogen auf einen Inhaltsstoff bezieht sich die Angabe auf die Art des Inhaltsstoffs und nicht auf die absolute Zahl der Moleküle. "Mindestens ein Tensid" bedeutet somit beispielsweise mindestens eine Art von Tensid, d.h. dass eine Art von Tensid oder eine Mischung mehrerer verschiedener Tenside gemeint sein kann. Zusammen mit Gewichtsangaben bezieht sich die Angabe auf alle Verbindungen der angegebenen Art, die in der Zusammensetzung/Mischung enthalten sind, d.h. dass die Zusammensetzung über die angegebene Menge der entsprechenden Verbindungen hinaus keine weiteren Verbindungen dieser Art enthält.

[0012] Alle Prozentangaben, die im Zusammenhang mit den hierin beschriebenen Zusammensetzungen gemacht werden, beziehen sich, sofern nicht explizit anders angegeben auf Gew.-%, jeweils bezogen auf die betreffende Mischung.

[0013] Das erfindungsgemäße Mittel ist bevorzugt phosphatfrei; dies bedeutet, dass die erfindungsgemäßen Mittel bevorzugt im Wesentlichen phosphatfrei sind, d.h. Phosphat in Mengen weniger 1 Gew.-%, vorzugsweise weniger 0,1 Gew.-% enthalten, und/oder kein bewusst zugesetztes Phosphat enthalten.

[0014] Im Rahmen der vorliegenden Erfindung stehen Fettsäuren bzw. Fettalkohole bzw. deren Derivate - soweit nicht anders angegeben - stellvertretend für verzweigte oder unverzweigte Carbonsäuren bzw. Alkohole bzw. deren Derivate mit vorzugsweise 6 bis 22 Kohlenstoffatomen. Insbesondere sind auch die beispielsweise nach der ROELENschen Oxo-Synthese erhältlichen Oxo-Alkohole bzw. deren Derivate entsprechend einsetzbar.

[0015] Als nichtionisches Tensid können alle dem Fachmann bekannte Tenside dieser Art eingesetzt werden. Das

erfindungsgemäße Mittel enthält bevorzugt 10 bis 60 Gew.-% nichtionisches Tensid, besonders bevorzugt 20 bis 55 Gew.-%, ganz besonders bevorzugt 30 bis 50 Gew.-%.

[0016] Ein bevorzugter Gegenstand der vorliegenden Anmeldung ist daher ein Klarspülmittel, welches 10 bis 60 Gew.-% nichtionisches Tensid, besonders bevorzugt 20 bis 55 Gew.-%, ganz besonders bevorzugt 30 bis 50 Gew.-%, bezogen auf die Gesamtmenge an Klarspülmittel, aufweist.

[0017] Allgemein geeignet sind beispielsweise, ohne Einschränkung, Alkylglykoside der allgemeinen Formel $RO(G)_x$, in der R einem primären geradkettigen oder methylverzweigten, insbesondere in 2-Stellung methylverzweigten aliphatischen Rest mit 8 bis 22, vorzugsweise 12 bis 18 C-Atomen entspricht und G das Symbol ist, das für eine Glykoseeinheit mit 5 oder 6 C-Atomen, vorzugsweise für Glucose, steht. Der Oligomerisierungsgrad x, der die Verteilung von Monoglykosiden und Oligoglykosiden angibt, ist eine beliebige Zahl zwischen 1 und 10; vorzugsweise liegt x bei 1,2 bis 1,4.

[0018] Eine weitere Klasse einsetzbarer nichtionischer Tenside sind alkoxylierte, vorzugsweise ethoxylierte oder ethoxylierte und propoxylierte Fettsäurealkylester, vorzugsweise mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen in der Alkylkette.

[0019] Auch nichtionische Tenside vom Typ der Aminoxide, beispielsweise N-Kokosalkyl-N,N-dimethylaminoxid und N-Talgalkyl-N,N-dihydroxyethylaminoxid, und der Fettsäurealkanolamide können geeignet sein. Die Menge dieser nichtionischen Tenside beträgt vorzugsweise nicht mehr als die der ethoxylierten Fettalkohole, insbesondere nicht mehr als die Hälfte davon.

[0020] Weitere geeignete Tenside sind die als PHFA bekannten Polyhydroxyfettsäureamide.

[0021] Bevorzugt werden schwachschäumende nichtionische Tenside eingesetzt, insbesondere alkoxylierte, vor allem ethoxylierte, schwachschäumende nichtionische Tenside. Mit besonderem Vorzug enthalten die Klarspülmittel nichtionische Tenside aus der Gruppe der alkoxylierten Alkohole, vorzugsweise alkoxylierten Fettalkohole.

[0022] Insbesondere bevorzugt sind in diesem Zusammenhang nichtionische Tenside, die einen Schmelzpunkt oberhalb Raumtemperatur aufweisen. Nichtionische(s) Tenside mit einem Schmelzpunkt oberhalb von 20°C, vorzugsweise oberhalb von 25°C, besonders bevorzugt zwischen 25 und 60°C und insbesondere zwischen 26,6 und 43,3°C, ist/sind besonders bevorzugt. Bevorzugt einzusetzende Tenside stammen aus den Gruppen der alkoxylierten Niotenside, insbesondere der ethoxylierten primären Alkohole und Mischungen dieser Tenside mit strukturell komplizierter aufgebauten Tensiden wie Polyoxypropylen/Polyoxyethylen/Polyoxypropylen ((PO/EO/PO)-Tenside). Solche (PO/EO/PO)-Niotenside zeichnen sich darüber hinaus durch gute Schaumkontrolle aus.

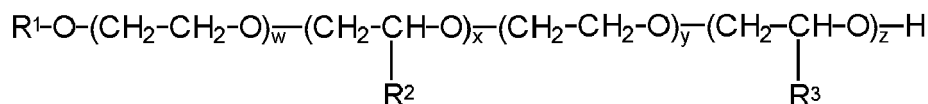
[0023] Alkoxylierte Alkohole, insbesondere ethoxylierte primäre Alkohole, besonders bevorzugt ethoxylierte und zusätzlich anderweitig alkoxylierte primäre Alkohole, werden bevorzugt im erfindungsgemäßen Klarspülmittel als nichtionische Tenside eingesetzt. Es kann sich beispielsweise um ethoxylierte und propoxylierte primäre Alkohole und/oder um ethoxylierte und butoxylierte primäre Alkohole handeln.

[0024] Erfindungsgemäß zeichnet sich das Klarspülmittel dadurch aus, dass es bevorzugt ein nichtionisches Tensid der Formel $R^1O[C_2H_4O]_x[C_4H_8O]_yR^2$ enthält, wobei, in vorgenannter Formel, R^1 für einen linearen oder verzweigten aliphatischen Kohlenwasserstoffrest mit 8 bis 20 Kohlenstoffatomen, insbesondere 10 bis 18 Kohlenstoffatomen, beispielsweise 10, 12, 14, 16 oder 18 Kohlenstoffatomen, oder Mischungen hieraus steht; R^2 für H oder einen linearen oder verzweigten Kohlenwasserstoffrest mit 2 bis 26 Kohlenstoffatomen oder Mischungen derartiger Kohlenwasserstoffreste, vorzugsweise H steht; x für Werte zwischen 5 und 40, vorzugsweise zwischen 8 bis 36, insbesondere zwischen 12 und 35, beispielsweise 12, 13, 14, 15, 16, 17, 18, 19, 20, 21, 22, 23, 24, 25, 26, 27, 28, 29, 30, 31, 32, 33, 34, oder 35, steht; und y für Werte zwischen 1 und 20, vorzugsweise zwischen 2 bis 18, insbesondere zwischen 3 und 16, wie z.B. 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10, 11, 12, 13, 14, 15, oder 16, steht.

[0025] In verschiedenen Ausführungsformen ist ein solches nichtionisches Tensid, wie voranstehend definiert, vorzugsweise in einer Menge von 10 bis ungefähr 60 Gew.-%, bevorzugt in einer Menge von 20 bis ungefähr 55 Gew.-%, besonders bevorzugt in einer Menge von 30 bis ungefähr 50 Gew.-%, jeweils bezogen auf das Gesamtgewicht der Klarspülmittelzusammensetzung, in dieser enthalten.

[0026] Ein bevorzugter Gegenstand der vorliegenden Anmeldung ist daher ein Klarspülmittel, welches 10 bis 60 Gew.-% nichtionisches Tensid der Formel $R^1O[C_2H_4O]_x[C_4H_8O]_yR^2$ enthält, wobei, in vorgenannter Formel, R^1 für einen linearen oder verzweigten aliphatischen Kohlenwasserstoffrest mit 8 bis 20 Kohlenstoffatomen, insbesondere 10 bis 18 Kohlenstoffatomen, beispielsweise 10, 12, 14, 16 oder 18 Kohlenstoffatomen, oder Mischungen hieraus steht; R^2 für H oder einen linearen oder verzweigten Kohlenwasserstoffrest mit 2 bis 26 Kohlenstoffatomen oder Mischungen derartiger Kohlenwasserstoffreste, vorzugsweise H steht; x für Werte zwischen 5 und 40, vorzugsweise zwischen 8 bis 36, insbesondere zwischen 12 und 35, beispielsweise 12, 13, 14, 15, 16, 17, 18, 19, 20, 21, 22, 23, 24, 25, 26, 27, 28, 29, 30, 31, 32, 33, 34, oder 35, steht; und y für Werte zwischen 1 und 20, vorzugsweise zwischen 2 bis 18, insbesondere zwischen 3 und 16, wie z.B. 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10, 11, 12, 13, 14, 15, oder 16, steht, besonders bevorzugt 20 bis 55 Gew.-%, ganz besonders bevorzugt 30 bis 50 Gew.-%, bezogen auf die Gesamtmenge an Klarspülmittel.

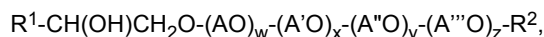
[0027] Weitere bevorzugte Niotenside sind solche, welche alternierende Ethylenoxid- und Alkylenoxideinheiten aufweisen. Unter diesen sind wiederum Tenside mit EO-AO-EO-AO-Blöcken bevorzugt, wobei jeweils eine bis zehn EO- bzw. AO-Gruppen aneinander gebunden sind, bevor ein Block aus den jeweils anderen Gruppen folgt. Hier sind nichtionische Tenside der allgemeinen Formel



bevorzugt, in der R¹ für einen geradkettigen oder verzweigten, gesättigten oder ein- bzw. mehrfach ungesättigten C₆₋₂₄-Alkyl- oder -Alkenylrest steht; jede Gruppe R² bzw. R³ unabhängig voneinander ausgewählt ist aus -CH₃, -CH₂CH₃, -CH₂CH₂-CH₃, CH(CH₃)₂ und die Indizes w, x, y, z unabhängig voneinander für ganze Zahlen von 1 bis 6 stehen.

[0028] Somit sind insbesondere nichtionische Tenside bevorzugt, die einen C₉₋₁₅-Alkylrest mit 1 bis 4 Ethylenoxideinheiten, gefolgt von 1 bis 4 Propylenoxideinheiten, gefolgt von 1 bis 4 Ethylenoxideinheiten, gefolgt von 1 bis 4 Propylenoxideinheiten aufweisen.

[0029] Bevorzugte nichtionische Tenside sind hierbei solche der allgemeinen Formel



in der

- R¹ für einen geradkettigen oder verzweigten, gesättigten oder ein- bzw. mehrfach ungesättigten C₆₋₂₄-Alkyl- oder -Alkenylrest steht;
- R² für H oder einen linearen oder verzweigten Kohlenwasserstoffrest mit 2 bis 26 Kohlenstoffatomen steht;
- A, A', A'' und A''' unabhängig voneinander für einen Rest aus der Gruppe -CH₂CH₂, -CH₂CH₂-CH₂, -CH₂-CH(CH₃), -CH₂-CH₂-CH₂-CH₂, -CH₂-CH(CH₃)-CH₂-, -CH₂-CH(CH₂-CH₃) stehen,
- w, x, y und z für Werte zwischen 0,5 und 120 stehen, wobei x, y und/oder z auch 0 sein können.

[0030] Bevorzugt werden insbesondere solche endgruppenverschlossenen, poly(oxyalkylierten) Niotenside, die, gemäß der Formel R¹O[CH₂CH₂O]_xCH₂CH(OH)R², neben einem Rest R¹, welcher für lineare oder verzweigte, gesättigte oder ungesättigte, aliphatische oder aromatische Kohlenwasserstoffreste mit 2 bis 30 Kohlenstoffatomen, vorzugsweise mit 4 bis 22 Kohlenstoffatomen steht, weiterhin einen linearen oder verzweigten, gesättigten oder ungesättigten, aliphatischen oder aromatischen Kohlenwasserstoffrest R² mit 1 bis 30 Kohlenstoffatomen aufweisen, wobei x für Werte zwischen 1 und 90, vorzugsweise für Werte zwischen 30 und 80 und insbesondere für Werte zwischen 30 und 60 steht.

[0031] Bevorzugt sind weiterhin Tenside der Formel R¹O[CH₂CH(CH₃)O]_x[CH₂CH₂O]_yCH₂CH(OH)R², in der R¹ für einen linearen oder verzweigten aliphatischen Kohlenwasserstoffrest mit 4 bis 18 Kohlenstoffatomen oder Mischungen hieraus steht, R² einen linearen oder verzweigten Kohlenwasserstoffrest mit 2 bis 26 Kohlenstoffatomen oder Mischungen hieraus bezeichnet und x für Werte zwischen 0,5 und 1,5 sowie y für einen Wert von mindestens 15 steht.

[0032] Zur Gruppe dieser nichtionischen Tenside zählen beispielsweise die C₂₋₂₆ Fettalkohol-(PO)₁-(EO)₁₅₋₄₀-2-hydroxyalkylether, insbesondere auch die C₈₋₁₀ Fettalkohol-(PO)₁-(EO)₂₂-2-hydroxydecylether.

[0033] Geeignet sind auch solche endgruppenverschlossene poly(oxyalkylierten) Niotenside der Formel R¹O[CH₂CH₂O]_x[CH₂CH(R³)O]_yCH₂CH(OH)R², in der R¹ und R² unabhängig voneinander für einen linearen oder verzweigten, gesättigten oder ein- bzw. mehrfach ungesättigten Kohlenwasserstoffrest mit 2 bis 26 Kohlenstoffatomen steht, R³ unabhängig voneinander ausgewählt ist aus -CH₃, -CH₂CH₃, -CH₂CH₂-CH₃, -CH(CH₃)₂, vorzugsweise jedoch für -CH₃ steht, und x und y unabhängig voneinander für Werte zwischen 1 und 32 stehen, wobei Niotenside mit R³ = -CH₃ und Werten für x von 15 bis 32 und y von 0,5 und 1,5 ganz besonders bevorzugt sind.

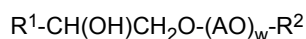
[0034] Weitere bevorzugt einsetzbare Niotenside sind die endgruppenverschlossenen poly(oxyalkylierten) Niotenside der Formel R¹O[CH₂CH(R³)O]_x[CH₂]_kCH(OH)[CH₂]_jOR², in der R¹ und R² für lineare oder verzweigte, gesättigte oder ungesättigte, aliphatische oder aromatische Kohlenwasserstoffreste mit 1 bis 30 Kohlenstoffatomen stehen, R³ für H oder einen Methyl-, Ethyl-, n-Propyl-, iso-Propyl-, n-Butyl-, 2-Butyl- oder 2-Methyl-2-Butylrest steht, x für Werte zwischen 1 und 30, k und j für Werte zwischen 1 und 12, vorzugsweise zwischen 1 und 5 stehen. Wenn der Wert x ≥ 2 ist, kann jedes R³ in der oben stehenden Formel R¹O[CH₂CH(R³)O]_x[CH₂]_kCH(OH)[CH₂]_jOR² unterschiedlich sein. R¹ und R² sind vorzugsweise lineare oder verzweigte, gesättigte oder ungesättigte, aliphatische oder aromatische Kohlenwasserstoffreste mit 6 bis 22 Kohlenstoffatomen, wobei Reste mit 8 bis 18 C-Atomen besonders bevorzugt sind. Für den Rest R³ sind H, -CH₃ oder -CH₂CH₃ besonders bevorzugt. Besonders bevorzugte Werte für x liegen im Bereich von 1 bis 20, insbesondere von 6 bis 15.

[0035] Wie vorstehend beschrieben, kann jedes R³ in der obenstehenden Formel unterschiedlich sein, falls x ≥ 2 ist. Hierdurch kann die Alkylenoxideinheit in der eckigen Klammer variiert werden. Steht x beispielsweise für 3, kann der Rest R³ ausgewählt werden, um Ethylenoxid- (R³ = H) oder Propylenoxid- (R³ = CH₃) Einheiten zu bilden, die in jedweder

Reihenfolge aneinandergesetzt sein können, beispielsweise (EO)(PO)(EO), (EO)(EO)(PO), (EO)(EO)(EO), (PO)(EO)(PO), (PO)(PO)(EO) und (PO)(PO)(PO). Der Wert 3 für x ist hierbei beispielhaft gewählt worden und kann durchaus größer sein, wobei die Variationsbreite mit steigenden x-Werten zunimmt und beispielsweise eine große Anzahl (EO)-Gruppen, kombiniert mit einer geringen Anzahl (PO)-Gruppen einschließt, oder umgekehrt.

[0036] Bevorzugte endgruppenverschlossene poly(oxyalkylierte) Alkohole der oben stehenden Formel weisen Werte von $k = 1$ und $j = 1$ auf, so dass sich die vorstehende Formel zu $R^1O[CH_2CH(R^3)O]_xCH_2CH(OH)CH_2OR^2$ vereinfacht. In der letztgenannten Formel sind R^1 , R^2 und R^3 wie oben definiert und x steht für Zahlen von 1 bis 30, vorzugsweise von 1 bis 20 und insbesondere von 6 bis 18. Besonders bevorzugt sind Tenside, bei denen die Reste R^1 und R^2 9 bis 14 C-Atome aufweisen, R^3 für H steht und x Werte von 6 bis 15 annimmt.

[0037] Als ebenfalls wirkungsvoll haben sich schließlich die nichtionischen Tenside der allgemeinen Formel



erwiesen, in der

- R^1 für einen geradkettigen oder verzweigten, gesättigten oder ein- bzw. mehrfach ungesättigten C_{6-24} -Alkyl- oder Alkenylrest steht;
- R^2 für einen linearen oder verzweigten Kohlenwasserstoffrest mit 2 bis 26 Kohlenstoffatomen steht;
- A für einen Rest aus der Gruppe CH_2CH_2 , $CH_2CH_2CH_2$, $CH_2CH(CH_3)$, vorzugsweise für CH_2CH_2 steht, und
- w für Werte zwischen 1 und 120, vorzugsweise 10 bis 80, insbesondere 20 bis 40 steht

[0038] Zur Gruppe dieser nichtionischen Tenside zählen beispielsweise die C_{4-22} Fettalkohol-(EO)₁₀₋₈₀-2-hydroxyalkylether, insbesondere auch die C_{8-12} Fettalkohol-(EO)₂₂-2-hydroxydecylether und die C_{4-22} Fettalkohol-(EO)₄₀₋₈₀-2-hydroxyalkylether.

[0039] In verschiedenen Ausführungsformen der Erfindung können anstelle der oben definierten endgruppenverschlossenen Hydroxymischether auch die entsprechenden nichtendgruppenverschlossenen Hydroxymischether eingesetzt werden. Diese können den obigen Formeln genügen, wobei R^2 aber Wasserstoff ist und R^1 , R^3 , A, A', A'', A''', w, x, y und z wie oben definiert sind.

[0040] Im erfindungsgemäßen Klarspülmittel können anionische, kationische und/oder amphotere Tenside eingesetzt werden.

[0041] Als anionische Tenside eignen sich in den Klarspülmitteln alle anionischen oberflächenaktiven Stoffe. Diese sind gekennzeichnet durch eine wasserlöslich machende, anionische Gruppe wie z. B. eine Carboxylat-, Sulfat-, Sulfonat- oder Phosphat-Gruppe und eine lipophile Alkylgruppe mit etwa 8 bis 30 C-Atomen. Zusätzlich können im Molekül Glykol- oder Polyglykolether-Gruppen, Ester-, Ether- und Amidgruppen sowie Hydroxylgruppen enthalten sein. Geeignete anionische Tenside liegen vorzugsweise in Form der Natrium-, Kalium- und Ammonium- sowie der Mono-, Di- und Trialkanolammoniumsalze mit 2 bis 4 C-Atomen in der Alkanolgruppe vor.

[0042] Bevorzugte anionische Tenside in den Wasch- oder Reinigungsmitteln sind Alkylsulfate, Alkylpolyglykolethersulfate und Ethercarbonsäuren mit 10 bis 18 C-Atomen in der Alkylgruppe und bis zu 12 Glykolethergruppen im Molekül.

[0043] An Stelle der vorgenannten anionischen Tenside oder in Verbindung mit ihnen können auch kationische und/oder amphotere Tenside eingesetzt werden.

[0044] Geeignete Amphotenside sind beispielsweise Betaine der Formel $(R^{iii})(R^{iv})(R^v)N^+CH_2COO^-$, in der R^{iii} einen gegebenenfalls durch Heteroatome oder Heteroatomgruppen unterbrochenen Alkylrest mit 8 bis 25, vorzugsweise 10 bis 21 Kohlenstoffatomen und R^{iv} sowie R^v gleichartige oder verschiedene Alkylreste mit 1 bis 3 Kohlenstoffatomen bedeuten, insbesondere C_{10} - C_{18} -Alkyl-dimethylcarboxymethylbetain und C_{11} - C_{17} -Alkylamidopropyl-dimethylcarboxymethylbetain.

[0045] Geeignete Kationenside sind u.a. die quartären Ammoniumverbindungen der Formel $(R^{vi})(R^{vii})(R^{viii})(R^{ix})N^+X^-$, in der R^{vi} bis R^{ix} für vier gleich- oder verschiedenartige, insbesondere zwei lang- und zwei kurzkettige, Alkylreste und X^- für ein Anion, insbesondere ein Halogenidion, stehen, beispielsweise Didecyl-dimethyl-ammoniumchlorid, Alkylbenzyl-didecyl-ammoniumchlorid und deren Mischungen. Weitere geeignete kationische Tenside sind die quaternären oberflächenaktiven Verbindungen, insbesondere mit einer Sulfonium-, Phosphonium-, Jodonium- oder Arsoniumgruppe, die auch als antimikrobielle Wirkstoffe bekannt sind. Durch den Einsatz von quaternären oberflächenaktiven Verbindungen mit antimikrobieller Wirkung kann das Mittel mit einer antimikrobiellen Wirkung ausgestaltet werden bzw. dessen gegebenenfalls aufgrund anderer Inhaltsstoffe bereits vorhandene antimikrobielle Wirkung verbessert werden.

[0046] In maschinellen Klarspülmitteln beträgt der Gehalt an anionische, kationischen und/oder amphoteren Tensiden vorzugsweise weniger als 6 Gew.-%, bevorzugt weniger als 4 Gew.-%, ganz besonders bevorzugt weniger als 2 Gew.-%.

% und insbesondere weniger als 1 Gew.-%. Klarspülmittel, welche keine anionischen, kationischen oder amphoteren Tenside enthalten, werden besonders bevorzugt.

[0047] Es können ein oder mehrere Polyole in der erfindungsgemäßen Zusammensetzung eingesetzt werden. Polyole sind organische Verbindungen, die mehrere Hydroxygruppen aufweisen. Mehrere bedeutet hier, dass mehr als eine und damit mindestens zwei Hydroxygruppen pro Molekül vorliegen. Ebenfalls können Polyole mehr als zwei, also drei oder vier oder mehr Hydroxygruppen aufweisen.

[0048] Bevorzugt enthält das erfindungsgemäße Klarspülmittel als Polyol Ethylenglycol, Propan-1,2-diol, Propan-1,3-diol, Dipropylenglycol oder Mischungen davon. Dipropylenglycol bezeichnet in dieser Anmeldung ein Gemisch der Isomere 1,1'-Oxydi-2-propanol, 2,2'-Oxydi-1-propanol und 2-(2-Hydroxypropoxy)-1-propanol, wobei 1,1'-Oxydi-2-propanol das bezüglich der Menge dominierende Isomer in diesem Gemisch ist. Besonders bevorzugt enthält das erfindungsgemäße Mittel Propan-1,2-diol und/oder Propan-1,3-diol, ganz besonders bevorzugt enthält es Propan-1,2-diol.

[0049] Ein bevorzugter Gegenstand der vorliegenden Anmeldung ist daher ein Klarspülmittel, bei dem das Polyol ausgewählt ist aus der Gruppe von Ethylenglycol, Propan-1,2-diol, Propan-1,3-diol, Dipropylenglycol oder Mischungen davon, besonders bevorzugt aus Propan-1,2-diol und/oder Propan-1,3-diol, ganz besonders bevorzugt enthält es Propan-1,2-diol.

[0050] Das erfindungsgemäße Mittel enthält mindestens ein nichtionisches Tensid und mindestens ein Polyol. In einer bevorzugten Ausführungsform liegen im erfindungsgemäßen Mittel nichtionisches Tensid und Polyol in einem Gewichtsverhältnis von 4:1 bis 1:4, bevorzugt von 3:1 bis 1:3, besonders bevorzugt von 3:2 bis 2:3, zueinander vor.

[0051] Ein bevorzugter Gegenstand ist daher ein Klarspülmittel, in welchem nichtionisches Tensid und Polyol in einem Gewichtsverhältnis von 4:1 bis 1:4, bevorzugt von 3:1 bis 1:3, besonders bevorzugt von 3:2 bis 2:3, zueinander vorliegen.

[0052] Ein weiterer bevorzugter Gegenstand ist ebenfalls ein Klarspülmittel, bei dem das Polyol ausgewählt ist aus der Gruppe von Ethylenglycol, Propan-1,2-diol, Propan-1,3-diol, Dipropylenglycol oder Mischungen davon, besonders bevorzugt aus Propan-1,2-diol und/oder Propan-1,3-diol, ganz besonders bevorzugt ist das wenigstens eine Polyol Propan-1,2-diol, und/oder in welchem nichtionisches Tensid und Polyol in einem Gewichtsverhältnis von 4:1 bis 1:4, bevorzugt von 3:1 bis 1:3, besonders bevorzugt von 3:2 bis 2:3, zueinander vorliegen.

[0053] Das erfindungsgemäße Mittel enthält bevorzugt 10 bis 60 Gew.-% Polyol, besonders bevorzugt 20 bis 55 Gew.-%, ganz besonders bevorzugt 30 bis 50 Gew.-%.

[0054] Ein bevorzugter Gegenstand der vorliegenden Anmeldung ist daher ein Klarspülmittel, welches 10 bis 60 Gew.-% Polyol, besonders bevorzugt 20 bis 55 Gew.-%, ganz besonders bevorzugt 30 bis 50 Gew.-%, bezogen auf die Gesamtmenge an Klarspülmittel, aufweist.

[0055] Ein weiterer bevorzugter Gegenstand ist daher ein Klarspülmittel, welches 10 bis 60 Gew.-% Polyol, besonders bevorzugt 20 bis 55 Gew.-%, ganz besonders bevorzugt 30 bis 50 Gew.-% aufweist und/oder welches 10 bis 60 Gew.-% nichtionisches Tensid, besonders bevorzugt 20 bis 55 Gew.-%, ganz besonders bevorzugt 30 bis 50 Gew.-%, jeweils bezogen auf die Gesamtmenge an Klarspülmittel, aufweist.

[0056] Außerdem ein bevorzugter Gegenstand ist ein Klarspülmittel, welches 10 bis 60 Gew.-% Polyol, besonders bevorzugt 20 bis 55 Gew.-%, ganz besonders bevorzugt 30 bis 50 Gew.-% aufweist und/oder welches 10 bis 60 Gew.-% nichtionisches Tensid, besonders bevorzugt 20 bis 55 Gew.-%, ganz besonders bevorzugt 30 bis 50 Gew.-%, jeweils bezogen auf die Gesamtmenge an Klarspülmittel, aufweist und bei dem das Polyol ausgewählt ist aus der Gruppe von Ethylenglycol, Propan-1,2-diol, Propan-1,3-diol, Dipropylenglycol oder Mischungen davon, besonders bevorzugt aus Propan-1,2-diol und/oder Propan-1,3-diol, ganz besonders bevorzugt ist das wenigstens eine Polyol Propan-1,2-diol.

[0057] Maschinelle Geschirrspülmittel weisen üblicherweise Gerüststoffe auf. Als Gerüststoffe, die in diesen Mitteln enthalten sein können, sind insbesondere Silikate, Aluminiumsilikate (insbesondere Zeolithe), Carbonate, Phosphonate, organische (Co)builder, wie beispielsweise Salze organischer Di- und Polycarbonsäuren, sowie Mischungen dieser Stoffe zu nennen.

[0058] Es können in maschinellen Geschirrspülmitteln beispielsweise kristalline schichtförmige Silikate der allgemeinen Formel $\text{NaMSi}_x\text{O}_{2x+1} \cdot y \text{H}_2\text{O}$ eingesetzt werden, worin M Natrium oder Wasserstoff darstellt, x eine Zahl von 1,9 bis 22, vorzugsweise von 1,9 bis 4, wobei besonders bevorzugte Werte für x 2, 3 oder 4 sind, und y für eine Zahl von 0 bis 33, vorzugsweise von 0 bis 20 steht. Insbesondere zu nennen sind sowohl β - als auch δ -Natriumdisilikate $\text{Na}_2\text{Si}_2\text{O}_5 \cdot y \text{H}_2\text{O}$ sowie weiterhin vor allem Na-SKS-5 (α - $\text{Na}_2\text{Si}_2\text{O}_5$), Na-SKS-7 (β - $\text{Na}_2\text{Si}_2\text{O}_5$, Natrosilit), Na-SKS-9 ($\text{NaHSi}_2\text{O}_5 \cdot \text{H}_2\text{O}$), Na-SKS-10 ($\text{NaHSi}_2\text{O}_5 \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$, Kanemit), Na-SKS-11 (t - $\text{Na}_2\text{Si}_2\text{O}_5$) und Na-SKS-13 (NaHSi_2O_5), insbesondere aber Na-SKS-6 (δ - $\text{Na}_2\text{Si}_2\text{O}_5$).

[0059] Einsetzbar sind auch amorphe Natriumsilikate mit einem Modul $\text{Na}_2\text{O}:\text{SiO}_2$ von 1:2 bis 1:3,3, vorzugsweise von 1:2 bis 1:2,8 und insbesondere von 1:2 bis 1:2,6, welche vorzugsweise löseverzögert sind und Sekundärwascheigenschaften aufweisen.

[0060] Weitere Gerüststoffe sind die Alkaliträger. Als Alkaliträger gelten beispielsweise Alkalimetallhydroxide, Alkalimetallcarbonate, Alkalimetallhydrogencarbonate, Alkalimetallsesquicarbonat, die genannten Alkalisilikate, Alkalimetalsilikate, und Mischungen der vorgenannten Stoffe, wobei bevorzugt die Alkalicarbonate, insbesondere Natriumcarbonat, Natriumhydrogencarbonat oder Natriumsesquicarbonat eingesetzt werden können.

[0061] Die Mittel können als Gerüststoff auch Phosphonate enthalten, die erfindungsgemäß nicht unter die Phosphate subsummiert werden. Als Phosphonat-Verbindung wird vorzugsweise ein Hydroxyalkan- und/oder Aminoalkanphosphonat eingesetzt. Unter den Hydroxyalkanphosphonaten ist das 1-Hydroxyethan-1,1-diphosphonat (HEDP) von besonderer Bedeutung. Als Aminoalkanphosphonate kommen vorzugsweise Ethylendiamin-tetramethylenphosphonat (EDTMP), Diethylentriaminpentamethylenphosphonat (DTPMP) sowie deren höhere Homologe in Frage.

[0062] Als organische (Co)builder sind insbesondere Polycarboxylate / Polycarbonsäuren, polymere Polycarboxylate, Asparaginsäure, Polyacetale, Dextrine, weitere organische Cobuilder sowie die bereits oben als Gerüststoffe genannten Phosphonate zu nennen. Diese Stoffklassen werden nachfolgend beschrieben.

[0063] Brauchbare organische Gerüstsubstanzen sind beispielsweise die in Form der freien Säure und/oder ihrer Natriumsalze einsetzbaren Polycarbonsäuren, wobei unter Polycarbonsäuren solche Carbonsäuren verstanden werden, die mehr als eine Säurefunktion tragen. Beispielsweise sind dies Citronensäure, Adipinsäure, Bernsteinsäure, Glutarsäure, Äpfelsäure, Weinsäure, Maleinsäure, Fumarsäure, Zuckersäuren, Nitrilotriessigsäure (NTA), sofern ein derartiger Einsatz aus ökologischen Gründen nicht zu beanstanden ist, sowie Mischungen aus diesen. Die freien Säuren besitzen neben ihrer Builderwirkung typischerweise auch die Eigenschaft einer Säuerungskomponente und dienen somit auch zur Einstellung eines niedrigeren und milderen pH-Wertes der Geschirrspülmittel. Insbesondere sind hierbei Citronensäure, Bernsteinsäure, Glutarsäure, Adipinsäure, Gluconsäure und beliebige Mischungen aus diesen zu nennen.

[0064] Eine weitere bedeutende Klasse der phosphatfreien Gerüststoffe stellen Aminocarbonsäuren und/oder ihre Salze dar. Besonders bevorzugte Vertreter dieser Klasse sind Methylglycindiessigsäure (MGDA) und/oder ihre Salze sowie Glutamindiessigsäure (GLDA) und/oder ihre Salze oder Ethylendiamindiessigsäure (EDDS) und/oder ihre Salze.

[0065] In einer möglichen Ausführungsform enthält das erfindungsgemäße Mittel bevorzugt bis zu 5 Gew.-%, besonders bevorzugt bis zu 2 Gew.-% Gerüststoffe, bezogen auf die Gesamtmenge an Klarspülmittel.

[0066] In einer bevorzugten Ausführungsform enthalten die erfindungsgemäßen Klarspülmittel keinen der genannten Gerüststoffe. Dies bedeutet, bevorzugt sind die erfindungsgemäßen Mittel im Wesentlichen frei von Silikaten und/oder Aluminiumsilikaten und/oder Carbonaten und/oder Phosphonaten und/oder organischen (Co)buildern, d.h. die erfindungsgemäßen Mittel enthalten die genannten Gerüststoffe bevorzugt in Mengen weniger 1 Gew.-%, vorzugsweise weniger 0,1 Gew.-%, und/oder sie enthalten keinen bewusst zugesetzten Gerüststoff.

[0067] Ein bevorzugter Gegenstand ist daher ein Klarspülmittel, welches keinen Gerüststoff aufweist.

[0068] Der pH-Wert des erfindungsgemäßen Klarspülmittels kann durch übliche pH-Regulatoren eingestellt werden. In bevorzugten Ausführungsformen ist der pH-Wert des Mittels derart gewählt, dass eine 1%ige wässrige Lösung des Klarspülmittels bei 20 °C einen pH-Wert im Bereich von 5,5 bis 8,5, bevorzugt von 6,0 bis 8,0, besonders bevorzugt von 6,5 bis 7,5, aufweist.

[0069] Ein bevorzugter Gegenstand ist daher ein Klarspülmittel, dessen 1%ige wässrige Lösung bei 20 °C einen pH-Wert im Bereich von 5,5 bis 8,5 aufweist.

[0070] Das erfindungsgemäße Klarspülmittel enthält bevorzugt Wasser. Bevorzugt ist Wasser in einer Menge von bis zu 25 Gew.-%, besonders bevorzugt bis zu 15 Gew.-% im erfindungsgemäßen Klarspülmittel enthalten. In insbesondere bevorzugten Ausführungsformen enthält das erfindungsgemäße Klarspülmittel von 5 bis 25 Gew.-% bzw. von 10 bis 20 Gew.-% Wasser, bezogen auf die Gesamtmenge an Klarspülmittel.

[0071] Ein bevorzugter Gegenstand ist daher ein Klarspülmittel, das Wasser, bevorzugt in einer Menge von bis zu 25 Gew.-%, besonders bevorzugt bis zu 15 Gew.-%, bezogen auf die Gesamtmenge an Klarspülmittel, aufweist.

[0072] Das erfindungsgemäße Klarspülmittel kann außerdem Polymere enthalten. Beispielsweise können Polyethylenglycole im erfindungsgemäßen Klarspülmittel enthalten sein. Polyethylenglycole eines bestimmten Molekulargewichtsbereichs können zum Beispiel als Lösungsmittel im erfindungsgemäßen Klarspülmittel eingesetzt werden. Bevorzugt handelt es sich dabei um Polyethylenglycole mit einem mittleren Molekulargewicht von 150 bis 600 g/mol, besonders bevorzugt von 190 bis 400 g/mol. Besonders geeignete Polyethylenglycole besitzen beispielsweise 4 bis 8 Wiederholungseinheiten und weisen damit eine Molmasse von 194 g/mol, 238 g/mol, 282 g/mol, 326 g/mol bzw. 370 g/mol auf. In bestimmten Ausführungsformen kann das erfindungsgemäße Klarspülmittel daher Polyethylenglycol, bevorzugt mit einem mittleren Molekulargewicht von 150 bis 600 g/mol, besonders bevorzugt mit einem mittleren Molekulargewicht von 190 bis 400 g/mol, enthalten.

[0073] Das erfindungsgemäße Klarspülmittel kann weitere Arten von Polymeren enthalten. Maschinelle Geschirrspülmittel weisen oftmals Homo- und/oder Copolymere von Maleinsäure und/oder ihren Salzen, Acrylsäure und/oder ihren Salzen, Methacrylsäure und/oder ihren Salzen auf. Diese Arten von Polymeren können ebenfalls im erfindungsgemäßen Klarspülmittel enthalten sein. Es ist allerdings erfindungsgemäß bevorzugt, dass das erfindungsgemäße Klarspülmittel kein Polymer enthaltend Monomere aus der Gruppe von Maleinsäure und/oder ihre Salze, Acrylsäure und/oder ihre Salze, Methacrylsäure und/oder ihre Salze aufweist.

[0074] Ein bevorzugter Gegenstand ist daher ein Klarspülmittel, das kein Polymer enthaltend Monomere aus der Gruppe von Maleinsäure und/oder ihre Salze, Acrylsäure und/oder ihre Salze, Methacrylsäure und/oder ihre Salze aufweist.

[0075] Ein bevorzugter Gegenstand im Rahmen der vorliegenden Anmeldung ist daher ein Klarspülmittel, bei dem

das Polyol ausgewählt ist aus der Gruppe von Ethylenglycol, Propan-1,2-diol, Propan-1,3-diol, Dipropylenglycol oder Mischungen davon, besonders bevorzugt aus Propan-1,2-diol und/oder Propan-1,3-diol, ganz besonders bevorzugt ist das wenigstens eine Polyol Propan-1,2-diol, und/oder in welchem nichtionisches Tensid und Polyol in einem Gewichtsverhältnis von 4:1 bis 1:4, bevorzugt von 3:1 bis 1:3, besonders bevorzugt von 3:2 bis 2:3, zueinander vorliegen und/oder welches keinen Gerüststoff und/oder kein Polymer enthaltend Monomere aus der Gruppe von Maleinsäure und/oder ihre Salze, Acrylsäure und/oder ihre Salze, Methacrylsäure und/oder ihre Salze aufweist und wobei als nichtionisches Tensid bevorzugt mindestens ein Tensid nach Formel $R^1O[C_2H_4O]_x[C_4H_8O]_yR^2$ eingesetzt wird, wobei, in vorgenannter Formel, R^1 für einen linearen oder verzweigten aliphatischen Kohlenwasserstoffrest mit 8 bis 20 Kohlenstoffatomen, insbesondere 10 bis 18 Kohlenstoffatomen, beispielsweise 10, 12, 14, 16 oder 18 Kohlenstoffatomen, oder Mischungen hieraus steht; R^2 für H oder einen linearen oder verzweigten Kohlenwasserstoffrest mit 2 bis 26 Kohlenstoffatomen oder Mischungen derartiger Kohlenwasserstoffreste, vorzugsweise H steht; x für Werte zwischen 5 und 40, vorzugsweise zwischen 8 bis 36, insbesondere zwischen 12 und 35, beispielsweise 12, 13, 14, 15, 16, 17, 18, 19, 20, 21, 22, 23, 24, 25, 26, 27, 28, 29, 30, 31, 32, 33, 34, oder 35, steht; und y für Werte zwischen 1 und 20, vorzugsweise zwischen 2 bis 18, insbesondere zwischen 3 und 16, wie z.B. 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10, 11, 12, 13, 14, 15, oder 16, steht. Ein weiterer bevorzugter Gegenstand im Rahmen der vorliegenden Anmeldung ist daher ein Klarspülmittel, das 10 bis 60 Gew.-% Polyol, besonders bevorzugt 20 bis 55 Gew.-%, ganz besonders bevorzugt 30 bis 50 Gew.-% aufweist und/oder welches 10 bis 60 Gew.-% nichtionisches Tensid, besonders bevorzugt 20 bis 55 Gew.-%, ganz besonders bevorzugt 30 bis 50 Gew.-%, jeweils bezogen auf die Gesamtmenge an Klarspülmittel, aufweist und bei dem das Polyol ausgewählt ist aus der Gruppe von Ethylenglycol, Propan-1,2-diol, Propan-1,3-diol, Dipropylenglycol oder Mischungen davon, besonders bevorzugt aus Propan-1,2-diol und/oder Propan-1,3-diol, ganz besonders bevorzugt ist das wenigstens eine Polyol Propan-1,2-diol, und/oder das Wasser aufweist, bevorzugt in einer Menge von bis zu 25 Gew.-%, besonders bevorzugt bis zu 15 Gew.-%, bezogen auf die Gesamtmenge an Klarspülmittel, und wobei als nichtionisches Tensid bevorzugt mindestens ein Tensid nach Formel $R^1O[C_2H_4O]_x[C_4H_8O]_yR^2$ eingesetzt wird, wobei, in vorgenannter Formel, R^1 für einen linearen oder verzweigten aliphatischen Kohlenwasserstoffrest mit 8 bis 20 Kohlenstoffatomen, insbesondere 10 bis 18 Kohlenstoffatomen, beispielsweise 10, 12, 14, 16 oder 18 Kohlenstoffatomen, oder Mischungen hieraus steht; R^2 für H oder einen linearen oder verzweigten Kohlenwasserstoffrest mit 2 bis 26 Kohlenstoffatomen oder Mischungen derartiger Kohlenwasserstoffreste, vorzugsweise H steht; x für Werte zwischen 5 und 40, vorzugsweise zwischen 8 bis 36, insbesondere zwischen 12 und 35, beispielsweise 12, 13, 14, 15, 16, 17, 18, 19, 20, 21, 22, 23, 24, 25, 26, 27, 28, 29, 30, 31, 32, 33, 34, oder 35, steht; und y für Werte zwischen 1 und 20, vorzugsweise zwischen 2 bis 18, insbesondere zwischen 3 und 16, wie z.B. 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10, 11, 12, 13, 14, 15, oder 16, steht.

[0076] Noch ein weiterer bevorzugter Gegenstand im Rahmen der vorliegenden Anmeldung ist daher ein Klarspülmittel, bei dem das Polyol ausgewählt ist aus der Gruppe von Ethylenglycol, Propan-1,2-diol, Propan-1,3-diol, Dipropylenglycol oder Mischungen davon, besonders bevorzugt aus Propan-1,2-diol und/oder Propan-1,3-diol, ganz besonders bevorzugt ist das wenigstens eine Polyol Propan-1,2-diol, und/oder in welchem nichtionisches Tensid und Polyol in einem Gewichtsverhältnis von 4:1 bis 1:4, bevorzugt von 3:1 bis 1:3, besonders bevorzugt von 3:2 bis 2:3, zueinander vorliegen und/oder welches keinen Gerüststoff aufweist und/oder das Wasser aufweist, bevorzugt in einer Menge von bis zu 25 Gew.-%, besonders bevorzugt bis zu 15 Gew.-%, bezogen auf die Gesamtmenge an Klarspülmittel, und wobei als nichtionisches Tensid bevorzugt mindestens ein Tensid nach Formel $R^1O[C_2H_4O]_x[C_4H_8O]_yR^2$ eingesetzt wird, wobei, in vorgenannter Formel, R^1 für einen linearen oder verzweigten aliphatischen Kohlenwasserstoffrest mit 8 bis 20 Kohlenstoffatomen, insbesondere 10 bis 18 Kohlenstoffatomen, beispielsweise 10, 12, 14, 16 oder 18 Kohlenstoffatomen, oder Mischungen hieraus steht; R^2 für H oder einen linearen oder verzweigten Kohlenwasserstoffrest mit 2 bis 26 Kohlenstoffatomen oder Mischungen derartiger Kohlenwasserstoffreste, vorzugsweise H steht; x für Werte zwischen 5 und 40, vorzugsweise zwischen 8 bis 36, insbesondere zwischen 12 und 35, beispielsweise 12, 13, 14, 15, 16, 17, 18, 19, 20, 21, 22, 23, 24, 25, 26, 27, 28, 29, 30, 31, 32, 33, 34, oder 35, steht; und y für Werte zwischen 1 und 20, vorzugsweise zwischen 2 bis 18, insbesondere zwischen 3 und 16, wie z.B. 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10, 11, 12, 13, 14, 15, oder 16, steht.

[0077] Die hierin beschriebenen Klarspülmittel werden vorzugsweise zu Dosiereinheiten vorkonfektioniert. Diese Dosiereinheiten umfassen vorzugsweise die für einen Klarspülgang notwendige Menge an oberflächenaktiven Substanzen. Bevorzugte Dosiereinheiten weisen ein Gewicht von 0,25 g bis 25 g, bevorzugt von 1 g bis 7,5 g, besonders bevorzugt von 3 g bis 6 g auf. Bevorzugte Dosiereinheiten weisen nichtionisches Tensid in einer Menge von 0,1 g bis 10 g, bevorzugt von 0,3 g bis 5 g und besonders bevorzugt von 0,5 bis 3 g auf.

[0078] Vorgefertigten Dosiereinheiten der hierin beschriebenen Klarspülmittel weisen eine wasserlösliche Umhüllung auf.

[0079] Ein bevorzugter Gegenstand ist daher ein Klarspülmittel, welches als vorportionierte Einmalportion in einer wasserlöslichen Umhüllung vorliegt.

[0080] Ein weiterer bevorzugter Gegenstand ist ein Klarspülmittel, welches als vorportionierte Einmalportion in einer wasserlöslichen Umhüllung vorliegt, wobei die Einmalportion eine Menge an Klarspülmittel von 0,25 g bis 25 g, bevorzugt von 1 g bis 7,5 g, besonders bevorzugt von 3 g bis 6 g aufweist.

[0081] Ein weiterer bevorzugter Gegenstand ist ein Klarspülmittel, welches als vorportionierte Einmalportion in einer wasserlöslichen Umhüllung vorliegt, wobei die Einmalportion eine Menge an nichtionischem Tensid von 0,1 g bis 10 g, bevorzugt von 0,3 g bis 5 g und besonders bevorzugt von 0,5 bis 3 g aufweist.

[0082] Diese wasserlösliche Umhüllung wird vorzugsweise aus einem wasserlöslichen Folienmaterial, welches ausgewählt ist aus der Gruppe, bestehend aus Polymeren oder Polymergemischen, gebildet. Die Umhüllung kann aus einer oder aus zwei oder mehr Lagen aus dem wasserlöslichen Folienmaterial gebildet werden. Das wasserlösliche Folienmaterial der ersten Lage und der weiteren Lagen, falls vorhanden, kann gleich oder unterschiedlich sein. Besonders bevorzugt sind Folien, die beispielsweise zu Verpackungen wie Schläuchen oder Kissen verklebt und/oder versiegelt werden können, nachdem sie mit einem Mittel befüllt wurden.

[0083] Die wasserlösliche Verpackung kann eine oder mehr Kammern aufweisen. Das Mittel kann in einer oder mehreren Kammern, falls vorhanden, der wasserlöslichen Umhüllung enthalten sein. Die Menge an Mittel entspricht vorzugsweise der vollen oder halben Dosis, die für einen Spülgang benötigt wird.

[0084] Es ist bevorzugt, dass die wasserlösliche Umhüllung Polyvinylalkohol oder ein Polyvinylalkoholcopolymer enthält. Wasserlösliche Umhüllungen, die Polyvinylalkohol oder ein Polyvinylalkoholcopolymer enthalten, weisen eine gute Stabilität bei einer ausreichend hohen Wasserlöslichkeit, insbesondere Kaltwasserlöslichkeit, auf.

[0085] Geeignete wasserlösliche Folien zur Herstellung der wasserlöslichen Umhüllung basieren bevorzugt auf einem Polyvinylalkohol oder einem Polyvinylalkoholcopolymer, dessen Molekulargewicht im Bereich von 10.000 bis 1.000.000 g/mol-1, vorzugsweise von 20.000 bis 500.000 g/mol-1, besonders bevorzugt von 30.000 bis 100.000 g/mol-1 und insbesondere von 40.000 bis 80.000 g/mol-1 liegt.

[0086] Die Herstellung von Polyvinylalkohol geschieht üblicherweise durch Hydrolyse von Polyvinylacetat, da der direkte Syntheseweg nicht möglich ist. Ähnliches gilt für Polyvinylalkoholcopolymere, die aus entsprechend aus Polyvinylacetatcopolymeren hergestellt werden. Bevorzugt ist, wenn wenigstens eine Lage der wasserlöslichen Umhüllung einen Polyvinylalkohol umfasst, dessen Hydrolysegrad 70 bis 100 Mol-%, vorzugsweise 80 bis 90 Mol-%, besonders bevorzugt 81 bis 89 Mol-% und insbesondere 82 bis 88 Mol-% ausmacht.

[0087] Einem zur Herstellung der wasserlöslichen Umhüllung geeignetem Polyvinylalkohol-enthaltendem Folienmaterial kann zusätzlich ein Polymer ausgewählt aus der Gruppe umfassend (Meth)Acrylsäure-haltige (Co)Polymere, Polyacrylamide, Oxazolin-Polymere, Polystyrolsulfonate, Polyurethane, Polyester, Polyether, Polymilchsäure oder Mischungen der vorstehenden Polymere zugesetzt sein. Ein bevorzugtes zusätzliches Polymer sind Polymilchsäuren.

[0088] Bevorzugte Polyvinylalkoholcopolymere umfassen neben Vinylalkohol Dicarbonsäuren als weitere Monomere. Geeignete Dicarbonsäuren sind Itaconsäure, Malonsäure, Bernsteinsäure und Mischungen daraus, wobei Itaconsäure bevorzugt ist.

[0089] Ebenfalls bevorzugte Polyvinylalkoholcopolymere umfassen neben Vinylalkohol eine ethylenisch ungesättigte Carbonsäure, deren Salz oder deren Ester. Besonders bevorzugt enthalten solche Polyvinylalkoholcopolymere neben Vinylalkohol Acrylsäure, Methacrylsäure, Acrylsäureester, Methacrylsäureester oder Mischungen daraus.

[0090] Es kann bevorzugt sein, dass das Folienmaterial weitere Zusatzstoffe enthält. Das Folienmaterial kann beispielsweise Weichmacher wie Dipropylenglycol, Ethylenglycol, Diethylenglycol, Propylenglycol, Glycerin, Sorbitol, Mannitol oder Mischungen daraus enthalten. Weitere Zusatzstoffe umfassen beispielsweise Freisetzungshilfen, Füllmittel, Vernetzungsmittel, Tenside, Antioxidationsmittel, UV-Absorber, Antiblockmittel, Antiklebmittel oder Mischungen daraus. Geeignete wasserlösliche Folien zum Einsatz in den wasserlöslichen Umhüllungen der wasserlöslichen Verpackungen gemäß der Erfindung sind Folien, die von der Firma MonoSol LLC beispielsweise unter der Bezeichnung M8630, C8400 oder M8900 vertrieben werden. Andere geeignete Folien umfassen Folien mit der Bezeichnung Solublon® PT, Solublon® GA, Solublon® KC oder Solublon® KL von der Aicello Chemical Europe GmbH oder die Folien VF-HP von Kuraray.

[0091] Ein weiterer bevorzugter Gegenstand ist ein Klarspülmittel, welches als vorportionierte Einmalportion in einer wasserlöslichen Umhüllung vorliegt, wobei die Einmalportion eine Menge an Klarspülmittel von 0,25 g bis 25 g, bevorzugt von 1 g bis 7,5 g, besonders bevorzugt von 3 g bis 6 g aufweist und wobei die wasserlösliche Umhüllung Polyvinylalkohol aufweist.

[0092] Ein weiterer Gegenstand der Erfindung ist die Verwendung von nichtionischem Tensid und Polyol zur Verbesserung der Klarspüleistung.

[0093] Ein weiterer Gegenstand der Erfindung ist ein maschinelles Geschirrspülverfahren zur Reinigung von Geschirr enthaltend die Schritte

- Dosierung eines Reinigungsmittels für die maschinelle Geschirreinigung,
- Dosierung eines Klarspülmittels nach einem der Ansprüche 1 bis 10,
- Durchlaufen eines normalen Reinigungszyklus zur Reinigung von Spülgut, insbesondere verschmutztem Geschirr,

wobei das Reinigungsmittel für die maschinelle Geschirreinigung in fester und/oder flüssiger Form und/oder gelförmig vorliegen kann.

[0094] Übliche Reinigungszyklen in maschinellen Geschirrspülverfahren können einen oder mehrere Vorspülgänge aufweisen und weisen einen oder mehrere Reinigungsgänge, bevorzugt einen Reinigungsgang, sowie einen oder mehrere Klarspülgänge, bevorzugt einen Klarspülgang, auf.

[0095] Bevorzugt sind maschinelle Geschirrspülverfahren, bei welchen der Reinigungsgang bei einer Temperatur im Bereich von 30 °C bis 70 °C, bevorzugt von 35 °C bis 60 °C, besonders bevorzugt von 35 °C bis 50 °C, insbesondere bevorzugt bei 40 bis 45 °C erfolgt und/oder der Klarspülgang bevorzugt bei einer Temperatur im Bereich von 45 °C bis 80 °C, besonders bevorzugt von 50 °C bis 75 °C erfolgt.

[0096] Die im Kontext mit den erfindungsgemäßen Mitteln beschriebenen Ausführungsformen sind ohne Weiteres auch auf die erfindungsgemäßen Verfahren und Verwendungen übertragbar und umgekehrt.

Ausführungsbeispiel:

[0097] Die Klarspülversuche wurden in einer Bosch SMS 86M12 DE mit dem Programm Eco 50°C (Zeitverkürzt) bei einer Wasserhärte von 21°dH in Anwesenheit von 100 g Ballastschmutz (4 g Margarine, 4 g Kartoffelstärke, 1,6 Kochsalz, 16 g Vollei, 74,4 g Wasser) durchgeführt.

[0098] Pro Spülgang wurden 33,6 g Reiniger A bzw. B sowie ggf. zusätzlich die erfindungsgemäße Zusammensetzung eingesetzt.

[0099] Das Spülgut wurde visuell durch Abgleich mit einer Referenzskala ausgewertet (5= keine Flecken; 1 = sehr starke Flecken).

[0100] Das Reiniger B mit Ecosurf Bright 1 war über 4 Wochen bei Raumtemperatur bzw. bei 40°C nicht lagerstabil.

	Reiniger A	Reiniger B	Booster E		
	Gew-%	Gew-%	Gew-%		
Ecosurf Bright 1 (DOW)	-	6,0	40,0		
Propan-1,2-diol	-	-	50,0		
Wasser	52,2	46,2	10,0		
Acusol 810	4,7	4,7	-		
Sulfonsäuregruppen-haltiges Polymer	4,5	4,5	-		
Sorbitol	8,0	8,0	-		
Natriumcitrat	9,5	9,5	-		
Trilon M Max	18,5	18,5	-		
Zitronensäure	1,2	1,2	-		
Kationisches Acrylatcopolymer (Mirapol Surf S 480 PF)	0,5	0,5	-		
Protease (Gew- % an aktivem Enzym)	0,3	0,3	-		
Amylase (Gew- % an aktivem Enzym)	0,1	0,1	-		
Acticide SR 1500	0,5	0,5	-		
	Glas	Edelstahl	Porzellan (Friesland)	Porzellan (Fun Fact.)	Kunststoff
Reiniger A (ohne Ecosurf Bright 1)	2,5	3,0	2,5	2,0	2,5
Reiniger B (mit 2g Ecosurf Bright 1 pro Spülgang)	3,0	3,0	3,0	2,5	2,0
Reiniger A plus Booster E (mit 2g Ecosurf Bright 1 pro Spülgang)	4,5	3,5	4,5	4,0	2,5

[0101] Der Einsatz des Reinigers A in Kombination mit dem Booster E liefert überraschenderweise signifikant bessere Klarspülergebnisse auf Glas und Porzellan als der Einsatz des Reinigers B.

Patentansprüche

1. Klarspülmittel für die maschinelle Geschirreinigung enthaltend wenigstens ein nichtionisches Tensid und wenigstens ein Polyol.
2. Klarspülmittel nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet, dass** nichtionisches Tensid und Polyol in einem Gewichtsverhältnis von 4:1 bis 1:4, bevorzugt von 3:1 bis 1:3, besonders bevorzugt von 3:2 bis 2:3, zueinander vorliegen.
3. Klarspülmittel nach einem der Ansprüche 1 oder 2, **dadurch gekennzeichnet, dass** das Polyol ausgewählt ist aus der Gruppe von Ethylenglycol, Propan-1,2-diol, Propan-1,3-diol, Dipropylenglycol oder Mischungen davon.
4. Klarspülmittel nach einem der vorstehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet, dass** es sich bei dem nichtionischen Tensid um einen alkoxylierten Alkohol handelt, besonders bevorzugt um einen alkoxylierten Alkohol der Formel $R^1O[C_2H_4O]_x[C_4H_8O]_yR^2$, wobei R^1 für einen linearen oder verzweigten aliphatischen Kohlenwasserstoffrest mit 8 bis 20 Kohlenstoffatomen, insbesondere 10 bis 18 Kohlenstoffatomen, beispielsweise 10, 12, 14, 16 oder 18 Kohlenstoffatomen, oder Mischungen hieraus steht; R^2 für H oder einen linearen oder verzweigten Kohlenwasserstoffrest mit 2 bis 26 Kohlenstoffatomen oder Mischungen derartiger Kohlenwasserstoffreste, vorzugsweise H steht; x für Werte zwischen 5 und 40, vorzugsweise zwischen 8 bis 36, insbesondere zwischen 12 und 35, beispielsweise 12, 13, 14, 15, 16, 17, 18, 19, 20, 21, 22, 23, 24, 25, 26, 27, 28, 29, 30, 31, 32, 33, 34, oder 35, steht; und y für Werte zwischen 1 und 20, vorzugsweise zwischen 2 bis 18, insbesondere zwischen 3 und 16, wie z.B. 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10, 11, 12, 13, 14, 15, oder 16, steht.
5. Klarspülmittel nach einem der vorstehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet, dass** das Klarspülmittel 10 bis 60 Gew.-% nichtionisches Tensid und/oder 10 bis 60 Gew.-% Polyol, jeweils bezogen auf die Gesamtmenge an Klarspülmittel, aufweist.
6. Klarspülmittel nach einem der vorstehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet, dass** das Klarspülmittel keinen Gerüststoff aufweist.
7. Klarspülmittel nach einem der vorstehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet, dass** eine 1%ige wässrige Lösung des Klarspülmittels bei 20 °C einen pH-Wert im Bereich von 5,5 bis 8,5 aufweist.
8. Klarspülmittel nach einem der vorstehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet, dass** das Klarspülmittel Wasser, bevorzugt in einer Menge von bis zu 25 Gew.-%, besonders bevorzugt bis zu 15 Gew.-%, bezogen auf die Gesamtmenge an Klarspülmittel, aufweist.
9. Klarspülmittel nach einem der vorstehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet, dass** das Klarspülmittel kein Polymer enthaltend Monomere aus der Gruppe von Maleinsäure und/oder ihre Salze, Acrylsäure und/oder ihre Salze, Methacrylsäure und/oder ihre Salze aufweist.
10. Klarspülmittel nach einem der vorstehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet, dass** das Klarspülmittel als vorportionierte Einmalportion in einer wasserlöslichen Umhüllung vorliegt.
11. Klarspülmittel nach Anspruch 10, **dadurch gekennzeichnet, dass** die Einmalportion eine Menge an Klarspülmittel von 0,25 g bis 25 g, bevorzugt von 1 g bis 7,5 g, besonders bevorzugt von 3 g bis 6 g aufweist.
12. Verwendung von nichtionischem Tensid und Polyol in maschinellen Geschirrspülverfahren zur Verbesserung der Klarspüleistung.
13. Maschinelles Geschirrspülverfahren enthaltend die Schritte
 - Dosierung eines Reinigungsmittels für die maschinelle Geschirreinigung,
 - Dosierung eines Klarspülmittels nach einem der Ansprüche 1 bis 11,
 - Durchlaufen eines normalen Reinigungszyklus zur Reinigung von Spülgut, insbesondere verschmutztem Geschirr,

wobei das Reinigungsmittel für die maschinelle Geschirreinigung in fester und/oder flüssiger Form und/oder gel-förmig vorliegen kann.



EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

 Nummer der Anmeldung
EP 20 21 3008

5

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betrifft Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (IPC)
X	DE 30 05 515 A1 (BASF AG [DE]) 20. August 1981 (1981-08-20) * Seite 5, Zeile 10 - Zeile 18; Ansprüche *	1-7,9	INV. C11D1/72 C11D3/20
X	DE 17 67 173 A1 (HENKEL & CIE GMBH) 2. September 1971 (1971-09-02) * Beispiel 2 *	1-3,5,9,13	
X	DE 10 2012 222268 A1 (HENKEL AG & CO KGAA [DE]) 5. Juni 2014 (2014-06-05) * Absatz [0007]; Ansprüche; Tabellen 1-3 *	1,3,7,8,10-12	
X	EP 0 008 059 A1 (BASF AG [DE]) 20. Februar 1980 (1980-02-20) * Seite 8; Ansprüche; Tabelle *	1,2,4,5,9,12,13	
			RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (IPC)
			C11D
Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt			
Recherchenort Den Haag		Abschlußdatum der Recherche 19. Mai 2021	Prüfer Grittern, Albert
KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTE X : von besonderer Bedeutung allein betrachtet Y : von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer anderen Veröffentlichung derselben Kategorie A : technologischer Hintergrund O : mündliche Offenbarung P : Zwischenliteratur		T : der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze E : älteres Patentdokument, das jedoch erst am oder nach dem Anmeldedatum veröffentlicht worden ist D : in der Anmeldung angeführtes Dokument L : aus anderen Gründen angeführtes Dokument & : Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument	

EPO FORM 1503 03.82 (P04C03)

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

EP 20 21 3008

5 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.

19-05-2021

10	Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument		Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie		Datum der Veröffentlichung
15	DE 3005515	A1	20-08-1981	CA 1171750	A	31-07-1984
				DE 3005515	A1	20-08-1981
				EP 0034275	A1	26-08-1981
				JP S56127698	A	06-10-1981
				US 4340766	A	20-07-1982
20	DE 1767173	A1	02-09-1971	DE 1767173	A1	02-09-1971
				FR 1597176	A	22-06-1970
25	DE 102012222268	A1	05-06-2014	DE 102012222268	A1	05-06-2014
				EP 2929002	A1	14-10-2015
				WO 2014086505	A1	12-06-2014
30	EP 0008059	A1	20-02-1980	AT 51	T	15-05-1981
				DE 2833991	A1	21-02-1980
				EP 0008059	A1	20-02-1980
				US 4239552	A	16-12-1980
35						
40						
45						
50						
55						

EPO FORM P0461

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