

(19)



Europäisches Patentamt

European Patent Office

Office européen des brevets



(11)

**EP 1 129 172 B1**

(12)

**EUROPÄISCHE PATENTSCHRIFT**

(45) Veröffentlichungstag und Bekanntmachung des Hinweises auf die Patenterteilung:  
**11.05.2005 Patentblatt 2005/19**

(51) Int Cl.7: **C11D 17/00**, C11D 1/74,  
C11D 1/825

(21) Anmeldenummer: **99955925.5**

(86) Internationale Anmeldenummer:  
**PCT/EP1999/008289**

(22) Anmeldetag: **30.10.1999**

(87) Internationale Veröffentlichungsnummer:  
**WO 2000/027987 (18.05.2000 Gazette 2000/20)**

(54) **KLARSPÜLER FÜR DAS MASCHINELLE GESCHIRRSPÜLEN**

CLEAR-RINSING AGENTS FOR MACHINE DISHWASHING

AGENTS MOUILLANTS POUR LE LAVAGE EN MACHINE DE LA VAISSELLE

(84) Benannte Vertragsstaaten:  
**DE ES FR GB IT**

(30) Priorität: **09.11.1998 DE 19851453**

(43) Veröffentlichungstag der Anmeldung:  
**05.09.2001 Patentblatt 2001/36**

(73) Patentinhaber: **Cognis Deutschland GmbH & Co. KG**  
**40589 Düsseldorf (DE)**

(72) Erfinder:  
• **KÖSTER, Rita**  
**D-40223 Düsseldorf (DE)**  
• **BEHLER, Ansgar**  
**D-46240 Bottrop (DE)**

• **SCHMID, Karl-Heinz**  
**D-40822 Mettmann (DE)**  
• **NEUSS, Michael**  
**D-50997 Köln (DE)**

(56) Entgegenhaltungen:  
**EP-A- 0 034 039 DE-A- 4 225 136**  
**US-A- 3 539 518**

• **"CHEMICAL ABSTRACTS + INDEXES,US,AMERICAN CHEMICAL SOCIETY. COLUMBUS" JP 5202382, XP000408014 ISSN: 0009-2258**

Bemerkungen:

Die Akte enthält technische Angaben, die nach dem Eingang der Anmeldung eingereicht wurden und die nicht in dieser Patentschrift enthalten sind.

Anmerkung: Innerhalb von neun Monaten nach der Bekanntmachung des Hinweises auf die Erteilung des europäischen Patents kann jedermann beim Europäischen Patentamt gegen das erteilte europäische Patent Einspruch einlegen. Der Einspruch ist schriftlich einzureichen und zu begründen. Er gilt erst als eingelegt, wenn die Einspruchsgebühr entrichtet worden ist. (Art. 99(1) Europäisches Patentübereinkommen).

**EP 1 129 172 B1**

## Beschreibung

**[0001]** Gegenstand der vorliegenden Erfindung sind Klarspüler für das maschinelle Geschirrspülen enthaltend alkoxylierte Carbonsäureester, insbesondere solche, die durch Umsetzung von Carbonsäureester und Alkylenoxiden in Gegenwart calcinierter Hydrotalcite hergestellt worden sind sowie die Verwendung der alkoxylierten Carbonsäureester als Tensid zur Herstellung derartiger Klarspüler.

**[0002]** An maschinell gespültes Geschirr werden heute häufig höhere Anforderungen gestellt als an manuell gespültes Geschirr. So wird auch ein von Speiseresten völlig gereinigtes Geschirr dann als nicht einwandfrei bewertet, wenn es nach dem maschinellen Geschirrspülen noch weißliche, auf Wasserhärte oder anderen mineralischen Salzen beruhende Flecken aufweist, die mangels Netzmittel aus eingetrockneten Wassertropfen stammen.

**[0003]** Um glanzklares und fleckenloses Geschirr zu erhalten, setzt man daher heute mit Erfolg Klarspüler ein. Der Zusatz von Klarspüler am Ende des Spülprogramms sorgt dafür, daß das Wasser möglichst vollständig vom Spülgut abläuft, so daß die unterschiedlichen Oberflächen am Ende des Spülprogramms rückstandsfrei und makellos glänzend sind.

**[0004]** Marktübliche Klarspülmittel stellen Gemische aus nichtionischen Tensiden, Lösungsvermittlern (z. B. Cumolsulfonat), organischen Säuren (z.B. Citronensäure) und Lösungsmitteln (z.B. Ethanol), Wasser sowie ggf. Konservierungsmittel und Duftstoffe dar. Die Aufgabe der Tenside in diesen Mitteln besteht darin, die Grenzflächenspannung des Wassers so zu beeinflussen, daß es in einem möglichst dünnen, zusammenhängenden Film vom Spülgut ablaufen kann, so daß beim anschließenden Trocknungsvorgang keine Wassertropfen, Streifen oder Filme zurückbleiben (sogenannte Netz Wirkung). Des weiteren haben die Tenside auch die Aufgabe, den durch Speisereste in der Geschirrspülmaschine auftretenden Schaum zu dämpfen. Da die Klarspüler meist Säuren für eine Verbesserung des Klartrockeneffekts enthalten, müssen die eingesetzten Tenside zusätzlich relativ hydrolyseunempfindlich gegenüber Säuren sein.

**[0005]** Für den Einsatz in Klarspülerformulierungen kommen ferner heute nur noch Rezepturbestandteile in Frage, die biologisch vollständig abbaubar, toxikologisch unbedenklich und möglichst hautfreundlich sind. Demnach müssen die in den Klarspülern eingesetzten Tenside auch diese Eigenschaften aufweisen.

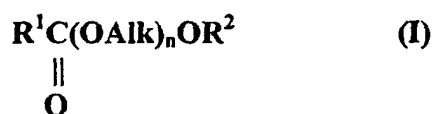
**[0006]** Aus der **EP-B1 0 197 434** (Henkel) sind Klarspüler bekannt, die als nichtionische Tenside Mischether enthalten. In der Geschirrspülmaschine wird eine Vielzahl unterschiedlicher Materialien (Glas, Metall, Silber, Kunststoff, Porzellan) gereinigt. Diese Materialvielfalt muß im Klarspülgang möglichst gut benetzt werden. Klarspülerformulierungen, die als Tensidkomponente ausschließlich Mischether enthalten, erfüllen diese Anforderungen nicht oder nur in geringem Umfang, so daß der Klarspül- bzw. Trocknungseffekt insbesondere bei Kunststoffoberflächen nicht zufriedenstellend ist.

**[0007]** Aus der deutschen Offenlegungsschrift **DE-A1- 19 611 999** und der internationalen Anmeldung **WO 94/13618** sind alkoxylierte Carbonsäureester bekannt, die durch homogene Katalyse in Anwesenheit von Hydroxiden und Reduktionsmitteln oder einem Co-Katalysator hergestellt werden. Gemäß den beiden Schriften können derartige Verbindungen in Wasch-, Spül- und Reinigungsmitteln verwendet werden.

**[0008]** In der deutschen Offenlegungsschrift **DE-A- 43 26 112** wiederum werden schwachschäumende Allzweckreiniger beschrieben, die alkoxylierte Carbonsäureester in Mischung mit Alkylglykosiden und ggf. weiteren Tensiden wie Alkylsulfate, Alkylethersulfate und Fettalkoholpolyglykolether enthalten. Derartige Allzweckreiniger sind für die Reinigung von harten Oberflächen wie Klinker, Keramik-Fliesen, Emaille, PVC oder Holzfußböden gedacht. Allzweckreiniger enthalten jedoch im Unterschied zu Klarspülern stets anionische Tenside. Außerdem sollen Allzweckreiniger im Unterschied zu Klarspülern einen voluminösen Anfangsschaum aufweisen. Schließlich werden in Allzweckreinigern andere Tensidkonzentrationen eingesetzt. Somit werden an Allzweckreiniger andere Anforderungen gestellt als an Klarspüler.

**[0009]** Die Aufgabe der vorliegenden Erfindung hat darin bestanden, neue ökologisch und toxikologisch einwandfreie Klarspüler bereitzustellen, die bezüglich der anwendungstechnischen Eigenschaften mindestens gleiche Resultate liefern wie marktgängige Klarspüler und die vorstehend genannten Nachteile nicht aufweisen.

**[0010]** Ein Gegenstand der vorliegenden Erfindung betrifft daher Klarspüler für das maschinelle Geschirrspülen enthaltend ein- und/oder mehrwertige Carbonsäuren, Lösungsvermittler und alkoxylierte Carbonsäureester der Formel (I),



in der  $\text{R}^1\text{CO}$  für einen aliphatischen Acylrest mit 8 bis 18 Kohlenstoffatomen, OAlk für einen  $\text{O-CH}_2\text{-CH}_2\text{-}$ Rest, n für Zahlen von 5 bis 15 und  $\text{R}^2$  für einen Methylrest steht.

**[0011]** Überraschenderweise wurde gefunden, daß Klarspüler mit einem Gehalt alkoxylierten Carbonsäureestern und insbesondere in Mischung mit Mischethern, Hydroxymischethern und/oder Fettalkoholpolypropylen/polyethylenglycolthern nicht nur eine hohe ökotoxikologische Verträglichkeit aufweisen, sondern die Anforderungen an ein Markenprodukt auch im Hinblick auf die anwendungstechnischen Eigenschaften voll erfüllen. Insbesondere zeigen derartige Klarspüler einen hervorragenden Netzmitteleffekt und eine ausgezeichnete Schaumdämpfung.

#### Alkoxylierte Carbonsäureester

**[0012]** Alkoxylierte Carbonsäureester, die in den erfindungsgemäßen Klarspülern zwingend enthalten sind, sind aus dem Stand der Technik bekannt. So sind beispielsweise derartige alkoxylierte Carbonsäureester durch Veresterung von alkoxylierten Carbonsäuren mit Methanol zugänglich. Bevorzugt im Sinne der vorliegenden Erfindung werden die Verbindungen jedoch durch Umsetzung von Carbonsäureestern mit Alkylenoxiden unter Verwendung von Katalysatoren hergestellt, insbesondere unter Verwendung von calciniertem Hydrotalcit gemäß der deutschen Offenlegungsschrift **DE-A- 39 14 131**, die Verbindungen mit einer eingeschränkten Homologenverteilung liefern.

**[0013]** Bevorzugte Acylreste leiten sich von Carbonsäuren mit 8 bis 18 Kohlenstoffatomen natürlicher oder synthetischer Herkunft ab, insbesondere von geradkettigen gesättigten und/oder ungesättigten Fettsäuren einschließlich technischer Gemische derselben, wie sie durch Fettspaltung aus tierischen und/oder pflanzlichen Fetten und Ölen zugänglich sind, zum Beispiel aus Kokosöl, Palmkernöl, Palmöl, Sojaöl, Sonnenblumenöl, Rüböl, Baumwollsaatöl, Fischöl, Rindertalg und Schweineschmalz. Beispiele für derartige Carbonsäuren sind Caprinsäure, Laurinsäure, Isotridecansäure, Myristinsäure, Palmitinsäure, Palmoleinsäure, Stearinsäure, Isostearinsäure, Ölsäure, Elaidinsäure, Petroselinäure, Linolsäure, Linolensäure, Elaeostearinsäure.

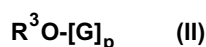
**[0014]** R<sup>2</sup> steht für einen Methylrest.

**[0015]** Insbesondere geeignet sind alkoxylierte Carbonsäureester der Formel (I) mit im Durchschnitt 5, 7, 9 oder 11 Mol Ethylenoxid.

**[0016]** Sofern besonders niedrigviskose Klarspüler gewünscht werden, empfiehlt sich der Einsatz von alkoxylierten Carbonsäureestern, die sich von kurzkettigen Carbonsäuren, insbesondere solchen mit 8 bis 10 Kohlenstoffatomen, ableiten. Hohe Reinigungsleistungen werden bei alkoxylierten Carbonsäureestern erhalten, die sich von längerkettigen Carbonsäuren, insbesondere solchen mit 12 bis 18 Kohlenstoffatomen, ableiten.

**[0017]** Die alkoxylierten Carbonsäureester können als alleiniges nichtionisches Tensid in den Klarspülern enthalten sein, vorzugsweise in Mengen von 0,5 bis 40 Gew.%, insbesondere in Mengen von 5 bis 35 Gew.%. Bevorzugt sind die alkoxylierten Carbonsäureester jedoch in Mischung mit weiteren nichtionischen Tensiden in den Klarspülern enthalten. Typische Beispiele für weitere nichtionische Tenside, die in Betracht kommen, sind Mischether, Hydroxymischether, Fettalkoholpolyglycoether, Alkylphenolpolyglycoether, Fettsäureamidpolyglycoether, Fettaminpolyglycoether, alkoxylierte Triglyceride, Alk(en)yloligoglykoside, Fettsäure-N-alkyl-glucamide, Proteinhydrolysate (insbesondere pflanzliche Produkte auf Weizenbasis), Polyolfettsäureester, Zuckerester, Sorbitanester und Polysorbate. Sofern die nichtionischen Tenside Polyglycoetherketten enthalten, können diese eine konventionelle, vorzugsweise jedoch eine eingeeengte Homologenverteilung aufweisen. Bevorzugt werden als weitere nichtionische Tenside Fettalkoholpolyglycoether, Alkyloligoglucoside, Fettsäure-N-alkyl-glucamide, Hydroxymischether und/oder Mischether.

**[0018]** In einer bevorzugten Ausführungsform der Erfindung werden als nichtionische Tenside Alkyl- und Alkenyloligoglykoside eingesetzt, die der Formel (II) folgen,



in der R<sup>3</sup> für einen Alkyl- und/oder Alkenylrest mit 4 bis 22 Kohlenstoffatomen, G für einen Zuckerrest mit 5 oder 6 Kohlenstoffatomen und p für Zahlen von 1 bis 10 steht. Sie können nach den einschlägigen Verfahren der präparativen organischen Chemie erhalten werden.

**[0019]** Die Alkyl- und/oder Alkenyloligoglykoside können sich von Aldosen bzw. Ketosen mit 5 oder 6 Kohlenstoffatomen, vorzugsweise der Glucose ableiten. Die bevorzugten Alkylund/oder Alkenyloligoglykoside sind somit Alkyl- und/oder Alkenyloligoglucoside. Die Indexzahl p in der allgemeinen Formel (II) gibt den Oligomerisierungsgrad (DP), d. h. die Verteilung von Mono- und Oligoglykosiden an und steht für eine Zahl zwischen 1 und 10. Während p in einer gegebenen Verbindung stets ganzzahlig sein muß und hier vor allem die Werte p = 1 bis 6 annehmen kann, ist der Wert p für ein bestimmtes Alkyloligoglykosid eine analytisch ermittelte rechnerische Größe, die meistens eine gebrochene Zahl darstellt. Vorzugsweise werden Alkyl- und/oder Alkenyloligoglykoside mit einem mittleren Oligomerisierungsgrad p von 1,1 bis 3,0 eingesetzt. Aus anwendungstechnischer Sicht sind solche Alkylund/oder Alkenyloligoglykoside bevorzugt, deren Oligomerisierungsgrad kleiner als 1,7 ist und insbesondere zwischen 1,2 und 1,4 liegt. Der Alkyl- bzw. Alkenylrest R<sup>3</sup> kann sich von primären Alkoholen mit 4 bis 11, vorzugsweise 8 bis 10 Kohlenstoffatomen ableiten. Typische Beispiele sind Butanol, Capronalkohol, Caprylalkohol, Caprinalkohol und Undecylalkohol sowie de-

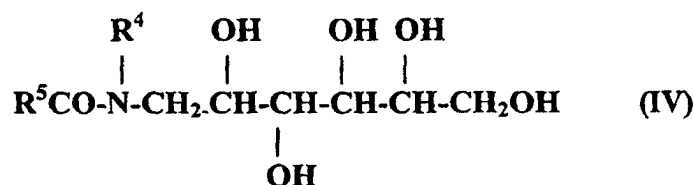
ren technische Mischungen, wie sie beispielsweise bei der Hydrierung von technischen Fettsäuremethylestern oder im Verlauf der Hydrierung von Aldehyden aus der Roelen'schen Oxosynthese erhalten werden. Bevorzugt sind Alkyloligoglucoside der Kettenlänge C<sub>8</sub>-C<sub>10</sub> (DP = 1 bis 3), die als Vorlauf bei der destillativen Auftrennung von technischem C<sub>8</sub>-C<sub>18</sub>-Kokosfettalkohol anfallen und mit einem Anteil von weniger als 6 Gew.-% C<sub>12</sub>-Alkohol verunreinigt sein können sowie Alkyloligoglucoside auf Basis technischer C<sub>9/11</sub>-Oxoalkohole (DP = 1 bis 3). Der Alkyl- bzw. Alkenylrest R<sup>3</sup> kann sich ferner auch von primären Alkoholen mit 12 bis 22, vorzugsweise 12 bis 14 Kohlenstoffatomen ableiten. Typische Beispiele sind Laurylalkohol, Myristylalkohol, Cetylalkohol, Palmoleylalkohol, Stearylalkohol, Isostearylalkohol, Oleylalkohol, Elaidylalkohol, Petroselinylalkohol, Arachylalkohol, Gadoleylalkohol, Behenylalkohol, Erucylalkohol, Brassidylalkohol sowie deren technische Gemische, die wie oben beschrieben erhalten werden können. Bevorzugt sind Alkyloligoglucoside auf Basis von gehärtetem C<sub>12/14</sub>-Kokosalkohol mit einem DP von 1 bis 3.

**[0020]** Eine weitere Gruppe bevorzugter weiterer nichtionischer Tenside stellen Fettsäure-N-alkylpolyhydroxyalkylamide dar, die der Formel (III) folgen,



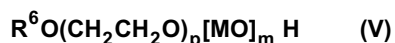
in der R<sup>5</sup>CO für einen aliphatischen Acylrest mit 6 bis 22 Kohlenstoffatomen, R<sup>4</sup> für einen Alkyl- oder Hydroxyalkylrest mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen und [Z] für einen linearen oder verzweigten Polyhydroxyalkylrest mit 3 bis 12 Kohlenstoffatomen und 3 bis 10 Hydroxylgruppen steht. Bei den Fettsäure-N-alkylpolyhydroxyalkylamiden handelt es sich um bekannte Stoffe, die üblicherweise durch reduktive Aminierung eines reduzierenden Zuckers mit einem Alkylamin oder einem Alkanolamin und nachfolgende Acylierung mit einer Fettsäure, einem Fettsäurealkylester oder einem Fettsäurechlorid erhalten werden können. Hinsichtlich der Verfahren zu ihrer Herstellung sei auf die US-Patentschriften **US 1,985,424**, **US 2,016,962** und **US 2,703,798** sowie die internationale Patentanmeldung **WO 92/06984** verwiesen. Eine Übersicht zu diesem Thema von H.Kelkenberg findet sich in **Tens.Surf.Deterg.** **25**, **8** (1988).

**[0021]** Vorzugsweise leiten sich die Fettsäure-N-alkylpolyhydroxyalkylamide von reduzierenden Zuckern mit 5 oder 6 Kohlenstoffatomen, insbesondere von der Glucose ab. Die bevorzugten Fettsäure-N-alkylpolyhydroxyalkylamide stellen daher **Fettsäure-N-alkylglucamide** dar, wie sie durch die Formel (IV) wiedergegeben werden:



**[0022]** Vorzugsweise werden als Fettsäure-N-alkylpolyhydroxyalkylamide Glucamide der Formel (IV) eingesetzt, in der R<sup>4</sup> für eine Alkylgruppe steht und R<sup>5</sup>CO für den Acylrest der Capronsäure, Caprylsäure, Caprinsäure, Laurinsäure, Myristinsäure, Palmitinsäure, Palmoleinsäure, Stearinsäure, Isostearinsäure, Ölsäure, Elaidinsäure, Petroselinsäure, Linolsäure, Linolensäure, Arachinsäure, Gadoleinsäure, Behensäure oder Erucasäure bzw. derer technischer Mischungen steht. Besonders bevorzugt sind Fettsäure-N-alkylglucamide der Formel (IV), die durch reduktive Aminierung von Glucose mit Methylamin und anschließende Acylierung mit Laurinsäure oder C<sub>12/14</sub>-Kokosfettsäure bzw. einem entsprechenden Derivat erhalten werden. Weiterhin können sich die Polyhydroxyalkylamide auch von Maltose und Palatinose ableiten.

**[0023]** Besonders bevorzugt werden als weitere nichtionische Tenside Fettalkoholpolyglykolether. Bei den Fettalkoholpolyglykolethern handelt es sich um Anlagerungsprodukte von Alkylenoxiden mit 2 bis 4 Kohlenstoffatomen (Ethylenoxid, Propylenoxid und/oder Butylenoxid) an Fettalkohole mit 6 bis 22 Kohlenstoffatomen. Nach einer Ausführungsform handelt es sich bei den Fettalkoholpolyglykolethern um Anlagerungsaddukte von zunächst Ethylenoxid und ggf. anschließend Propylenoxid und/oder Butylenoxid an Fettalkohole der beschriebenen Art. Innerhalb dieser Ausführungsform sind insbesondere geeignete Fettalkoholpolyethylenglykol/polypropylen- bzw. polybutylenglykolether solche der Formel (V),



in der

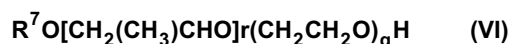
$R^6$  für einen Alkyl- und/oder Alkylenrest mit 8 bis 22 C-Atomen,  
 MO für einen Propylenoxid- und/oder einen Butylenoxidrest,  
 p für eine Zahl von 1 bis 15 und  
 m für 0 oder eine Zahl von 1 bis 10 steht.

**[0024]** Fettalkoholpolyethylenglykol/polypropylen- bzw. polybutylenglykolether der Formel (V) können beispielsweise gemäß der europäischen Patentanmeldung **EP-A2- 161 537** oder der deutschen Offenlegungsschriften **DE- A1 39 28 602** und **DE- A1- 39 28 600** hergestellt werden.

**[0025]** Besonders geeignete Vertreter sind solche der Formel (V), in denen  $R^6$  für einen aliphatischen, gesättigten, geradkettigen oder verzweigten Alkylrest mit 8 bis 16 C-Atomen, o für eine Zahl von 1 bis 5 und m für 0 steht. Es handelt sich hierbei um Anlagerungsprodukte von 1 bis 5 Mol Ethylenoxid an monofunktionelle Alkohole. Als monofunktionelle Alkohole sind die sogenannten Fettalkohole wie Capron-, Capryl-, Lauryl-, Myristyl- und Stearylalkohol sowie deren technische Mischungen, wie sie bei der Hochdruckhydrierung von technischen Methylestern auf Basis von Fetten und Ölen anfallen, geeignet. Beispiele für monofunktionelle, verzweigte Alkohole sind sogenannte Oxoalkohole, die meist 2 bis 4 Methylgruppen als Verzweigungen tragen und nach dem Oxoprozeß hergestellt werden und sogenannte Guerbetalkohole, die in 2-Stellung mit einer Alkylgruppe verzweigt sind. Geeignete Guerbetalkohole sind 2-Ethylhexanol, 2-Butyloctanol, 2-Hexyldecanol und/oder 2-Octyldodecanol.

**[0026]** Weitere geeignete Verbindungen der Formel (V) sind solche, in denen  $R^6$  für einen aliphatischen, gesättigten, geradkettigen oder verzweigten Alkylrest mit 8 bis 16 C-Atomen, o für eine Zahl von 2 bis 7 und m für eine Zahl von 3 bis 7 steht. Es handelt sich hierbei um Anlagerungsprodukte von zunächst mit 2 bis 7 Mol Ethylenoxid und dann mit 3 bis 7 Mol Propylenoxid und/oder Butylenoxid alkoxylierten monofunktionellen Alkohole der schon beschriebenen Art.

**[0027]** Gemäß einer weiteren bevorzugten Ausführungsform sind Fettalkoholpolyglykolether enthalten, bei denen es sich um Anlagerungsprodukte von zunächst Propylenoxid und anschließend ggf. Ethylenoxid handelt. Demnach handelt es sich um Fettalkoholpolypropylenglykol/polyethylenglykolethern, die vorzugsweise der Formel (VI) folgen,



in der

$R^7$  für einen Alkyl- und/oder Alkylenrest mit 8 bis 22 C-Atomen,  
 r für eine Zahl von 1 bis 10 und  
 q für eine Zahl von 0 bis 15 steht.

**[0028]** Derartige Verbindungen werden beispielsweise in der deutschen Offenlegungsschrift **DE-A1-43 23 252** beschrieben. Besonders bevorzugte Vertreter der Verbindungen der Formel (VI) sind solche, in denen  $R^7$  für einen aliphatischen, gesättigten, geradkettigen oder verzweigten Alkylrest mit 8 bis 16 C-Atomen, r für eine Zahl von 1 bis 5 und q für eine Zahl von 1 bis 6 steht. Es handelt sich hierbei vorzugsweise um Anlagerungsprodukte von 1 bis 5 Mol Propylenoxid und von 1 bis 6 Mol Ethylenoxid an monofunktionelle Alkohole, der bereits schon beschriebenen Art.

**[0029]** Weiterhin besonders bevorzugte weitere nichtionische Tenside sind die sogenannten Mischether. Bei den Mischethern handelt es sich um Anlagerungsprodukte von Ethylenoxid und/oder Propylenoxid an Fettalkohole, die durch anschließende Umsetzung mit einem Alkylchlorid in Gegenwart von Basen endgruppenverschlossen werden. Insbesondere geeignete Mischether sind solche, die durch Endgruppenverschluß mit einem Alkylhalogenid mit 1 bis 8 Kohlenstoffatomen, insbesondere mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen der Fettalkoholpolyglykolether der Formel (V) und/oder (VI) hergestellt worden sind. Typische Beispiele sind Mischether auf Basis eines technischen  $C_{12/18}$ - bzw.  $C_{12/14}$ -Kokosalkoholrestes, an den 5 bis 10 Mol Ethylenoxid angelagert worden sind und die mit einer Methylgruppe oder mit einer Butylgruppe endgruppenverschlossen worden sind, beispielsweise Dehypon<sup>(R)</sup> LS-54, LS-104, LT-54, LS-104, LS -531, Henkel KGaA, Düsseldorf/FRG).

**[0030]** Weitere insbesondere bevorzugte nichtionische Tenside sind sogenannte Hydroxymischether, die durch Umsetzung von 1,2 Epoxyalkanen mit ein-, zwei- und/oder mehrwertigen Alkoholen, die alkoxyliert waren, hergestellt worden sind. Bevorzugte Hydroxymischether folgen der Formel (VII),



in der

$R^8$  für einen Alkyl- und/oder Alkylenrest mit 4 bis 18 C-Atomen,

$R^9$  für Wasserstoff oder einen Methyl- oder Ethylrest,

$R^{10}$  für einen Alkylrest mit 2 bis 22 C-Atomen,

x für 0 oder eine Zahl von 1 bis 10,

y für eine Zahl von 1 bis 30 und

z für die Zahl 1 steht

**[0031]** Hydroxymischether der Formel (VII) sind literaturbekannt und werden beispielsweise in der internationalen Anmeldung **WO 96/12001** beschrieben. Sie werden hergestellt durch Umsetzung von 1,2-Epoxyalkanen ( $R^{10}CHOCH_2$ ) mit einwertigen Alkoholen, die alkoxyliert worden sind. Bevorzugt im Sinne der Erfindung werden solche Hydroxymischether, die sich von Alkoxylaten von einwertigen Alkoholen ( $z = 1$ ) der Formel  $R^8-OH$  ableiten. Geeignete Beispiele für Alkohole sind schon im Zusammenhang mit den Fettalkoholpolyglykolethern beschrieben worden.

**[0032]** Die Alkohole werden in Form ihrer Alkoxylate eingesetzt, die durch Umsetzung der Alkohole mit Ethylenoxid, Propylenoxid und/oder Butylenoxid auf bekannte Weise hergestellt werden. Bevorzugt werden Alkoxylate von Alkoholen eingesetzt, die mit 10 bis 25 Mol Ethylenoxid ( $R^9 =$  Wasserstoff,  $x = 0$ ,  $y = 10$  bis 25) oder mit 1 bis 3 Mol Propylenoxid und anschließend mit 10 bis 25 Mol Ethylenoxid ( $R^9 =$  Wasserstoff,  $x = 1$  bis 3,  $y = 10$  bis 25) alkoxyliert worden sind.

**[0033]** Ganz besonders geeignete Hydroxymischether der Formel (VII) sind solche, in der  $R^8$  für einen gesättigten geradkettigen Alkylrest mit 8 bis 14 C-Atomen,  $R^9$  für Wasserstoff,  $R^{10}$  für einen gesättigten geradkettigen Alkylrest mit 8 bis 12 C-Atomen, x für 0 oder für Zahlen von 1 bis 3 und y für Zahlen von 10 bis 25 und z für die Zahl 1 steht. Derartige Hydroxymischether werden in der **DE-A1- 37 23 323** genau beschrieben.

**[0034]** Die erfindungsgemäßen Klarspüler können die alkoxylierten Carbonsäureester und die weiteren nichtionischen Tenside, insbesondere die Mischether, Hydroxymischether und die Fettalkoholpolyglykolether in einem Gewichtsverhältnis von 10 : 90 bis 80 : 20, insbesondere von 30 : 70 bis 40 : 60 enthalten. Das Gewichtsverhältnis der weiteren nichtionischen Tenside untereinander ist weniger kritisch.

**[0035]** Die erfindungsgemäßen Klarspülformulierungen enthalten außer den schon beschriebenen Tensiden als wichtigste Zusatzstoffe ein- und/oder mehrwertige Carbonsäuren, vorzugsweise Hydroxycarbonsäuren. Typische Beispiele sind Äpfelsäure (Monohydroxybernsteinsäure), Weinsäure (Dihydroxybernsteinsäure), gesättigte aliphatische Dicarbonsäuren wie Oxalsäure, Malonsäure, Bernsteinsäure, Glutarsäure, Adipinsäure, Gluconsäure (Hexan-Pentahydroxy-1-Carbonsäure), vorzugsweise jedoch wasserfreie Citronensäure. Sie können in Mengen von etwa 1 bis 50, vorzugsweise von etwa 5 bis 30 Gew.-% in den Klarspülmitteln eingesetzt werden. Als weitere Zusatzstoffe kommen vor allem Farb- und Duftstoffe sowie Konservierungsmittel in Frage, vorzugsweise jeweils in Mengen von 0 bis zu 1 Gew.%. Zusätzlich sind Lösungsvermittler in den Klarspülern enthalten. Als Lösungsvermittler empfiehlt sich Cumolsulfonat in Mengen von 0 bis 25, insbesondere von 0,2 bis 15 Gew. % - berechnet als Aktivsubstanzgehalt. Falls gewünscht können zusätzlich Hydrotrope in den Klarspülern enthalten sein. Als Hydrotrope empfehlen sich Ethanol und/oder Isopropanol in Mengen von 0 bis 25 Gew.%. Der ad 100 Gew.% fehlende Rest ist Wasser.

### Gewerbliche Anwendbarkeit

**[0036]** Die erfindungsgemäßen Klarspüler enthalten ökotoxikologisch besonders verträgliche Inhaltsstoffe, zeigen ein ausgezeichnetes Netzvermögen gegenüber unterschiedlichsten Materialien sowie hervorragendes Schaumdämpfungsverhalten.

**[0037]** Ein weiterer Gegenstand der Erfindung betrifft die Verwendung von alkoxylierten Carbonsäureestern als Tensid zur Herstellung von Klarspülern für das maschinelle Geschirrspülen.

**[0038]** Die verwendeten alkoxylierten Carbonsäureester zeigen in Wasser eine exzellente Löslichkeit, ohne eine Gelphase zu durchlaufen. Die Klarspüler können sowohl im Haushaltsbereich als auch im institutionellen Bereich eingesetzt werden.

### Beispiele

**[0039]** Es wurden Klarspüler gemäß den in Tabelle 1 gegebenen Zusammensetzungen (Gew.% bezogen auf Aktivsubstanz) hergestellt und hinsichtlich Klarspüleffekt bewertet. Der Klarspüleffekt wurde visuell bestimmt anhand der Anzahl der Kalkflecken, die an Gläser, Bestecke und Teller beobachtet wurden, nachdem die Gläser, Bestecke und

Teller in einer handelsüblichen Haushaltsgeschirrspülmaschine bei 65 °C gereinigt worden waren. Die Haushaltsgeschirrspülmaschine war mit den erfindungsgemäßen Klarspülern bzw. mit einer Vergleichsformulierung (= Standard) gefüllt.

**[0040]** Sofern mindestens 4 von 5 Personen eine geringere Anzahl an Kalkflecken visuell beurteilten, wurde der Klarspüleffekt als "besser als Standard" beurteilt. Die Ergebnisse sind ebenfalls in Tabelle 1 zusammengefaßt.

Tabelle 1:

| Klarspülformulierungen         |          |                     |                     |                     |                     |
|--------------------------------|----------|---------------------|---------------------|---------------------|---------------------|
| Inhaltsstoffe                  | Standard | Bsp.1               | Bsp. 2              | Bsp. 3              | Bsp. 4              |
| $C_{8/18}CO(EO)_{10}CH_3^a$    | -        | 15                  | 2,0                 | 5,0                 | 5,0                 |
| Hydroxymischether <sup>b</sup> | -        | -                   | 5,0                 | 10,0                | -                   |
| $C_{12/14}-FA+5EO+4PO^c$       | 15,0     | -                   | 8,0                 | -                   | 10,0                |
| Cumolsulfonat                  | 8,0      | 5,0                 | 3,0                 | 2,0                 | 5,0                 |
| Citronensäure                  | 5,0      | 5,0                 | 5,0                 | 5,0                 | 5,0                 |
| ad 100 Gew.% Wasser            |          |                     |                     |                     |                     |
| Klarspüleffekt                 | +        | besser als Standard | besser als Standard | besser als Standard | besser als Standard |

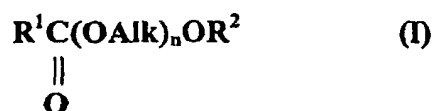
<sup>a</sup>  $C_{8/18}CO(EO)_{10}CH_3 = C_{8/18}$ -Fettsäuremethylester ethoxyliert mit 10 Mol Ethylenoxid (EO)

<sup>b</sup> Hydroxymischether =  $C_{8/10}$ -Alkoholschnitt + 1PO+22EO, epoxidiert mit  $\alpha$ -Decenepoxid

<sup>c</sup>  $C_{12/14}-FA+5EO-4PO = C_{12/14}$ -Alkoholschnitt, ethoxyliert mit 5 Mol EO und 4 Mol Propylenoxid (PO)

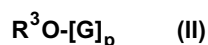
## Patentansprüche

1. Wässrige Klarspüler für maschinelles Geschirrspülen enthaltend ein- und/oder mehrwertige Carbonsäuren, Lösungsvermittler und alkoxylierte Carbonsäureester der Formel (I),



in der  $R^1CO$  für einen aliphatischen Acylrest mit 8 bis 18 Kohlenstoffatomen, OAlk für einen  $O-CH_2CH_2$ -Rest, n für Zahlen von 5 bis 15 und  $R^2$  für einen Methylrest steht.

2. Klarspüler nach einem der Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet, daß** alkoxylierte Carbonsäureester der Formel (I) enthalten sind, die durch Umsetzung von Carbonsäuren mit Alkylenoxiden in Gegenwart calciniertem Hydrocalcits hergestellt worden sind.
3. Klarspüler nach einem der Ansprüche 1 bis 2, **dadurch gekennzeichnet, daß** die alkoxylierten Carbonsäureester in Mengen von 0,5 bis 40 Gew.% enthalten sind.
4. Klarspüler nach einem der Ansprüche 1 bis 3, **dadurch gekennzeichnet, daß** die alkoxylierten Carbonsäureester in Mischung mit weiteren nichtionischen Tensiden, insbesondere ausgewählt aus der Gruppe der Fettalkoholpolyglycolether, Alkyloligoglucoside, Fettsäure-N-alkyl-glucamide, Hydroxymischether und/oder Mischether, enthalten sind.
5. Klarspüler nach Anspruch 4, **dadurch gekennzeichnet, daß** alkoxylierte Carbonsäureester in Mischung mit Alkylpolyglykosiden der Formel (II),



in der  $R^3$  für einen Alkyl- und/oder Alkenylrest mit 4 bis 22 Kohlenstoffatomen, G für einen Zuckerrest mit 5 oder

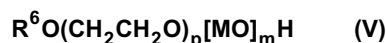
6 Kohlenstoffatomen und p für Zahlen von 1 bis 10 steht, enthalten sind.

6. Klarspüler nach Anspruch 4, **dadurch gekennzeichnet, daß** alkoxylierte Carbonsäureester in Mischung mit Fettsäure-N-alkylpolyhydroxyalkylamide der Formel (III),



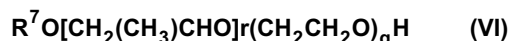
in der  $\text{R}^5\text{CO}$  für einen aliphatischen Acylrest mit 6 bis 22 Kohlenstoffatomen,  $\text{R}^4$  für einen Alkyl- oder Hydroxyalkylrest mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen und  $[\text{Z}]$  für einen linearen oder verzweigten Polyhydroxyalkylrest mit 3 bis 12 Kohlenstoffatomen und 3 bis 10 Hydroxylgruppen steht, enthalten sind.

7. Klarspüler nach Anspruch 4, **dadurch gekennzeichnet, daß** alkoxylierte Carbonsäureester in Mischung mit Fettalkoholpolyethylenglykol/polypropylen- bzw. polybutylenglykolether der Formel (V),



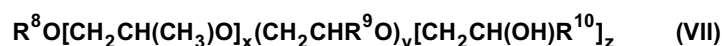
in der  $\text{R}^6$  für einen Alkyl- und/oder Alkylrest mit 8 bis 22 C-Atomen, MO für einen Propylenoxid- und/oder Butylenoxidrest, p für eine Zahl von 1 bis 15 und m für 0 oder eine Zahl von 1 bis 10 steht, enthalten sind.

8. Klarspüler nach Anspruch 4, **dadurch gekennzeichnet, daß** alkoxylierte Carbonsäureester in Mischung mit Fettalkoholpolypropylenglykol/polyethylenglykolethern der Formel (VI),



in der  $\text{R}^7$  für einen Alkyl- und/oder Alkylrest mit 8 bis 22 C-Atomen, r für eine Zahl von 1 bis 10 und q für eine Zahl von 0 bis 15 steht, enthalten sind.

9. Klarspüler nach Anspruch 4, **dadurch gekennzeichnet, daß** alkoxylierte Carbonsäureester in Mischung mit Hydroxymischether der Formel (VII),



in der  $\text{R}^8$  für einen Alkyl- und/oder Alkylrest mit 4 bis 18 C-Atomen,  $\text{R}^9$  für Wasserstoff oder einen Methyl- oder Ethylrest,  $\text{R}^{10}$  für einen Alkylrest mit 2 bis 22 C-Atomen, x für 0 oder eine Zahl von 1 bis 10, y für eine Zahl von 1 bis 30 und z für die Zahl 1 steht, enthalten sind.

10. Klarspüler nach einem der Ansprüche 4 bis 9, **dadurch gekennzeichnet, daß** die alkoxylierten Carbonsäureester und die weiteren nichtionischen Tenside in einem Gewichtsverhältnis von 10 : 90 bis 80 : 20 enthalten sind.

11. Klarspüler nach einem der Ansprüche 1 bis 10, **dadurch gekennzeichnet, daß** sie ein- und/oder mehrwertige Carbonsäuren, vorzugsweise **Citronensäure**, in Mengen von 1 bis 50 Gew.-% enthalten.

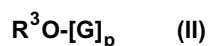
## Claims

1. Water-based rinse agents for machine dishwashing containing mono- and/or polybasic carboxylic acids, solubilizers and alkoxyated carboxylic acid esters corresponding to formula (I):



in which R<sup>1</sup>CO is an aliphatic acyl group, OAlk stands for an O-CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub> group, n is a number of 5 to 15 and R<sup>2</sup> is a methyl group.

2. Rinse agents as claimed in claim 1, **characterized in that** they contain alkoxyated carboxylic acid esters corresponding to formula (I) which have been produced by reaction of carboxylic acids with alkylene oxides in the presence of calcined hydrotalcite.
3. Rinse aids as claimed in any of claims 1 to 2, **characterized in that** the alkoxyated carboxylic acid esters are present in quantities of 0.5 to 40% by weight.
4. Rinse agents as claimed in any of claims 1 to 3, **characterized in that** the alkoxyated carboxylic acid esters are present in admixture with other nonionic surfactants selected in particular from the group of fatty alcohol polyglycol ethers, alkyl oligoglucosides, fatty acid-N-alkyl glucamides, hydroxy mixed ethers and/or mixed ethers.
5. Rinse agents as claimed in claim 4, **characterized in that** alkoxyated carboxylic acid esters are present in admixture with alkyl polyglycosides corresponding to formula (II):



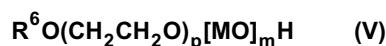
in which R<sup>3</sup> is an alkyl and/or alkenyl group containing 4 to 22 carbon atoms, G is a sugar unit containing 5 or 6 carbon atoms and p is a number

6. Rinse agents as claimed in claim 4, **characterized in that** alkoxyated carboxylic acid esters are present in admixture with fatty acid-N-alkyl polyhydroxyalkylamides corresponding to formula (III):



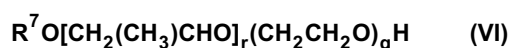
where R<sup>5</sup>CO is an aliphatic acyl group containing 6 to 22 carbon atoms, R<sup>4</sup> is an alkyl or hydroxyalkyl group containing 1 to 4 carbon atoms and [Z] is a linear or branched polyhydroxyalkyl group containing 3 to 12 carbon atoms and 3 to 10 hydroxyl groups.

7. Rinse agents as claimed in claim 4, **characterized in that** alkoxyated carboxylic acid esters are present in admixture with fatty alcohol polyethylene glycol/polypropylene or polybutylene glycol ethers corresponding to formula (V):



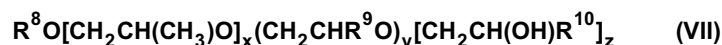
in which R<sup>6</sup> is an alkyl and/or alkylene group containing 8 to 22 carbon atoms, MO is a propylene oxide and/or a butylene oxide unit, p is a number of 1 to 15 and m is 0 or a number of 1 to 10.

8. Rinse agents as claimed in claim 4, **characterized in that** alkoxyated carboxylic acid esters are present in admixture with fatty alcohol polypropylene glycol/polyethylene glycol ethers corresponding to formula (VI):



in which R<sup>7</sup> is an alkyl and/or alkenyl group containing 8 to 22 carbon atoms, r is a number of 1 to 10 and q is a number of 0 to 15.

9. Rinse agents as claimed in claim 4, **characterized in that** alkoxyated carboxylic acid esters are present in admixture with hydroxy mixed ethers corresponding to formula (VII):

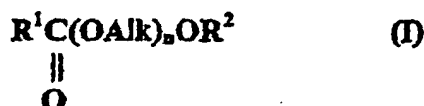


in which R<sup>8</sup> is an alkyl and/or alkylene group containing 4 to 18 carbon atoms, R<sup>9</sup> is hydrogen or a methyl or ethyl group, R<sup>10</sup> is an alkyl group containing 2 to 22 carbon atoms, x is 0 or a number of 1 to 10, y is a number of 1 to 30 and z is the number 1.

10. Rinse agents as claimed in any of claims 4 to 9, **characterized in that** the alkoxyated carboxylic acid esters and the other nonionic surfactants are present in a ratio by weight of 10:90 to 80:20.
11. Rinse agents as claimed in any of claims 1 to 10, **characterized in that** they contain mono- and/or polybasic carboxylic acids, preferably citric acid, in quantities of 1 to 50% by weight.

## Revendications

1. Produits de rinçage aqueux pour lave-vaisselle, contenant des acides carboxyliques mono-et/ou polyvalents, des agents solubilisants et des esters d'acides carboxyliques alcoylés de formule (I)



dans laquelle R<sup>1</sup>CO représente un radical acyle aliphatique portant 8 à 18 atomes de carbone, OAlk représente un radical O-CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>, n représente des nombres de 5 à 15, et R<sup>2</sup> représente un radical méthyle.

2. Produits de rinçage selon la revendication 1, **caractérisés en ce qu'** ils contiennent des esters d'acides carboxyliques alcoylés de formule (I) qui ont été obtenus par réaction d'acides carboxyliques avec des oxydes d'alkylène en présence d'hydrotalcite calcinée.
3. Produits de rinçage selon l'une quelconque des revendications 1 à 2, **caractérisés en ce qu'** ils contiennent les esters d'acides carboxyliques alcoylés en quantités de 0,5 à 40 % en poids.
4. Produits de rinçage selon l'une quelconque des revendications 1 à 3, **caractérisés en ce qu'** ils contiennent les esters d'acides carboxyliques alcoylés en mélange avec d'autres tensioactifs non ioniques, choisis en particulier dans le groupe des éthers polyglycoliques d'alcools gras, des oligoglucosides d'alkyle, des N-alkyl-glucamides d'acides gras, des hydroxy éthers mixtes et/ou des éthers mixtes.
5. Produits de rinçage selon la revendication 4, **caractérisés en ce qu'** ils contiennent des esters d'acides carboxyliques alcoylés en mélange avec des polyglycosides d'alkyle de formule (II),



dans laquelle R<sup>3</sup> représente un radical alkyle et/ou alcényle portant 4 à 22 atomes de carbone, G un radical sucre

portant 5 ou 6 atomes de carbone, et p des nombres de 1 à 10.

6. Produits de rinçage selon la revendication 4,  
**caractérisés en ce qu'**

ils contiennent des esters d'acides carboxyliques alcoylés en mélange avec des N-alkyl-polyhydroxyalkylamides d'acides gras de formule (III)



dans laquelle  $\text{R}^5\text{CO}$  représente un radical acyle aliphatique portant 6 à 22 atomes de carbone,  $\text{R}^4$  un radical alkyle ou hydroxyalkyle portant 1 à 4 atomes de carbone et  $[\text{Z}]$  un radical polyhydroxyalkyle linéaire ou ramifié portant 3 à 12 atomes de carbone et 3 à 10 groupes hydroxyle.

7. Produits de rinçage selon la revendication 4,  
**caractérisés en ce qu'**

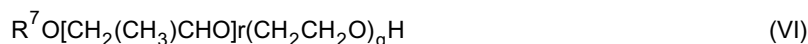
ils contiennent des esters d'acides carboxyliques alcoylés en mélange avec des polyéthylène glycol-/ polypropylène glycol- ou polybutylène glycol éthers d'alcools gras de formule (V)



dans laquelle  $\text{R}^6$  représente un radical alkyle et/ou alkylène portant 8 à 22 atomes de C, MO représente un radical oxyde de propylène et/ou oxyde de butylène, p représente un nombre de 1 à 15, et m représente 0 ou un nombre de 1 à 10.

8. Produits de rinçage selon la revendication 4,  
**caractérisés en ce qu'**

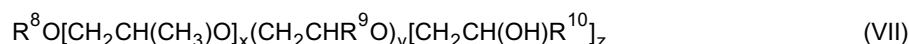
ils contiennent des esters d'acides carboxyliques alcoylés en mélange avec des polypropylène glycol-/polyéthylène glycol éthers d'alcools gras de formule (VI)



dans laquelle  $\text{R}^7$  représente un radical alkyle et/ou alkylène portant 8 à 22 atomes de C, r représente un nombre de 1 à 10, et q représente un nombre de 0 à 15.

9. Produits de rinçage selon la revendication 4,  
**caractérisés en ce qu'**

ils contiennent des esters d'acides carboxyliques alcoylés en mélange avec des hydroxy éthers mixtes de formule (VII),



dans laquelle  $\text{R}^8$  représente un radical alkyle et/ou alkylène portant 4 à 18 atomes de C,  $\text{R}^9$  représente un atome d'hydrogène ou un radical méthyle ou éthyle,  $\text{R}^{10}$  représente un radical alkyle portant 2 à 22 atomes de C, x représente 0 ou un nombre de 1 à 10, y un nombre de 1 à 30, et z = 1.

10. Produits de rinçage selon l'une quelconque des revendications 4 à 9,  
**caractérisés en ce qu'**

ils contiennent les esters d'acides carboxyliques alcoylés et les autres tensioactifs non ioniques dans un rapport pondéral de 10/90 à 80/20.

11. Produits de rinçage selon l'une quelconque des revendications 1 à 10,  
**caractérisés en ce qu'**  
ils contiennent des acides carboxyliques mono-et/ou polyvalents, de préférence de l'acide citrique, dans des quantités de 1 à 50 % en poids.

5

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55