

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES
PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges

Eigentum

Internationales Büro

(43) Internationales

Veröffentlichungsdatum

11. Mai 2017 (11.05.2017)



(10) Internationale Veröffentlichungsnummer

WO 2017/076802 A1

(51) Internationale Patentklassifikation:

C11D 1/825 (2006.01) C11D 11/00 (2006.01)

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP2016/076221

(22) Internationales Anmeldedatum:

31. Oktober 2016 (31.10.2016)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:

10 2015 221 442.7

2. November 2015 (02.11.2015)

DE

(71) Anmelder: HENKEL AG & CO. KGAA [DE/DE];
Henkelstr. 67, 40589 Düsseldorf (DE).

(72) Erfinder: VOCKENROTH, Inga Kerstin; Benrodestr.
107, 40597 Düsseldorf (DE). SCHULZ, Alexander;
Binterimstr. 12, 40223 Düsseldorf (DE). WRUBBEL,
Noelle; Harffstraße 115A, 40591 Düsseldorf (DE).
WEBER, Thomas; Herrenweg 7 b, 41541 Dormagen
(DE). SZEMAIT, Melanie; Obere Holtener Straße 90a,
47167 Duisburg (DE). MENKE, Silke; Flurstr. 47, 42781
Haan (DE).

AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW,
BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DJ, DK,
DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM,
GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JP, KE, KG, KN, KP,
KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD,
ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI,
NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU,
RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH,
TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA,
ZM, ZW.

(84) Bestimmungsstaaten (soweit nicht anders angegeben, für
jede verfügbare regionale Schutzrechtsart): ARIPO (BW,
GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST,
SZ, TZ, UG, ZM, ZW), eurasisches (AM, AZ, BY, KG,
KZ, RU, TJ, TM), europäisches (AL, AT, BE, BG, CH,
CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE,
IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO,
RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM,
GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Veröffentlicht:

— mit internationalem Recherchenbericht (Artikel 21 Absatz
3)

(81) Bestimmungsstaaten (soweit nicht anders angegeben, für
jede verfügbare nationale Schutzrechtsart): AE, AG, AL,

(54) Title: SURFACTANT MIXTURE CONTAINING AMINE OXIDE FOR IMPROVING RINSING POWER

(54) Bezeichnung : TENSIDMISCHUNG ENTHALTEND AMINOXID ZUR VERBESSERUNG DER KLARSPÜLLEISTUNG

(57) Abstract: Surfactant mixture containing amine oxide for improving rinsing power. The invention relates to a cleaning agent for hard surfaces that has improved rinsing power, and to a method for cleaning hard surfaces. The agent contains a component consisting of at least one non-ionic surfactant and at least one amine oxide, wherein the component has a cloud point of 50 °C or less.

(57) Zusammenfassung: Tensidmischung enthaltend Aminoxid zur Verbesserung der Klarspüleistung Die vorliegende Erfindung betrifft ein Reinigungsmittel für harte Oberflächen mit einer verbesserten Klarspüleistung sowie ein Verfahren zum Reinigen von harten Oberflächen. Das Mittel enthält eine Komponente, die aus wenigstens einem nichtionischen Tensid sowie wenigstens einem Aminoxid besteht, wobei die Komponente einen Trübungspunkt von 50 °C oder weniger aufweist.



WO 2017/076802 A1

Tensidmischung enthaltend Aminoxyd zur Verbesserung der Klarspüleistung

Die vorliegende Erfindung betrifft ein Wasch- oder Reinigungsmittel insbesondere für harte Oberflächen mit einer verbesserten Klarspüleistung sowie ein Verfahren zum Reinigen von harten Oberflächen.

Die Reinigung von harten Oberflächen und insbesondere von Geschirr erfolgt immer häufiger maschinell. Eine manuelle Reinigung tritt im Alltag vermehrt in den Hintergrund. Gleichzeitig werden die Anforderungen des Verbrauchers an maschinell gereinigtes Geschirr immer größer. Häufig wird sogar erwartet, dass maschinell gereinigtes Geschirr sauberer ist als manuell gereinigtes. Daher wird auch ein auf den ersten Blick von Speiseresten völlig gereinigtes Geschirr dann als nicht einwandfrei bewertet, wenn es nach der maschinellen Reinigung noch kleine Flecken aufweist. Bei solchen Flecken kann es sich beispielsweise um lokal begrenzte Flecken (sogenannte *spottings*) oder um Belagsbildungsflecken (sogenanntes *filming*) handeln, die insbesondere durch eine nicht ausreichende Klarspüleistung des Wasch- oder Reinigungsmittels hervorgerufen werden.

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.

Das maschinelle Reinigen von Geschirr in Haushaltsgeschirrspülmaschinen umfasst üblicherweise einen Vorspülgang, einen Hauptspülgang und einen Klarspülgang, die von Zwischenspülgängen unterbrochen werden. Bei den meisten Maschinen ist der Vorspülgang für stark verschmutztes Geschirr zuschaltbar, wird aber nur in Ausnahmefällen vom Verbraucher gewählt, so dass in den meisten Maschinen ein Hauptspülgang, ein Zwischenspülgang mit reinem Wasser und ein Klarspülgang durchgeführt werden. Die Temperatur des Hauptspülgangs variiert dabei je nach Maschinentyp und Programmstufenwahl zwischen 40 und 65°C. Im Klarspülgang werden aus einem Dosiertank in der Maschine Klarspülmittel zugegeben, die üblicherweise als Hauptbestandteil nichtionische Tenside enthalten. Solche Klarspüler liegen in flüssiger Form vor und sind im Stand der Technik breit beschrieben. Ihre Aufgabe besteht vornehmlich darin, Kalkflecken und Beläge auf dem gereinigten Geschirr zu verhindern. Neben Wasser und schwachschäumenden Niotensiden enthalten diese Klarspüler oft auch Hydrotrope, pH-Stellmittel wie Citronensäure oder belagsinhibierende Polymere.

So beschreibt die europäische Patentanmeldung EP-A-0 851 024 zweischichtige Reinigungsmitteltabletten, deren erste Schicht Peroxy-Bleichmittel, Builder und Enzym enthält, während die zweite Schicht Acidifizierungsmittel und ein kontinuierliches Medium mit einem Schmelzpunkt zwischen 55 und 70°C sowie Belagsinhibitoren enthält. Durch das hochschmelzende kontinuierliche Medium sollen die Säure(n) und Belagsinhibitor(en) verzögert freigesetzt werden und einen Klarspüleffekt bewirken. Pulverförmige maschinelle Geschirrspülmittel oder tensidhaltige Klarspülsysteme werden in dieser Schrift nicht erwähnt.

Obwohl im Stand der Technik eine Reihe unterschiedlicher Ansätze für die Erzielung ausreichender Klarspülergebnisse beschrieben wurden, besteht weiterhin ein Bedürfnis zur Verbesserung der bisherigen Mittel, insbesondere im Hinblick auf verbesserte Klarspülergebnisse bei niedrigen Temperaturen und Einsatz reduzierter Mengen an maschinellen Geschirrspülmitteln.

Es besteht daher Bedarf, die Klarspulleistung von Wasch- oder Reinigungsmitteln und insbesondere von maschinellen Wasch- oder Reinigungsmitteln, insbesondere von maschinellen Geschirrspülmitteln zu verbessern, um den gestiegenen Anforderungen des Verbrauchers gerecht zu werden. Als "maschinelles Geschirrspülmittel" werden im Rahmen der vorliegenden Anmeldung feste oder flüssige Zusätze für das maschinelle Geschirrspülen bezeichnet. Zur Gruppe der maschinellen Geschirrspülmittel zählen damit beispielsweise die kompakten maschinellen Geschirrspülmittel mit kombinierter Reinigungs- und Klarspülfunktion ("2 in 1" Produkte) ebenso wie die kompakten maschinellen Geschirrspülmittel mit kombinierter Reinigungs-, Klarspül- und Entsalzungsfunktion ("3 in 1" Produkte).

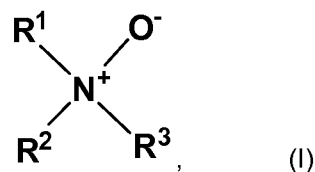
Überraschenderweise wurde festgestellt, dass durch eine Optimierung des Tensidsystems die Klarspulleistung verbessert werden kann und insbesondere die Ausbildung von Belagsbildungsflecken vermindert werden können. In einer ersten Ausführungsform wird daher die der vorliegenden Erfindung zugrundeliegende Aufgabe gelöst durch ein Wasch- oder Reinigungsmittel insbesondere für harte Oberflächen umfassend wenigstens eine Komponente, die aus wenigstens einem nichtionischen Tensid (Niotensid) sowie wenigstens einem Aminoxid besteht, wobei die Komponente einen Trübungspunkt von 50 °C oder weniger aufweist. Überraschenderweise hat sich gezeigt, dass durch eine entsprechende Komponente eine verbesserte Klarspulleistung erreicht werden kann. Die Komponente stellt somit die eine Klarspülkomponente im erfindungsgemäßen Wasch- oder Reinigungsmittel dar. Diese wird insbesondere auch bei Niedrigtemperatur-Reinigungsgängen, also auch in Reinigungsverfahren mit Spülflottentemperaturen von 50 °C oder darunter erzielt.

Tenside mit guten Fettentfernungseigenschaften weisen häufig keine guten Klarspüleigenschaften auf und zerstören auch die Klarspüleigenschaften anderer Tenside des Reinigungsmittels. Die

Klarspülwirkung einer Tensidmischung kann unter anderem durch den Trübungspunkt beschrieben werden. Der Trübungspunkt ist dabei diejenige Temperatur, bei der eine Tensidlösung mit einer Konzentration von 1 g Tensid pro 100 ml Wasser trüb wird. Ein geringer Trübungspunkt ist dabei von Vorteil, da die Tensidmischungen ihre Wirkung nur oberhalb des Trübungspunktes entfalten können.

Überraschenderweise hat sich nun gezeigt, dass die Komponente, die aus wenigstens einem Niotensid und wenigstens einem Aminoxid besteht, die einen Trübungspunkt von 50 °C oder weniger aufweist, die Klarspütleistung herkömmlicher Rezepturen von Reinigungsmitteln verbessern. Bevorzugt sind solche Komponenten, die einen Trübungspunkt von 0 bis 50 °C, insbesondere von 20 °C bis 45 °C, besonders von 25 °C bis 40 °C aufweisen. Entsprechende Komponenten führen insbesondere auch bei Niedrigtemperaturreinigungsgängen zu einer verbesserten Klarspütleistung.

Insbesondere Aminoxide, die eine Struktur gemäß der folgenden Formel (I) aufweisen



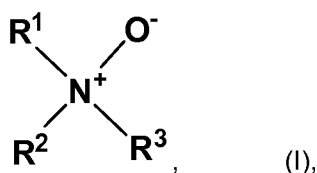
ermöglichen gemeinsam mit einem oder mehreren Niotensiden eine Komponente, die einen Trübungspunkt von 50 °C oder weniger aufweist. In der allgemeinen Formel (I) sind jeweils R¹, R² und R³ unabhängig voneinander ausgewählt aus Wasserstoff- oder einem linearen oder verzweigten, gesättigten oder ungesättigten, substituierten oder unsubstituierten Alkylrest mit einem (C₁) oder zwei bis dreißig (C₂ bis C₃₀) Kohlenstoffatom. Bevorzugt ist der Alkylrest linear oder verzweigt und gesättigt oder ungesättigt sowie unsubstituiert.

Es hat sich gezeigt, dass Komponenten, die Aminoxide der allgemeinen Formel (I) aufweisen, einen Trübungspunkt von 50 °C oder weniger, bevorzugt von 0 bis 50 °C, insbesondere von 20 °C bis 45 °C, besonders von 25 °C bis 40 °C aufweisen. Entsprechende Komponenten mit erfindungsgemäß bevorzugten Aminoxiden führen insbesondere bei Niedrigtemperaturreinigungsgängen zu einer verbesserten Klarspütleistung.

Besonders bevorzugt sind dabei R¹, R² und R³ voneinander verschieden. Weiter bevorzugt ist R¹ verschieden von R² und/oder R³ und insbesondere bevorzugt sind R² und R³ gleich.

Bevorzugt ist R^1 ein linearer oder verzweigter, gesättigter oder ungesättigter unsubstituierter Alkylrest mit 1 bis 30, insbesondere mit 2 bis 25, besonders mit 5 bis 20, insbesondere mit 10 bis 15 Kohlenstoffatomen. Unabhängig hiervon sind R^2 und R^3 unabhängig voneinander jeweils ein linearer oder verzweigter, gesättigter oder ungesättigter unsubstituierter Alkylrest mit 1 bis 10, insbesondere mit 1 bis 5, besonders bevorzugt mit 1 bis 3 Kohlenstoffatomen. Dabei können R^2 und R^3 voneinander verschieden sein. Vorzugsweise sind R^2 und R^3 gleich.

In einer besonders bevorzugten Ausführungsform umfasst das Reinigungsmittel damit ein Aminoxid der folgenden allgemeinen Formel (I)



in welcher R^1 für einen linearen oder verzweigten, gesättigten oder ungesättigten, unsubstituierten Alkylrest mit 5 bis 20, insbesondere mit 10 bis 15 Kohlenstoffatomen steht und R^2 und R^3 gleich sind und für einen linearen oder verzweigten, gesättigten oder ungesättigten, unsubstituierten Alkylrest mit 1 oder 2 bis 5, insbesondere 1 bis 3 Kohlenstoffatomen stehen.

Ist in der vorliegenden Erfindung ein Alkylrest mit beispielsweise von 5 bis 20 Kohlenstoffatomen offenbart, so sind auch alle dazwischen liegenden Werte, nämlich, 6, 7, 8, 9, 10, 11, 12, 13, 14, 15, 16, 17, 18 und 19 Kohlenstoffatome für den Alkylrest als offenbart anzusehen. Gleiches gilt für die anderen Bereiche.

Das erfindungsgemäße Wasch- oder Reinigungsmittel umfasst wenigstens eine Komponente, die wenigstens ein nichtionisches Tensid aufweist. "Wenigstens ein" im Sinne der vorliegenden Erfindung bedeutet, dass ein, zwei, drei oder mehrere der genannten Bestandteile enthalten sein können. So kann eine erfindungsgemäße Zusammensetzung ein, zwei, drei oder mehrere voneinander verschiedene Aminoxide beziehungsweise ein, zwei, drei, vier oder mehr voneinander verschiedene Niotenside aufweisen. Besonders bevorzugt besteht die erfindungsgemäße Komponente aus einem Niotensid und einem Aminoxid.

Darüber hinaus kann das Wasch- oder Reinigungsmittel auch weitere Tenside, wie beispielsweise anionische und/oder kationische und/oder amphotere Tenside aufweisen. Das erfindungsgemäße Wasch- oder Reinigungsmittel kann auch Mischungen aus mehreren Tensiden, die aus derselben Gruppe ausgewählt sind, enthalten. Bevorzugt umfasst das erfindungsgemäße Wasch- oder Reinigungsmittel nur wenigstens ein nichtionisches Tensid.

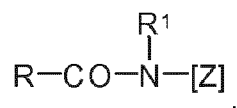
Als nichtionische Tenside können alle dem Fachmann bekannten nichtionischen Tenside eingesetzt werden. Bevorzugt werden schwachschäumende nichtionische Tenside eingesetzt, insbesondere alkoxylierte, vor allem ethoxylierte, schwachschäumende nichtionische Tenside. Diese werden im Folgenden näher spezifiziert.

Als nichtionische Tenside eignen sich beispielsweise 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.

Eine weitere Klasse bevorzugt eingesetzter nichtionischer Tenside, die entweder als alleiniges nichtionisches Tensid oder in Kombination mit anderen nichtionischen Tensiden eingesetzt werden, sind alkoxylierte, vorzugsweise ethoxylierte oder ethoxylierte und propoxylierte Fettsäurealkylester, vorzugsweise mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen in der Alkylkette.

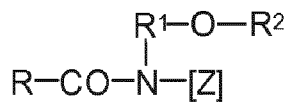
Auch nichtionische Tenside vom Typ der Aminoxide, beispielsweise N-Kokosalkyl-N,N-dimethylaminoxid und N-Talgalkyl-N,N-dihydroxyethylaminoxid, und der Fettsäurealkanolamide können geeignet sein. Die Menge dieser nichtionischen Tenside beträgt vorzugsweise nicht mehr als die der ethoxylierten Fettalkohole,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

Weitere geeignete Tenside sind Polyhydroxyfettsäureamide der Formel,



in der R für einen aliphatischen Acylrest mit 6 bis 22 Kohlenstoffatomen, R^1 für Wasserstoff, einen Alkyl- oder Hydroxyalkylrest mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen und [Z] für einen linearen oder verzweigten Polyhydroxyalkylrest mit 3 bis 10 Kohlenstoffatomen und 3 bis 10 Hydroxylgruppen steht. Bei den Polyhydroxyfettsäureamiden handelt es sich um bekannte Stoffe, die üblicherweise durch reduktive Aminierung eines reduzierenden Zuckers mit Ammoniak, einem Alkylamin oder einem Alkanolamin und nachfolgende Acylierung mit einer Fettsäure, einem Fettsäurealkylester oder einem Fettsäurechlorid erhalten werden können.

Zur Gruppe der Polyhydroxyfettsäureamide gehören auch Verbindungen der Formel



in der R für einen linearen oder verzweigten Alkyl- oder Alkenylrest mit 7 bis 12 Kohlenstoffatomen, R¹ für einen linearen, verzweigten oder zyklischen Alkylrest oder einen Arylrest mit 2 bis 8 Kohlenstoffatomen und R² für einen linearen, verzweigten oder zyklischen Alkylrest oder einen Arylrest oder einen Oxy-Alkylrest mit 1 bis 8 Kohlenstoffatomen steht, wobei C₁₋₄-Alkyl- oder Phenylreste bevorzugt sind und [Z] für einen linearen Polyhydroxyalkylrest steht, dessen Alkylkette mit mindestens zwei Hydroxylgruppen substituiert ist, oder alkoxylierte, vorzugsweise ethoxylierte oder propoxylierte Derivate dieses Restes. [Z] wird vorzugsweise durch reduktive Aminierung eines reduzierten Zuckers erhalten, beispielsweise Glucose, Fructose, Maltose, Lactose, Galactose, Mannose oder Xylose. Die N-Alkoxy- oder N-Aryloxy-substituierten Verbindungen können durch Umsetzung mit Fettsäuremethylestern in Gegenwart eines Alkoxids als Katalysator in die gewünschten Polyhydroxyfettsäureamide überführt werden.

Mit besonderem Vorzug enthalten die erfindungsgemäßen Wasch- oder Reinigungsmittel, insbesondere Reinigungsmittel für das maschinelle Geschirrspülen, nichtionische Tenside aus der Gruppe der alkoxylierten Alkohole. Als nichtionische Tenside werden vorzugsweise alkoxylierte, vorteilhafterweise ethoxylierte, insbesondere primäre Alkohole mit vorzugsweise 8 bis 18 C-Atomen und durchschnittlich 1 bis 12 Mol Ethylenoxid (EO) pro Mol Alkohol eingesetzt, in denen der Alkoholrest linear oder bevorzugt in 2-Stellung methylverzweigt sein kann beziehungsweise lineare und methylverzweigte Reste im Gemisch enthalten kann, so wie sie üblicherweise in Oxoalkoholresten vorliegen. Insbesondere sind jedoch Alkoholethoxylate mit linearen Resten aus Alkoholen nativen Ursprungs mit 12 bis 18 C-Atomen, zum Beispielaus Kokos-, Palm-, Talgfett- oder Oleylalkohol, und durchschnittlich 2 bis 8 Mol EO pro Mol Alkohol bevorzugt. Zu den bevorzugten ethoxylierten Alkoholen gehören beispielsweise C₁₂₋₁₄-Alkohole mit 3 EO oder 4 EO, C₈₋₁₁-Alkohol mit 7 EO, C₁₃₋₁₅-Alkohole mit 3 EO, 5 EO, 7 EO oder 8 EO, C₁₂₋₁₈-Alkohole mit 3 EO, 5 EO oder 7 EO und Mischungen aus diesen, wie Mischungen aus C₁₂₋₁₄-Alkohol mit 3 EO und C₁₂₋₁₈-Alkohol mit 5 EO.

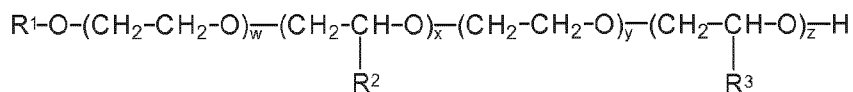
Bevorzugte Alkoholethoxylate weisen eine eingeeengte Homologenverteilung auf (narrow range ethoxylates, NRE). Zusätzlich zu diesen nichtionischen Tensiden können auch Fettalkohole mit mehr als 12 EO eingesetzt werden. Beispiele hierfür sind Talgfettalkohol mit 14 EO, 25 EO, 30 EO oder 40 EO.

Mit besonderem Vorzug werden ethoxylierte Niotenside, die aus C₆₋₂₀-Monohydroxyalkanolen oder C₆₋₂₀-Alkylphenolen oder C₁₆₋₂₀-Fettalkoholen und mehr als 12 Mol, vorzugsweise mehr als 15 Mol und insbesondere mehr als 20 Mol Ethylenoxid pro Mol Alkohol gewonnen wurden, eingesetzt. Ein

besonders bevorzugtes Niotensid wird aus einem geradkettigen Fettalkohol mit 16 bis 20 Kohlenstoffatomen (C₁₆₋₂₀-Alkohol), vorzugsweise einem C₁₈-Alkohol und mindestens 12 Mol, vorzugsweise mindestens 15 Mol und insbesondere mindestens 20 Mol Ethylenoxid gewonnen. Hierunter sind die sogenannten „narrow range ethoxylates“ 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.

Als besonders bevorzugte Niotenside haben sich im Rahmen der vorliegenden Erfindung schwachschäumende Niotenside erwiesen, welche alternierende Ethylenoxid- und Alkylenoxideinheiten aufweisen. Unter diesen sind wiederum Tenside mit EO-AO-EO-AO-Blöcken bevorzugt, wobei jeweils eine bis zehn EO- beziehungsweise AO-Gruppen aneinander gebunden sind, bevor ein Block aus den jeweils anderen Gruppen folgt. Hier sind nichtionisches Tenside der allgemeinen Formel



bevorzugt, in der R¹ für einen geradkettigen oder verzweigten, gesättigten oder einbeziehungsweise mehrfach ungesättigten C₆₋₂₄-Alkyl- oder —Alkenylrest steht; jede Gruppe R² beziehungsweise 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.

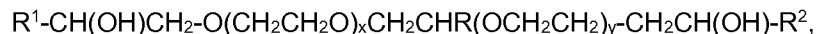
Bevorzugte Niotenside der vorstehenden Formel lassen sich durch bekannte Methoden aus den entsprechenden Alkoholen R¹-OH und Ethylen- beziehungsweise Alkylenoxid herstellen. Der Rest R¹ in der vorstehenden Formel kann je nach Herkunft des Alkohols variieren. Werden native Quellen genutzt, weist der Rest R¹ eine gerade Anzahl von Kohlenstoffatomen auf und ist in der Regel unverzweigt, wobei die linearen Reste aus Alkoholen nativen Ursprungs mit 12 bis 18 C-Atomen, zum Beispielaus Kokos-, Palm-, Talgfett- oder Oleylalkohol, bevorzugt sind. Aus synthetischen Quellen zugängliche Alkohole sind beispielsweise die Guerbetalkohole oder in 2-Stellung methylverzweigte beziehungsweise lineare und methylverzweigte Reste im Gemisch, so wie sie üblicherweise in Oxoalkoholresten vorliegen. Unabhängig von der Art des zur Herstellung der in den Mitteln enthaltenen Niotenside eingesetzten Alkohols sind Niotenside bevorzugt, bei denen R¹ in der vorstehenden Formel für einen Alkylrest mit 6 bis 24, vorzugsweise 8 bis 20, besonders bevorzugt 9 bis 15 und insbesondere 9 bis 11 Kohlenstoffatomen steht.

Als Alkylenoxideinheit, die alternierend zur Ethylenoxideinheit in den bevorzugten Niotensiden enthalten ist, kommt neben Propylenoxid insbesondere Butylenoxid in Betracht. Aber auch weitere Alkylenoxide, bei denen R^2 beziehungsweise R^3 unabhängig voneinander ausgewählt sind aus $-CH_2CH_2-CH_3$ beziehungsweise $-CH(CH_3)_2$ sind geeignet. Bevorzugt werden Niotenside der vorstehenden Formel eingesetzt, bei denen R^2 beziehungsweise R^3 für einen Rest $-CH_3$, w und x unabhängig voneinander für Werte von 3 oder 4 und y und z unabhängig voneinander für Werte von 1 oder 2 stehen.

Weitere bevorzugt eingesetzte nichtionische Tenside sind nichtionische Tenside der allgemeinen Formel $R^1O(AlkO)_xM(OAlk)_yOR^2$, wobei

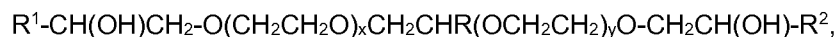
R^1 und R^2 unabhängig voneinander für einen verzweigten oder unverzweigten, gesättigten oder ungesättigten, gegebenenfalls hydroxylierten Alkylrest mit 4 bis 22 Kohlenstoffatomen stehen; Alk für einen verzweigten oder unverzweigten Alkylrest mit 2 bis 4 Kohlenstoffatomen steht; x und y unabhängig voneinander für Werte zwischen 1 und 70 stehen; und M für einen Alkylrest aus der Gruppe CH_2 , CHR^3 , CR^3R^4 , CH_2CHR^3 und CHR^3CHR^4 steht, wobei R^3 und R^4 unabhängig voneinander für einen verzweigten oder unverzweigten, gesättigten oder ungesättigten Alkylrest mit 1 bis 18 Kohlenstoffatomen stehen.

Bevorzugt sind hierbei nichtionische Tenside der allgemeinen Formel



wobei R, R^1 und R^2 unabhängig voneinander für einen Alkylrest oder Alkenylrest mit 6 bis 22 Kohlenstoffatomen; x und y unabhängig voneinander für Werte zwischen 1 und 40 stehen. Bevorzugt sehen R^1 und R^2 unabhängig voneinander für einen Alkylrest oder Alkenylrest mit 6 bis 16 Kohlenstoffatomen; R für einen linearen, gesättigten Alkylrest mit 2 bis 12 Kohlenstoffatomen, vorzugsweise 4 bis 10 Kohlenstoffatomen steht; und x und y unabhängig voneinander Werte von 5 bis 20 aufweisen.

Bevorzugt sind hierbei insbesondere Verbindungen der allgemeinen Formel



in denen R für einen linearen, gesättigten Alkylrest mit 8 bis 16 Kohlenstoffatomen, vorzugsweise 10 bis 14 Kohlenstoffatomen steht und n und m unabhängig voneinander Werte von 20 bis 30 aufweisen. Entsprechende Verbindungen können beispielsweise durch Umsetzung von Alkyldiolen $HO-CHR-CH_2-OH$ mit Ethylenoxid erhalten werden, wobei im Anschluss eine Umsetzung mit einem Alkylepoxid zum Verschluss der freien OH-Funktionen unter Ausbildung eines Dihydroxyethers erfolgt.

Weiter bevorzugt sind Niotenside, die durch die allgemeine Formel $R^1O[CH_2CH(CH_3)O]_x[CH_2CH_2O]_y[CH_2CH(CH_3)O]_zCH_2CH(OH)R^2$ beschrieben werden, in der

- R^1 für einen linearen oder verzweigten aliphatischen Kohlenwasserstoffrest mit 4 bis 22 Kohlenstoffatomen steht,
- R^2 einen linearen oder verzweigten Kohlenwasserstoffrest mit 2 bis 26 Kohlenstoffatomen bezeichnet,
- x und z für Werte zwischen 0 und 40 stehen und
- y für einen Wert von mindestens 15 steht.

Bevorzugt sind Niotenside der allgemeinen Formel $R^1O[CH_2CH_2O]_yCH_2CH(OH)R^2$, in denen

- R^1 für einen linearen oder verzweigten aliphatischen Kohlenwasserstoffrest mit 4 bis 22 Kohlenstoffatomen,
- R^2 für einen linearen oder verzweigten Kohlenwasserstoffrest mit 2 bis 26 Kohlenstoffatomen und
- y für einen Wert zwischen 15 und 120, vorzugsweise von 20 bis 100 und insbesondere 20 bis 80 steht.

Dabei sind diese Tenside besonders bevorzugt ausgewählt aus der Gruppe der Hydroxymischether der allgemeinen Formel $C_{4-22}CH(OH)CH_2O-(EO)_{20-120}-C_{2-26}$, zum Beispiel die C_{8-12} -Fettalkohol-(EO)₂₂₋₂-hydroxydecylether und die C_{4-22} -Fettalkohol-(EO)₄₀₋₈₀₋₂-hydroxyalkylether.

Ebenso bevorzugt sind Tenside, welche durch die allgemeine Formel

$R^1O[CH_2CH(R^3)O]_x[CH_2CHO]_y[CH_2CH(R^4)O]_zC(O)R^2$ beschrieben werden, wobei

- R^1 für einen verzweigten oder unverzweigten Alkylrest mit 8 bis 16 Kohlenstoffatomen steht,
- R^3 und R^4 unabhängig voneinander für Wasserstoff oder einen verzweigten oder unverzweigten Alkylrest mit 1 bis 5 Kohlenstoffatomen stehen,
- R^2 für einen unverzweigten Alkylrest mit 5 bis 17 Kohlenstoffatomen steht,
- x und z unabhängig voneinander für einen Wert von 1 bis 5 stehen und
- y für einen Wert von 13 bis 35 steht.

Bevorzugt sind hier solche Tenside der allgemeinen Formel $R^1O[CH_2CH(R^3)O]_x[CH_2CHO]_y[CH_2CH(R^4)O]_zC(O)R^2$, wobei

- R^1 für einen verzweigten oder unverzweigten Alkylrest mit 10 bis 15 Kohlenstoffatomen steht,
- R^3 und R^4 unabhängig voneinander für Wasserstoff oder einen verzweigten oder unverzweigten Alkylrest mit 2 oder 3 Kohlenstoffatomen stehen,
- R^2 für einen unverzweigten Alkylrest mit 8 bis 16 Kohlenstoffatomen steht,
- x und z unabhängig voneinander für einen Wert von 1 bis 5 stehen und
- y für einen Wert von 20 bis 30 steht.

Bevorzugte nichtionische Tenside sind hierbei solche der allgemeinen Formel $R^1-CH(OH)CH_2O-(AO)_w-(AO)_x-(A''O)_y-(A'''O)_z-R^2$, in der

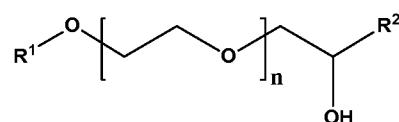
- R^1 für einen geradkettigen oder verzweigten, gesättigten oder ein- bzw. mehrfach ungesättigten C_{6-24} -Alkyl- oder -Alkenylrest steht;

- R^2 für Wasserstoff 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 $-\text{CH}_2\text{CH}_2$, $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$, $-\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)$, $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$, $-\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2-$, $-\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_2\text{CH}_3)$ stehen,
- w, x, y und z für Werte zwischen 0,5 und 120 stehen, wobei x, y und/oder z auch 0 sein können.

Durch den Zusatz der vorgenannten nichtionischen Tenside der allgemeinen Formel $R^1\text{-CH}(\text{OH})\text{CH}_2\text{O}-(\text{AO})_w-(\text{A}'\text{O})_x-(\text{A}''\text{O})_y-(\text{A}'''\text{O})_z\text{-R}^2$, nachfolgend auch als „Hydroxymischether“ bezeichnet, kann überraschenderweise die Reinigungsleistung erfindungsgemäßer Zubereitungen deutlich verbessert werden und zwar sowohl im Vergleich zu Tensid-freien System wie auch im Vergleich zu Systemen, die alternative nichtionischen Tenside, beispielsweise aus der Gruppe der polyalkoxylierten Fettalkohole enthalten.

Durch den Einsatz dieser nichtionischen Tenside mit einer oder mehreren freien Hydroxylgruppe an einem oder beiden endständigen Alkylresten kann die Stabilität von in den erfindungsgemäßen Wasch- oder Reinigungsmittelzubereitungen gegebenenfalls weiterhin enthaltenen Enzyme deutlich verbessert werden.

Bevorzugt sind insbesondere solche endgruppenverschlossenen poly(oxyalkylierten) Niotenside, die, gemäß der folgenden Formel



neben einem Rest R^1 , 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 R^2 mit 1 bis 30 Kohlenstoffatomen aufweisen, wobei n für Werte zwischen 1 und 90, vorzugsweise für Werte zwischen 10 und 80 und insbesondere für Werte zwischen 20 und 60 steht. Insbesondere bevorzugt sind Tenside der vorstehenden Formel, in denen R^1 für C_7 bis C_{13} , n für eine ganze natürliche Zahl von 16 bis 28 und R^2 für C_8 bis C_{12} steht.

Besonders bevorzugt sind Tenside der Formel $\text{R}^1\text{O}[\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)\text{O}]_x[\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}]_y\text{CH}_2\text{CH}(\text{OH})\text{R}^2$, in der R^1 für einen linearen oder verzweigten aliphatischen Kohlenwasserstoffrest mit 4 bis 18 Kohlenstoffatomen oder Mischungen hieraus steht, R^2 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. Zur Gruppe dieser

nichtionischen Tenside zählen beispielsweise die C_{2-26} Fettalkohol-(PO)₁-(EO)₁₅₋₄₀-2-hydroxyalkylether, insbesondere auch die C_{8-10} Fettalkohol-(PO)₁-(EO)₂₂-2-hydroxydecylether.

Besonders bevorzugt sind weiterhin solche endgruppenverschlossenen poly(oxyalkylierten) Niotenside der Formel $R^1O[CH_2CH_2O]_x[CH_2CH(R^3)O]_yCH_2CH(OH)R^2$, in der R^1 und R^2 unabhängig voneinander für einen linearen oder verzweigten, gesättigten oder ein- bzw. mehrfach ungesättigten Kohlenwasserstoffrest mit 2 bis 26 Kohlenstoffatomen steht, R^3 unabhängig voneinander ausgewählt ist aus $-CH_3$, $-CH_2CH_3$, $-CH_2CH_2-CH_3$, $-CH(CH_3)_2$, vorzugsweise jedoch für $-CH_3$ steht, und x und y unabhängig voneinander für Werte zwischen 1 und 32 stehen, wobei Niotenside mit $R^3 = -CH_3$ und Werten für x von 15 bis 32 und y von 0,5 und 1,5 ganz besonders bevorzugt sind.

Weitere bevorzugt einsetzbare Niotenside sind die endgruppenverschlossenen poly(oxyalkylierten) Niotenside der Formel $R^1O[CH_2CH(R^3)O]_x[CH_2]_kCH(OH)[CH_2]_jOR^2$, in der R^1 und R^2 für lineare oder verzweigte, gesättigte oder ungesättigte, aliphatische oder aromatische Kohlenwasserstoffreste mit 1 bis 30 Kohlenstoffatomen stehen, R^3 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 R^3 in der oben stehenden Formel $R^1O[CH_2CH(R^3)O]_x[CH_2]_kCH(OH)[CH_2]_jOR^2$ unterschiedlich sein. R^1 und R^2 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 R^3 sind H, $-CH_3$ oder $-CH_2CH_3$ besonders bevorzugt. Besonders bevorzugte Werte für x liegen im Bereich von 1 bis 20, insbesondere von 6 bis 15.

Wie vorstehend beschrieben, kann jedes R^3 in der oben stehenden 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 R^3 ausgewählt werden, um Ethylenoxid- ($R^3 = H$) oder Propylenoxid- ($R^3 = CH_3$) Einheiten zu bilden, die in jedweder Reihenfolge aneinandergefügt 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.

Besonders 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. Als besonders wirkungsvoll haben sich schließlich die nichtionischen Tenside der allgemeine Formel $R^1-CH(OH)CH_2O-(AO)_w-R^2$ 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.

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.

Bevorzugt enthält die Komponente erfindungsgemäß mindestens ein nichtionisches Tensid, vorzugsweise ein nichtionisches Tensid aus der Gruppe der Hydroxymischether, wobei der Gewichtsanteil des nichtionischen Tensids am Gesamtgewicht des Wasch- oder Reinigungsmittels vorzugsweise 0,5 Gew.-% bis 30 Gew.-%, bevorzugt 5 Gew.-% bis 25 Gew.-% und insbesondere 10 Gew.-% bis 20 Gew.-% beträgt.

In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform ist das nichtionische Tensid ausgewählt aus nichtionischen Tensiden der allgemeinen Formel

$R^1-O(CH_2CH_2O)_xCR^3R^4(OCH_2CH_2)_yO-R^2$, in der R^1 und R^2 unabhängig voneinander für einen Alkylrest oder Alkenylrest mit 4 bis 22 Kohlenstoffatomen; R^3 und R^4 unabhängig voneinander für H oder für einen Alkylrest oder Alkenylrest mit 1 bis 18 Kohlenstoffatomen und x und y unabhängig voneinander für Werte zwischen 1 und 40 stehen.

Bevorzugt sind hierbei insbesondere Verbindungen der allgemeinen Formel

$R^1-O(CH_2CH_2O)_xCR^3R^4(OCH_2CH_2)_yO-R^2$, in der R^3 und R^4 für H stehen und die Indices x und y unabhängig voneinander Werte von 1 bis 40, vorzugsweise von 1 bis 15 annehmen.

Besonders bevorzugt sind insbesondere Verbindungen der allgemeinen Formel

$R^1-O(CH_2CH_2O)_xCR^3R^4(OCH_2CH_2)_yO-R^2$, in der die Reste R^1 und R^2 unabhängig voneinander gesättigte Alkylreste mit 4 bis 14 Kohlenstoffatome darstellen und die Indices x und y unabhängig voneinander Werte von 1 bis 15 und insbesondere von 1 bis 12 annehmen.

Weiterhin bevorzugt sind solche Verbindungen der allgemeinen Formel

$R^1-O(CH_2CH_2O)_xCR^3R^4(OCH_2CH_2)_yO-R^2$, in der einer der Reste R^1 und R^2 verzweigt ist.

Ganz besonders bevorzugt sind Verbindungen der allgemeinen Formel

$R^1-O(CH_2CH_2O)_xCR^3R^4(OCH_2CH_2)_yO-R^2$, in der die Indices x und y unabhängig voneinander Werte von 8 bis 12 annehmen.

Die angegebenen C-Kettenlängen sowie Ethoxylierungsgrade beziehungsweise Alkoxylierungsgrade der Niotenside stellen statistische Mittelwerte dar, die für ein spezielles Produkt eine ganze oder eine gebrochene Zahl sein können. Aufgrund der Herstellverfahren bestehen Handelsprodukte der genannten Formeln zumeist nicht aus einem individuellen Vertreter, sondern aus Gemischen, wodurch sich sowohl für die C-Kettenlängen als auch für die Ethoxylierungsgrade beziehungsweise Alkoxylierungsgrade Mittelwerte und daraus folgend gebrochene Zahlen ergeben können.

Selbstverständlich können die vorgenannten nichtionischen Tenside (Niotenside) nicht nur als Einzelsubstanzen, sondern auch als Tensidgemische aus zwei, drei, vier oder mehr Tensiden eingesetzt werden. Als Tensidgemische werden dabei nicht Mischungen nichtionischer Tenside bezeichnet, die in ihrer Gesamtheit unter eine der oben genannten allgemeinen Formeln fallen, sondern vielmehr solche Mischungen, die zwei, drei, vier oder mehr nichtionische Tenside enthalten, die durch unterschiedliche der vorgenannten allgemeinen Formeln beschrieben werden können.

Der Gewichtsanteil des nichtionischen Tensids am Gesamtgewicht des Wasch- oder Reinigungsmittels beträgt in einer bevorzugten Ausführungsform von 0,1 Gew.-% bis 20 Gew.-%, besonders bevorzugt von 0,5 Gew.-% bis 15 Gew.-%, insbesondere von 2,5 Gew.-% bis 10 Gew.-%.

Bevorzugte erfindungsgemäße Wasch- oder Reinigungsmittel sind weiterhin dadurch gekennzeichnet, dass sie weniger als 1,0 Gew.-% und insbesondere kein anionisches Tensid enthalten, da der Zusatz anionischer Tenside sich im Hinblick auf die Phaseneigenschaften, insbesondere deren Härte, Friabilität (Abriebverhalten) und Nachhärteverhalten als nachteilig erwiesen hat.

Stoffe, die auch als Inhaltsstoffe von kosmetischen Mitteln dienen, werden nachfolgend gegebenenfalls gemäß der International Nomenclature Cosmetic Ingredient (INCI) Nomenklatur bezeichnet. Chemische Verbindungen tragen eine INCI Bezeichnung in englischer Sprache. Die INCI Bezeichnung sind dem "International Cosmetic Ingredient Dictionary and Handbook, 7th Edition (1997)" zu entnehmen, das von The Cosmetic, Toiletry and Fragrance Association (CTFA),

Washington D.C. (USA) herausgegeben wird. Die Angabe CAS bedeutet, dass es sich bei der nachfolgenden Zahlenfolge um eine Bezeichnung des Chemical Abstracts Service handelt.

Besonders bevorzugt ist das wenigstens eine nichtionische Tensid ein Fettalkoholalkoxylat, insbesondere mit 20 bis 40 EO, insbesondere ein Fettalkoholpolyglykolether.

Überraschenderweise hat sich gezeigt, dass ein Anteil von 0,1 Gew.-% bis 5 Gew.-%, insbesondere von 1 Gew.-% bis 2 Gew.-% an Aminoxyd in dem Reinigungsmittel ausreichend für eine verbesserte Klarspüleistung ist. Beträgt der Anteil weniger als 0,1 Gew.-%, so ist keine verbesserte Klarspüleistung zu erkennen. Bei geringen Spülflottentemperaturen ist ein Anteil von 0,5 Gew.-% notwendig. Ein Anteil von 1 Gew.-% zeigt deutliche Verbesserungen. Mehr als 5 Gew.-% führen zu keiner signifikanten Verbesserung der Glasspüleistung. Ein Anteil von 2 Gew.-% ist ausreichend, um einen deutlichen Effekt zu erzielen.

Überraschenderweise hat sich zudem gezeigt, dass eine verbesserte Klarspüleistung nicht nur dadurch erfolgt, dass das Aminoxyd zusätzlich zu dem wenigstens einen Niotensid im erfindungsgemäßen Wasch- oder Reinigungsmittel enthalten ist. Vielmehr ist es auch möglich das wenigstens ein nichtionisches Tensid teilweise durch das erfindungsgemäße Aminoxyd zu ersetzen, so dass die Gesamtmenge an nichtionischem Tensid und Aminoxyd im Vergleich zu im Stand der Technik üblichen Reinigungsmitteln nicht erhöht wird.

Hierdurch kann zum einen die Menge an Wasch- oder Reinigungsmittel, die für einen Reinigungsgang benötigt wird, konstant gehalten werden. Insbesondere bei vorportionierten Reinigungsmitteln, in denen für einen Reinigungsgang die benötigte Menge vordefiniert ist, ist dies von Interesse. Zudem können durch den Ersatz auch die Kosten des Reinigungsmittels gering gehalten werden, da zwar ein weiterer Bestandteil hinzugefügt wird, dieser jedoch teilweise einen anderen ersetzt. Bevorzugt enthält das erfindungsgemäße Reinigungsmittel daher Aminoxyd und das wenigstens eine nichtionische Tensid in einem Anteil von 1,5 Gew.-% bis 15 Gew.-%, insbesondere von 2,5 Gew.-% bis 10 Gew.-%.

Neben dem wenigstens einen Niotensid, dem Aminoxyd und gegebenenfalls weiteren Tensiden kann das erfindungsgemäße Wasch- oder Reinigungsmittel weitere Bestandteile aufweisen.

So kann der Einsatz von Buildersubstanzen (Gerüststoffen) wie Silikaten, Aluminiumsilikaten (insbesondere Zeolithen), Salze organischer Di- und Polycarbonsäuren sowie Mischungen dieser Stoffe, vorzugsweise wasserlöslicher Buildersubstanzen, in dem erfindungsgemäßen Wasch- oder Reinigungsmittel kann von Vorteil sein.

In einer erfindungsgemäß bevorzugten Ausführungsform wird auf den Einsatz von Phosphaten (auch Polyphosphaten) weitgehend oder vollständig verzichtet. Das Wasch- oder Reinigungsmittel enthält in dieser Ausführungsform vorzugsweise weniger als 5 Gew.-%, besonders bevorzugt weniger als 3 Gew.-%, insbesondere weniger als 1 Gew.-% Phosphat(e). Besonders bevorzugt ist das Wasch- oder Reinigungsmittel in dieser Ausführungsform völlig phosphatfrei, d.h. die Wasch- oder Reinigungsmittel enthalten weniger als 0,1 Gew.-% Phosphat(e).

Zu den Gerüststoffen zählen insbesondere Carbonate, Citrate, Phosphonate, organische Gerüststoffe und Silikate. Der Gewichtsanteil der gesamten Gerüststoffe am Gesamtgewicht erfindungsgemäßer Wasch- oder Reinigungsmittel beträgt vorzugsweise 15 bis 80 Gew.-% und insbesondere 20 bis 70 Gew.-%.

Erfindungsgemäß geeignete organische Gerüststoffe sind beispielsweise die in Form ihrer Natriumsalze einsetzbaren Polycarbonsäuren (Polycarboxylate), wobei unter Polycarbonsäuren solche Carbonsäuren verstanden werden, die mehr als eine, insbesondere zwei bis acht Säurefunktionen, bevorzugt zwei bis sechs, insbesondere zwei, drei, vier oder fünf Säurefunktionen im gesamten Molekül tragen. Bevorzugt sind als Polycarbonsäuren somit Dicarbonsäuren, Tricarbonsäuren, Tetracarbonsäuren und Pentacarbonsäuren, insbesondere Di-, Tri- und Tetracarbonsäuren. Dabei können die Polycarbonsäuren noch weitere funktionelle Gruppen, wie beispielsweise Hydroxyl- oder Aminogruppen, tragen. Beispielsweise sind dies Citronensäure, Adipinsäure, Bernsteinsäure, Glutarsäure, Äpfelsäure, Weinsäure, Maleinsäure, Fumarsäure, Zuckersäuren (bevorzugt Aldarsäuren, beispielsweise Galactarsäure und Glucarsäure), Aminocarbonsäuren, insbesondere Aminodicarbonsäuren, Aminotricarbonsäuren, Aminotetracarbonsäuren wie beispielsweise Nitrilotriessigsäure (NTA), Glutamin-N,N-diessigsäure (auch als N,N-Bis(carboxymethyl)-L-glutaminsäure oder GLDA bezeichnet), Methylglycindiessigsäure (MGDA)) und deren Derivate sowie Mischungen aus diesen. Bevorzugte Salze sind die Salze der Polycarbonsäuren wie Citronensäure, Adipinsäure, Bernsteinsäure, Glutarsäure, Weinsäure, GLDA, MGDA und Mischungen aus diesen.

Weiterhin geeignet als organische Gerüststoffe sind polymere Polycarboxylate (organische Polymere mit einer Vielzahl, an (insbesondere größer zehn) Carboxylatfunktionen im Makromolekül), Polyaspartate, Polyacetale und Dextrine.

Die freien Säuren besitzen neben ihrer Builderwirkung typischerweise auch die Eigenschaft einer Säuerungskomponente und können somit, falls gewünscht, auch zur Einstellung eines niedrigeren pH-Wertes dienen. Insbesondere sind hierbei Citronensäure, Bernsteinsäure, Glutarsäure, Adipinsäure, Gluconsäure und beliebige Mischungen aus diesen zu nennen.

Besonders bevorzugte erfindungsgemäße Wasch- oder Reinigungsmittel, insbesondere Geschirrspülmittel, bevorzugt maschinelle Geschirrspülmittel, enthalten als einen ihrer wesentlichen Gerüststoffe ein oder mehrere Salze der Citronensäure, also Citrate. Diese sind vorzugsweise in einem Anteil von 2 bis 40 Gew.-%, insbesondere von 5 bis 30 Gew.-%, besonders von 7 bis 28 Gew.-%, besonders bevorzugt 10 bis 25 Gew.-%, ganz besonders bevorzugt 15 bis 20 Gew.-% enthalten, jeweils bezogen auf das Gesamtgewicht des Mittels.

Besonders bevorzugt ist ebenfalls der Einsatz von Carbonat(en) und/oder Hydrogencarbonat(en), vorzugsweise Alkalicarbonat(en), besonders bevorzugt Natriumcarbonat (Soda), in Mengen von 2 bis 50 Gew.-%, vorzugsweise von 4 bis 40 Gew.-% und insbesondere von 10 bis 30 Gew.-%, ganz besonders bevorzugt 10 bis 24 Gew.-%, jeweils bezogen auf das Gewicht des Wasch- oder Reinigungsmittels.

Besonders bevorzugte erfindungsgemäße Wasch- oder Reinigungsmittel, insbesondere Geschirrspülmittel, bevorzugt maschinelle Geschirrspülmittel, sind dadurch gekennzeichnet, dass sie mindestens zwei Gerüststoffe aus der Gruppe der Silikate, Phosphonate, Carbonate, Aminocarbonsäuren und Citrate enthalten, wobei der Gewichtsanteil dieser Gerüststoffe, bezogen auf das Gesamtgewicht des erfindungsgemäßen Reinigungsmittels, bevorzugt 5 bis 70 Gew.-%, vorzugsweise 15 bis 60 Gew.-% und insbesondere 20 bis 50 Gew.-% beträgt. Die Kombination von zwei oder mehr Gerüststoffen aus der oben genannten Gruppe hat sich für die Reinigungs- und Klarspüleistung erfindungsgemäßer Wasch- oder Reinigungsmittel, insbesondere Geschirrspülmittel, bevorzugt maschinelle Geschirrspülmittel, als vorteilhaft erwiesen. Über die hier erwähnten Gerüststoffe hinaus können noch ein oder mehrere andere Gerüststoffe zusätzlich enthalten sein.

Bevorzugte Wasch- oder Reinigungsmittel, insbesondere Geschirrspülmittel, bevorzugt maschinelle Geschirrspülmittel, sind durch eine Gerüststoffkombination aus Citrat und Carbonat und/oder Hydrogencarbonat gekennzeichnet.

In einer erfindungsgemäß ganz besonders bevorzugten Ausführungsform wird eine Mischung aus Carbonat und Citrat eingesetzt, wobei die Menge an Carbonat vorzugsweise von 5 bis 40 Gew.-%, insbesondere 10 bis 35 Gew.-%, ganz besonders bevorzugt 15 bis 30 Gew.-% und die Menge an Citrat vorzugsweise von 5 bis 35 Gew.-%, insbesondere 10 bis 25 Gew.-%, ganz besonders bevorzugt 15 bis 20 Gew.-%, jeweils bezogen auf die Gesamtmenge des Wasch- oder Reinigungsmittels, beträgt, wobei die Gesamtmenge dieser beiden Gerüststoffe vorzugsweise 20 bis 65 Gew.-%, insbesondere 25 bis 60 Gew.-%, bevorzugt 30 bis 50 Gew.-%, beträgt. Darüber hinaus können noch ein oder mehrere weitere Gerüststoffe zusätzlich enthalten sein.

Die erfindungsgemäßen Wasch- oder Reinigungsmittel, insbesondere Geschirrspülmittel, bevorzugt maschinelle Geschirrspülmittel, können als weiteren Gerüststoff insbesondere Phosphonate enthalten. 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 Ethylendiamintetramethylenphosphonat (EDTMP), Diethylentriamin-pentamethylenphosphonat (DTPMP) sowie deren höhere Homologe in Frage. Phosphonate sind in erfindungsgemäßen Mitteln vorzugsweise in Mengen von 0,1 bis 10 Gew.-%, insbesondere in Mengen von 0,5 bis 8 Gew.-%, ganz besonders bevorzugt von 2,5 bis 7,5 Gew.-%, jeweils bezogen auf das Gesamtgewicht des Mittels, enthalten.

Besonders bevorzugt ist der kombinierte Einsatz von Citrat, (Hydrogen-)Carbonat und Phosphonat. Diese können in den oben genannten Mengen eingesetzt werden. Insbesondere werden bei dieser Kombination Mengen von, jeweils bezogen auf das Gesamtgewicht des Mittels, 10 bis 25 Gew.-% Citrat, 10 bis 30 Gew.-% Carbonat (oder Hydrogencarbonat), sowie 2,5 bis 7,5 Gew.-% Phosphonat eingesetzt.

Weitere besonders bevorzugte Wasch- oder Reinigungsmittel, insbesondere Geschirrspülmittel, bevorzugt maschinelle Geschirrspülmittel, sind dadurch gekennzeichnet, dass sie neben Citrat und (Hydrogen-) Carbonat sowie ggf. Phosphonat mindestens einen weiteren phosphorfreien Gerüststoff enthalten. Insbesondere ist dieser ausgewählt aus den Aminocarbonsäuren, wobei der weitere phosphorfreie Gerüststoff vorzugsweise ausgewählt ist aus Methylglycindiessigsäure (MGDA), Glutaminsäurediacetat (GLDA), Asparaginsäurediacetat (ASDA), Hydroxyethyliminodiacetat (HEIDA), Iminodisuccinat (IDS) und Ethylendiamindisuccinat (EDDS), besonders bevorzugt aus MGDA oder GLDA. Eine besonders bevorzugte Kombination ist beispielsweise Citrat, (Hydrogen-)Carbonat und MGDA sowie ggf. Phosphonat.

Der Gew.-%-Anteil des weiteren phosphorfreien Gerüststoffs, insbesondere des MGDA und/oder GLDA, beträgt vorzugsweise 0 bis 40 Gew.-%, insbesondere 5 bis 30 Gew.-%, vor allem 7 bis 25 Gew.-%. Besonders bevorzugt ist der Einsatz von MGDA bzw. GLDA, insbesondere MGDA, als Granulat. Von Vorteil sind dabei solche MGDA-Granulate, die möglichst wenig Wasser enthalten und/oder eine im Vergleich zum nicht granulierten Pulver geringere Hygroskopizität (Wasseraufnahme bei 25 °C, Normaldruck) aufweisen. Die Kombination von mindestens drei, insbesondere mindestens vier Gerüststoffen aus der oben genannten Gruppe hat sich für die Reinigungs- und Klarspüleistung erfindungsgemäßer Reinigungsmittel, insbesondere Geschirrspülmittel, bevorzugt maschinelle Geschirrspülmittel, als vorteilhaft erwiesen. Daneben können noch weitere Gerüststoffe enthalten sein.

Als organische Gerüststoffe sind weiterhin polymere Polycarboxylate geeignet, dies sind beispielsweise die Alkalimetallsalze der Polyacrylsäure oder der Polymethacrylsäure, beispielsweise solche mit einer relativen Molekülmasse von 500 bis 70000 g/mol. Geeignete Polymere sind insbesondere Polyacrylate, die bevorzugt eine Molekülmasse von 2000 bis 20000 g/mol aufweisen. Aufgrund ihrer überlegenen Löslichkeit können aus dieser Gruppe wiederum die kurzkettigen Polyacrylate, die Molmassen von 2000 bis 10000 g/mol, und besonders bevorzugt von 3000 bis 5000 g/mol, aufweisen, bevorzugt sein.

Der Gehalt der erfindungsgemäßen Wasch- oder Reinigungsmittel, insbesondere Geschirrspülmittel, bevorzugt maschinelle Geschirrspülmittel, an (homo)polymeren Polycarboxylaten beträgt vorzugsweise 0,5 bis 20 Gew.-%, bevorzugt 2 bis 15 Gew.-% und insbesondere 4 bis 10 Gew.-%.

Erfindungsgemäße Wasch- oder Reinigungsmittel, insbesondere Geschirrspülmittel, bevorzugt maschinelle Geschirrspülmittel, können als Gerüststoff weiterhin kristalline schichtförmige Silikate der allgemeinen Formel $\text{NaMSi}_x\text{O}_{2x+1} \cdot y \text{H}_2\text{O}$, 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. 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.

In bestimmten erfindungsgemäßen Wasch- oder Reinigungsmittel, insbesondere Geschirrspülmitteln, bevorzugt maschinellen Geschirrspülmitteln, wird der Gehalt an Silikaten, bezogen auf das Gesamtgewicht des Reinigungsmittels, auf Mengen unterhalb 10 Gew.-%, vorzugsweise unterhalb 5 Gew.-% und insbesondere unterhalb 2 Gew.-% begrenzt.

In Ergänzung zu den vorgenannten Gerüststoffen können die erfindungsgemäßen Wasch- oder Reinigungsmittel weiterhin Alkalimetallhydroxide enthalten. Diese Alkaliträger werden in den Wasch- oder Reinigungsmitteln bevorzugt nur in geringen Mengen, vorzugsweise in Mengen unterhalb 10 Gew.-%, bevorzugt unterhalb 6 Gew.-%, vorzugsweise unterhalb 5 Gew.-%, besonders bevorzugt zwischen 0,1 und 5 Gew.-% und insbesondere zwischen 0,5 und 5 Gew.-%, jeweils bezogen auf das Gesamtgewicht des Wasch- oder Reinigungsmittels eingesetzt. Alternative erfindungsgemäße Reinigungsmittel sind frei von Alkalimetallhydroxiden.

Als weiteren Bestandteil enthalten erfindungsgemäße Wasch- oder Reinigungsmittel vorzugsweise ein oder mehrere Enzym(e). Hierzu gehören insbesondere Proteasen, Amylasen, Lipasen, Hemicellulasen, Cellulasen, Perhydrolasen oder Oxidoreduktasen, sowie vorzugsweise deren

Gemische. Diese Enzyme sind im Prinzip natürlichen Ursprungs; ausgehend von den natürlichen Molekülen stehen für den Einsatz in Wasch- oder Reinigungsmitteln verbesserte Varianten zur Verfügung, die entsprechend bevorzugt eingesetzt werden. Erfindungsgemäße Wasch- oder Reinigungsmittel enthalten Enzyme vorzugsweise in Gesamtmengen von 1×10^{-6} Gew.-% bis 5 Gew.-% bezogen auf aktives Protein. Die Proteinkonzentration kann mit Hilfe bekannter Methoden, zum Beispiel dem BCA-Verfahren oder dem Biuret-Verfahren bestimmt werden.

Unter den Proteasen sind solche vom Subtilisin-Typ bevorzugt. Beispiele hierfür sind die Subtilisine BPN' und Carlsberg sowie deren weiterentwickelte Formen, die Protease PB92, die Subtilisine 147 und 309, die Alkalische Protease aus *Bacillus lentus*, Subtilisin DY und die den Subtilasen, nicht mehr jedoch den Subtilisinen im engeren Sinne zuzuordnenden Enzyme Thermitase, Proteinase K und die Proteasen TW3 und TW7.

Beispiele für erfindungsgemäß einsetzbare Amylasen sind die α -Amylasen aus *Bacillus licheniformis*, aus *B. amyloliquefaciens*, aus *B. stearothermophilus*, aus *Aspergillus niger* und *A. oryzae* sowie die für den Einsatz in Reinigungsmitteln verbesserten Weiterentwicklungen der vorgenannten Amylasen. Des Weiteren sind für diesen Zweck die α -Amylase aus *Bacillus* sp. A 7-7 (DSM 12368) und die Cyclodextrin-Glucanotransferase (CGTase) aus *B. agaradherens* (DSM 9948) hervorzuheben.

Erfindungsgemäß einsetzbar sind weiterhin Lipasen oder Cutinasen, insbesondere wegen ihrer Triglycerid-spaltenden Aktivitäten, aber auch, um aus geeigneten Vorstufen in situ Persäuren zu erzeugen. Hierzu gehören beispielsweise die ursprünglich aus *Humicola lanuginosa* (*Thermomyces lanuginosus*) erhältlichen, beziehungsweise weiterentwickelten Lipasen, insbesondere solche mit dem Aminosäureaustausch in den Positionen D96L, T213R und/oder N233R, besonders bevorzugt alle der Austausche D96L, T213R und N233R.

Weiterhin können Enzyme eingesetzt werden, die unter dem Begriff Hemicellulasen zusammengefasst werden. Hierzu gehören beispielsweise Mannanasen, Xanthanlyasen, Pektinlyasen (=Pektinasen), Pektinesterasen, Pektatlyasen, Xyloglucanasen (=Xylanasen), Pullulanasen und β -Glucanasen.

Zur Erhöhung der bleichenden Wirkung können erfindungsgemäß Oxidoreduktasen, beispielsweise Oxidasen, Oxygenasen, Katalasen, Peroxidasen, wie Halo-, Chloro-, Bromo-, Lignin-, Glucose- oder Mangan-Peroxidasen, Dioxygenasen oder Laccasen (Phenoloxidasen, Polyphenoloxidasen) eingesetzt werden. Vorteilhafterweise werden zusätzlich vorzugsweise organische, besonders bevorzugt aromatische, mit den Enzymen wechselwirkende Verbindungen zugegeben, um die Aktivität der betreffenden Oxidoreduktasen zu verstärken (Enhancer) oder um bei stark

unterschiedlichen Redoxpotentialen zwischen den oxidierenden Enzymen und den Anschutzungen den Elektronenfluss zu gewährleisten (Mediatoren). Ein Protein und/oder Enzym kann besonders während der Lagerung gegen Schädigungen wie beispielsweise Inaktivierung, Denaturierung oder Zerfall etwa durch physikalische Einflüsse, Oxidation oder proteolytische Spaltung geschützt werden. Bei mikrobieller Gewinnung der Proteine und/oder Enzyme ist eine Inhibierung der Proteolyse besonders bevorzugt, insbesondere wenn auch die Mittel Proteasen enthalten. Reinigungsmittel können zu diesem Zweck Stabilisatoren enthalten; die Bereitstellung derartiger Mittel stellt eine bevorzugte Ausführungsform der vorliegenden Erfindung dar.

Reinigungsaktive Proteasen und Amylasen werden in der Regel nicht in Form des reinen Proteins sondern vielmehr in Form stabilisierter, lager- und transportfähiger Zubereitungen bereitgestellt. Zu diesen vorkonfektionierten Zubereitungen zählen beispielsweise die durch Granulation, Extrusion oder Lyophilisierung erhaltenen festen Präparationen oder, insbesondere bei flüssigen oder gelförmigen Mitteln, Lösungen der Enzyme, vorteilhafterweise möglichst konzentriert, wasserarm und/oder mit Stabilisatoren oder weiteren Hilfsmitteln versetzt.

Alternativ können die Enzyme verkapselt werden, beispielsweise durch Sprühtrocknung oder Extrusion der Enzymlösung zusammen mit einem vorzugsweise natürlichen Polymer oder in Form von Kapseln, beispielsweise solchen, bei denen die Enzyme wie in einem erstarrten Gel eingeschlossen sind oder in solchen vom Kern-Schale-Typ, bei dem ein enzymhaltiger Kern mit einer Wasser-, Luft- und/oder Chemikalien-undurchlässigen Schutzschicht überzogen ist. In aufgelagerten Schichten können zusätzlich weitere Wirkstoffe, beispielsweise Stabilisatoren, Emulgatoren, Pigmente, Bleich- oder Farbstoffe aufgebracht werden. Derartige Kapseln werden nach an sich bekannten Methoden, beispielsweise durch Schüttel- oder Rollgranulation oder in Fluid-bed-Prozessen aufgebracht. Vorteilhafterweise sind derartige Granulate, beispielsweise durch Aufbringen polymerer Filmbildner, staubarm und aufgrund der Beschichtung lagerstabil.

Weiterhin ist es möglich, zwei oder mehrere Enzyme zusammen zu konfektionieren, so dass ein einzelnes Granulat mehrere Enzymaktivitäten aufweist.

Wie aus der vorherigen Ausführungen ersichtlich, bildet das Enzym-Protein nur einen Bruchteil des Gesamtgewichts üblicher Enzym-Zubereitungen. Erfindungsgemäß bevorzugt eingesetzte Protease- und Amylase-Zubereitungen enthalten zwischen 0,1 und 40 Gew.-%, bevorzugt zwischen 0,2 und 30 Gew.-%, besonders bevorzugt zwischen 0,4 und 20 Gew.-% und insbesondere zwischen 0,8 und 10 Gew.-% des Enzymproteins. Bevorzugt werden insbesondere solche Reinigungsmittel, die, jeweils bezogen auf ihr Gesamtgewicht, 0, 1 bis 12 Gew.-%, vorzugsweise 0,2 bis 10 Gew.-% und insbesondere 0,5 bis 8 Gew.-% der jeweiligen Enzym-Zubereitungen enthalten.

Neben den bisher angeführten Bestandteilen kann das erfindungsgemäße Wasch- oder Reinigungsmittel weitere Inhaltsstoffe enthalten. Hierzu zählen beispielsweise Bleichmittel, Bleichaktivatoren, Bleichkatalysatoren, weitere Lösungsmittel, Verdicker, Sequestrierungsmittel, Elektrolyte, Korrosionsinhibitoren, insbesondere Silberschutzmittel, Glaskorrosionsinhibitoren, Schauminhibitoren, Farbstoffe, Duftstoffe, Additive zur Verbesserung des Ablauf- und Trocknungsverhaltens, zur Einstellung der Viskosität, zur Stabilisierung, UV-Stabilisatoren, Perglanzmittel (INCI Opacifying Agents; beispielsweise Glykoldistearat, beispielsweise Cutina® AGS der Fa. Cognis, beziehungsweise dieses enthaltende Mischungen, beispielsweise Euperlane® der Fa. Cognis), Konservierungsmittel (beispielsweise das technische auch als Bronopol bezeichnete 2-Brom-2-nitropropan-1,3-diol (CAS 52-51-7), das beispielsweise als Myacide® BT oder als Boots Bronopol BT von der Firma Boots gewerblich erhältlich ist), antimikrobielle Wirkstoffe (Desinfektionsmittel) sowie pH-Stellmittel, die in Mengen von üblicherweise nicht mehr als 5 Gew.-% enthalten sein können.

Als weiteres Lösungsmittel enthalten erfindungsgemäße Wasch- oder Reinigungsmittel vorzugsweise mindestens ein Alkanolamin. Das Alkanolamin ist hierbei vorzugsweise ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Mono-, Di-, Triethanol- und -Propanolamin und deren Mischungen. Das Alkanolamin ist in erfindungsgemäßen Wasch- oder Reinigungsmitteln vorzugsweise in einer Menge von 0,5 bis 10 Gew.-%, insbesondere in einer Menge von 1 bis 6 Gew.-%, enthalten.

Erfindungsgemäße Wasch- oder Reinigungsmittel, insbesondere Geschirrspülmittel enthalten in einer bevorzugten Ausführungsform als weiteren Bestandteil mindestens ein Zinksalz als Glaskorrosionsinhibitor. Bei dem Zinksalz kann es sich hierbei um ein anorganisches oder organisches Zinksalz handeln. Das erfindungsgemäß einzusetzende Zinksalz hat vorzugsweise in Wasser eine Löslichkeit oberhalb 100 mg/l, vorzugsweise oberhalb 500 mg/l, besonders bevorzugt oberhalb 1 g/l und insbesondere oberhalb 5 g/l (alle Löslichkeiten bei 20°C Wassertemperatur). Das anorganische Zinksalz ist vorzugsweise ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Zinkbromid, Zinkchlorid, Zinkiodid, Zinknitrat und Zinksulfat. Das organische Zinksalz ist vorzugsweise ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Zinksalzen monomerer oder polymerer organischer Säuren, insbesondere aus der Gruppe Zinkacetat, Zinkacetylacetonat, Zinkbenzoat, Zinkformiat, Zinklactat, Zinkgluconat, Zinkricinoleat, Zinkabietat, Zinkvalerat und Zink-p-toluolsulfonat. In einer erfindungsgemäß besonders bevorzugten Ausführungsform wird als Zinksalz Zinkacetat eingesetzt. Das Zinksalz ist in erfindungsgemäßen Reinigungsmitteln vorzugsweise in einer Menge von 0,01 Gew.-% bis 5 Gew.-%, besonders bevorzugt in einer Menge von 0,05 Gew.-% bis 3 Gew.-%, insbesondere in einer Menge von 0,1 Gew.-% bis 2 Gew.-%, enthalten, bezogen auf das Gesamtgewicht des Reinigungsmittels.

Als Additive geeignete Polymere sind insbesondere Maleinsäure-Acrylsäure-Copolymer-Na-Salz (beispielsweise Sokalan® CP 5 der Firma BASF, Ludwigshafen (Deutschland)), modifiziertes Polyacrylsäure-Na-Salz (beispielsweise Sokalan® CP 10 der Firma BASF, Ludwigshafen (Deutschland)), modifiziertes Polycarboxylat-Na-Salz (beispielsweise Sokalan® HP 25 der Firma BASF, Ludwigshafen (Deutschland)), Polyalkylenoxid, modifiziertes Heptamethyltrisiloxan (beispielsweise Silwet® L-77 der Firma BASF, Ludwigshafen (Deutschland)), Polyalkylenoxid, modifiziertes Heptamethyltrisiloxan (beispielsweise Silwet® L-7608 der Firma BASF, Ludwigshafen (Deutschland)) sowie Polyethersiloxane (Copolymere von Polymethylsiloxanen mit Ethylenoxid-/Propylenoxidsegmenten (Polyetherblöcken)), vorzugsweise wasserlösliche lineare Polyethersiloxane mit terminalen Polyetherblöcken wie Tegopren® 5840, Tegopren® 5843, Tegopren® 5847, Tegopren® 5851, Tegopren® 5863 oder Tegopren® 5878 der Firma Evonik, Essen (Deutschland). Als Additive geeignete Buildersubstanzen sind insbesondere Polyasparaginsäure-Na-Salz, Ethylendiamintriacetatkokosalkylacetamid (beispielsweise Rewopol® CHT 12 der Firma Evonik, Essen (Deutschland)), Methylglycindiessigsäure-Tri-Na-Salz und Acetophosphonsäure. Mischungen mit tensidischen oder polymeren Additiven zeigen im Falle von Tegopren® 5843 und Tegopren® 5863 Synergismen. Der Einsatz der Tegopren-Typen 5843 und 5863 ist jedoch bei der Anwendung auf harte Oberflächen aus Glas, insbesondere Glasgeschirr, weniger bevorzugt, da diese Silikontenside auf Glas aufziehen können. In einer besonderen Ausführungsform der Erfindung wird auf die genannten Additive verzichtet.

Ein bevorzugtes Wasch- oder Reinigungsmittel, insbesondere Geschirrspülmittel, umfasst vorzugsweise weiterhin ein Bleichmittel, insbesondere ein Sauerstoffbleichmittel sowie gegebenenfalls einen Bleichaktivator und/oder Bleichkatalysator.

Als bevorzugtes Bleichmittel enthalten erfindungsgemäße Wasch- oder Reinigungsmittel ein Sauerstoffbleichmittel aus der Gruppe Natriumpercarbonat, Natriumperborattetrahydrat und Natriumperboratmonohydrat. Weitere brauchbare Bleichmittel sind beispielsweise Peroxypyrophosphate, Citratperhydrate sowie H₂O₂ liefernde persaurer Salze oder Persäuren, wie Perbenzoate, Peroxophthalate, Diperazelaensäure, Phthaloiminopersäure oder Diperdodecandisäure. Weiterhin können auch Bleichmittel aus der Gruppe der organischen Bleichmittel eingesetzt werden. Typische organische Bleichmittel sind die Diacylperoxide, wie zum Beispiel Dibenzoylperoxid. Weitere typische organische Bleichmittel sind die Peroxysäuren, wobei als Beispiele besonders die Alkylperoxysäuren und die Arylperoxysäuren genannt werden. Wegen seiner guten Bleichleistung wird das Natriumpercarbonat besonders bevorzugt. Ein besonders bevorzugtes Sauerstoffbleichmittel ist Natriumpercarbonat.

Als Bleichaktivatoren können Verbindungen, die unter Perhydrolysebedingungen aliphatische Peroxocarbonsäuren mit vorzugsweise 1 bis 10 C-Atomen, insbesondere 2 bis 4 C-Atomen,

und/oder gegebenenfalls substituierte Perbenzoesäure ergeben, eingesetzt werden. Geeignet sind Substanzen, die 0- und/oder N-Acylgruppen der genannten C-Atomzahl und/oder gegebenenfalls substituierte Benzoylgruppen tragen. Bevorzugt werden mehrfach acylierte Alkylendiamine, wobei sich Tetraacetythyldiamin (TAED) als besonders geeignet erwiesen hat.

Bei den Bleichkatalysatoren handelt es sich um bleichverstärkende Übergangsmetallsalze beziehungsweise Übergangsmetallkomplexe wie beispielsweise Mn-, Fe-, Co-, Ru - oder Mo-Salenkomplexe oder - carbonylkomplexe. Auch Mn-, Fe-, Co-, Ru-, Mo-, Ti-, V- und Cu-Komplexe mit N-haltigen Tripod-Liganden sowie Co-, Fe- Cu- und Ru-Amminkomplexe sind als Bleichkatalysatoren verwendbar. Mit besonderem Vorzug werden Komplexe des Mangans in der Oxidationsstufe II, III, IV oder IV eingesetzt, die vorzugsweise einen oder mehrere makrocyclische(n) Ligand(en) mit den Donorfunktionen N, NR, PR, O und/oder S enthalten. Vorzugsweise werden Liganden eingesetzt, die Stickstoff-Donorfunktionen aufweisen. Dabei ist es besonders bevorzugt, Bleichkatalysator(en) in den erfindungsgemäßen Mitteln einzusetzen, welche als makromolekulare Liganden 1,4,7-Trimethyl-1,4,7-triazacyclononan (Me-TACN), 1,4,7-Triazacyclononan (TACN), 1,5,9-Trimethyl-1,5,9-triazacyclododecan (Me-TACD), 2-Methyl-1,4,7-trimethyl-1,4,7-triazacyclononan (Me/Me-TACN) und/oder 2-Methyl-1,4,7-triazacyclononan (Me/TACN) enthalten. Geeignete Mangankomplexe sind beispielsweise $[\text{Mn}^{\text{III}}_2(\mu\text{-O})_1(\mu\text{-OAc})_2(\text{TACN})_2](\text{ClO}_4)_2$, $[\text{Mn}^{\text{III}}\text{Mn}^{\text{IV}}(\mu\text{-O})_2(\mu\text{-OAc})_1(\text{TACN})_2](\text{BPh}_4)_2$, $[\text{Mn}^{\text{IV}}_4(\mu\text{-O})_6(\text{TACN})_4](\text{ClO}_4)_4$, $[\text{Mn}^{\text{III}}_2(\mu\text{-O})_1(\mu\text{-OAc})_2(\text{Me-TACN})_2](\text{ClO}_4)_2$, $[\text{Mn}^{\text{III}}\text{Mn}^{\text{IV}}(\mu\text{-O})_1(\mu\text{-OAc})_2(\text{Me-TACN})_2](\text{ClO}_4)_3$, $[\text{Mn}^{\text{IV}}_2(\mu\text{-O})_3(\text{Me-TACN})_2](\text{PF}_6)_2$ und $[\text{Mn}^{\text{IV}}_2(\mu\text{-O})_3(\text{Me/Me-TACN})_2](\text{PF}_6)_2$ (mit $\text{OAc} = \text{OC}(\text{O})\text{CH}_3$).

Beim Einsatz von Benzoessäure, Salicylsäure oder Milchsäure als pH-Regulatoren und/oder Puffer-Substanzen können diese Verbindungen die antibakterielle Wirkung des Silbers und/oder der Silberverbindung unterstützen beziehungsweise verstärken.

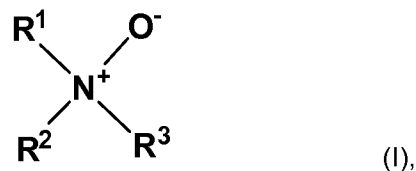
Das erfindungsgemäße Wasch- oder Reinigungsmittel kann als Gel, festes oder flüssiges Wasch- oder Reinigungsmittel vorliegen. Erfindungsgemäß bevorzugt liegt das Wasch- oder Reinigungsmittel in Form von für eine Waschladung portionierten Einheiten vor. Dabei kann das Wasch- oder Reinigungsmittel beispielsweise in eine wasserlösliche Umhüllung, beispielsweise einen Beutel (Pouch) eingebracht werden. Die Umhüllung löst sich dann während des Einigungsvorganges auf. Entsprechende Umhüllungen umfassen üblicherweise Polyvinylalkohole und sind im Stand der Technik hinlänglich beschrieben. Bevorzugt liegt das Wasch- oder Reinigungsmittel als Kompaktat, insbesondere in Form einer Tablette vor. Die Portionierung ermöglicht eine einfache Dosierung der aktiven Inhaltsstoffe pro Waschgang und wird vom Verbraucher bevorzugt.

Je nach Konfektionierungsform können für das erfindungsgemäße Wasch- oder Reinigungsmittel unterschiedliche Aktivsubstanzgehalte und dementsprechend unterschiedliche Portionsgrößen

vonnöten sein, um z.B. bei einem flüssigen, pastösen oder gelförmigen Mittel die Anforderungen an Rheologie, Dichte oder Ästhetik zu erfüllen oder um das in einem Pouch zur Verfügung stehende Volumen zu berücksichtigen.

In einer weiteren Ausführungsform betrifft die vorliegende Erfindung die Verwendung einer Komponente, umfassend wenigstens ein Niotensid und wenigstens ein Aminoxyd, mit einem Trübungspunkt von 50 °C oder weniger zur Verbesserung der Klarspüleistung in Reinigungsmitteln. Der Trübungspunkt der erfindungsgemäßen Komponente beträgt vorzugsweise 0 °C bis 50 °C, insbesondere 20 °C bis 45 °C, besonders bevorzugt 25 °C bis 40 °C.

In einer weiteren Ausführungsform betrifft die vorliegende Erfindung die Verwendung eines Aminoxyds zur Verbesserung der Klarspüleistung in Wasch- oder Reinigungsmitteln, wobei das Aminoxyd eine Struktur gemäß der folgenden Formel (I) aufweist



in welcher R¹, R² und R³ unabhängig voneinander jeweils für ein Wasserstoff- oder einen linearen oder verzweigten, gesättigten oder ungesättigten, substituierten oder unsubstituierten Alkylrest mit einem (C₁) oder zwei bis dreißig (C₂ bis C₃₀) Kohlenstoffatomen stehen.

Das Aminoxyd kann die weiter oben beschriebene Struktur in einer bevorzugten Ausführungsform aufweisen.

In einer weiteren Ausführungsform betrifft die vorliegende Erfindung ein Verfahren zum Reinigen von harten Oberflächen, das dadurch gekennzeichnet ist, dass ein erfindungsgemäßes Reinigungsmittel mit der Oberfläche in Kontakt gebracht wird. Bei der harten Oberfläche handelt es sich insbesondere um Geschirr. Dabei erfolgt das Verfahren vorzugsweise bei einer Temperatur im Bereich von 15 °C bis 75 °C, insbesondere von 35 °C bis 50 °C. Bei dem Verfahren handelt es sich vorzugsweise um ein maschinelles Verfahren zum Reinigen von harten Oberflächen, insbesondere um ein maschinelles Geschirrspüleinigungsverfahren.

In der vorliegenden Erfindung offenbarte Angaben in Gew.-% beziehen sich jeweils, soweit nicht anders angegeben, auf das Gesamtgewicht des erfindungsgemäßen Wasch- oder Reinigungsmittels. Einzelne Ausführungsformen können in der vorliegenden Anmeldung ohne Einschränkung beliebig miteinander kombiniert werden. In den nachfolgenden Ausführungsbeispielen wird die vorliegende Erfindung in nicht limitierender Weise erläutert.

Ausführungsbeispiele:

Beispiel 1:

Als Vergleichsbeispiel (V1) wurde ein Reinigungsmittel der folgenden Zusammensetzung hergestellt:

	V1	
	Gew. %	g/job
Na-Citrat	15,00 – 20,00	3,00 – 4,00
Phosphonat (HEDP)	0,00 – 7,50	0,00 – 1,50
MGDA	5,00 – 25,00	0,00 – 5,00
Na-Disilicat	5,00 – 35,00	1,50 – 7,00
Soda	10,00 – 25,00	2,00 – 5,00
Na-Percarbonat	10,00 – 15,00	2,00 – 3,00
Bleichkatalysator (Mn-basiert)	0,02 – 0,50	0,003 – 0,10
TAED	1,00 – 3,00	0,20 – 0,60
Niotensid (modifizierte Fettalkoholpolyglykolether)	2,50 – 10,00	0,50 – 2,00
Aminoxid	0,00	0,00
Polycarboxylat	4,00 – 10,00	1,00 – 2,00
Kationisches Copolymer	0,00 – 0,75	0,00 – 0,15
Quervernetztes PVP - Sprengmittel	0,00 – 1,50	0,00 – 0,30
Protease	1,50 – 5,00	0,30 – 1,00
Amylase	0,50 – 3,00	0,10 – 0,60
Benzotriazol (Silberschutz)	0,00 – 0,50	0,00 – 0,10
Parfüm	0,05 – 0,25	0,01 – 0,05
Farbstofflösung	0,00 – 1,00	0,00 – 0,20
Zn-Acetat	0,10 – 0,30	0,02 – 0,06
Natriumsulfat	0,00 – 10,00	0,00 – 2,00
Wasser	0,00 – 1,50	0,00 – 0,30
pH-Stellmittel (Citronensäure)	0,00 – 1,50	0,00 – 0,30
Prozesshilfsmittel	0,00 – 5,00	0,00 – 1,00

HEDP: 1-Hydroxyethan-1,1-diphosphonsäure

MGDA: Methylglycindiessigsäure

TAED: Tetraacetylenhendiämin

PVP: Polyvinylpyrrolidon

Es wurden zwei erfindungsgemäße Reinigungsmittel (E1 und E2) mit den folgenden Rezepturen hergestellt:

	E1		E2	
	Gew. %	g/job	Gew.-%	g/job
Na-Citrat	15,00 – 20,00	3,00 – 4,00	15,00 – 20,00	3,00 – 4,00
Phosphonat (HEDP)	0,00 – 7,50	0,00 – 1,50	0,00 – 7,50	0,00 – 1,50
MGDA	5,00 – 25,00	0,00 – 5,00	5,00 – 25,00	0,00 – 5,00
Na-Disilicat	5,00 – 35,00	1,50 – 7,00	5,00 – 35,00	1,50 – 7,00
Soda	10,00 – 25,00	2,00 – 5,00	10,00 – 25,00	2,00 – 5,00
Na-Percarbonat	10,00 – 15,00	2,00 – 3,00	10,00 – 15,00	2,00 – 3,00
Bleichkatalysator (Mn-basiert)	0,02 – 0,50	0,003 – 0,10	0,02 – 0,50	0,003 – 0,10
TAED	1,00 – 3,00	0,20 – 0,60	1,00 – 3,00	0,20 – 0,60
Niotensid (modifizierte Fettalkoholpolyglykolether)	0,50 – 8,00	0,10 – 1,60	1,50 – 9,00	0,3 – 1,80
Aminoxid	1,50 - 2,00	0,30 - 0,40	0,70 - 1,20	0,14 - 0,240
Polycarboxylat	4,00 – 10,00	1,00 – 2,00	4,00 – 10,00	1,00 – 2,00
Kationisches Copolymer	0,00 – 0,75	0,00 – 0,15	0,00 – 0,75	0,00 – 0,15
Quervernetztes PVP - Sprengmittel	0,00 – 1,50	0,00 – 0,30	0,00 – 1,50	0,00 – 0,30
Protease	1,50 – 5,00	0,30 – 1,00	1,50 – 5,00	0,30 – 1,00
Amylase	0,50 – 3,00	0,10 – 0,60	0,50 – 3,00	0,10 – 0,60
Benzotriazol (Silberschutz)	0,00 – 0,50	0,00 – 0,10	0,00 – 0,50	0,00 – 0,10
Parfüm	0,05 – 0,25	0,01 – 0,05	0,05 – 0,25	0,01 – 0,05
Farbstofflösung	0,00 – 1,00	0,00 – 0,20	0,00 – 1,00	0,00 – 0,20
Zn-Acetat	0,10 – 0,30	0,02 – 0,06	0,10 – 0,30	0,02 – 0,06
Natriumsulfat	0,00 – 10,00	0,00 – 2,00	0,00 – 10,00	0,00 – 2,00
Wasser	0,00 – 1,50	0,00 – 0,30	0,00 – 1,50	0,00 – 0,30
pH-Stellmittel (Citronensäure)	0,00 – 1,50	0,00 – 0,30	0,00 – 1,50	0,00 – 0,30
Prozesshilfsmittel	0,00 – 5,00	0,00 – 1,00	0,00 – 5,00	0,00 – 1,00

Die erfindungsgemäßen Rezepturen E1 und E2 enthielten jeweils Mischungen unterschiedlicher Niotenside, wobei ein Niotensid ganz oder teilweise durch Aminoxid ersetzt wurde. Die Gesamtmenge an Niotensid und Aminoxid entsprach der aus V1.

Bei den hergestellten Reinigungsmitteln V1, E1 und E2 handelte es sich um Phosphat-freie Reinigungsmittel für die maschinelle Reinigung von Geschirr. Angegeben sind für alle Bestandteile sowohl die Gew.-% als auch die aktive Menge in g/job (g pro Reinigungsdurchgang. Hergestellt wurde ein festes Reinigungsmittel, welches in Form einer Tablette mit einem Gewicht von 17 g bis 20 g, insbesondere von 17g, vorlag.

Beispiel 2 (Klarspülttest):

Zur Bestimmung des Klarspüleffekts wurden ausgewählte und definierte Geschirrtteile 4 x gespült und nach dem 2., 3. und 4. Spülzyklus visuell abgemustert. Der erste Spülgang diente als Konditionierung der Geschirrtteile.

Als Kenngrößen wurden Klarspülnoten auf Basis des optischen Erscheinungsbildes des trockenen Spülguts (Porzellan, Glaser, Kunststoffteile und Edelstahl) vergeben. Es wurde eine Tablette mit der oben genannten Rezeptur dosiert und pro Spülgang wurden 100 g Schmutz dosiert um eine normal verschmutzte Beladung zu simulieren.

Die Reinigung (Spülung) erfolgte in einer Geschirrspülmaschine Miele® G698 bei 50 °C. Die Wasserhärte betrug 21° dH.

Nach der Beendigung des Spülzyklus wurde die Maschine 30 min vollständig geöffnet und anschließend im schwarzen Kasten (schwarz gestrichener Raum, D6500 Tageslichtlampe) der Klarspüleffekt visuell bestimmt. Auf dem Geschirr und Besteck wurden verbliebene eingetrocknete Wassertropfen, Schlieren, Beläge und Filme auf einer Skala von 1 bis 10 bewertet. 10 bedeutete keine Filme, 1 bedeutete starke Filmbildung.

Folgendes Ergebnis wurde erreicht:

	Plastik
V1	7,9
E1	10,0
E2	9,2

Es war klar zu sehen, dass der Austausch mit Aminoxid (E1, E2) im Vergleich zur Referenz (V1) zu einer Verbesserung führte.

Beispiel 3 (Fettablagerungen am Sieb):

Es wurde ein Reinigungsmittel mit der folgenden Rezeptur hergestellt:

	E3	
	Gew. %	g/job
Na-Citrat	15,00 – 20,00	3,00 – 4,00
Phosphonat (HEDP)	0,00 – 7,50	0,00 – 1,50
MGDA	5,00 – 25,00	0,00 – 5,00
Na-Disilicat	5,00 – 35,00	1,50 – 7,00
Soda	10,00 – 25,00	2,00 – 5,00
Na-Percarbonat	10,00 – 15,00	2,00 – 3,00
Bleichkatalysator (Mn-basiert)	0,02 – 0,50	0,003 – 0,10
TAED	1,00 – 3,00	0,20 – 0,60
Niotensid (modifizierte Fettalkoholpolyglykoether)	2,50 – 10,00	0,50 – 2,00
Aminoxid	0,50 – 1,50	0,10 – 0,30
Polycarboxylat	4,00 – 10,00	1,00 – 2,00
Kationisches Copolymer	0,00 – 0,75	0,00 – 0,15
Quervernetztes PVP - Sprengmittel	0,00 – 1,50	0,00 – 0,30
Protease	1,50 – 5,00	0,30 – 1,00
Amylase	0,50 – 3,00	0,10 – 0,60
Benzotriazol (Silberschutz)	0,00 – 0,50	0,00 – 0,10
Parfüm	0,05 – 0,25	0,01 – 0,05
Farbstofflösung	0,00 – 1,00	0,00 – 0,20
Zn-Acetat	0,10 – 0,30	0,02 – 0,06
Natriumsulfat	0,00 – 10,00	0,00 – 2,00
Wasser	0,00 – 1,50	0,00 – 0,30
pH-Stellmittel (Citronensäure)	0,00 – 1,50	0,00 – 0,30
Prozesshilfsmittel	0,00 – 5,00	0,00 – 1,00

Die erfindungsgemäße Zusammensetzung E3 enthielt zusätzlich zu den Niotensiden das erfindungsgemäße Aminoxid.

Es wurde eine Reinigung gemäß Beispiel 2 durchgeführt. Vor dem ersten Reinigungsgang und am Ende wurde das Sieb der Waschmaschine ggf. getrocknet und gewogen. Als Reinigungsmittel wurden V1 und E3 eingesetzt. Das erfindungsgemäße Aminoxid führte zu einer Verringerung von Fettablagerungen am Sieb, wie aus Tabelle 2 ersichtlich ist.

	Fett im Sieb (g)
V1	1,23
E3	1,06

Beispiel 4 (Trübungspunkt):

Der Trübungspunkt wurde durch Messung der Transmission in Abhängigkeit der Temperatur bestimmt, ein starker Abfall der Transmission zeigte den Trübungspunkt an, oberhalb dessen Tenside ihre Klarspüleistung entfalteten. Dabei wurden die Trübungspunkte einer üblichen Tensidmischung (gemäß V1) mit einer erfindungsgemäßen Tensidmischung (E3) verglichen. Weiterhin wurden im Stand der Technik bekannte Tenside (LAS, Texapon N70 und Lutensol TO3) zu einer Tensidmischung gemäß V1 zudosiert. Die Menge entsprach dabei der in E3 an Aminoxid zugegebenen Menge. Die Tensidmischung V1 war in allen Messungen gleich.

Tensidmischung	Trübungspunkt [°C]
V1	25
E3	35
V1 + 0,2 g/l LAS	52
V1 + 0,2 g/l Texapon® N70	> 70
V1 + 0,2 g/l Lutensol® TO3	> 70

LAS: lineares Alkylbenzolsulfonat (Natriumdodecylbenzolsulfonat)

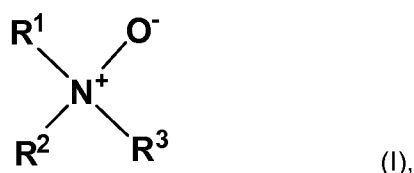
Texapon® N70: Natriumlaurylsulfat (der Fa. BASF SE, Ludwigshafen, Deutschland)

Lutensol® TO3: C₁₃-Oxoalcoholethoxylat (der Fa. BASF SE, Ludwigshafen, Deutschland)

Während die erfindungsgemäße Mischung einen Trübungspunkt von 33 °C aufwies, der mit üblichen Tensidmischungen vergleichbar ist, führen Tenside, die eine gute Fettlösekraft haben, wie Texapon® N70 oder Lutensol® TO3, zu einer Erhöhung des Trübungspunktes und damit zu einer Verschlechterung der Klarspüleistung insgesamt.

Patentansprüche:

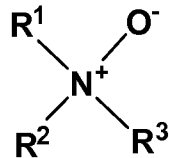
1. Wasch- oder Reinigungsmittel für harte Oberflächen umfassend wenigstens eine Komponente, die aus wenigstens einem nichtionischen Tensid sowie wenigstens einem Aminoxid besteht, wobei die Komponente einen Trübungspunkt von 50 °C oder weniger aufweist.
2. Wasch- oder Reinigungsmittel nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass das Aminoxid eine Struktur gemäß der folgenden Formel (I) aufweist



- in welcher R¹, R² und R³ unabhängig voneinander jeweils für ein Wasserstoff- oder einen linearen oder verzweigten, gesättigten oder ungesättigten, substituierten oder unsubstituierten Alkylrest mit einem (C₁) oder zwei bis dreißig (C₂ bis C₃₀) Kohlenstoffatomen stehen.
3. Wasch- oder Reinigungsmittel nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, dass R¹ verschieden ist von R² und/oder R³ und insbesondere R² und R³ gleich sind.
 4. Wasch- oder Reinigungsmittel nach Anspruch 2 oder 3, dadurch gekennzeichnet, dass R¹ ein linearer oder verzweigter, gesättigter oder ungesättigter, unsubstituierter Alkylrest mit 1 bis 30, insbesondere mit 2 bis 25, besonders mit 5 bis 20 Kohlenstoffatomen ist.
 5. Wasch- oder Reinigungsmittel nach einem der Ansprüche 2 bis 4, dadurch gekennzeichnet, dass R² und R³ unabhängig voneinander für einen linearen oder verzweigten, gesättigten oder ungesättigten, unsubstituierten Alkylrest mit 1 bis 10, insbesondere mit 1 bis 5 Kohlenstoffatomen stehen.
 6. Wasch- oder Reinigungsmittel nach einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, dass das wenigstens eine nichtionische Tensid ein Fettalkoholpolyglykolether umfasst.
 7. Wasch- oder Reinigungsmittel nach einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, dass es das Aminoxid in einem Anteil von 0,1 Gew.-% bis 5 Gew.-%, insbesondere von 1 Gew.-% bis 2 Gew.-% enthält.

8. Wasch- oder Reinigungsmittel nach einem der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, dass es Aminoxid und das wenigstens ein nichtionisches Tensid in einem Anteil von 1,5 Gew.-% bis 15,0 Gew.-%, insbesondere von 2,5 Gew.-% bis 10 Gew.-% aufweist.

9. Verwendung eines Aminoxids zur Verbesserung der Klarspüleistung in Wasch- oder Reinigungsmittel, wobei das Aminoxid eine Struktur gemäß der folgenden Formel (I) aufweist



(I),

in welcher R^1 , R^2 und R^3 unabhängig voneinander jeweils für ein Wasserstoff- oder einen linearen oder verzweigten, gesättigten oder ungesättigten, substituierten oder unsubstituierten Alkylrest mit einem (C_1) oder zwei bis dreißig (C_2 bis C_{30}) Kohlenstoffatomen stehen.

10. Verfahren zum Reinigen von harten Oberflächen, insbesondere von Geschirr, durch in Kontakt bringen des Wasch- oder Reinigungsmittel nach einem der Ansprüche 1 bis 8 mit der Oberfläche.

11. Verfahren nach Anspruch 11, dadurch gekennzeichnet, dass es bei einer Temperatur im Bereich von 15 °C bis 75 °C, insbesondere von 35 °C bis 50 °C erfolgt.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/EP2016/076221

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
INV. C11D1/825 C11D11/00
ADD.

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
C11D

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

EPO-Internal, WPI Data

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	WO 2014/184280 A1 (UNILEVER) 20 November 2014 (2014-11-20) page 2, line 10 - line 16; claims page 7, line 13 - page 9, line 25 -----	1-11
X	WO 2005/105964 A2 (BASF AG) 10 November 2005 (2005-11-10) page 3, line 24 - line 30; claims; example 2 -----	1-11
X	WO 00/50550 A2 (PROCTER & GAMBLE) 31 August 2000 (2000-08-31) page 1, last paragraph - page 2, line 3; claims; examples page 9, last paragraph - line 28 ----- -/-	1-11



Further documents are listed in the continuation of Box C.



See patent family annex.

* Special categories of cited documents :

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

9 January 2017

Date of mailing of the international search report

19/01/2017

Name and mailing address of the ISA/

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040,
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Hillebrecht, Dieter

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/EP2016/076221

C(Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	WO 2006/096675 A1 (PROCTER & GAMBLE) 14 September 2006 (2006-09-14) example B -----	1-8,10, 11
X	WO 2010/084057 A1 (HENKEL AG & CO KGAA) 29 July 2010 (2010-07-29) claims; examples -----	1-8,10, 11
X	WO 95/05440 A1 (PROCTER & GAMBLE) 23 February 1995 (1995-02-23) claims 1,6; examples -----	1-8,10, 11
X	EP 0 875 556 A2 (ECOLAB INC) 4 November 1998 (1998-11-04) claims; tables 27,28 -----	1-11

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No

PCT/EP2016/076221

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
WO 2014184280	A1	20-11-2014	EP 2997121 A1	23-03-2016
			RU 2014119906 A	27-11-2015
			WO 2014184280 A1	20-11-2014

WO 2005105964	A2	10-11-2005	DE 102004021208 A1	24-11-2005
			EP 1753854 A2	21-02-2007
			JP 2007534817 A	29-11-2007
			US 2007203050 A1	30-08-2007
			WO 2005105964 A2	10-11-2005

WO 0050550	A2	31-08-2000	AU 2877700 A	14-09-2000
			CA 2362841 A1	31-08-2000
			EP 1190026 A2	27-03-2002
			JP 2002537483 A	05-11-2002
			WO 0050550 A2	31-08-2000

WO 2006096675	A1	14-09-2006	AT 471974 T	15-07-2010
			CA 2600379 A1	14-09-2006
			EP 1700905 A1	13-09-2006
			ES 2346979 T3	22-10-2010
			JP 2008533242 A	21-08-2008
			US 2006199753 A1	07-09-2006
			WO 2006096675 A1	14-09-2006

WO 2010084057	A1	29-07-2010	DE 102009005791 A1	29-07-2010
			WO 2010084057 A1	29-07-2010

WO 9505440	A1	23-02-1995	AT 168408 T	15-08-1998
			DE 69411746 D1	20-08-1998
			DE 69411746 T2	18-03-1999
			EP 0713521 A1	29-05-1996
			WO 9505440 A1	23-02-1995

EP 0875556	A2	04-11-1998	AU 746975 B2	09-05-2002
			AU 5641698 A	05-11-1998
			BR 9801056 A	14-12-1999
			CA 2232341 A1	29-10-1998
			EP 0875556 A2	04-11-1998
			JP H10310799 A	24-11-1998

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES
 INV. C11D1/825 C11D11/00
 ADD.

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPC) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPC

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)
 C11D

Recherchierte, aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

EPO-Internal, WPI Data

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	WO 2014/184280 A1 (UNILEVER) 20. November 2014 (2014-11-20) Seite 2, Zeile 10 - Zeile 16; Ansprüche Seite 7, Zeile 13 - Seite 9, Zeile 25 -----	1-11
X	WO 2005/105964 A2 (BASF AG) 10. November 2005 (2005-11-10) Seite 3, Zeile 24 - Zeile 30; Ansprüche; Beispiel 2 -----	1-11
X	WO 00/50550 A2 (PROCTER & GAMBLE) 31. August 2000 (2000-08-31) Seite 1, letzter Absatz - Seite 2, Zeile 3; Ansprüche; Beispiele Seite 9, letzter Absatz - Zeile 28 ----- -/-	1-11



Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen



Siehe Anhang Patentfamilie

* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

"A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

"E" frühere Anmeldung oder Patent, die bzw. das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

"L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

"O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

"P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

"T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

"X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden

"Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

"&" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

9. Januar 2017

Absendedatum des internationalen Recherchenberichts

19/01/2017

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde

Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2
 NL - 2280 HV Rijswijk
 Tel. (+31-70) 340-2040,
 Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Hillebrecht, Dieter

C. (Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN		
Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	WO 2006/096675 A1 (PROCTER & GAMBLE) 14. September 2006 (2006-09-14) Beispiel B -----	1-8,10, 11
X	WO 2010/084057 A1 (HENKEL AG & CO KGAA) 29. Juli 2010 (2010-07-29) Ansprüche; Beispiele -----	1-8,10, 11
X	WO 95/05440 A1 (PROCTER & GAMBLE) 23. Februar 1995 (1995-02-23) Ansprüche 1,6; Beispiele -----	1-8,10, 11
X	EP 0 875 556 A2 (ECOLAB INC) 4. November 1998 (1998-11-04) Ansprüche; Tabellen 27,28 -----	1-11

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2016/076221

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
WO 2014184280 A1	20-11-2014	EP 2997121 A1	23-03-2016
		RU 2014119906 A	27-11-2015
		WO 2014184280 A1	20-11-2014
WO 2005105964 A2	10-11-2005	DE 102004021208 A1	24-11-2005
		EP 1753854 A2	21-02-2007
		JP 2007534817 A	29-11-2007
		US 2007203050 A1	30-08-2007
		WO 2005105964 A2	10-11-2005
WO 0050550 A2	31-08-2000	AU 2877700 A	14-09-2000
		CA 2362841 A1	31-08-2000
		EP 1190026 A2	27-03-2002
		JP 2002537483 A	05-11-2002
		WO 0050550 A2	31-08-2000
WO 2006096675 A1	14-09-2006	AT 471974 T	15-07-2010
		CA 2600379 A1	14-09-2006
		EP 1700905 A1	13-09-2006
		ES 2346979 T3	22-10-2010
		JP 2008533242 A	21-08-2008
		US 2006199753 A1	07-09-2006
		WO 2006096675 A1	14-09-2006
WO 2010084057 A1	29-07-2010	DE 102009005791 A1	29-07-2010
		WO 2010084057 A1	29-07-2010
WO 9505440 A1	23-02-1995	AT 168408 T	15-08-1998
		DE 69411746 D1	20-08-1998
		DE 69411746 T2	18-03-1999
		EP 0713521 A1	29-05-1996
		WO 9505440 A1	23-02-1995
EP 0875556 A2	04-11-1998	AU 746975 B2	09-05-2002
		AU 5641698 A	05-11-1998
		BR 9801056 A	14-12-1999
		CA 2232341 A1	29-10-1998
		EP 0875556 A2	04-11-1998
		JP H10310799 A	24-11-1998