

PCTWELTORGANISATION FÜR GEISTIGES EIGENTUM
Internationales BüroINTERNATIONALE ANMELDUNG VERÖFFENTLICHT NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE
INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT)

(51) Internationale Patentklassifikation ⁶ : C11D 3/22, 3/20, 1/72, 1/66, 1/825	A1	(11) Internationale Veröffentlichungsnummer: WO 96/14387 (43) Internationales Veröffentlichungsdatum: 17. Mai 1996 (17.05.96)
(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP95/04246 (22) Internationales Anmeldedatum: 30. Oktober 1995 (30.10.95) (30) Prioritätsdaten: P 44 39 678.3 7. November 1994 (07.11.94) DE (71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten ausser US): HENKEL KOMMANDITGESELLSCHAFT AUF AKTIEN [DE/DE]; D-40191 Düsseldorf (DE). (72) Erfinder; und (75) Erfinder/Anmelder (nur für US): NITSCH, Christian [DE/DE]; Otto-Hahn-Strasse 185, D-40591 Düsseldorf (DE). BUCH- MEIER, Willi [DE/DE]; Ostpreussenstrasse 49, D-40822 Mettmann (DE). JESCHKE, Peter [DE/DE]; Macherschei- derstrasse 137, D-41468 Neuss (DE). ENGELSKIRCHEN, Konrad [DE/DE]; Gonellastrasse 24, D-40668 Meerbusch (DE).	(81) Bestimmungsstaaten: CA, JP, US, europäisches Patent (AT, BE, CH, DE, DK, ES, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE). Veröffentlicht <i>Mit internationalem Recherchenbericht. Vor Ablauf der für Änderungen der Ansprüche zugelassenen Frist. Veröffentlichung wird wiederholt falls Änderungen eintreffen.</i>	
(54) Title: CLEAR RINSING AGENTS WITH POLYGLUCOSAN OXIDATION PRODUCTS (54) Bezeichnung: KLARSPÜLMITTEL MIT POLYGLUCOSAN-OXIDATIONSPRODUKTEN (57) Abstract The invention pertains to the use of polyglucosan oxidation products in clear rinsing agents and to clear rinsing agents containing polyglucosan oxidation products. (57) Zusammenfassung Die Erfindung betrifft die Verwendung von Polyglucosan-Oxidationsprodukten in Klarspülmitteln sowie Polyglucosan-Oxidationsprodukte enthaltende Klarspülmittel.		

LEDIGLICH ZUR INFORMATION

Codes zur Identifizierung von PCT-Vertragsstaaten auf den Kopfbögen der Schriften, die internationale Anmeldungen gemäss dem PCT veröffentlichen.

AT	Österreich	GA	Gabon	MR	Mauretanien
AU	Australien	GB	Vereinigtes Königreich	MW	Malawi
BB	Barbados	GE	Georgien	NE	Niger
BE	Belgien	GN	Guinea	NL	Niederlande
BF	Burkina Faso	GR	Griechenland	NO	Norwegen
BG	Bulgarien	HU	Ungarn	NZ	Neuseeland
BJ	Benin	IE	Irland	PL	Polen
BR	Brasilien	IT	Italien	PT	Portugal
BY	Belarus	JP	Japan	RO	Rumänien
CA	Kanada	KE	Kenya	RU	Russische Föderation
CF	Zentrale Afrikanische Republik	KG	Kirgisistan	SD	Sudan
CG	Kongo	KP	Demokratische Volksrepublik Korea	SE	Schweden
CH	Schweiz	KR	Republik Korea	SI	Slowenien
CI	Côte d'Ivoire	KZ	Kasachstan	SK	Slowakei
CM	Kamerun	LI	Liechtenstein	SN	Senegal
CN	China	LK	Sri Lanka	TD	Tschad
CS	Tschechoslowakei	LU	Luxemburg	TG	Togo
CZ	Tschechische Republik	LV	Lettland	TJ	Tadschikistan
DE	Deutschland	MC	Monaco	TT	Trinidad und Tobago
DK	Dänemark	MD	Republik Moldau	UA	Ukraine
ES	Spanien	MG	Madagaskar	US	Vereinigte Staaten von Amerika
FI	Finnland	ML	Mali	UZ	Usbekistan
FR	Frankreich	MN	Mongolei	VN	Vietnam

- 1 -

"Klarspülmittel mit Polyglucosan-Oxidationsprodukten"Gebiet der Erfindung

Die Erfindung betrifft die Verwendung von Polyglucosan-Oxidationsprodukten in Klarspülmitteln für Geschirrspülmaschinen.

Stand der Technik

Marktübliche Klarspülmittel stellen Gemische aus schwachschäumenden Fettalkoholpolyethylen/polypropylenglycolethern, Lösungsvermittlern (z.B. Cumolsulfonat), organischen Säuren (z.B. Citronensäure) und Lösungsmitteln (z.B. Ethanol) dar. Die Aufgabe dieser Mittel besteht darin, die Grenzflächenspannung des Wassers so zu beeinflussen, daß es in einem möglichst dünnen, zusammenhängenden Film vom Spülgut ablaufen kann, so daß beim anschließenden Trocknungsvorgang keine Wassertropfen, Streifen oder Filme zurückbleiben. Ein Übersicht über die Zusammensetzung von Klarspülnern und Methoden zur Leistungsüberprüfung findet sich von W. Schirmer et al. in Tens. Surf. Det. 28, 313 (1991).

Bei der Verwendung moderner phosphatfreier und niederalkalischer Reiniger für das maschinelle Geschirrspülen kann es ferner zur Bildung von Kalk- bzw. Silicatbelägen auf dem Spülgut und im Maschineninnenraum kommen. Störende Kalk- bzw. Silicatbeläge treten insbesondere dann auf, wenn das Spülwasser der Geschirrspülmaschine nicht oder nicht ausreichend enthärtet wird und eine Wasserhärte von 4°d überschritten wird.

Aufgabe der vorliegenden Erfindung ist es daher, Klarspülmittel bereitzustellen, deren Verwendung fleckenloses Geschirr liefert; darüber hinaus sollten die Klarspülmittel schaumarm sein, über eine hohe Phasenstabilität verfügen und biologisch gut abbaubar sein.

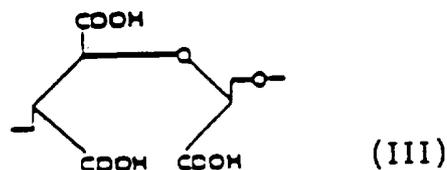
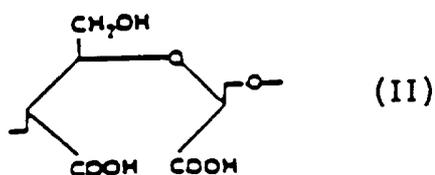
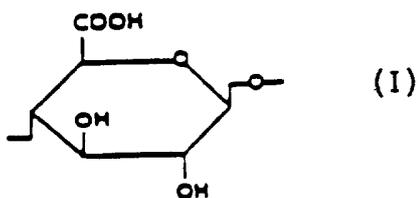
...

- 2 -

Die europäische Offenlegungsschrift EP-A1-542 496 offenbart die Verwendung von oxidierten Stärke als Builder in Textil- und Geschirr-Reinigungsmitteln. Es wurde nun gefunden, daß der Zusatz von Polyglucosan-Oxidationsprodukten zu üblichen Klarspülmitteln die Eigenschaften dieser Klarspülmittel im Hinblick auf die o.g. Kriterien deutlich verbessert.

Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist daher die Verwendung von Oxidationsprodukten von Polyglucosanen in Klarspülmitteln.

Unter Oxidationsprodukten von Polyglucosanen werden im Rahmen der vorliegenden Erfindung Polymere aus Monosacchariden verstanden, die wenigstens anteilsweise aus oxidierten Anhydroglucoseeinheiten mit einer, zwei oder drei Carboxylgruppen pro Einheit bestehen. Diese oxidierten Anhydroglucoseeinheiten entsprechen den Konstitutionsformeln I, II oder III:



Zur Herstellung derartiger Polysaccharid-Derivate durch oxidative Behandlung von beispielsweise Cellulose, Stärke und Dextrinen besteht

...

- 3 -

umfangreiches Wissen. Verwiesen wird beispielsweise auf Houben-Weyl "Methoden der organischen Chemie", Thieme-Verlag, Stuttgart (1987) Bd. E 20, Makromolekulare Stoffe, hier das Unterkapitel "Polysaccharid-Derivate" bearbeitet von Dr. K. Engelskirchen, a.a.O. S. 2042 ff, insbesondere S. 2124 ff (Oxidationsprodukte der Cellulose) und S. 2166 ff (Oxidierete Stärken). Verwiesen sei weiter auf die Veröffentlichung "Cellulose Chemistry and Its Applications" (1983), John Wiley & Sons, Chichester, GB, dort insbesondere T.P.Nevell, "Oxidation of Cellulose" (Kapitel 10), die umfangreiche dort zitierte Literatur, a.a.O. S. 262 bis 265, sowie auf die europäischen Patentanmeldungen EP 425 369, EP 455 522, EP 472 042, EP 548 399 und insbesondere die deutsche Offenlegungsschrift DE 42 03 923, die ältere deutsche Anmeldung P 43 17 519.8 und die internationale Anmeldung W092/18542.

Besonders bevorzugt sind diejenigen Polyglucosan-Oxidationsprodukte, die nach den in den deutschen Offenlegungsschriften DE 42 03 923 A1 oder DE 43 17 519 A1 beschriebenen Verfahren oder aber nach den in der europäischen Patentanmeldung EP 0 548 399 A1 oder der internationalen Anmeldung W092/18542 beschriebenen Verfahren hergestellt werden.

Nach der deutschen Offenlegungsschrift DE 42 03 923 A1 erfolgt die Herstellung von Polyglucosan-Oxidationsprodukten durch Oxidation von Polysacchariden mit Stickstoffdioxid/Distickstofftetroxid unter Umwandlung zumindest eines Teils der primären Alkoholgruppen der Polysaccharide in Carboxylgruppen, wobei die Oxidationsreaktion bei einer Temperatur oberhalb Raumtemperatur in Gegenwart von Sauerstoff durchgeführt wird.

Dabei sind Temperaturen von 30° bis 70°C, insbesondere 40° bis 60°C, bevorzugt. Die Reaktion wird vorzugsweise in einem geschlossenen Reaktionssystem bei Drucken von 1 bis 10 bar, vorzugsweise 2 bis 6 bar, gemessen bei der Reaktionstemperatur, durchgeführt, wobei Sauerstoff vorzugsweise in einem inerten Trägergas in einer Menge von 1 bis 30 Vol.%, insbesondere 3 bis 10 Vol.%, enthalten ist.

Gemäß der deutschen Offenlegungsschrift DE 43 17 519 A1 werden die Polyglucosan-Oxidationsprodukte aus Polysacchariden durch Oxidation mit

...

- 4 -

Stickstoffdioxid/Distickstofftetroxid unter Umwandlung zumindest eines Teils der primären Alkoholgruppen der Polysaccharide in Carboxylgruppen hergestellt, wobei man die Oxidationsreaktion in einem kontinuierlichen Verfahren bei einer Temperatur oberhalb von 80 °C in Gegenwart oder Abwesenheit von Sauerstoff durchführt und eine Verweilzeit des Reaktionsgemisches in der Reaktionszone von 1 bis 30 min, bevorzugt 5 bis 30 min und insbesondere von 10 bis 30 min einstellt. Die bevorzugte Reaktionstemperatur liegt dabei zwischen 100° und 160°C, insbesondere 110° bis 130°C, der bevorzugte Reaktionsdruck bei 1 bis 40 bar, insbesondere 3 bis 15 bar.

Nach der europäischen Patentanmeldung EP 548 399 A1 werden Polyglucosan-Oxidationsprodukte durch Oxidation von Kohlenhydraten mit einem sauerstoffhaltigen Gas in einem alkalischen Medium hergestellt, wobei die Oxidationsreaktion durch Homogenkatalyse eines Salzes von Cu, Cr, Co, Ni, Fe, V, Ti oder Mn katalysiert wird.

Gemäß der internationalen Anmeldung W092/18542 werden Polyglucosan-Oxidationsprodukte durch Oxidation von Kohlenhydraten mit einem sauerstoffhaltigen Gas in einem alkalischen wäßrigen Medium in Gegenwart von katalytisch wirksamen Mengen eines Salzes von Kupfer, Silber oder eines Metalls aus der Gruppe VIII des Periodensystems und eines Metallionenliganden, z. B. eines Polydentat-amin-Liganden, hergestellt.

Grob zusammenfassend gilt: Eine Vielzahl von Oxidationsmitteln ist für die Oxidation von Polyglucosanen gebräuchlich. Genannt seien beispielsweise (Luft)-Sauerstoff, Wasserstoff-Peroxid, Natriumhypochlorit beziehungsweise -bromit, Periodsäure beziehungsweise Periodate, Blei(IV)-Acetat, Stickstoffdioxid und Cer(IV)-Salze. Diese Oxidationsmittel reagieren sehr unterschiedlich mit den Anhydroglucoseeinheiten, vgl. beispielsweise die Formelbilder in Houben-Weyl a.a.O. S. 2124. Bekannt ist, daß bei der Einwirkung von Stickstoffdioxid auf Cellulose die Oxidation der primären Alkoholgruppe zur Carboxygruppe die weit überwiegende Reaktion ist. Das Oxidationsmittel kann dabei gasförmig oder gelöst in einem inerten organischen Lösungsmittel eingesetzt werden, vgl. auch hier Houben-Weyl a.a.O. S. 2125 und die dort in diesem Zusammenhang genannte Primärliteratur. Auch von der Stärke ausgehend lassen sich entsprechend weitgehend selektive

...

- 5 -

Oxidationen der primären Alkoholgruppe der Anhydroglucoseeinheit zur Carboxygruppe bewerkstelligen.

So können beispielsweise Monocarboxylstärken mit frei wählbarem Umsatzgrad der primären Alkoholgruppen durch deren selektive Oxidation mit Stickstoffdioxid bei niedrigen Temperaturen auch ohne Hilfsmittel, zum Beispiel Lösungsmittel oder Katalysatoren, hergestellt werden. Dabei ist auch die nahezu quantitative weitgehend selektive Umsetzung der Bausteine des Stärkemoleküls möglich.

Für den erfindungsgemäßen Zweck des Einsatzes solcher Naturstoffderivate in den geschilderten Mitteln ist allerdings eine solche quantitative Umsetzung nicht erforderlich. Wesentlich ist vielmehr das Zusammenspiel der zwei folgenden Parameter: Hinreichende Umwandlung der primären Alkoholgruppierungen zu Carboxygruppen, sowie andererseits Regulierung des mittleren Molekulargewichts des natürlichen Polyglucosan-Moleküls zu hinreichend abgebauten Teilstücken. Der erste dieser beiden Parameter dürfte für die Interaktion beispielsweise mit den Härtebildnern funktionelle Bedeutung besitzen, während das hinreichend eingeschränkte mittlere Molgewicht der modifizierten Polyglucosan-Bausteine unter anderem wichtig sein kann für die hinreichende Löslichkeit unter Einsatzbedingungen.

Zu diesen beiden Parametern gilt im einzelnen das folgende:

Die bevorzugte Untergrenze für den Gehalt an oxidierten Anhydroglucoseeinheiten gemäß Formel I, II und/oder III in den Polyglucosanderivaten liegt bei etwa 25 Mol-%, vorzugsweise bei wenigstens etwa 35 Mol-% bis 40 Mol-%. Die nahezu quantitative Umwandlung einer, zweier oder dreier Alkoholgruppen in Carboxygruppen ist möglich, so daß sich als Obergrenze für den entsprechenden Gehalt an oxidierten Anhydroglucoseeinheiten 95 Mol-% bis etwa 100 Mol-% ergeben. Für den praktischen Einsatz können entsprechende Oxidationsprodukte besonders geeignet sein, die durch Gehalte im Bereich von etwa 35 Mol-% bis 80 Mol-% an oxidierten Anhydroglucoseeinheiten gekennzeichnet sind, wobei in einer wichtigen Ausführungsform deren Gehalt im Bereich von etwa 40 Mol-% bis 60 Mol-% liegt.

...

- 6 -

Vorzugsweise bestehen die erfindungsgemäß einzusetzenden oxidierten Polyglucosane im statistischen Mittel zu wenigstens 15 Mol-% aus oxidierten Anhydroglucoseeinheiten der Formel I und weisen mittlere Molekulargewichte unterhalb 15 000 auf.

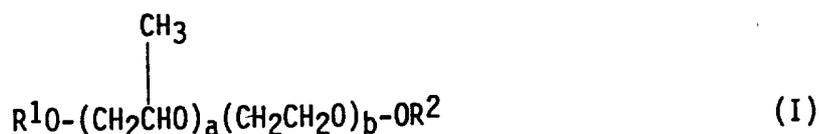
Polyglucosan-Oxidationsprodukte enthaltene Klarspülmittel zeigen eine sehr geringe Schaumentwicklung, hohe Phasenstabilität und sorgen für fleckenloses, glänzendes Geschirr.

Ein weiterer Erfindungsgegenstand sind Polyglucosan-Oxidationsprodukte enthaltene Klarspülmittel mit organischen Carbonsäuren und bestimmten Tensiden.

Die Polyglucosan-Oxidationsprodukte sind dabei in Klarspülmitteln i.a. in einer Menge von 0,1 bis 10 Gew.-%, vorzugsweise 1 bis 5 Gew.-%, bezogen auf das gesamte Klarspülmittel, enthalten.

Als organische Carbonsäuren kommen z.B. aliphatische Hydroxy-di- und tri-carbonsäuren wie Äpfelsäure (Monohydroxybernsteinsäure), Weinsäure (Dihydroxybernsteinsäure); gesättigte aliphatische Dicarbonsäuren wie Oxalsäure, Malonsäure, Bernsteinsäure, Glutarsäure, Adipinsäure; Gluconsäure (Hexan-Pentahydroxy-1-Carbonsäure), vorzugsweise jedoch wasserfreie Citronensäure in Betracht. Sie werden in Mengen von etwa 0,5 bis 50, vorzugsweise von etwa 1 bis 20 Gew.-% eingesetzt.

Die tensidische Basis der erfindungsgemäßen Klarspülmittel wird gebildet aus einem nichtionischen Tensid, das in einer Menge von 0,5 bis 50 Gew.-%, vorzugsweise 2 bis 20 Gew.-%, enthalten ist und das ausgewählt ist aus der Gruppe der Mischether der Formel I, der Fettalkoholpolypropylenglykol/polyethylenglykolether der Formel II, der Alkylpolyglykoside der Formel III und deren Mischungen, wobei in den Mischethern der Formel I,

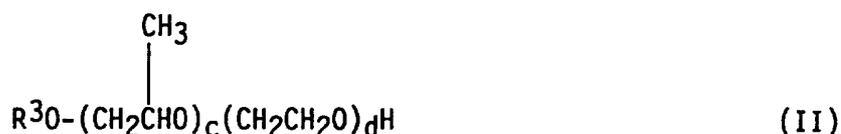


...

- 7 -

R¹ für einen linearen oder verzweigten, aliphatischen Alkyl- und/oder Alkenylrest mit 8 bis 14 Kohlenstoffatomen, R² für einen linearen oder verzweigten Alkylrest mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen oder einen Benzylrest, a für 0 oder Zahlen von 1 bis 2 und b für Zahlen von 5 bis 15 steht,

in den Fettalkoholpolypropylenglykol/polyethylenglycolethern der Formel (II),



R³ für einen linearen oder verzweigten, aliphatischen Alkyl- und/oder Alkenylrest mit 8 bis 16 Kohlenstoffatomen, c für 0 oder Zahlen von 1 bis 3 und d für Zahlen von 1 bis 5 steht,

und in den Alkylpolyglykosiden der Formel (III),



R⁴ für einen Alkylrest mit 8 bis 22 Kohlenstoffatomen, G für einen Zuckerrest mit 5 oder 6 Kohlenstoffatomen, vorzugsweise ein Glucoserest, und p für Zahlen von 1 bis 10 steht.

Unter Mischethern der Formel I sind bekannte endgruppenverschlossene Fettalkoholpolyglycolether zu verstehen, die man nach einschlägigen Methoden der präparativen organischen Chemie erhalten kann. Vorzugsweise werden Fettalkoholpolyglycolether in Gegenwart von Basen mit Alkylhalogeniden, insbesondere Butyl- oder Benzylchlorid umgesetzt. Typische Beispiele sind Mischether der Formel (I), in der R¹ für einen technischen C_{12/14}-Kokosalkylrest, a für 0, b für 5 bis 10 und R² für eine Butylgruppe steht (Dehypon^(R) LS-54 bzw. LS-104, Fa. Henkel KGaA). Die Verwendung von butyl- bzw. benzylgruppenverschlossenen Mischethern ist aus anwendungstechnischen Gründen besonders bevorzugt.

...

- 8 -

Bei den Fettalkoholpolypropylen/polyethylenglycolethern der Formel II handelt es sich um bekannte nichtionische Tenside, die man durch Anlagerung von zunächst Propylenoxid und dann Ethylenoxid bzw. ausschließlich Ethylenoxid an Fettalkohole erhält. Typische Beispiele sind Polyglykolether der Formel (II), in der R^3 für einen Alkylrest mit 12 bis 18 Kohlenstoffatomen, c für 0 oder 1 und d für Zahlen von 2 bis 5 steht (Dehydol^(R) LS-2, LS-4, LS-5, Fa. Henkel KGaA, Düsseldorf/FRG).

Vorzugsweise sind die Fettalkohole jedoch nur ethoxyliert, d.h. c ist gleich Null.

Alkylpolyglykoside (APG) stellen bekannte Stoffe dar, die nach den einschlägigen Verfahren der präparativen organischen Chemie erhalten werden können. Stellvertretend für das umfangreiche Schrifttum sei hier auf die Schriften EP-A1-0 301 298 und WO 90/3977 verwiesen.

Die Alkylpolyglykoside können sich von Aldosen bzw. Ketosen mit 5 oder 6 Kohlenstoffatomen, vorzugsweise der Glucose ableiten. Die bevorzugten Alkylpolyglykoside sind somit Alkylpolyglucoside.

Die Indexzahl p in der allgemeinen Formel (III) gibt den Oligomerisierungsgrad (DP-Grad), 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 Alkylpolyglykoside mit einem mittleren Oligomerisierungsgrad p von 1,1 bis 3,0 eingesetzt. Aus anwendungstechnischer Sicht sind solche Alkylpolyglykoside bevorzugt, deren Oligomerisierungsgrad kleiner als 1,7 ist und insbesondere zwischen 1,2 und 1,6 liegt.

Als weitere Tenside können die erfindungsgemäßen Mittel nichtionische Stoffe z. B. vom Typ der Fettsäure-N-alkylglucamide enthalten. Als weitere Zusatzstoffe kommen Lösungsvermittler, z.B. Cumolsulfonat, sowie Farb- und Duftstoffe in Frage, wobei in den erfindungsgemäßen Mitteln in einer bevorzugten Ausführungsform auf Lösungsvermittler verzichtet wird.

...

- 9 -

Die folgenden Beispiele sollen den Gegenstand der Erfindung näher erläutern, ohne ihn darauf einzuschränken.

...

- 10 -

Beispiele

Zum Einsatz kam ein Polyglucosan-Oxidationsprodukt, das wie folgt gemäß DE 42 03 923 hergestellt wurde:

275,2 g Kartoffelstärke (1,6 mol bezogen auf Anhydroglucoseeinheit) mit einem Feuchtigkeitsgehalt von ca. 6 Gew.-% wurden in 825 g Tetrachlorkohlenstoff suspendiert und in einen 2 l-Rührautoklaven überführt. Nach Evakuieren des Autoklaven und Spülen mit Stickstoff wurden 73,6 g kondensiertes Distickstofftetroxid (0,8 mol) zugegeben. Das Reaktionsgemisch wurde innerhalb von 30 Minuten auf 50°C aufgeheizt. Der Innendruck im Autoklaven betrug 0,5 bar (eingestellt mit Stickstoff). Durch Aufdrücken von Sauerstoff wurde innerhalb der ersten Stunde der Reaktion ein Innendruck von 2 bar eingehalten, der innerhalb der nächsten Stunde auf 6 bar angehoben wurde. Nach einer Reaktionszeit von 4,5 Stunden war kein Sauerstoffverbrauch, merklich am Druckabfall, mehr festzustellen. Der Autoklav wurde auf Raumtemperatur gekühlt, entspannt und das Reaktionsgemisch mit 1 l entmineralisiertem Wasser versetzt. Die Suspension des Oxidationsproduktes wurde über eine Glasfilternutsche filtriert. Das Produkt wurde zunächst mit Aceton, anschließend mit Wasser bis zur neutralen Reaktion der Waschflüssigkeit gewaschen, mit Aceton entwässert und getrocknet (70°C, Vakuumtrockenschrank). Man erhielt 256 g weiße, pulverförmige oxydierte Stärke mit einer Säurezahl von 324, entsprechend einem durchschnittlichen Gehalt von etwa 1 Carboxylgruppe pro Anhydroglucoseeinheit. Das Produkt wies eine reduzierte Viskosität (η_{red}) von 3 ml/g, gemessen an der 2 Gew.-%igen Lösung des Natriumsalzes in 1N wäßriger Natriumnitratlösung bei 20°C, auf.

Eingesetzte Tenside:

- A) C_{12/14}-Kokosfettalkohol-5 EO-butylether
Dehypon^(R) LS-54

- B) C_{12/14}-Kokosfettalkohol-10 EO-butylether
Dehypon^(R) LS-104

...

- 11 -

- C) C_{12/14}-Kokosfettalkohol-4 EO-Addukt
Dehydol(R) LS-4
- D) C_{8/10}-Alkyloligoglucosid, DP 1,6
Plantaren(R) APG 225

Alle Tenside sind Verkaufsprodukte der Henkel KGaA, Düsseldorf/FRG.

Es wurden Klarspülformulierungen der Zusammensetzungen 1 bis 6 hergestellt, die Zusammensetzungen 2, 3, 5, 6, 8 und 9 sind erfindungsgemäß, 1(V), 4(V) und 7(V) dienen zum Vergleich.

Anwendungstechnische Leistungsprüfung der Klarspülerformulierungen:

I. Prüfung des Schaumverhaltens der Klarspülerformulierungen:

Die Schaumentwicklung des Klarspülers wurde mit Hilfe eines Umwälzdruck-Meßgeräts ermittelt. Der Klarspüler (3 ml) wurde hierbei im Klarspülgang bei 50°C von Hand dosiert.

Dabei bedeuten:

- 0 Punkte = keine Schaumentwicklung
- 1 Punkt = schwache Schaumentwicklung
- 2 Punkte = mittlere Schaumentwicklung (noch akzeptabel)
- 3 Punkte = starke Schaumentwicklung

II. Trocknung:

15 Minuten nach Beendigung des Spülprogramms wurde die Tür der Geschirrspülmaschine vollständig geöffnet. Nach 5 Minuten wurde die Trocknung durch Auszählen der Resttropfen auf den unten aufgeführten Geschirrteilen bestimmt.

Bewertung:

- 0 Punkte = mehr als 5 Tropfen
- 1 Punkt = 5 Tropfen
- 2 Punkte = 4 Tropfen
- 3 Punkte = 3 Tropfen

...

- 12 -

- 4 Punkte = 2 Tropfen
- 5 Punkte = 1 Tropfen
- 6 Punkte = 0 Tropfen (optimale Trocknung)

III. Klarspüleffekt:

Nach Beurteilung der Trocknung wurden die Geschirrtteile außerhalb der Geschirrspülmaschine 30 Minuten zum Abkühlen abgestellt und dann unter Beleuchtung in einem schwarzen Kasten visuell abgemustert. Beurteilt wurden die auf dem Geschirr und Besteck verbliebenen eingetrockneten Resttropfen, Schlieren, Beläge, trüben Filme usw.

Bewertung:

- 0 Punkte = schlechter Klarspüleffekt
- 8 Punkte = optimaler Klarspüleffekt

Für die Leistungsprüfung III. wurden die Versuche in der Geschirrspülmaschine (Miele G 590) mit enthärtetem Wasser (1,6°dH) und mit nicht enthärtetem Wasser (13,8°dH) durchgeführt. Dazu wurde das 65°C Normalprogramm gewählt. Im Reinigungsgang wurden 30 g Somat^R Reiniger (Henkel) dosiert. Die Klarspülermenge - der jeweils in Tabelle 1 angegebenen Klarspülerzusammensetzung - betrug 3 ml und wurde von Hand bei 50°C im Klarspülgang dosiert. Die Salzbelastung des Wassers lag zwischen 600 und 700 mg/l. Pro Klarspülerrezeptur wurden 3 Spülgänge durchgeführt.

Zur Beurteilung der Trocknung sowie des Klarspüleffekts wurden folgende Geschirrtteile eingesetzt:

- Gläser "Neckar-Becher" (Fa. Schott-Zwiesel), 6 Stück
- Edelstahlmesser "Brasilia" (Fa. WMF), 3 Stück
- weiße Porzellan-EBteller (Fa. Arzberg), 3 Stück
- rote Kunststoffteller "Valon-EBteller" (Fa. Haßmann), 3 Stück

...

Tabelle 1

	1(V)	2	3	4(V)
Dehypon LS 54	15,0	15,0	15,0	-
Dehydol LS 4	-	-	-	9,0
Dehypon LS 104L (85%ige wäßrige Lösung)	-	-	-	5,9 (5% AS)
APG 225 (70%ige wäßrige Lösung)	-	-	-	-
Stärke-Oxidations- produkt	-	2,5	4,0	-
Citronensäure wasserfrei	3,0	3,0	3,0	3,0
Na-Cumolsulfonat (40%ige wäßrige Lösung)	14,0 (5,6% AS)	14,0 (5,6% AS)	14,0 (4% AS)	10,0 (4% AS)
Parfümöl	0,5	0,5	0,5	0,5
entmineralisiertes Wasser	67,5	65,0	63,5	67,6
Schaumbewertung	0	0	0	0

(AS: Aktivsubstanz)

Fortsetzung Tabelle 1

	5	6	7(V)	8	9
Dehypon LS 54	-	-	-	-	-
Dehydol LS 4	9,0	9,0	6,0	6,0	6,0
Dehypon LS 104L (85%ige wäßrige Lösung)	5,9 (5% AS)	5,9 (5% AS)	1,2 (1% AS)	1,2 (1% AS)	1,2 (1% AS)
APG 225 (70%ige wäßrige Lösung)	-	-	11,4 (8% AS)	11,4 (8% AS)	11,4 (8% AS)
Stärke-Oxidations- produkt	2,5	4,0	-	2,5	4,0
Citronensäure wasserfrei	3,0	3,0	3,0	3,0	3,0
Na-Cumolsulfonat (40%ige wäßrige Lösung)	10,0 (4% AS)	10,0 (4% AS)	1,0 (0,4% AS)	1,0 (0,4% AS)	1,0 (0,4% AS)
Parfümöl	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5
entmineralisiertes Wasser	65,1	63,6	76,9	74,4	72,9
Schaumbewertung	0	0	0	0	0

(AS: Aktivsubstanz)

Beispiele 2, 3, 5, 6, 8 und 9 sind erfindungsgemäß, die Beispiele 1(V), 4(V) und 7(V) dienen zum Vergleich.

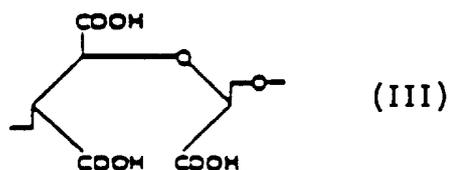
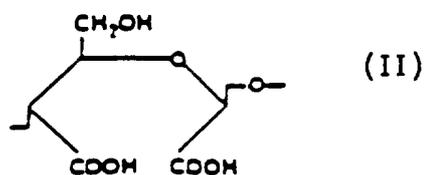
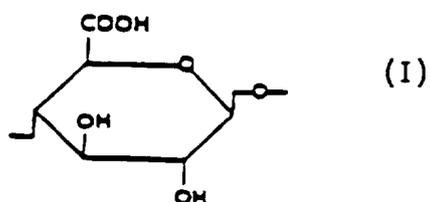
...

Ergebnisse der Untersuchungen des Klarspüleffekts

Die Ergebnisse der Untersuchungen des Klarspüleffekts zeigen, daß Polyglucosan-Oxidationsprodukt-haltige Klarspülformulierungen je nach Art der eingesetzten Tenside und des verwendeten Spülgutes (Gläser, Messerklingen, Porzellanteller, Kunststoffteller) durchweg mindestens gleich gute bis deutlich bessere Klarspüleffekte, insbesondere an Stahloberflächen (Messern), aufzuweisen als entsprechende Polyglucosan-Oxidationsprodukt-freie Formulierungen.

P a t e n t a n s p r ü c h e

1. Verwendung von Oxidationsprodukten von Polyglucosanen und/oder deren wasserlöslichen Salzen in Klarspülmitteln.
2. Verwendung nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß das Oxidationsprodukt ein Polymer aus Anhydroglucoseeinheiten ist, das wenigstens anteilsweise aus oxidierten Anhydroglucoseeinheiten der Konstitutionsformeln I, II und/oder III,



mit einer, zwei oder drei Carboxylgruppen und/oder deren löslichen Salzen pro Einheit besteht.

3. Verwendung nach Anspruch 1 und 2, dadurch gekennzeichnet, daß der Gehalt an oxidierten Anhydroglucoseeinheiten gemäß Formeln I, II

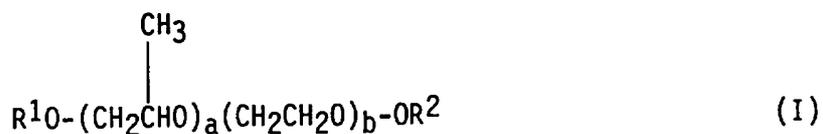
...

- 17 -

und/oder III in den Polyglucosanderivaten bei mindestens 25 Mol-%, insbesondere bei wenigstens 35 Mol-% und vorzugsweise bei wenigstens 40 Mol-% liegt, wobei die Obergrenze des Gehalts bei etwa 100 Mol-%, insbesondere 95 Mol-% liegt.

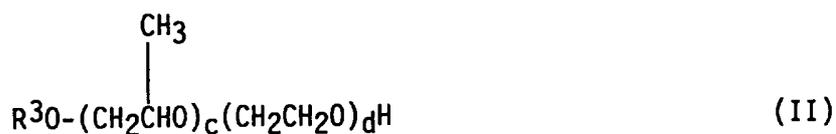
4. Verwendung nach Anspruch 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß die Oxidationsprodukte von Polyglucosanen und/oder deren lösliche Salze im statistischen Mittel zu wenigstens 15 Mol-% aus oxidierten Anhydroglucoseeinheiten der Formel I bestehen und mittlere Molekulargewichte unterhalb 15 000 aufweisen.
5. Verwendung nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Oxidationsprodukte von Polyglucosanen nach den in den deutschen Offenlegungsschriften DE 42 03 923 A1 oder DE 43 17 519 A1 offenbarten Verfahren hergestellt sind.
6. Verwendung nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Oxidationsprodukte von Polyglucosanen nach den in der europäischen Patentanmeldung EP 0 548 399 A1 oder der internationalen Anmeldung W092/18542 offenbarten Verfahren hergestellt sind.
7. Klarspülmittel enthaltend,
 - 0,1 bis 10 Gew.-%, vorzugsweise 1 bis 5 Gew.-%, Oxidationsprodukte von Polyglucosanen gemäß Anspruch 1 bis 6,
 - 0,5 bis 50 Gew.-%, vorzugsweise 1 bis 20 Gew.-%, organische Carbonsäuren, insbesondere Citronensäure und
 - 0,5 bis 50 Gew.-%, vorzugsweise 2 bis 20 Gew.-%, eines nichtionischen Tensids ausgewählt aus der Gruppe der Mischether der Formel I, der Fettalkoholpolypropylenglykol/polyethylenglykolether der Formel II, der Alkylpolyglykoside der Formel III und deren Mischungen, wobei in den Mischethern der Formel I,

...



R¹ für einen linearen oder verzweigten, aliphatischen Alkyl- und/oder Alkenylrest mit 8 bis 14 Kohlenstoffatomen, R² für einen linearen oder verzweigten Alkylrest mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen oder einen Benzylrest, a für 0 oder Zahlen von 1 bis 2 und b für Zahlen von 5 bis 15 steht,

in den Fettalkoholpolypropylenglykol/polyethylenglycolethern der Formel (II),



R³ für einen linearen oder verzweigten, aliphatischen Alkyl- und/oder Alkenylrest mit 8 bis 16 Kohlenstoffatomen, c für 0 oder Zahlen von 1 bis 3 und d für Zahlen von 1 bis 5 steht,

und in den Alkylpolyglykosiden der Formel (III),



R⁴ für einen Alkylrest mit 8 bis 22 Kohlenstoffatomen, G für einen Zuckerrest mit 5 oder 6 Kohlenstoffatomen, vorzugsweise ein Glucoserest, und p für Zahlen von 1 bis 10 steht.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No
PCT/EP 95/04246

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
 IPC 6 C11D3/22 C11D3/20 C11D1/72 C11D1/66 C11D1/825

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)
 IPC 6 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 practical, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	DE,A,42 28 786 (HENKEL KGAA) 3 March 1994 see page 1; claims; examples ---	1-6
A	EP,A,0 511 081 (ROQUETTE FRERES) 28 October 1992 see claims; examples 1-4 ---	1-6
A	DE,A,42 33 699 (HENKEL KGAA) 14 April 1994 see claims; table 1 ---	7
A	DE,A,25 56 544 (HOECHST AG) 30 June 1977 see example 2 ---	7
A	EP,A,0 542 496 (PROCTER & GAMBLE) 19 May 1993 cited in the application see claims; examples 8,9 ---	1-4
-/--		

Further documents are listed in the continuation of box C. Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents :

<p>"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance</p> <p>"E" earlier document but published on or after the international filing date</p> <p>"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)</p> <p>"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means</p> <p>"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed</p>	<p>"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</p> <p>"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</p> <p>"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.</p> <p>"&" document member of the same patent family</p>
--	--

Date of the actual completion of the international search 5 March 1996	Date of mailing of the international search report 21 MARCH 1996
--	--

Name and mailing address of the ISA European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl, Fax (+31-70) 340-3016	Authorized officer Pfannenstein, H
---	--

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No
PCT/EP 95/04246

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
P,A	WO,A,94 28030 (HENKEL KGAA) 8 December 1994 cited in the application see page 10; claim 19 -----	1-5

1

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

Internat.	Application No
PCT/EP 95/04246	

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
DE-A-4228786	03-03-94	WO-A- 9405762	17-03-94
		EP-A- 0656937	14-06-95
		JP-T- 8500626	23-01-96

EP-A-0511081	28-10-92	FR-A- 2675514	23-10-92
		CA-A- 2066879	23-10-92
		JP-A- 5117688	14-05-93

DE-A-4233699	14-04-94	WO-A- 9407977	14-04-94
		EP-A- 0663943	26-07-95

DE-A-2556544	30-06-77	NONE	

EP-A-0542496	19-05-93	NONE	

WO-A-9428030	08-12-94	DE-A- 4317519	01-12-94
		CA-A- 2163742	08-12-94

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internat. Aktenzeichen
PCT/EP 95/04246

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES
IPK 6 C11D3/22 C11D3/20 C11D1/72 C11D1/66 C11D1/825

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

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchiertes Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)
IPK 6 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)

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	DE,A,42 28 786 (HENKEL KGAA) 3.März 1994 siehe Seite 1; Ansprüche; Beispiele ---	1-6
A	EP,A,0 511 081 (ROQUETTE FRERES) 28.Oktober 1992 siehe Ansprüche; Beispiele 1-4 ---	1-6
A	DE,A,42 33 699 (HENKEL KGAA) 14.April 1994 siehe Ansprüche; Tabelle 1 ---	7
A	DE,A,25 56 544 (HOECHST AG) 30.Juni 1977 siehe Beispiel 2 ---	7
A	EP,A,0 542 496 (PROCTER & GAMBLE) 19.Mai 1993 in der Anmeldung erwähnt siehe Ansprüche; Beispiele 8,9 ---	1-4
	-/--	

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" älteres Dokument, 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 erfinderscher Tätigkeit beruhend betrachtet werden

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

* "&" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

5.März 1996

Abenddatum des internationalen Recherchenberichts

21. 03. 96

Name und Postanschrift der Internationale Recherchenbehörde
Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+ 31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+ 31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Pfannenstein, H

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen
PCT/EP 95/04246

C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
P,A	WO,A,94 28030 (HENKEL KGAA) 8.Dezember 1994 in der Anmeldung erwähnt siehe Seite 10; Anspruch 19 -----	1-5

1

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen
PCT/EP 95/04246

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
DE-A-4228786	03-03-94	WO-A- 9405762	17-03-94
		EP-A- 0656937	14-06-95
		JP-T- 8500626	23-01-96

EP-A-0511081	28-10-92	FR-A- 2675514	23-10-92
		CA-A- 2066879	23-10-92
		JP-A- 5117688	14-05-93

DE-A-4233699	14-04-94	WO-A- 9407977	14-04-94
		EP-A- 0663943	26-07-95

DE-A-2556544	30-06-77	KEINE	

EP-A-0542496	19-05-93	KEINE	

WO-A-9428030	08-12-94	DE-A- 4317519	01-12-94
		CA-A- 2163742	08-12-94
