

12

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

21 Anmeldenummer: 86104164.8

51 Int. Cl.⁴: C 11 D 1/72

22 Anmeldetag: 26.03.86

30 Priorität: 03.04.85 DE 3512120
24.08.85 DE 3530303

43 Veröffentlichungstag der Anmeldung:
15.10.86 Patentblatt 86/42

84 Benannte Vertragsstaaten:
AT BE CH DE FR GB IT LI NL SE

71 Anmelder: Henkel Kommanditgesellschaft auf Aktien
Postfach 1100 Henkelstrasse 67
D-4000 Düsseldorf-Holthausen(DE)

72 Erfinder: Prühs, Horst
Mecklenburger Weg 22
D-4000 Düsseldorf 30(DE)

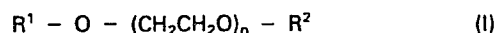
72 Erfinder: Altenschöpper, Theodor, Dr.
Einsteinstrasse 3
D-4000 Düsseldorf 13(DE)

72 Erfinder: Piörr, Robert, Dr.
Kieselei 12
D-4030 Ratingen/Hösel(DE)

72 Erfinder: Schmid, Karl-Heinz, Dr.
Stifterstrasse 10
D-4020 Mettmann(DE)

54 Klarspülmittel für die maschinelle Geschirreinigung.

57 Endgruppenverschlossene Alkylpolyethylenglykolether als alleinige Tensidkomponente in schaumarmen Klarspülmitteln entsprechend der allgemeinen Formel



mit R^1 = Alkyl- oder Alkenyl- $C_{(8-18)}$, n = 7 bis 16 (9 bis 12), R^2 = Alkyl- $C_{(1-4)}$, bevorzugt n-Butyl werden in Mengen von bis 80 Gew.-% in wäßriger Lösung eingesetzt, wobei ein Teil des Wassers durch lösungsvermittelnde oder hydrotrope Substanzen ersetzt sein kann. Vorteilhaft ist die Beimischung von 0 bis 40 Gew.-% Komplexbildnern wie Zitronensäure, Weinsäure, Glykolsäure oder technischen Gemischen von Bernsteinsäure, Glutarsäure und Adipinsäure sowie Komplexbildnern mit Threshold-Wirkung, bevorzugt 2-Phosphonobutan-1,2,4-tricarbonsäure (0 bis 10 Gew.-%). Gegebenenfalls noch Zusatz von endgruppenverschlossenen Alkylpolyethylenglykolethern der allgemeinen Formel

$R^1 - O - (CH_2CH_2O)_m - R^2$ (II) mit R^1 und R^2 wie bei (I) und m = 17 bis 23 (18 bis 20).

Herstellung von (I) und (II): Alkanole und Alkenole (C_{8-18}) werden im Molverhältnis 1 : 7 bis 1 : 16 (1 : 9 bis 1 : 12) bzw. im Molverhältnis 1 : 17 bis 1 : 23 (1 : 18 bis 1 : 20) in Gegenwart von alkalischen Katalysatoren ethoxyliert, die freien Hydroxylgruppen anschließend mit C_{4-8} -Alkyl-

halogeniden im Überschuß verethert und das Produkt in Wasser gelöst.

Vorteil: Schaumarme, biologisch abbaubare Klarspülmittel mit guten Ablauf- und Klartrockeneffekten und hohem Benetzungsvermögen.

HENKEL KGaA
4000 Düsseldorf, 7. Oktober 1985
Henkelstraße 67

Dr. Wf/Ne

P a t e n t a n m e l d u n g

D 7286/7403 EP

"Klarspülmittel für die maschinelle Geschirreinigung"

Die Erfindung betrifft schaumarme und biologisch abbaubare Klarspülmittel für die maschinelle Geschirreinigung mit guter Benetzungs- und Ablaufwirkung gegenüber harten Oberflächen.

Beim maschinellen Geschirrspülen werden im allgemeinen zwei meist durch Zwischenspülgänge mit reinem Wasser getrennte Spülgänge mit verschiedenartigen Produkten angewendet. Im eigentlichen Reinigungsgang kommen zur Ablösung und Emulgierung der Speisereste alkalisch reagierende Mittel zum Einsatz. Im sogenannten Nach- oder auch Klarspülgang werden dagegen spezielle Klarspülmittel angewendet. Diese sind keine Reinigungsmittel, sondern sollen ein gutes Netzvermögen besitzen und die Oberflächenspannung des Nachspülwassers soweit herabsetzen, daß dieses filmartig vom Geschirr abläuft und keine sichtbaren Rückstände, wie Kalkflecken oder andere Verschmutzungen hinterläßt.

Wegen der starken Flottenbewegung in Haushalts- und gewerblichen Geschirrspülmaschinen müssen die Klarspülmittel möglichst schaumarm sein. Da die üblichen anionaktiven Netzmittel, wie höhermolekulare Alkylsulfate bzw. Alkyl- oder Alkylarylsulfonate bekanntlich eine starke Schaumneigung aufweisen und daher für diesen Einsatz nicht brauchbar sind, zieht man in der

...

Praxis nichtionogene Tenside auf der Basis von Ethylenoxidaddukten an Fettalkohole, Alkylphenole oder Polypropylenglykole höherer Molekulargewichte vor.

In der Praxis hat sich jedoch gezeigt, daß auch diese Produkte in den für eine ausreichende Netz Wirkung erforderlichen Konzentrationsbereichen meist noch nicht ausreichend schaumarm sind. Sie führen, insbesondere in gewerblichen Spülmaschinen mit sehr hoher Wasserumwälzung und der üblichen Rückführung der etwa 80 °C heißen Klarspülflotte in den Hauptreinigungsgang mit ca. 50 bis 70 °C und alkalischem Reinigungsmittel und in die nur 40 °C warme Schmutzvorabraumzone mit noch allen Nahrungsmittelanschmutzungen, leicht zu mechanischen Störungen durch übermäßige und stabile Schaumbildung. Die gleichen Schwierigkeiten können jedoch auch in Haushaltsgeschirrspülmaschinen auftreten. Man ist daher meist gezwungen, auch bei Verwendung relativ schaumärmer Ethylenoxidaddukte dem Klarspülmittel Schaumdrücker zuzusetzen. Als solche kommen nichtionogene Alkoxylierungsprodukte, die bei Spültemperaturen wenig wasserlöslich sind, in Betracht, wie zum Beispiel Ethylenoxidaddukte an höhere Alkohole, Alkylphenole oder Amine mit niedrigem Ethoxylierungsgrad oder entsprechende Addukte von Ethylenoxid und Propylenoxid oder Propylenoxid und Ethylenoxid. Derartige Produkte besitzen jedoch bei Anwendungstemperaturen keinerlei Netz Wirkung und stellen daher eine Belastung des Klarspülmittels dar.

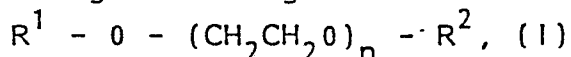
Aus der deutschen Patentschrift 21 06 819 sind aber auch schon extrem schaumarme und biologisch abbaubare Klarspülmittel bekannt, die ausschließlich als Netzmittel wirksame Anteile enthalten und die Mitverwendung schaumdrückender Ballasttenside oder anderer

...

Schaumdämpfer unnötig machen. Es handelt sich dabei um Klarspülmittel für die maschinelle Geschirreinigung auf der Basis von nichtionogenen schaumarmen Tensiden mit einem Gehalt an Addukten von 5 bis 20 Mol Ethylenoxid und 1 bis 10 Mol Propylenoxid an sekundäre aliphatische Alkohole mit linearer Alkylkette von 10 bis 20 C-Atomen, die nach den damaligen Anforderungen eine gute biologische Abbaubarkeit besaßen, die aber den heutigen Ansprüchen nicht mehr genügt.

Gegenüber dem üblichen Spülgut, wie Porzellantellern, Besteckteilen und insbesondere Gläsern, die in dieser Hinsicht als besonders schwierig gelten, zeigen die genannten Addukte einen hervorragenden Ablauf- und Klartrockeneffekt, sie sind aber wegen der vorstehend zitierten nicht mehr als ausreichend angesehenen biologischen Abbaubarkeit nicht mehr einsetzbar.

Überraschenderweise zeigte es sich nun, daß die Verwendung von endgruppenverschlossenen Alkylpolyethylenglykolethern der folgenden allgemeinen Formel



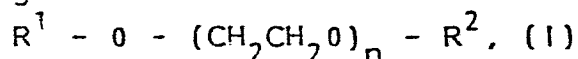
in der R^1 einen geradkettigen oder verzweigten Alkylrest oder Alkenylrest mit 8 bis 18 Kohlenstoffatomen, R^2 einen Alkylrest mit 4 bis 8 Kohlenstoffatomen und n eine Zahl von 7 bis 16 bedeuten, zu neuen schaumarmen Klarspülmitteln führt, die keinen weiteren Tensidzusatz benötigen und qualitativ mit den bekannten oben genannten vergleichbar sind.

Aus der deutschen Offenlegungsschrift 33 15 951 ist bereits die Verwendung der vorstehend genannten Verbindungen als schaumdrückende Zusätze zu schaumarmen Reinigungsmitteln bekannt. Es ist von daher auch bekannt, daß es sich um Verbindungen mit guter Alkali-

...

und Säurestabilität handelt, deren biologische Abbaubarkeit nach den gesetzlichen Bestimmungsmethoden bei über 80 % BiAS-Abnahme liegt. Dem Stand der Technik ist jedoch nicht zu entnehmen, daß die endgruppenverschlossenen Alkylpolyethylenglykolether als alleinige Tensidkomponente in Klarspülmitteln, die ja nicht als Reinigungsmittel gelten, für das maschinelle Geschirrspülen im Haushalt und Gewerbe verwendet werden können und neben säure- und vor allem alkalibeständige Schaumarmut einen guten Klartrockeneffekt bewirken.

Die Erfindung betrifft daher die Verwendung von endgruppenverschlossenen Alkylpolyethylenglykolethern der folgenden allgemeinen Formel



in der R^1 einen geradkettigen oder verzweigten Alkyl- oder Alkenylrest mit 8 bis 18 Kohlenstoffatomen, R^2 einen Alkylrest mit 4 bis 9 Kohlenstoffatomen und n eine Zahl von 7 bis 16 bedeuten, als nichtionisches schaumarmes Tensid in Klarspülmitteln für die maschinelle Geschirreinigung im Haushalt und Gewerbe.

In einer speziellen Ausführungsform der Erfindung werden Polyglykolether der zuvor beschriebenen Formel eingesetzt, in der n eine Zahl von 8 bis 14, vorzugsweise 9 bis 12 und R^2 einen n -Butylrest bedeuten.

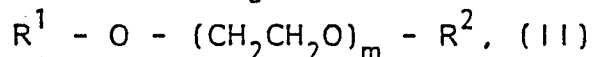
Die erfindungsgemäß verwendeten Alkylpolyethylenglykolether werden in den Klarspülmitteln in einer Konzentration von 5 bis 80, vorzugsweise 15 bis 50 Gew.-% und vorzugsweise in wäßriger Lösung eingesetzt.

Es ist natürlich auch möglich, die endgruppenverschlossenen Alkylpolyethylenglykolether, etwa zur Verbilligung der Rezeptur, mit geringen Mengen anderer

...

nichtionischer Tenside zu verschneiden, wie z. B. mit ausreichend abbaubaren Ethylenoxidaddukten an Fettalkohole oder Anlagerungsprodukten von Propylenoxid oder Butylenoxid an Fettalkoholethoxylate. Dadurch erfährt die Qualität der erfindungsgemäßen Klarspülmittel keine wesentliche Änderung. Bevorzugt kann man aber Gemische zweier oder mehrerer verschiedener endgruppenverschlossener Alkylpolyethylenglykolether ohne Zusatz anderer nichtionischer Tenside verwenden.

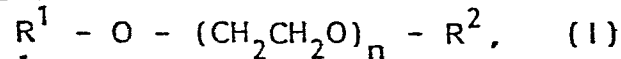
In diesem Zusammenhang wurde weiterhin gefunden, daß auch solche endgruppenverschlossenen Alkylpolyethylenglykolether der allgemeinen Formel



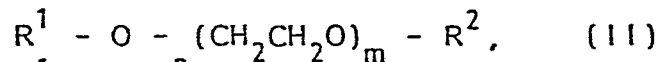
in der R^1 einen geradkettigen oder verzweigten Alkylrest oder Alkenylrest mit 8 bis 18 Kohlenstoffatomen und R^2 einen Alkylrest mit 4 bis 8 Kohlenstoffatomen bedeuten, in Klarspülmitteln für die maschinelle Geschirreinigung in Haushalt und Gewerbe eingesetzt werden können, in denen m eine Zahl von 17 bis 23, vorzugsweise 18 bis 20 bedeutet.

Wenngleich diese Ether ihre Schaumarmut auch erst oberhalb von 45 °C entfalten, so daß ihr alleiniger Einsatz in Klarspülmitteln wenig sinnvoll wäre, so lassen sie sich jedoch hervorragend mit den erfindungsgemäß zu verwendenden niedriger ethoxylierten Ethern mischen und vermitteln den Klarspülmitteln bei guter Schaumarmut zusätzlich ein hohes Benetzungsvermögen, das insbesondere bei von Natur aus schwer benetzbarem Kunststoffgeschirr zum Tragen kommt. Das Mischungsverhältnis von höher- zu niedrigerethoxylierten Ethern ist so zu wählen, daß der Trübungspunkt des Gemisches nicht höher als 45 °C liegt.

Die Erfindung betrifft daher insbesondere auch die Verwendung von endgruppenverschlossenen Alkylpolyethylenglykolethern der Formel



in der R^1 einen geradkettigen oder verzweigten Alkyl- oder Alkenylrest mit 8 bis 18 Kohlenstoffatomen, R^2 einen Alkylrest mit 4 bis 8 Kohlenstoffatomen und n eine Zahl von 7 bis 16 bedeuten, im Gemisch mit endgruppenverschlossenen Alkylpolyethylenglykolethern der Formel



in der R^1 und R^2 die für Formel I angegebene Bedeutung haben und m eine Zahl von 17 bis 23 ist, wobei der Trübungspunkt des Gemisches aus Ethern der Formeln I und II nicht höher als 45 °C liegt, als nichtionisches schaumarmes Tensidgemisch in Klarspülmitteln für die maschinelle Geschirreinigung in Haushalt und Gewerbe.

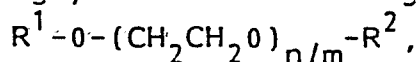
Als Ausgangsmaterial für die Herstellung der Polyglykolether der Formeln I und II können die Fettalkohole n -Octanol, n -Decanol, n -Dodecanol, n -Tetradecanol, n -Hexadecanol, n -Octadecanol, n -Octadecen-9,10-ol (Oleylalkohol) und Oxoalkohole der genannten Kohlenstoffzahl einzeln oder im Gemisch eingesetzt werden.

Zur Herstellung der erfindungsgemäß zu verwendenden Alkylpolyethylenglykolether setzt man zweckmäßigerweise die vorstehend beschriebenen Fettalkohole mit Ethylenoxid im Molverhältnis 1 : 7 bis 1 : 16 bzw. im Molverhältnis 1 : 17 bis 1 : 23 um und verethert anschließend die im erhaltenen Reaktionsprodukt vorhandenen Hydroxygruppen. Die Umsetzung mit Ethylenoxid erfolgt dabei unter den bekannten Alkoxylierungsbedingungen, vorzugsweise in Gegenwart von geeigneten alkalischen Katalysatoren. Die Veretherung der freien

...

Hydroxylgruppen wird bevorzugt unter den bekannten Bedingungen der Williamsonschen Ethersynthese mit geradkettigen oder verzweigten C_4 - C_8 -Alkylhalogeniden durchgeführt, beispielsweise mit n-Butyljodid, sec.-Butylbromid, tert.-Butylchlorid, Amylchlorid, tert.-Amylbromid, n-Hexylchlorid, n-Heptylbromid und n-Octylchlorid. Dabei kann es zweckmäßig sein, Alkylhalogenid und Alkali im stöchiometrischen Überschuß, beispielsweise von 100 bis 200 %, bezogen auf die Anzahl der zu verethernden Hydroxylgruppen, einzusetzen.

Die Erfindung betrifft daher auch ein Verfahren zur Herstellung von schaumarmen Klarspülmitteln, für die maschinelle Geschirreinigung in Haushalt und Gewerbe, das dadurch gekennzeichnet ist, daß man Alkanole oder Alkenole der Formel R^1-OH , in der R^1 einen geradkettigen oder verzweigten Alkyl- oder Alkenylrest mit 8 bis 18 Kohlenstoffatomen bedeutet, im Molverhältnis 1 : 7 bis 1 : 16, vorzugsweise 1 : 8 bis 1 : 14 und insbesondere 1 : 9 bis 1 : 12 bzw. im Molverhältnis 1 : 17 bis 1 : 23, vorzugsweise 1 : 18 bis 1 : 20 in Gegenwart von alkalischen Katalysatoren mit Ethylenoxid ethoxyliert, anschließend die freien Hydroxylgruppen mit geradkettigen oder verzweigten C_4 - C_8 -Alkylhalogeniden, vorzugsweise im Überschuß von 100 bis 200 %, bezogen auf die Anzahl der Hydroxylgruppen, verethert, die jeweiligen Reaktionsprodukte miteinander mischt, ohne daß der Trübungspunkt des Gemisches $45^\circ C$ überschreitet und 5 bis 80, vorzugsweise 15 bis 50 Gew.-% des so erhaltenen Gemisches endgruppenverschlossener Alkylpolyethylenglykolether der allgemeinen Formel



in der R^1 einen geradkettigen oder verzweigten Alkyl- oder Alkenylrest mit 8 bis 18 Kohlenstoffatomen, R^2 einen Alkylrest mit 4 bis 8 Kohlenstoffatomen, n eine

...

Zahl von 7 bis 16 und m eine Zahl von 17 bis 23 bedeuten, in 20 bis 95, vorzugsweise 50 bis 85 Gew.-% Wasser löst.

Das erfindungsgemäß verwendete Alkylpolyethylenglykolethergemisch wird in den Klarspülmitteln in einer Konzentration von 5 bis 80, vorzugsweise 15 bis 50 Gew.-% und vorzugsweise in wäßriger Lösung eingesetzt.

Zur Erzielung einer ausreichenden Temperaturstabilität kann es aber sinnvoll sein, noch lösungsvermittelnde Substanzen, wie zum Beispiel ein- oder mehrwertige Alkanole (zum Beispiel Ethanol, Propanol, Isopropanol, Ethylenglykol, Propylenglykol) einzuarbeiten.

Ebenfalls gut wirksam sind hydrotrope Substanzen, wie die Alkalisalze niedermolekularer Alkylbenzolsulfonsäuren, Na-Cumolsulfonat, Na-Xylolsulfonat oder Na-Toluolsulfonat.

Die Einsatzmengen der lösungsvermittelnden und/oder der hydrotropen Substanzen können, je nach dem Trübungspunkt des Tensidgemisches sowie der gewünschten Lagerstabilität zwischen 0 und 40 Gew.-%, bezogen auf das gesamte Klarspülmittel, liegen.

Zusätzlich können zur Verhinderung von Kalkablagerungen auf dem Geschirr bei Benutzung von nicht enthärtetem Wasser im Klarspülgang zusätzlich 0 bis 40, vorzugsweise 10 bis 35 Gew.-%, bezogen auf das gesamte Klarspülmittel, Komplexbildner, wie beispielsweise Zitronensäure, Weinsäure, Glykolsäure und/oder ein handelsübliches technisches Gemisch aus Bernsteinsäure, Glutarsäure und Adipinsäure (Sokalan DCS ^(R) der BASF) eingesetzt werden.

...

Ebenfalls einsetzbar sind Komplexbildner - sofern diese physiologisch unbedenklich sind -, die Threshold-wirksame Eigenschaften besitzen, wie zum Beispiel 2-Phosphonobutan-1,2,4-tricarbonsäure (Bayhibit AM (R)). Hierbei können die Einsatzkonzentrationen auch geringer sein und 0 bis 10, vorzugsweise 2 bis 7 Gew.-%, bezogen auf das gesamte Klarspülmittel, betragen.

Weiterhin können in üblicher Weise für den Einsatz in Klarspülmitteln übliche Farb-, Duft- und Konservierungsmittel zugegeben werden.

Die erfindungsgemäß verwendeten endgruppenverschlossenen Alkylpolyethylenglykolether sind in der folgenden Tabelle 1 aufgeführt:

Tabelle 1

Pro-	Zusammensetzung	Trübungs-
dukt		punkt in °C
		nach DIN 53917
1	n-Dodecanol + 10 E0 + n-Butyl	32
2	C ₈₋₁₄ Fettalkohol + 11 E0 + n-Hexyl	5
3	C ₁₂₋₁₄ Fettalkohol + 7 E0 + n-Butyl	16
4	C ₁₂₋₁₄ Fettalkohol + 8 E0 + n-Butyl	18
5	C ₁₂₋₁₄ Fettalkohol + 9 E0 + n-Butyl	21
6	C ₁₂₋₁₈ Fettalkohol + 10 E0 + n-Butyl	28
7	C ₁₂₋₁₄ Fettalkohol + 11 E0 + n-Butyl	32
8	C ₁₂₋₁₄ Fettalkohol + 13 E0 + n-Butyl	41
9	C ₁₂₋₁₄ Fettalkohol + 14 E0 + n-Butyl	44

(E0 = Mol Ethylenoxid)

Die Produkte sind, dargestellt am Produkt 1, nach der folgenden Arbeitsweise hergestellt worden.

676 g (1 Mol) Anlagerungsprodukt von 10 Mol Ethylenoxid an n-Dodecanol, 185 g (2 Mol) n-Butylchlorid und 320 g 75-gewichtsprozentiger Natronlauge (6 Mol NaOH) wurden 4 Stunden lang bei 120 °C gerührt. Das abgekühlte Reaktionsgemisch wurde mit 300 ml Wasser versetzt. Anschließend wurde die wäßrige Phase abgetrennt. Die organische Phase wurde so lange mit Wasser von ca. 50 °C gewaschen, bis die Waschflüssigkeit neutral reagierte. Durch Erhitzen auf 50 °C im Wasserstrahlvakuum wurden nicht umgesetztes Butylchlorid und Wasser aus dem Reaktionsprodukt entfernt. Es wurden 680 g n-Dodecylethylenglykolbutylether (n-Dodecanol + 10 EO + Butyl) erhalten. Die Hydroxylzahl des Produktes betrug 3,5.

Schaumverhalten

In einem Schaumstampftest (Handstampfmethode nach DIN 53902) wurde das Schaumverhalten der Klarspülertenside (0,2 g/l) in 200 ml einer wäßrigen, alkalischen Reinigerflotte aus Alkalitriphosphaten, Alkalisilikaten, Kaliumhydroxid und Chlorbleichlauge (3 g/l Perclin intensiv Flüssigreiniger ^(R) der Henkel KGaA) bestimmt. Das Wasser war enthärtet, die Temperatur betrug 65 °C. Es wurde 20 mal in einem Meßzylinder gestampft und die Schaumhöhe nach 10, 30 und 60 Sekunden abgelesen.

Alkalität und Temperatur entsprechen den Bedingungen in einer gewerblichen Geschirrspülmaschine.

Zusätzlich wurde diesen Gemischen noch 2 g/l frisch geschlagenes Frischei zugegeben, um die nahrungsmittelschaumdämpfende Wirkung zu prüfen. Die Ergebnisse des Tests sind der folgenden Tabelle 2 zu entnehmen:

Tabelle 2

Produkt	Schaumhöhe in ml ohne Frischei			Schaumhöhe in ml mit Frischei		
	nach 10 sek.	nach 30 sek.	nach 60 sek.	nach 10 sek.	nach 30 sek.	nach 60 sek.
1	0 - 5	0 - 5	0 - 5	90	50	30
2	10	10	10	80	35	20
3	0 - 5	0 - 5	0 - 5	70	25	25
4	0 - 5	0 - 5	0 - 5	60	30	20
5	0 - 5	0 - 5	0 - 5	100	60	35
6	10	10	10	90	40	25
7	15	15	10	120	90	70
8	35	20	10	150	110	80
9	60	45	40	190	125	90
ohne Tensid	0	0	0	160	160	160

Diese Verbindungen waren also äußerst schaumarm und drückten den Nahrungsmittelschaum ohne weitere Zusätze schaumdämpfender Verbindungen gut.

Biologische Abbaubarkeit

Die biologische Abbaubarkeit der beanspruchten Addukte wurde im OECD-Screening Test (RV0 zum WM-Gesetz) überprüft und in der BiAS-Abnahme nach 19 Tagen angegeben.

Ebenfalls gemessen wurde die Abbaubarkeit gemäß der im Chemikaliengesetz ausgewiesenen GF-Prüfmethode auf "ready biodegradability" nach der GF/BSB-Test-Vorschrift (COD/Chemical Oxygen Demand).

Die ermittelten Abbauwerte nach beiden Methoden sind am folgenden Beispiel aufgeführt.

	% BiAS Abnahme nach Tagen 19	% BSB/COD nach Tagen 30
C ₁₂₋₁₈ -Fettalkohol + 9,5 E0-n-Butyl Trübungspunkt: 21 °C (vorliegende Erfindung)	98	80
sek.-C ₁₁₋₁₅ -Fettalkohol + 8 E0 + 5 P0 Trübungspunkt: 33 °C (Vergleichsprodukt)	77	20

Die Abbaubarkeitsforderung nach EG-Richtlinie wird somit voll erfüllt.

B e i s p i e l eBeispiel 1

Ein gut wirksames Klarspülmittel für Geschirrspülmaschinen hatte folgende Zusammensetzung (Gew.-%):

25 % C₁₂₋₁₄-Fettalkohol + 11 E0 + n-Butyl
3 % Na-Cumolsulfonat
72 % Wasser

Die Lösungen waren zwischen -2 ° und + 50 °C klar und lagerstabil. In einer gewerblichen Geschirrspülmaschine trat bei der vorhandenen Reinigerflottentemperatur von 60 °C kein störender Schaum auf. Der Klartrockeneffekt bei einer Dosierung von 0,2 bis 1,0 g/l war ausgezeichnet.

Beispiel 2

30 % C₁₂₋₁₄-Fettalkohol + 9 E0 + n-Butyl
8 % Isopropanol
13 % Zitronensäure
49 % Wasser
(alles in Gew.-%)

Diese ebenfalls in einer gewerblichen Spülmaschine (3-Tank-Anlage) eingesetzte Rezeptur bewirkte sowohl bei 60 °C als auch bei 40 °C bei starker Verschmutzung der Flotte durch Nahrungsmittelreste keine nennenswerte Schaumentwicklung. Bei der Dosierung von 0,2 bis 1,2 g/l war der Klartrockeneffekt gut. Das Klarspülmittel war bis 50 °C ohne Phasentrennung stabil.

...

Beispiel 3

In einer Haushaltsgeschirrspülmaschine bewirkte folgende Klarspülmittelrezeptur:

15 % C₁₂₋₁₄-Fettalkohol + 13 E0 + n-Butyl
10 % Zitronensäure
4 % Na-Cumolsulfonat
0,3 % Parfümöl
70,7 % Wasser
(alles in Gew.-%)

bei Anwendung im Klarspülgang mit einer 65 °C heißen Flotte bei einer Dosierung von 0,1 bis 0,8 g/l, insbesondere an Gläsern einen guten Klartrockeneffekt:

Beispiel 4

Ein Klarspülmittel mit einem Gemisch aus zwei der erfindungsgemäß verwendeten Tenside wurde in einer gewerblichen 1-Tank-Spülmaschine eingesetzt.

15 % C₁₂₋₁₄-Fettalkohol + 11 E0 + n-Butyl
15 % C₁₂₋₁₄-Fettalkohol + 8 E0 + n-Butyl
7 % Na-Cumolsulfonat
0,3 % Na-Benzolat
62,7 % Wasser
(alles in Gew.-%)

Bei 50 °C und bei einer Dosierung von 0,2 bis 1,0 g/l war keine Schaumentwicklung zu beobachten. Der Klartrockeneffekt war gut.

Beispiel 5

45 % C₁₂₋₁₄-Fettalkohol + 9 E0 + Butylether
5 % C₁₂₋₁₄-Fettalkohol + 7 E0 + 3 P0
4 % Na-Cumolsulfonat
46 % Wasser
(alles in Gew.-%)

Im Gemisch mit geringen Mengen anderer schaumarmer nichtionischer Tenside ließen sich ebenfalls geeignete Klarspülmittel konfektionieren.

Beispiel 6

Ein gut wirksames Klarspülmittel für gewerbliche Geschirrspülmaschinen hatte folgende Zusammensetzung (Gew.-%):

12,5 % C₁₂₋₁₄-Fettalkohol + 17 E0 + n-Butyl
12,5 % C₁₂₋₁₈-Fettalkohol + 10 E0 + n-Butyl
3 % Na-Cumolsulfonat
72 % Wasser

Das Trübungspunkt des Ethergemisches lag bei 38 °C. In einer gewerblichen Geschirrspülmaschine trat bei der vorhandenen Reinigerflottentemperatur von 65 °C kein störender Schaum auf. Der Klartrockeneffekt bei einer Dosierung von 0,1 bis 1,5 g/l war ausgezeichnet, insbesondere an an sich schwer benetzbarem Kunststoffgeschirr.

Beispiel 7

10 % C₁₂₋₁₄-Fettalkohol + 20 E0 + n-Butyl
15 % C₁₂₋₁₈-Fettalkohol + 10 E0 + n-Butyl
...

1 % Na-Cumolsulfonat
74 % Wasser
(alles in Gew.-%)

Bei einer Dosierung des Klarspülmittels von 0,1 bis 1,5 g/l zeigte sich sowohl bei der Verwendung in einer gewerblichen als auch in einer Haushaltsgeschirrspülmaschine ein guter Klartrockeneffekt, insbesondere an Kunststoffgeschirr. Das Klarspülmittel ist oberhalb von 44 °C schaumarm und zeigt auch bei der Verschleppung in den Reinigungsgang von gewerblichen Geschirrspülmaschinen bei geringer Schaumbelastung bei Temperaturen um 60 °C Schaumarmut.

Vergleichsversuche

Als Vergleich wurde der Klartrockeneffekt von zwei der erfindungsgemäß verwendeten Tenside dem weniger gut abbaubaren Tensid sek.-C₁₁₋₁₅-Alkohol + 8 E0 + 5 P0 (gemäß DE-PS 21 06 819) mit ähnlichem Trübungspunkt gegenübergestellt. Die Versuche erfolgten in einer Haushaltsgeschirrspülmaschine (enthärtetes Wasser; 300 mg Salzbelastung) mit einem Reinigungs- und einem Klarspülgang, wobei Noten von 1 (sehr schlecht) bis 10 (optimale Klarspülung; höchst mögliche Note) vergeben wurden. Die Dosierung der Tenside im Klarspülgang lag bei 0,02 bis 0,1 g/l. Als Spülgut dienten Trinkgläser, da diese in bezug auf Flecken, Schlieren und Streifen am empfindlichsten sind. Daß die Note 10 hierbei nicht erreicht wurde, liegt an der sehr kritischen Benotung sowie an dem Umstand, daß das verwendete Wasser enthärtet, jedoch nicht entsalzt war. Note 10 ist nur bei Verwendung von vollentsalztem Wasser möglich.

Klarspülmittel	Klartrockeneffektnote/ Tensiddosierung g/l		
	0,02	0,06	0,1

C₁₂₋₁₄-Fettalkohol + 11 E0 +
n-Butyl

Trübungspunkt: 32 °C' (vorliegende Erfindung)	6,0	6,3	6,4
--	-----	-----	-----

C₁₂₋₁₄-Fettalkohol + 13 E0 +
n-Butyl

Trübungspunkt: 41 °C' (vorliegende Erfindung)	5,9	6,0	6,5
--	-----	-----	-----

Klarspülmittel	Klartrockeneffektnote/ Tensiddosierung g/l		
	0,02	0,06	0,1

sek.C₁₁₋₁₅-Fettalkohol
+ 8 E0 + 5 P0

Trübungspunkt: 34 °C' (Vergleichsprodukt, deutsche Patentschrift 21 06 819)	6,1	6,0	5,7
---	-----	-----	-----

(P0 = Mol Propylenoxid)

Es zeigte sich, daß die Klartrockeneffektnote für die erfindungsgemäß verwendeten sehr gut abbaubaren endgruppenverschlossenen Alkylpolyethylenglykolether vergleichbar bis besser ist als die des geprüften Vergleichsproduktes mit einer eindeutig weniger guten biologischen Abbaubarkeit nach dem GF/BSB-Test.

P a t e n t a n s p r ü c h e

1. Verwendung von endgruppenverschlossenen Alkylpolyethylenglykolethern der allgemeinen Formel
$$R^1 - O - (CH_2CH_2O)_n - R^2, \quad (I)$$
in der R^1 einen geradkettigen oder verzweigten Alkylrest oder Alkenylrest mit 8 bis 18 Kohlenstoffatomen, R^2 einen Alkylrest mit 4 bis 8 Kohlenstoffatomen und n eine Zahl von 7 bis 16 bedeuten, als nichtionisches schaumarmes Tensid in Klarspülmitteln für die maschinelle Geschirreinigung im Haushalt und Gewerbe.
2. Verwendung von endgruppenverschlossenen Alkylpolyethylenglykolethern der Formel I im Gemisch mit endgruppenverschlossenen Alkylpolyethylenglykolethern der Formel
$$R^1 - O - CH_2CH_2O)_m - R^2, \quad (II)$$
in der R^1 und R^2 die für Formel I angegebene Bedeutung haben und m eine Zahl von 17 bis 23 ist, wobei der Trübungspunkt des Gemisches aus Ethern der Formeln I und II nicht höher als 45 °C liegt, als nichtionisches schaumarmes Tensidgemisch in Klarspülmitteln für die maschinelle Geschirreinigung im Haushalt und Gewerbe.
3. Verwendung von Ethern nach Anspruch 1 und Ethergemischen nach Anspruch 2 mit den darin angegebenen Formeln I und II, in der R^2 einen n-Butylrest, n eine Zahl von 8 bis 14, vorzugsweise von 9 bis 12 und m eine Zahl von 18 bis 20 bedeuten.
4. Verwendung von Ethern und Ethergemischen nach einem

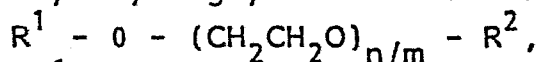
...

der Ansprüche 1 bis 3 in Mengen von 5 bis 80, vorzugsweise 15 bis 50 Gew.-% in wäßriger Lösung.

5. Verwendung von Ethern und Ethergemischen nach einem der Ansprüche 1 bis 4 unter Zusatz von lösungsvermittelnden und/oder hydrotropen Substanzen.
6. Verwendung von Ethern und Ethergemischen nach einem der Ansprüche 1 bis 5 unter Zusatz von Komplexbildnern wie Zitronensäure, Weinsäure, Glykolsäure und/oder technischen Gemischen von Bernsteinsäure, Glutarsäure und Adipinsäure in Mengen von 0 bis 40, vorzugsweise 10 bis 35 Gew.-%, bezogen auf das gesamte Klarspülmittel.
7. Verwendung von Ethern und Ethergemischen nach einem der Ansprüche 1 bis 6 unter Zusatz thresholdwirksamer Komplexbildner wie 2-Phosphonobutan-1,2,4-tricarbonsäure in Mengen von 0 bis 10, vorzugsweise 2 bis 7 Gew.-%, bezogen auf das gesamte Klarspülmittel.
8. Verfahren zur Herstellung von schaumarmen Klarspülmitteln für die maschinelle Geschirreinigung in Haushalt und Gewerbe nach den Ansprüche 1 und 2, dadurch gekennzeichnet, daß man Alkanole oder Alkenole der Formel R^1-OH , in der R^1 einen geradkettigen oder verzweigten Alkyl- oder Alkenylrest mit 8 bis 18 Kohlenstoffatomen bedeutet, im Molverhältnis 1 : 7 bis 1 : 16, vorzugsweise 1 : 8 bis 1 : 14 und insbesondere 1 : 9 bis 1 : 12 bzw. im Molverhältnis 1 : 17 bis 1 : 23, vorzugsweise 1 : 18 bis 1 : 20 in Gegenwart von alkalischen Katalysatoren mit Ethylenoxid ethoxyliert, anschließend die freien Hydroxylgruppen mit geradkettigen oder verzweigten

...

C₄-C₈-Alkylhalogeniden, vorzugsweise im Überschuß von 100 bis 200 %, bezogen auf die Anzahl der Hydroxylgruppen, verethert, die jeweiligen Reaktionsprodukte miteinander mischt, ohne daß der Trübungspunkt des Gemisches 45 °C überschreitet, und 5 bis 80, vorzugsweise 15 bis 50 Gew.-% des so erhaltenen Gemisches endgruppenverschlossener Alkylpolyethylenglykoether der allgemeinen Formel



in der R¹ einen geradkettigen oder verzweigten Alkyl- oder Alkenylrest mit 8 bis 18 Kohlenstoffatomen, R² einen Alkylrest mit 4 bis 8 Kohlenstoffatomen, n eine Zahl von 7 bis 16 und m eine Zahl von 17 bis 23 bedeuten, in 20 bis 95, vorzugsweise 50 bis 85 Gew.-% Wasser löst.

9. Verfahren nach Anspruch 8, dadurch gekennzeichnet, daß man einen Teil des Wassers durch lösungsvermittelnde und/oder hydrotrope Substanzen ersetzt.
10. Verfahren nach den Ansprüchen 8 und 9, dadurch gekennzeichnet, daß man einen Teil des Wassers durch 0 bis 40, vorzugsweise 10 bis 35 Gew.-%, bezogen auf das gesamte hergestellte Mittel, Komplexbildner wie Zitronensäure, Weinsäure, Glykolsäure und/oder einem technischen Gemisch aus Bernsteinsäure, Glutarsäure und Adipinsäure ersetzt.
11. Verfahren nach den Ansprüchen 8 bis 10, dadurch gekennzeichnet, daß man einen Teil des Wassers durch 0 bis 10, vorzugsweise 2 bis 7 Gew.-%, bezogen auf das gesamte hergestellte Mittel, thresholdwirksame Komplexbildner wie 2-Phosphonobutan-1,2,4-tricarbonsäure ersetzt.