

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

Anmeldenummer: **88111024.1**

Int. Cl.⁴: **C11D 1/72**

Anmeldetag: **11.07.88**

Priorität: **18.07.87 DE 3723873**

Veröffentlichungstag der Anmeldung:
25.01.89 Patentblatt 89/04

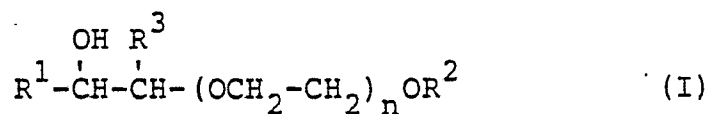
Benannte Vertragsstaaten:
AT BE CH DE ES FR GB GR IT LI NL SE

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

Erfinder: **Prühs, Horst**
Mecklenburger Weg 22
D-4000 Düsseldorf 30(DE)
 Erfinder: **Schenker, Gilbert, Dr.**
Hermann-Hesse-Strasse 5
D-4006 Erkrath 2(DE)
 Erfinder: **Altenschöpfer, Theodor, Dr.**
Einsteinstrasse 3
D-4000 Düsseldorf 13(DE)
 Erfinder: **Piorr, Robert, Dr.**
Kieselei 12
D-4030 Ratingen-Hösel(DE)

Verwendung von Hydroxyalkylpolyethylenglykolethern in Klarspülmitteln für die maschinelle Geschirreinigung.

Die Erfindung betrifft die Verwendung von Hydroxyalkylpolyethylenglykolethern der allgemeinen Formel (I)



in der

R¹ für Wasserstoff oder einen geradkettigen Alkylrest mit 1 bis 16 C-Atomen,

R² für einen geradkettigen oder verzweigten Alkylrest mit 4 bis 8 C-Atomen,

R³ für Wasserstoff oder einen Alkylrest mit 1 bis 16 C-Atomen und

n für eine Zahl von 7 bis 30

stehen, mit der Maßgabe, daß die Gesamtzahl der in R¹ und R³ enthaltenen C-Atome 6 bis 16 beträgt, und von Mischungen mehrerer derartiger Verbindungen in Klarspülmitteln für die maschinelle Geschirreinigung neben weiteren, üblicherweise in derartigen Mitteln verwendeten Zusätzen.

EP 0 300 305 A2

Verwendung von Hydroxyalkylpolyethylenglykolethern in Klarspülmitteln für die maschinelle Geschirreinigung

Die Erfindung betrifft die Verwendung von Hydroxyalkylpolyethylenglykolethern in Klarspülmitteln für die maschinelle Geschirreinigung.

Beim maschinellen Geschirrspülen werden im allgemeinen zwei meist durch Zwischenspülgänge mit reinem Wasser getrennte Spülgänge vorgesehen, in denen unterschiedliche Reinigungsmittel zum Einsatz kommen. Im eigentlichen Reinigungsgang werden alkalische Reinigungsmittel eingesetzt, um auf dem Geschirr verbliebene Speisereste abzulösen und zu emulgieren. 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 so weit herabsetzen, daß dieses filmartig vom Geschirr abläuft und keine sichtbaren Rückstände hinterläßt, die zu Kaikflecken oder anderen Verschmutzungen führen könnten.

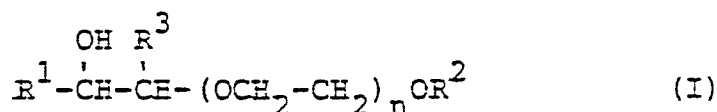
Wegen der starken Flottenbewegung in Geschirrspülmaschinen sowohl im Haushalt als auch im gewerblichen Bereich müssen die Klarspülmittel möglichst schaumarm sein. Übliche anionaktive Netzmittel, wie höhermolekulare Alkylsulfate bzw. Alkyl- oder Alkylarylsulfonate neigen stark zur Schaumbildung und sind daher als Klarspülmittel nicht geeignet. In der Praxis finden inzwischen Mittel auf der Basis nichtionogener Tenside, beispielsweise von Ethylenoxidaddukten an Fettalkohole, Alkylphenole oder Polypropylen-glykole höherer Molekulargewichte, verbreitete Anwendung.

Es hat sich jedoch gezeigt, daß auch derartige nichtionische Tenside enthaltende Klarspülmittel in den für eine ausreichende Netzwirkung erforderlichen Konzentrationsbereichen meist noch nicht ausreichend schaumarm sind. Sie führen leicht zu Störungen der Maschinen durch übermäßige und stabile Schaumbildung. Dies ist insbesondere in gewerblichen Spülmaschinen mit sehr hoher Wasserumwälzung - deswegen gegeben weil üblicherweise die etwa 80 °C heiße Klarspülflotte in den Hauptreinigungsgang zurückgeführt wird und dort bei 50 bis 70 °C mit den alkalischen Reinigungsmitteln in Kontakt kommt. Die Schaumbildung wird in diesen Zonen der Spülmaschinen noch durch in der Reinigungsflotte vorhandene Nahrungsmittelrückstände gefördert. In Haushalts-Geschirrspülmaschinen, treten derartige Schwierigkeiten zwar nur in vermindertem Umfang, prinzipiell jedoch in gleichem Maße auf.

Daher ist es notwendig, auch bei Verwendung relativ schaumarmer Ethylenoxidaddukte dem Klarspülmittel Schaumdrücker zuzusetzen. Als solche kommen nichtionogene Alkoxylierungsprodukte, die bei Klarspülttemperaturen wenig wasserlöslich sind, in Betracht. Darunter fallen Ethylenoxidaddukte an höhere Alkohole, Alkylphenole oder Amine mit niedrigem Ethoxylierungsgrad oder entsprechende Addukte von Ethylenoxid und Propylenoxid oder Propylenoxid und Ethylenoxid in beliebiger Reihenfolge und in beliebigem Verhältnis. Derartige Verbindungen besitzen jedoch bei Anwendungstemperaturen keinerlei Netzwirkung und stellen daher eine Belastung des Klarspülmittels dar.

Aus der DE-PS 21 06 819 sind aber auch schon extrem schaumarme und biologisch abbaubare Klarspülmittel bekannt, die ausschließlich als Netzmittel wirksame Bestandteile enthalten und den Zusatz schaumdrückender Ballast-Tenside 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 mit 10 bis 20 C-Atomen. Gegenüber dem üblichen Spülgut (Porzellanteller, Besteckteile) aber auch an Gläsern, deren Spülung im Nachspülgang besonders schwierig ist, zeigen die genannten Addukte einen hervorragenden Ablauf- und Klartrockeneffekt. Die seinerzeitigen Anforderungen an die biologische Abbaubarkeit werden erfüllt. Heutigen gesetzlichen Erfordernissen zur Abbaubarkeit von Verbindungen, die ins Abwasser gelangen, entsprechen die genannten Verbindungen jedoch nicht.

Hydroxyalkylpolyethylenglykolether der allgemeinen Formel (I)



in der

R¹ für einen geradkettigen Alkylrest mit 6 bis 16 C-Atomen,

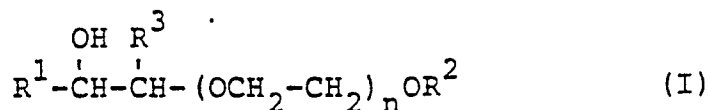
R² für einen geradkettigen oder verzweigten Alkylrest mit 4 bis 8 C-Atomen,

R³ für Wasserstoff oder einen Alkylrest mit 1 bis 8 C-Atomen und
n für eine Zahl von 7 bis 12

stehen, sind aus der DE-OS 33 45 349 bekannt. Beschrieben in der gleichen Druckschrift ist auch die Verwendung der genannten Verbindungen als schaumdrückende Zusätze in schaumarmen Reinigungsmitteln. Wesentlicher Vorteil der beschriebenen Verbindungen (I) ist nicht nur ihre ausgeprägte Schaumarmut, sondern auch ihre gute Säure- und insbesondere Alkalistabilität, wie sie für Reinigungsmittel wegen der in solchen Mitteln regelmäßig vorhandenen hohen Alkalikonzentrationen zwingend erforderlich ist. Außerdem weisen die beschriebenen Verbindungen (I) eine ausgesprochen gute biologische Abbaubarkeit auf, die auch aktuellen gesetzlichen Erfordernissen noch zu entsprechen vermag.

Überraschend wurde nun gefunden, daß die genannten Verbindungen eine ausgeprägt gute Eignung als alleinige Tensidkomponente in Klarspülmitteln für die maschinelle Geschirreinigung besitzen, da sie - wie im Stand der Technik beschrieben - nicht nur säure- und alkalistabil, sondern auch biologisch gut abbaubar sind und sich durch ihre ausgeprägte Schaumarmut auszeichnen, sondern auch - und dieses Faktum ist dem Stand der Technik zu entnehmen - einen hervorragenden Klartrockeneffekt aufgrund ihrer guten Netzwerke zeigen.

Die Erfindung betrifft daher die Verwendung von Hydroxyalkylpolyethylenglykolethern der allgemeinen Formel (I)



in der

R¹ für Wasserstoff oder einen geradkettigen Alkylrest mit 1 bis 16 C-Atomen,

R² für einen geradkettigen oder verzweigten Alkylrest mit 4 bis 8 C-Atomen,

R³ für Wasserstoff oder einen Alkylrest mit 1 bis 16 C-Atomen und

n für eine Zahl von 7 bis 30

stehen, mit der Maßgabe, daß die Gesamtzahl der in R¹ und R³ enthaltenen C-Atome 6 bis 16 beträgt, in Klarspülmitteln für die maschinelle Geschirreinigung neben weiteren, üblicherweise in derartigen Mitteln verwendeten Zusätzen.

Die erfindungsgemäß verwendeten Verbindungen entsprechen der allgemeinen Formel (I). In dieser allgemeinen Formel (I) steht R¹ für einen geradkettigen Alkylrest mit 1 bis 16 C-Atomen. Als solche Alkylreste kommen damit die Reste Methyl, Ethyl, n-Propyl, n-Butyl, n-Pentyl, n-Octyl, n-Nonyl, n-Decyl, n-Undecyl, n-Dodecyl, n-Tridecyl, n-Tetradecyl, n-Pentadecyl und n-Hexadecyl in Frage. In einer bevorzugten Ausführungsform der vorliegenden Erfindung werden Hydroxyalkylpolyethylenglykolether der allgemeinen Formel (I) verwendet, in der R¹ für einen linearen Alkylrest mit 12 bis 16 C-Atomen steht. Derartige Hydroxyalkylpolyethylenglykolether der allgemeinen Formel (I) ergeben bei ihrer Verwendung in Klarspülmitteln ein besonders gutes Ablaufverhalten des Spülwassers.

In der oben genannten allgemeinen Formel (I) der erfindungsgemäß verwendbaren Verbindungen steht R² für einen geradkettigen oder verzweigten Alkylrest mit 4 bis 8 C-Atomen. Es kommen somit die Reste n-Butyl, n-Pentyl, n-Hexyl, n-Heptyl und n-Octyl sowie die jeweiligen verzweigten Isomere der genannten Alkylreste in Frage. Da als Ausgangsstoffe für die Herstellung der Verbindungen der allgemeinen Formel (I) Alkohole herangezogen werden, deren Alkylrest dem Rest R² in der oben genannten allgemeinen Formel (I) entspricht, kommen für die Herstellung also bevorzugt die linearen oder verzweigten Alkohole mit 4 bis 8 C-Atomen im Alkylrest in Frage. Darunter sind die Alkohole aus der Gruppe n-Butanol, i-Butanol, n-Amylalkohol, 9-Amylalkohol, n-Hexanol sowie die restlichen isomeren Hexanole, n-Heptanol sowie dessen verzweigt-kettige Isomere sowie n-Octanol und dessen verzweigt-kettige Isomere, wie z.B. 2-Ethylhexanol, zu verstehen. Für die Herstellung der Verbindungen der allgemeinen Formel (I), die unten näher beschrieben wird, können die genannten Alkohole einzeln oder im Gemisch eingesetzt werden. Dies hat zur Folge, daß auch die Verbindungen der allgemeinen Formel (I) nicht ausschließlich als Einzelverbindungen, sondern auch als Gemische entstehen. Für die Verwendung der genannten Verbindungen der allgemeinen Formel (I) in Klarspülmitteln kommen somit auch Gemische der Verbindungen in Frage; auch diese Ausführungsform wird von der vorliegenden Erfindung mit umfaßt. In einer besonders bevorzugten Ausführungsform der erfindungsgemäßen Verwendung werden Verbindungen der allgemeinen Formel (I) eingesetzt, in der R² für einen n-Butylrest steht.

Entsprechend der erfindungsgemäßen Verwendung werden in Klarspülmitteln Verbindungen der allge-

meinen Formel (I) eingesetzt, in der R^3 für Wasserstoff oder einen geradkettigen Alkylrest mit 1 bis 16 C-Atomen steht. Neben Wasserstoff kommen also als Substituent R^3 dieselben Alkylreste wie für R^1 in Frage.

In einer bevorzugten Ausführungsform der erfindungsgemäßen Verwendung ist der Einsatz von Hydroxyalkylpolyethylenglykolethern der allgemeinen Formel (I) vorgesehen, in der R^1 für einen linearen Alkylrest mit 12 bis 16 C-Atomen und R^3 für Wasserstoff steht. Derartige Verbindungen ergeben besonders gute Klarspüleffekte: sie sind außerdem aus entsprechenden Epoxiden zugänglich, in denen der Oxiranring endständig ist und die sich demzufolge besonders gut zu Verbindungen der allgemeinen Formel (I) umsetzen lassen.

In der allgemeinen Formel (I) der erfindungsgemäß verwendbaren Hydroxyalkylpolyethylenglykolether steht n für eine Zahl im Bereich von 7 bis 30. Dies bedeutet nichts anderes, als daß - bei der Herstellung der Verbindungen der allgemeinen Formel (I) - der Ausgangsalkohol aus der oben genannten Gruppe im Molverhältnis 1 : 7 bis 1 : 30 mit Ethylenoxid ethoxyliert wird. Die entsprechende Zahl von wiederkehrenden Ethoxy-Einheiten ergibt sich dann auch für die erfindungsgemäß verwendeten Verbindungen der allgemeinen Formel (I). Bevorzugt verwendet werden Verbindungen (I), in deren allgemeiner Formel n für eine Zahl im Bereich von 8 bis 16 steht. Besonders gute Klarspüleffekte werden - aufgrund des guten Netzverhaltens - mit solchen Verbindungen (I) erzielt, in deren allgemeiner Formel n für eine Zahl im Bereich von 9 bis 14 steht.

Wie oben beschrieben, werden als Ausgangsmaterial für die Herstellung der Hydroxyalkylpolyethylenglykolether der allgemeinen Formel (I) lineare oder verzweigte Alkohole mit 4 bis 8 C-Atomen eingesetzt, wobei es möglich ist, die Alkohole sowohl einzeln als auch im Gemisch, beispielsweise im Gemisch mehrerer Isomere, einzusetzen. Umsetzungspartner der genannten Alkohole ist dann Ethylenoxid, wobei das Molverhältnis der Reaktionspartner der Ethoxylierungsreaktion (Alkohol : Ethylenoxid) im Bereich von 1 : 7 bis 1 : 30 liegt. Entsprechend ist n in den Ausgangsstoffen für die Herstellung der erfindungsgemäß verwendeten Verbindungen der allgemeinen Formel (I) eine Zahl im Bereich von 7 bis 30.

Die erhaltenen Alkoholethoxylate werden zur Herstellung der erfindungsgemäß verwendeten Verbindungen (I) mit Epoxiden mit 10 bis 18 C-Atomen umgesetzt. Für diese Umsetzung kommen sowohl 1,2-Epoxide als auch Verbindungen mit innenständigem Oxiranring in Frage. Epoxide mit endständigem Oxiranring und 12 bis 16 C-Atomen im Alkylrest R haben sich als besonders geeignet erwiesen. Auch Gemische von Epoxiden unterschiedlicher Kettenlänge können in die Umsetzung zur Herstellung der erfindungsgemäß verwendeten Verbindungen (I) eingesetzt werden. Die Umsetzung findet üblicherweise in Gegenwart geeigneter, meist alkalischer Katalysatoren statt. Diese werden dem Reaktionsgemisch in einer Menge von 0,1 bis 1 Gew.-%, bezogen auf die eingesetzte Epoxidmenge, zugesetzt. Das Molverhältnis Alkoholalkoxylat : Epoxid liegt für die Umsetzung zweckmäßigerweise annähernd im Bereich von 1 : 1. Während der Umsetzung, die üblicherweise mehrere Stunden in Anspruch nimmt, wird das Reaktionsgemisch auf Temperaturen im Bereich von 100 bis 200 °C, vorzugsweise im Bereich von 120 bis 180 °C erhitzt. Der Grad der Umsetzung läßt sich leicht durch eine Bestimmung des Epoxidgehaltes des Gemischs ermitteln. Im allgemeinen genügt eine Reaktionszeit von 4 bis 8 h bei einer Temperatur im Bereich von 150 bis 170 °C.

Erfindungsgemäß werden die Verbindungen der oben genannten allgemeinen Formel (I) in Klarspülmitteln als alleinige Tensidkomponente verwendet. Klarspülmittel, die Hydroxyalkylpolyethylenglykolether der allgemeinen Formel (I) als alleinige Tensidkomponente enthalten, weisen gegenüber dem Stand der Technik nicht nur den Vorteil einer ausgeprägten Schaumarmut auf, sondern gewährleisten auch, daß hinsichtlich dieser Tensidkomponente keine Probleme mit den Erfordernissen der biologischen Abbaubarkeit zu befürchten sind. Darüber hinaus zeigen derartige Klarspülmittel ein hervorragendes Netzverhalten; selbst Gläser, deren Klarspülung nach dem Stand der Technik immer als problematisch angesehen wurde, werden einwandfrei klargespült und lassen sich so selbst mit in Gewerbebetrieben üblicherweise eingesetzten Geschirrspülern mit gutem Ergebnis, d.h. ohne Flecken und Schlieren spülen.

Es ist natürlich auch möglich und fällt unter die erfindungsgemäße Verwendung, die Hydroxyalkylpolyethylenglykolether der allgemeinen Formel (I) mit geringen Mengen anderer, nichtionischer Tenside zu verschneiden. Dies kann beispielsweise zum Zwecke der Verbilligung der Rezeptur geschehen. Geeignete andere, nichtionische Tenside sind beispielsweise ausreichend abbaubare Ethylenoxidaddukte an Fettalkohole oder Anlagerungsprodukte von Propylenoxid oder Butylenoxid an Fettalkoholethoxylate. Die Qualität der Klarspülmittel unter Verwendung der erfindungsgemäß einzusetzenden Hydroxyalkylpolyethylenglykolether der allgemeinen Formel (I) erfährt dadurch keine wesentliche Änderung, insbesondere keine Verschlechterung. Wie oben betont, ist es jedoch bevorzugt, einen Hydroxyalkylpolyethylenglykolether der allgemeinen Formel (I) oder aber Gemische zweier oder mehrerer derartiger Verbindungen ohne den Zusatz anderer nichtionischer Tenside in Klarspülmitteln zu verwenden.

Die erfindungsgemäß verwendeten Verbindungen (I) werden in den Klarspülmitteln in einer Konzentra-

tion von 5 bis 65 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der Klarspülmittel, eingesetzt. Dabei werden - dem wäßrigen Spülvorgang entsprechend - vorzugsweise wäßrige Lösungen eingesetzt, die eine schnelle Verteilung bzw. Lösung der Verbindungen (I) in der Spülflüssigkeit ermöglichen. Der bevorzugte Konzentrationsbereich für die Verwendung der Verbindungen (I) liegt bei 15 bis 50 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der Klarspülmittel.

Der erfindungsgemäßen Verwendung der Verbindungen der allgemeinen Formel (I) entspricht es auch, den Klarspülmitteln weitere Substanzen zuzusetzen, die üblicherweise in derartigen Klarspülmitteln verwendet werden. So kann es zur Erzielung einer ausreichenden Temperaturstabilität sinnvoll sein, Lösungsvermittelnde Substanzen in die Rezepturen einzuarbeiten. Als solche sind ein- oder mehrwertige Alkohole zu nennen, von denen Ethanol, n-Propanol, i-Propanol, Ethylenglykol und Propylenglykol bevorzugt sind.

Ebenfalls geeignet sind hierfür die Alkalisalze niedermolekularer Alkylbenzolsulfonsäuren wie Natriumcumolsulfonat, Natriumxyloisulfonat oder Natriumtoluolsulfonat, die aus dem Stand der Technik bekannt sind.

Die Einsatzmengen der genannten Lösungsvermittelnden Substanzen können im Bereich zwischen 0 und 40 Gew.-%, bezogen auf das gesamte Klarspülmittel, liegen. Die genaue Menge richtet sich - neben anderen Parametern - nach dem Trübungspunkt des verwendeten Tensids sowie der gewünschten Lagerstabilität und kann in den genannten Grenzen beliebig variiert werden, ohne die durch die Verwendung der Verbindungen der allgemeinen Formel (I) erzielten ausgezeichneten Klarspüleffekte in irgendeiner Weise zu beeinflussen.

Zusätzlich können neben der Verwendung der Verbindungen der allgemeinen Formel (I) den Klarspülmitteln noch weitere, in derartigen Mitteln üblicherweise verwendete Substanzen zugesetzt werden. In diesem Zusammenhang sind insbesondere Komplexbildner zu nennen, die eine Ablagerung von Kalkrückständen auf dem Geschirr bei Benutzung von nichtenthärtetem Wasser im Klarspülgang verhindern sollen. Derartige Komplexbildner können in Mengen von 0 bis 40 Gew.-%, bezogen auf das gesamte Klarspülmittel, bevorzugt in Mengen von 10 bis 35 Gew.-%, zugesetzt werden. Komplexbildner, die sich in diesem Zusammenhang bewährt haben, sind beispielsweise Zitronensäure, Weinsäure, Glykolsäure, Nitrilotriessigsäure oder handelsübliche technische Gemische aus Bernsteinsäure, Glutarsäure und Adipinsäure (erhältlich unter dem Namen "Sokalan DCS"® von der Firma BASF). Ebenfalls einsetzbar sind Komplexbildner, die Threshold-wirksame Eigenschaften besitzen, sofern diese physiologisch unbedenklich und damit im Bereich der maschinellen Spülung von Gegenständen einsetzbar sind, die mit Lebensmitteln in Kontakt kommen. Als derartige Komplexbildner sind beispielsweise 2-Phosphonobutan-1,2,4-tricarbonsäure und vergleichbare Verbindungen zu nennen. Erstere ist beispielsweise unter dem Namen "Bayhibit AM"® erhältlich. Hierbei können die Einsatzkonzentrationen geringer als die für die oben genannten Komplexbildner sein und bei 0 bis 10 Gew.-%, bevorzugt 2 bis 7 Gew.-%, bezogen auf das gesamte Klarspülmittel, liegen.

Weiterhin ist es möglich, den Klarspülmitteln in Ergänzung zu den erfindungsgemäß verwendeten Hydroxyalkylpolyethylenglykolethern (I) und/oder den oben genannten Substanzen auch in üblicher Weise für den Einsatz in Klarspülmitteln übliche Farbstoffe, Duftstoffe und Konservierungsmittel zuzugeben. Diese verändern das Klarspülverhalten der Verbindungen (I) in keiner Weise.

Die Erfindung wird durch die nachfolgenden Beispiele näher erläutert.

Beispiel 1

Herstellung einer Verbindung der allgemeinen Formel (I) ($R^1 = n\text{-Dodecyl}$, $R^2 = n\text{-Butyl}$, $R^3 = H$, $n = 10$)

484 g (1 Mol) Anlagerungsprodukt von 10 Mol Ethylenoxid an 1 Mol n-Butanol, 227,5 g (1 Mol) lineares 1,2-Epoxytetradecan und 1,3 g Natriummethanolat (30 %ige Lösung in Methanol) wurden im Vakuum zwecks Entfernung des mit dem Katalysator eingebrachten Methanols auf 100 °C erwärmt und dann unter Rühren unter einer Inertgasatmosphäre 6 h auf 160 °C erhitzt. Das Reaktionsprodukt wurde nach dem Abkühlen mit der äquivalenten Menge Essigsäure neutralisiert und filtriert.

Die analytisch bestimmte Hydroxyszahl des Produktes betrug 80. Der Trübungspunkt in Wasser, bestimmt nach DIN 53 917, lag bei 28 °C.

Beispiele 2 bis 8

Entsprechend der in Beispiel 1 beschriebenen Vorgehensweise wurden weitere Verbindungen der allgemeinen Formel (I) hergestellt. Die für die Struktur charakteristischen Angaben sowie die Trübungspunkte der erhaltenen Verbindungen, bestimmt nach DIN 53 917 in Wasser, sind der nachfolgenden Tabelle 1 zu entnehmen.

Tabelle 1

Verbindungen der allgemeinen Formel (I) nach Beispielen 2 bis 8 ($R^3 = H$)				
Beispiel	R^1	R^2	n	Trübungspunkt in Wasser (°C)
2	n-Octyl	n-Butyl	9	31
3	n-Tetradecyl	n-Butyl	9	24
4	n-Dodecyl	n-Hexyl	10	25
5	n-Decyl	n-Butyl	11	31
6	n-Dodecyl	n-Butyl	14	42
7	n-Dodecyl	n-Butyl	19	54
8	n-Decyl	n-Butyl	29	66

Beispiel 9

Bestimmung des Schaumverhaltens

In einem Schaumstampftest (Handstampfmethode nach DIN 53 902) 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® 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 sec 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

Schaumverhalten der Verbindungen der Beispiele 1 bis 8						
Verb. aus Bsp.	Schaumhöhe in ml ohne Frischei			Schaumhöhe in ml mit Frischei		
	nach 10 sec	nach 30 sec	nach 60 sec	nach 10 sec	nach 30 sec	nach 60 sec
1	10	10	10	15-20	15	15
2	5	5	0-5	20	15	15
3	0-5	0-5	0-5	10	5-10	5-10
4	10	10	10	15	15	15
5	10	5	5	10	5-10	5-10
6	7	7	5	15	10	8
7	10	9	7	22	18	15
8	43	40	35	60	50	45
ohne Tensid	0	0	0	160	160	160

Ergebnis:

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

Beispiel 10

Prüfung der biologischen Abbaubarkeit

Die biologische Abbaubarkeit der beanspruchten Addukte wurde in OECD-Screening Test (RVO zum Waschmittelgesetz) 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 Werte wurden für die Verbindung aus Beispiel 1 sowie für zwei Vergleichsprodukte bestimmt. Sie sind der nachfolgenden Tabelle 3 zu entnehmen.

Tabelle 3

Ergebnisse der Prüfung der biologischen Abbaubarkeit		
	% BIAS Abnahme nach 19 Tagen	% BSB/COD nach 30 Tagen
Verbindung aus Bsp. 1	92	58
Vergleichsprodukt I (sek.-C ₁₁₋₁₅ -Fettalkohol + 8 EO + 5 PO; Trübungspunkt: 33 °C)	77	20
Vergleichsprodukt II (C ₁₂₋₁₄ -Fettalkohol + 5 EO + 4 PO; Trübungspunkt: 28 °C)	96	40-50

Ergebnis:

5 Die Abbaubarkeitsforderung nach EG-Richtlinie wird somit voll erfüllt.

Beispiele 11 bis 15

10

Prüfung verschiedener Klarspülmittel, die Verbindungen der allgemeinen Formel (I) enthielten, im Praxistest

15

Beispiel 11

Ein Klarspülmittel folgender Zusammensetzung wurde in einer Haushaltsgeschirrspülmashine geprüft.

15 % Verbindung aus Beispiel 5

20 8 % Na-Cumolsulfonat

10 % Citronensäure (wasserfrei)

0,3 % Zitronenparfumöl

66,7 % Wasser (vollentsalzt)

25 Bei Anwendung im 65 °C heißen Klarspülgang ergab sich insbesondere an Gläsern ein ausgezeichnete Klartrockeneffekt im geprüften Dosierungsbereich von 0,1 bis 0,8 g/l Klarspüler.

Beispiel 12

30

33 % Verbindung aus Beispiel 1

3 % Na-Toluolsulfonat

64 % Wasser (vollentsalzt)

35 Diese Rezeptur bewirkte in einer gewerblichen Mehrtankanlage in allen Zonen (65 °C Reinigerzone, 43 °C Vorabräumzone mit starker Schmutzbelastung) keine störende Schaumentwicklung. Der Klartrockeneffekt war im gesamten Dosierungsbereich 0,1 bis 1,3 g/l gut.

40 Beispiel 13

8 % Verbindung aus Beispiel 8

17 % Verbindung aus Beispiel 1

10 % Isopropanol

45 65 % Wasser

In diesem Beispiel wurde die oberhalb 40 °C stärker schäumende, dafür jedoch besser netzende Verbindung aus Beispiel 8 mit der ab 30 °C schaumarmen Verbindung aus Beispiel 1 kombiniert, wodurch ein ab 40 °C schaumarmen, Kunststoffteile gut netzender Klarspüler entstand.

50 Die Prüfung erfolgte mit 0,8 g/l in einer gewerblichen Mehrtankgeschirrspülmaschine, mit gutem Klarspülergebnis.

Beispiel 14

55 Es wurde ein Hydroxyalkylpolyethylenglykolether (I) mit einem Fettalkoholethylenglykolpropylenglykolether verschnitten und in einer gewerblichen Eintankmaschine überprüft.

15 % Verbindung aus Beispiel 3

10 % Fettalkohol (C₁₂₋₁₄) + 5 EO + 4 PO

4 % Na-Cumolsulfonat
 10 % Zitronensäure
 5 % Sokalan DCS® (Dicarbonsäuregemisch, vgl. Seite 11, Zeile 34)
 56 % Wasser

- 5 Der Klarspüler war ab 30 °C schaumarm und bewirkte mit 0,1 bis 1,0 g/l einen guten Klartrockeneffekt ohne störende Schaumentwicklung bei der Reinigung von angeschmutztem Mittagsgeschirr.

10 Beispiel 15

25 % Verbindung aus Beispiel 6
 1 % Na-Cumolsulfonat
 1 % 2-Phosphonobutan-1.2.4-tricarbonsäure (Bayhibit AM®)
 15 0,4 % Na-Benzotat
 72,6 % Wasser

Der Klarspüler war ab 43 °C schaumarm in der Anwendungsflotte. Sowohl in einer Haushalts- als auch in einer gewerblichen Geschirrspülmaschine wurde mit 0,1 bis 1,0 g/l ein guter Klartrockeneffekt bewirkt.

20

Beispiel 16

25 Vergleichende Prüfung des Klartrockeneffekts

Als Vergleich wurde der Klartrockeneffekt von zwei der erfindungsgemäß verwendeten Tenside dem eines weniger gut abbaubaren Tensids (sek.-C₁₁₋₁₅-Alkohol + 8 EO + 5 PO) gegenübergestellt. Die Versuche erfolgten in einer Haushaltsgeschirrspülmaschine (enthärtetes Wasser; 300 mg Salzbelastung) mit
 30 einem Reinigungs- und einem Klarspülgang, wobei Noten von 1 (sehr schlecht) bis 10 (optimale Klarspülung; höchste 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 enthärter, jedoch nicht entsalzt war. Note 10 ist nur
 35 bei Verwendung von vollentsalztem Wasser möglich.

Tabelle 4

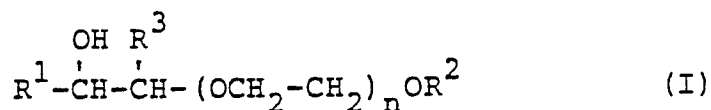
40	Bewertung des Klartrockeneffekts			
	Klarspülmittel	Klartrockeneffektnote bei einer Tensiddosierung (g/l) von		
		0,02	0,06	0,1
45	Verbindung aus Bsp. 5	5,8	6,0	5,7
	Verbindung aus Bsp. 6	6,3	6,0	6,2
	Vergleichsprodukt (DE-PS 21 06 819; sek.-C ₁₁₋₁₅ -Fettalkohol + 8 EO + 5 PO; Trübungspunkt: 34 °C	6,1	6,0	5,7
50				

55 Ergebnis:

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

Ansprüche

1. Verwendung von Hydroxyalkylpolyethylenglykolethern der allgemeinen Formel (I)



in der

R¹ für Wasserstoff oder einen geradkettigen Alkylrest mit 1 bis 16 C-Atomen,

R² für einen geradkettigen oder verzweigten Alkylrest mit 4 bis 8 C-Atomen,

R³ für Wasserstoff oder einen Alkylrest mit 1 bis 16 C-Atomen und

n für eine Zahl von 7 bis 30

stehen, mit der Maßgabe, daß die Gesamtzahl der in R¹ und R³ enthaltenen C-Atome 6 bis 16 beträgt und von Mischungen mehrerer derartiger Verbindungen in Klarspülmitteln für die maschinelle Geschirreinigung neben weiteren, üblicherweise in derartigen Mitteln verwendeten Zusätzen.

2. Verwendung von Verbindungen der allgemeinen Formel (I) nach Anspruch 1, in der R¹ für einen linearen Alkylrest mit 12 bis 16 C-Atomen und R³ für Wasserstoff steht.

3. Verwendung von Verbindungen der allgemeinen Formel (I) nach Anspruch 1, in der R² für einen n-Butylrest steht.

4. Verwendung von Verbindungen der allgemeinen Formel (I) nach Anspruch 1, in der n für eine Zahl im Bereich von 8 bis 16, bevorzugt im Bereich von 9 bis 14, steht.

5. Verwendung von Verbindungen der allgemeinen Formel (I) nach Anspruch 1, in der R¹ für einen linearen Alkylrest mit 12 bis 16 C-Atomen, R² für einen n-Butylrest, R³ für H und n für eine Zahl im Bereich von 9 bis 14 stehen.

6. Verwendung von Verbindungen der allgemeinen Formel (I) nach Ansprüchen 1 bis 5 in wäßriger Lösung in Mengen von 5 bis 65 Gew.-%, bevorzugt von 15 bis 50 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der Klarspülmittel.

7. Verwendung von Verbindungen der allgemeinen Formel (I) nach Ansprüchen 1 bis 6 unter Zusatz von Lösungsvermittelnden und/oder hydrotropen Substanzen und/oder Komplexbildnern und/oder Threshold-wirksamen Komplexbildnern.

8. Verwendung nach Anspruch 7, dadurch gekennzeichnet, daß man als Komplexbildner Zitronensäure, Weinsäure, Glykolsäure und/oder technische Gemische von Bernsteinsäure, Glutarsäure und Adipinsäure in Mengen von 0 bis 40 Gew.-%, bevorzugt von 10 bis 35 Gew.-%, bezogen auf das gesamte Klarspülmittel, zusetzt.

9. Verwendung nach Anspruch 7, dadurch gekennzeichnet, daß man als Threshold-wirksamen Komplexbildner 2-Phosphonobutan-1.2.4-tricarbonsäure in einer Menge von 0 bis 10 Gew.-%, vorzugsweise von 2 bis 7 Gew.-%, bezogen auf das gesamte Klarspülmittel, zusetzt.