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

(51) Internationale Patentklassifikation 5 : C11D 1/825, 3/20

A2

(11) Internationale Veröffentlichungsnummer: WO 94/07977

(43) Internationales Veröffentlichungsdatum: 14. April 1994 (14.04.94)

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP93/02632

(22) Internationales Anmeldedatum: 28. September 1993 (28.09.93)

(30) Prioritätsdaten:
P 42 33 699.6 7. Oktober 1992 (07.10.92) 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) :* HÄRER, Jürgen [DE/DE]; Johannes-Hesse-Strasse 3, D-40597 Düsseldorf (DE). ALTENSCHÖPFER, Theodor [DE/DE]; Am Falder 125a, D-40589 Düsseldorf (DE). JESCHKE, Peter [DE/DE]; Macherscheider Strasse 137, D-41468 Neuss (DE). NITSCH, Christian [DE/DE]; Otto-Hahn-Strasse 185, D-40591 Düsseldorf (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
Ohne internationalen Recherchenbericht und erneut zu veröffentlichen nach Erhalt des Berichts.

(54) Title: CLEAR RINSE FOR MACHINE DISH WASHING

(54) Bezeichnung: KLARSPÜLER FÜR DAS MASCHINELLE GESCHIRRSPÜLEN

(57) Abstract

A clear rinse for machine dish washing contains alkyl polyglycosides of the formula C_nH_{2n+1}-O-$(C_6H_{10}O_5)_xH$ where n = 8-16 and $1 < x < 3$, together with optionally modified alkyl polyglycol ethers of the formula C_8-C_{18}-OR + x EO where R = H, C_mH_{2m+1} m = 1-4 and x = 1-15, preferably 2-10, or mixtures of these alkyl polyglycol ethers and organic carboxylic acids.

(57) Zusammenfassung

Klarspülmittel für den maschinellen Geschirreinigungsprozeß, das Alkylpolyglykoside der Formel C_nH_{2n+1}-O-$(C_6H_{10}O_5)_xH$ mit n = 8 - 16 und $1 < x < 3$ zusammen mit gegebenenfalls modifizierten Alkylpolyglykolethern der Formel C_8-C_{18}-OR + x EO mit R = H, C_mH_{2m+1} m = 1 bis 4 und x = 1 bis 15, vorzugsweise 2 bis 10, bzw. Gemischen dieser Alkylpolyglykolether und organischen Carbonsäuren enthält.

LEDIGLICH ZUR INFORMATION

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

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

"Klarspüler für das maschinelle Geschirrspülen"

In der internationalen Anmeldung WO88/09369 werden flüssige wäßrige Mittel für das maschinelle Reinigen von Geschirr beschrieben, die 0,5 bis 20 Gew.-% eines Gemisches aus Alkylpolyglykosiden der Formel $R - O - (Z)_x H$ mit R = C_8-C_{16}-Alkyl, Z = Glucoseeinheit und x = 1 - 3, vorzugsweise 1 - 2, und insbesondere 1 - 1,4 und schwach schäumenden nichtionischen Tensiden der Formel R_1-O-$(EO)_n(PO)_mH$ mit R_1 = C_6 - C_{22} - Alkyl, n = 1 - 40 und m = 1 - 15 und 10 bis 60 Gew.-% Alkalicitrate enthalten. Derartige Reinigungsmittel sind als Klarspüler ungeeignet.

Es ist bekannt, daß es bei Verwendung moderner phosphatfreier und niederalkalischer Reiniger für das maschinelle Geschirrspülen zur Bildung von Kalk- bzw. Silikatbelägen auf dem Spülgut und im Maschineninnenraum kommen kann, da das Calciumbindevermögen dieser Reiniger geringer ist, als das der klassischen phosphathaltigen Produkte. Störende Kalk- bzw. Silikatbeläge treten insbesondere dann auf, wenn das Spülwasser der Geschirrspülmaschine nicht oder nicht ausreichend enthärtet wird und eine Wasserhärte von 4 °dH überschritten wird. In solchen Fällen lassen sich Kalk- bzw. Silikatbeläge wirksam vermeiden, wenn über den Klarspüler Citronensäure in den Klarspülgang dosiert wird. Da jedoch die normalerweise während des Klarspülgangs zugegebenen Klarspülermengen mit 3 ml - 6 ml sehr gering sind, muß zur Erreichung einer ausreichenden Säure- bzw. Komplexierkapazität der Citronensäuregehalt in Klarspülerformulierungen, die eine effektive Belagsinhibierung gewährleisten sollen, relativ hoch sein. Solche hohen Citronensäuregehalte unterstützen die Wirkung der Phosphatersatzstoffe und gewährleisten fleckenloses Geschirr.

In der europäischen Patentanmeldung 432 836 (Unilever) werden Klarspülerformulierungen für das maschinelle Geschirrspülen beschrieben, die nur ein Tensid und zwar ausschließlich Alkylpolyglykoside sowie als weitere Be-

standteile Entschäumer und Verdickungsmittel enthalten. Die sonst in Klarspülern üblichen Säureanteile fehlen.

Entschäumer sind notwendiger Bestandteil dieser Rezepturen, da Alkylpolyglykoside im allgemeinen starke Schäumer sind und in den beschriebenen Klarspülerformulierungen bei Anwendung in der Spülmaschine eine nicht akzeptable Schaumbelastung verursachen würden. Entschäumer sind aber nur dann wirksam, wenn sie sich in dem zu entschäumenden Medium nicht lösen. Daher sind auch die Alkylpolyglykosidlösungen und die Entschäumer in den aufgeführten Klarspüler-Beispielen nicht miteinander mischbar. Es würden also zwei Phasen existieren, wenn nicht zu deren Dispergierung ein Verdickungsmittel verwendet worden wäre, das für eine gewisse Homogenisierung sorgt.

Ein Nachteil einer solchen Formulierung bleibt aber einerseits die durch den Entschäumer verursachte latente Inhomogenität. Entschäumer und Tensidlösung des Klarspülers trennen sich trotz des Gehaltes an Verdickungsmittel bereits nach kurzer Lagerzeit. Ein solches Produkt ist verständlicherweise für Kunden von Markenartikeln und im Großverbrauch gleichermaßen ungeeignet, denn hier werden Produkte gefordert, die über einen längeren Zeitraum, mindestens jedoch ein Jahr lang, lagerstabil sein müssen. Es kommen also nur einphasige Formulierungen in Betracht, in denen alle Rezepturbestandteile homogen gelöst sind und die nicht nur lagerstabil bleiben, sondern sich außerdem auch während des Auf- und Abkühlvorgangs des Spülcyclus nicht trennen, d.h., es muß eine Phasenstabilität im Temperaturbereich der Geschirrspülmaschine von 0 °C - 65 °C gewährleistet sein. Die niedrige Temperatur ist deshalb erforderlich, weil in Lagerhäusern im Winter meist nicht geheizt wird. Temperaturen um den Gefrierpunkt sind daher durchaus realistisch. Andererseits sind die bekannten Produkte so lange sie noch homogen sind, so zähflüssig, daß sie sich nicht über die Klarspülerdosiervorrichtung einer Haushaltsgeschirrspülmaschine eingießen lassen.

Klarspülerformulierungen, die als Tensidkomponente ausschließlich Alkylpolyglykoside enthalten, benetzen im übrigen Spülgut aus Kunststoff nicht

bzw. nur sehr wenig, so daß der Klarspül-, bzw. Trocknungseffekt bei diesen Materialien nicht zufriedenstellend ist.

Für den Einsatz in Reinigungsmitteln, also auch in Klarspülerformulierungen, kommen heute nur noch Rezepturbestandteile in Frage, die nach dem Wasch- und Reinigungsmittelgesetz biologisch vollständig abbaubar sind. Ziel der vorliegenden Erfindung war es daher, eine ökologisch und toxikologisch einwandfreie Formulierung zu finden, die jedoch bezüglich der anwendungstechnischen Eigenschaften gleiche Resultate liefert, wie marktgängige Klarspüler und die vorstehend genannten Nachteile nicht aufweisen.

Überraschenderweise wurde gefunden, daß Mischungen aus Alkylpolyglykosiden und Alkylpolyglykolethern bzw. Mischungen aus Alkylpolyglykosiden und modifizierten Alkylpolyglykolethern (endgruppenverschlossenen Fettalkoholethoxylaten) bzw. Mischungen aus Alkylpolyglykosiden, Alkylpolyglykolethern und modifizierten Alkylpolyglykolethern mit organischen Carbonsäuren derartige Nachteile nicht aufweisen, sondern die Anforderungen an ein Markenprodukt sowohl bezüglich des biologischen Abbaus als auch der anwendungstechnischen Eigenschaften voll erfüllen.

Ein weiterer Vorteil der erfindungsgemäßen Klarspüler ist, daß zur Herstellung ihrer homogenen Lösungen keine weiteren, meist inerten und daher für die Trocknung und den Klarspüleffekt uneffektiven Lösungsvermittler wie z. B. Natriumcumolsulfonat bzw. Ethanol bzw. Glucosesirup benötigt werden, es sei denn, sie werden in geringen Mengen für die Einarbeitung von Farb- und/oder Duftstoffen erforderlich.

Die vorliegende Erfindung betrifft somit Klarspüler für das maschinelle Reinigen von Geschirr auf Basis von Alkylpolyglykosiden der allgemeinen Formel C_nH_{2n+1}-O-$(C_6H_{10}O_5)_xH$ mit n = 8-16 und 1 < x < 3, die dadurch gekennzeichnet sind, daß sie zusätzlich Alkylpolyglykohlether und/oder modifizierte Alkylpolyglykolether und organische Carbonsäuren enthalten. Bevorzugt sind wegen ihrer geringeren Schaumbildung kurzkettige Alkylpolyglykoside (C_8-C_{12}), wie z. B. APG(R)225 (Henkel), Lutensol(R)GD 70 (BASF). Die Alkylpolyglykosidmenge in den erfindungsgemäßen Klarspülern beträgt etwa 0,5 bis 15, vorzugsweise etwa 1 bis 10 Gew.-%.

Als Alkylpolyglykolether kommen Verbindungen der allgemeinen Formel C_{12}-C_{18}-O-(EO)xH (EO = Ethylenoxid) in Betracht, wobei x eine ganze Zahl von 1 bis 15, vorzugsweise 2 bis 10 bedeutet. Sie werden in Mengen von etwa 1 bis 20, vorzugsweise von etwa 3 bis 10 Gew.-% eingesetzt. Geeignete Alkylpolyglykolether sind z.B. die Dehydol-Typen der Firma Henkel wie Dehydol(R) LS 2, Dehydol(R) LS 4, Dehydol(R) LS 5 sowie Dehydol(R) LT 2, Dehydol(R) LT 3 und Dehydol(R) LT 4. Bei den Dehydol(R)-Produkten der LS-Reihe handelt es sich um EO-Addukte an Fettalkohole mit der Kettenlänge im Bereich C_{12}-C_{14} und bei der LT-Reihe um solche im Kettenlängenbereich C_{12}-C_{18}. Weiter kommen in Frage Dehydol(R) 100 (C_{12}-C_{18}-Fettalkohol * 9 EO) und Dehydol(R) 980 (C_{10}-C_{14}-Fettalkohol * 6 EO). Modifizierte Alkylpolyglykolether sind z. B. mit einer Butylgruppe endgruppenverschlossene Alkylpolyglykolether wie z. B. Dehypon(R) LS 104, Dehypon(R) LT 104 und Dehypon(R) LT 054 der Firma Henkel.

Das Gewichtsverhältnis von Alkylpolyglykosiden zu Alkylpolyglykolethern beträgt etwa 3 : 1 bis 1 : 1,5, vorzugsweise etwa 2 : 1 bis 1,5 : 1.

Als organische Carbonsäuren kommen aliphatische Hydroxy-di- und Tricarbonsäuren 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 1 bis 50, vorzugsweise von etwa 1 bis 30 Gew.-% eingesetzt.

Beispiele

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

III. Klarspüleffekt:

Nach Beurteilung der Trocknung wurden die Geschirrteile 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 Leistungsprüfungen II. und III. wurden die Versuche in der Geschirrspülmaschine Bauknecht GSF 1162 mit enthärtetem Wasser durchgeführt. Dazu wurde das 65 °C Normalprogramm gewählt. Im Reinigungsgang wurden 40 ml 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 Geschirrteile eingesetzt:

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

In allen Fällen wurden die erfindungsgemäßen Mittel mit denen nach der EP 432 836 sowie einer alkylpolyglykosidfreien Rezeptur verglichen. Dabei bedeuten:

APG(R) 225: Alkylpolyglykosid (Fa. Henkel); Alkylketten n = C_{8-10}, x = 1,6

APG(R) 600: Alkylpolyglykosid (Fa. Henkel); Alkylketten n = C_{12}-C_{14}, x = 1,4

Lutensol(R) GD 70: Alkylpolyglykosid (Fa. BASF)

Dehypon(R) KE 2429: Entschäumer (Fa. Henkel), langkettiges Keton dispergiert in einem verzweigten Fettalkohol

Keltrol(R) F: Verdickungsmittel: hochmolekulare Polysaccharid-

Keltrol(R) S: Xanthan-Gums

A - D: Stand der Technik
1 - 4: Vergleichs-Rezepturen
5 - 11: Vergleichs-Rezepturen
HGSM: Haushaltsgeschirrspülmaschine

IV. Belagsinhibierende Effekte der Klarspülerformulierungen:

Die belagsvermindernde Wirkung der erfindungsgemäßen Klarspülerrezepturen wurden unter folgenden Bedingungen überprüft:
Marktgängige phosphatfreie, niederalkalische Reiniger (Calgonit(R) Milde Kraft/Benckiser, Sun(R) Progress/Lever, Somat(R) 2000/Henkel) wurden unter Hartwasserbedingungen (16 °dH) ohne ausreichende Enthärteranlage im Reinigungsgang eingesetzt. Hierbei bildeten sich auf den Geschirrteilen und im Spülmaschineninnenraum Kalkbeläge und Kalkflecken, die im nachfolgenden Klarspülgang durch die erfindungsgemäßen Klarspüler vermindert oder beseitigt wurden. Folgende Versuchsbedingungen wurden gewählt:

Geschirrspülmaschine:	Bosch S712
Programm:	65 °C Normalprogramm
Wasser:	hart 16 °dH (Düsseldorfer Stadtwasser)
Klarspülerdosierung:	3 ml
Reinigerdosierung:	20 ml

Die nach dem Klarspülgang verbliebenen Beläge wurden nach einem Punkteschema beurteilt:

0 Punkte = keine Beläge
10 Punkte = starke Beläge

Tabelle 1

Rezeptur	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	A	B	C	D
APG(R) 225*)	15,0	15,0	15,0	15,0	8,0	8,0	8,0	8,0	8,0	8,0	8,0	-	-	-	-
APG(R) 600*)	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	15,0	10,0	10,0
C_{12}-C_{18}-Alkyl + 3EO	-	-	-	-	6,0	6,0	6,0	-	-	-	-	-	-	-	-
C_{12}-C_{18}-Alkyl + 4EO	-	-	-	-	-	-	-	6,0	-	-	7,0	-	-	-	-
C_{12}-C_{14}-Alkyl + 5EO	-	-	-	-	-	-	-	-	6,0	-	-	-	-	-	-
C_{12}-C_{14}-Alkyl + 7EO	-	-	-	-	-	-	-	-	-	6,0	-	-	-	-	-
Fettalkohol + 9 EO-n-butyl	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	2,0	-	-	-	-
Citronensäure wasserfrei	3,0	30,0	35,0	40,0	30,0	40,0	50,0	3,0	3,0	3,0	3,0	-	3,0	-	-
Lutensol(R) GD 70	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	14,0	-	-	-
Dehypon(R) KE 2429	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	10,0	-	10,0	12,5
Keltrol(R) F	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0,5	0,5
Kelzan(R) S	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0,5	-	-	-
Calciumstearat	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	1,5
Wasser	82,0	55,0	50,0	45,0	56,0	46,0	36,0	83,0	83,0	83,0	80,0	75,5	82,0	79,5	75,5
Schaumentwicklung	1	1	1	1	1	0	0	1	2	3	0	0	3	0	0

*) Aktivsubstanzgehalt

Tabelle 2:

Trocknung der Geschirrteile/Klarspüleffekt

Rezeptur	Gläser	Messer	Porzellan	Kunststoff
marktgängiger Klarspüler *)	4,4/5,8	4,0/7,0	5,2/8,0	5,0/5,5
1	1,5/5,2	3,4/6,3	3,8/7,1	0 /0,3
2	0,9/5,1	3,0/7,0	3,6/7,0	0 /1,2
3	0,7/4,8	3,4/7,1	3,8/7,0	0 /1,1
4	1,4/4,2	3,3/7,1	4,3/7,4	0 /1,1
5	3,4/6,1	3,3/6,7	4,6/7,6	2,8/6,0
6	3,7/6,4	3,3/6,1	4,4/7,4	3,1/5,9
7	4,3/6,8	4,3/6,1	4,6/7,6	2,5/5,8
8	3,3/6,4	3,8/6,7	4,5/7,3	3,3/6,0
9	- /-	- /-	- /-	- /-
10	- /-	- /-	- /-	- /-
11	4,8/5,8	4,4/6,3	5,0/8,0	5,0/7,2
A	1,4/4,9	2,5/6,4	3,1/1,8	0 /1,8
B	- /-	- /-	- /-	- /-
C	2,7/5,0	2,7/6,1	4,0/3,6	0 /3,6
D	3,3/5,7	2,8/5,7	3,6/4,5	0 /4,5

*) Somat(R) Citrus Klarspüler (Firma Henkel)

In Tabelle 1 sind die Zusammensetzung und die Schaumentwicklung der erfindungsgemäßen Rezepturen 1 - 11 und der Rezepturen nach dem Stand der Technik A - D während des Klarspülgangs wiedergegeben. Die nach EP 432 836 mit Entschäumer formulierten Klarspüler (Rezepturen A, C, D) verursachten keine Schaumbildung. Aber auch die Rezepturen 1 - 4, die ausschließlich mit APG(R) 225 formuliert wurden, führten in der Haushaltgeschirrspülmaschine nur zu einer geringen und tolerierbaren Schaumbildung. Die entschäumerfreie Rezeptur mit dem APG 600(R) (B) führte im Gegensatz zu Rezeptur 1 zu starker, nicht tolerabler Schaumbildung. Die Formulierungen 5 - 11, die

eine Kombination von APG(R) 225 mit Alkylpolyglykolethern mit unterschiedlichen Ethylenoxidgehalten darstellen, zeigten eine vom EO-Gehalt abhängige Schaumentwicklung. Akzeptabel waren Alkylpolyglykolether mit EO-Gehalten kleiner als 7. Bei höheren EO-Gehalten kam es während des Klarspülgangs zu starker, nicht akzeptabler Schaumbildung.

In Tabelle 2 ist der Trocknungseffekt der Formulierungen 1 - 11 und A, C und D wiedergegeben. Aus dieser Tabelle geht hervor, daß der Trocknungseffekt bei Klarspülerformulierungen, die eine APG/Alkylpolyglykolether-Kombination bzw. eine Kombination aus APG/Alkylpolyglykoholethern und modifiziertem Alkylpolyglykolether enthalten, am besten war. Insbesondere bei Kunststoffgeschirr wird dieser anwendungstechnische Vorteil deutlich.

Ebenfalls in Tabelle 2 ist der Klarspüleffekt der Formulierungen 1 - 11 und A, C und D aufgeführt. Der Klarspüleffekt war bei den Formulierungen 5 - 8 und 11, die APG(R) 225/Alkylpolyglykolether-Kombinationen bzw. eine Kombination aus APG(R), Alkylpolyglykolether und modifiziertem Alkylpolyglykolether enthielten, deutlich besser als bei den ausschließlich APG (R) 225-haltigen Rezepturen 1 - 4 und A, C und D.

Die erfindungsgemäßen Formulierungen benötigen keinen Entschäumer, keine Verdickungsmittel zur Stabilisierung und keine Lösungsvermittler. Außerdem zeigen sie einen Klarspül- und Trocknungseffekt, der dem gängiger Marktware entspricht. Gegenüber den in der europäischen Patentanmeldung 432 836 beschriebenen Formulierungen konnte durch die Kombination von APG(R) 225 und Alkylpolyglykolethern bzw. modifizierten Alkylpolyglykolethern der Klarspül- und Trocknungseffekt bei Geschirr aus Kunststoff erheblich verbessert werden.

Tabelle 3 gibt die belagsvermindernden Effekte verschiedener Citronensäure-haltiger Klarspülerrezepturen wieder.

Tabelle 3:

Rezeptur	Geschirrteile
8	8,5
5	4,2
6	3,0
7	1,3

Durch den Einsatz der erfindungsgemäßen Citronensäure-haltigen Klarspüler wird die Belagsbildung deutlich reduziert. Mit Erhöhung des Citronensäuregehaltes nimmt die belagsverhindernde Wirkung des Klarspülers deutlich zu. Rezeptur 8 enthält 3 % Citronensäure, Rezeptur 5 30 %, Rezeptur 6 40 % und Rezeptur 7 50 %.

Phasenstabilität:

Zur Bestimmung der Phasenstabilität wurden 40 g Klarspüler langsam auf 60 °C erwärmt. Wenn während dieses Vorgangs und am Temperaturendpunkt keine Phasentrennung bzw. Trübung beobachtet wurde, erfüllte die Klarspülerformulierung die geforderte Phasenstabilität.

Tabelle 4:

Rezeptur*)	Stabilität °C	Lösungsvermittler ja/nein	Schaumentwicklung
APG(R) 225			
C_{12}-C_{18}-Fettalkohol* 5 EO	> 60	nein	2
APG(R) 225			
C_{12}-C_{18}-Fettalkohol* 7 EO	> 60	nein	2
APG(R) 225			
C_{12}-C_{14}-Fettalkohol* 3 EO	60	nein	1
APG(R) 225			
C_{12}-C_{14}-Fettalkohol* 4 EO	60	nein	1

*) Rezeptur: 8 Gew.-% APG(R) 225 (Aktivsubstanzgehalt) + 6 Gew.-% Fettalkohol x EO (Aktivsubstanzgehalt) + 3 Gew.-% wasserfreie Citronensäure + 83 Gew.-% Wasser.

Tabelle 4 gibt Auskunft über die thermische Phasenstabilität sowie über die Schaumentwicklung im Klarspülgang erfindungsgemäßer Klarspülerformulierungen.
Danach wurden die geforderten anwendungstechnischen Eigenschaften, nämlich eine geringe Schaumentwicklung sowie Phasenstabilität bei ≥ 60 °C erfüllt. Lösungsvermittler wie z. B. Natriumcumolsulfonat bzw. Ethanol wurden zur Phasenstabilisierung nicht benötigt.

Patentansprüche

1. Klarspülmittel für den maschinellen Geschirreinigungsprozeß auf Basis von Alkylpolyglykosiden der Formel C_nH_{2n+1}-O-$(C_6H_{10}O_5)_xH$ mit n = 8 - 16 und 1 < x < 3, dadurch gekennzeichnet, daß es die Alkylpolyglykoside zusammen mit gegebenenfalls modifizierten Alkylpolyglykolethern der Formel C_8-C_{18}-OR + x EO mit R = H, C_mH_{2m+1} m = 1 bis 4 und x = 1 bis 15, vorzugsweise 2 bis 10, bzw. Gemischen dieser Alkylpolyglykolether und organischen Carbonsäuren enthält.

2. Klarspülmittel nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß es als Alkylpolyglykoside Verbindungen der Formel C_nH_{2n+1}-O-$(C_6H_{10}O_5)_xH$ mit n = etwa 8 - 12 und 1 < x < 3 enthält.

3. Klarspülmittel nach Anspruch 1 und 2, dadurch gekennzeichnet, daß es Alkylpolyglykolether der Formel C_pH_{2p+1}OR + x EO mit R = H, C_nH_{2n+1} mit n = 1 bis 4 und p = 8 - 18, x = 1 bis 15, vorzugsweise 2 bis 10, enthält.

4. Klarspülmittel nach Anspruch 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß es Alkylpolyglykoside und Alkylpolyglykolether im Gewichts-Verhältnis von etwa 3 : 1 bis 1 : 1,5, vorzugsweise von etwa 2 : 1 bis etwa 1,5 : 1 enthält.

5. Klarspülmittel nach Anspruch 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß es als organische Carbonsäure Citronensäure enthält.

6. Klarspülmittel nach Anspruch 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß es im wesentlichen frei von Lösungsvermittlern ist, keine Verdickungsmittel und keine Entschäumer enthält.

7. Klarspülmittel nach Anspruch 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß es etwa

0,5 - 20 Gew.-%, vorzugsweise etwa 1 - 10 Gew.-% APG(R) 225,
1 - 20 Gew.-%, vorzugsweise etwa 3 - 10 Gew.-% Alkylpolyglykolether,
1 - 50 Gew.-%, vorzugsweise etwa 1 - 30 Gew.-% Citronensäure und
< 1 Gew.-% Duftstoffe
Rest auf 100 Gew.-% Wasser, enthält.