(19) Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets

(11) Veröffentlichungsnummer : **0 054 895**
B1

(12) # EUROPÄISCHE PATENTSCHRIFT

(45) Veröffentlichungstag der Patentschrift : **25.07.84**

(51) Int. Cl.³ : **C 11 D 1/835**, C 11 D 1/72, C 11 D 3/00

(21) Anmeldenummer : **81110472.8**

(22) Anmeldetag : **16.12.81**

(54) **Tensidgemisch zur Reinigung harter Oberflächen.**

(30) Priorität : **23.12.80 DE 3048642**

(43) Veröffentlichungstag der Anmeldung : **30.06.82 Patentblatt 82/26**

(45) Bekanntmachung des Hinweises auf die Patenterteilung : **25.07.84 Patentblatt 84/30**

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

(56) Entgegenhaltungen :
DE-A- 2 432 757
US-A- 3 623 988
US-A- 4 065 409

(73) Patentinhaber : **HOECHST AKTIENGESELLSCHAFT**
Postfach 80 03 20
D-6230 Frankfurt am Main 80 (DE)

(72) Erfinder : **Klinger, Wolfgang**
Sonnengasse 1
D-8262 Altötting (DE)
Erfinder : **Milewski, Eckhard**
Robert-Schumann-Ring 116.
D-6239 Kriftel (DE)

EP 0 054 895 B1

Anmerkung : Innerhalb von neun Monaten nach der Bekanntmachung des Hinweises auf die Erteilung des europäischen Patents im Europäischen Patentblatt kann jedermann beim Europäischen Patentamt gegen das erteilte europäische Patent Einspruch einlegen. Der Einspruch ist schriftlich einzureichen und zu begründen. Er gilt erst als eingelegt, wenn die Einspruchsgebühr entrichtet worden ist (Art. 99(1) Europäisches Patentübereinkommen).

Beschreibung

Die Erfindung betrifft ein Tensidgemisch für die maschinelle Reinigung von harten Oberflächen, insbesondere von Flaschen und Geschirr im alkalischen bis hochalkalischen Bereich der Reinigungsflotte.

Für die Reinigung von Flaschen und sonstigen Gegenständen mit harten Oberflächen, wie Geschirr aus Porzellan, Keramik, Glas oder Kunststoff, ferner von anderen Glas- oder auch Metallgegenständen werden heute weitgehend maschinelle Reinigungsverfahren angewandt. Während bei Haushaltsspülmaschinen nur relativ geringe Flottenbewegungen entsprechend dem geringen Durchsatz an zu reinigendem Gut erforderlich sind, arbeiten gewerbliche und insbesondere industrielle Reinigungsanlagen bei großem Durchsatz mit sehr hohen Flottenbewegungen und Sprühintensitäten. Wegen der höheren Schmutzbelastungen werden dabei an die Qualität der eingesetzten tensidhaltigen Reinigungsmittel hinsichtlich ihres Reinigungs-, Schmutzaufnahme- und Netzvermögens hohe Anforderungen gestellt. Um die erforderliche schnelle Ablösung und Emulgierung der anhaftenden Verunreinigungen zu gewährleisten, wird in solchen gewerblichen und insbesondere in industriellen Reinigungsanlagen üblicherweise in hochalkalischen Flotten gearbeitet. Wegen der hohen mechanischen Flottenbewegungen muß das System auch möglichst schaumarm bzw. schaumfrei sein, da übermäßige Schaumbildung zu Störungen im Betriebsverhalten der Anlage führen kann, beispielsweise, wenn der in der Schaumschicht sich ansammelnde Schmutz nicht ausreichend ausgetragen werden kann. Zusätzliche Tendenzen zur Schaumbildung werden durch die vom Reinigungsgut in die Flotte eingeschleppten Verunreinigungen, besonders durch proteinhaltige Reste am Reinigungsgut, hervorgerufen. Im Falle der Flaschenreinigung gilt dies besonders auch für die zu entfernenden Etiketten, durch die die Leimreste und Reste von Druckfarben einschließlich der in letzteren enthaltenen Tensid-Hilfsmitteln in die Reinigungsflotte eingebracht werden.

Es ist bekannt, nicht-ionische Tenside mit schwach schäumender Charakteristik als Reinigungsmittel für harte Oberflächen in alkalischen Bädern einzusetzen. Dies sind insbesondere Anlagerungsprodukte von Ethylenoxid und/oder Propylenoxid an Amine, längerkettige Fettalkohole oder Alkylphenole, Polyglykoletherformale oder -acetale oder Blockcopolymerisate des Ethylen- und Propylenoxids. Derartige Tensidsysteme können insbesondere durch geeignete Variation der Ethylenoxid- und Propylenoxid-Anteile auf möglichst geringe Schaumneigung und erhöhte Reinigungswirkung eingestellt werden, wobei ein Übergewicht des Propylenoxids die erstere Eigenschaft, ein Übergewicht des Ethylenoxids die letztere Eigenschaft begünstigt. Jedoch stellt eine solche Einstellung dieser Eigenschaften immer einen Kompromiß dar, und es wäre wünschenswert, mehr von der einen Eigenschaft zu erhalten, ohne auf Anteile der anderen verzichten zu müssen. Bei maschinellen Reinigungsprozessen für Flaschen, Geschirr und dergleichen im industriellen Bereich, die unter hoher mechanischer Bewegung ablaufen, ist die Schaumarmut der genannten Tensidsysteme zwar sehr erwünscht, jedoch die Schmutzablösung in der zur Verfügung stehenden geringen Zeit beim Durchsatz des Reinigungsgutes und auch das Schmutzaufnahmevermögen häufig nicht ausreichend und verbesserungsbedürftig.

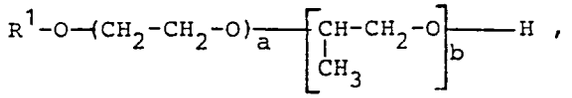
Man hat bereits versucht, diesen Nachteil durch bestimmte Mischungen aus den genannten Klassen von nicht-ionischen Tensiden auszugleichen, wie in der DE-B-27 23 139 beschrieben wird. Solche Mischungen besitzen zwar bei der erhöhten Arbeitstemperatur der Anlage eine vorteilhaft niedrige Schaumneigung, jedoch eine zu hohe Schaumneigung bei tieferen Temperaturen, was beim Befüllen und Aufheizen der Anlage von Nachteil ist. Ein Rückgriff auf anionische Tenside, die das Reinigungs- und Netzvermögen erhöhen würden, ist kaum möglich, da dadurch die Schaumneigung zu stark vergrößert wird. Es ist auch schon versucht worden, kationische Tenside mit langen Alkylketten zum Zwecke der Desinfektion in Flaschenreinigungsmittel einzubeziehen. In der DE-A-24 49 354 wird dies beschrieben, wobei als kationische Tenside quaternäre Ammoniumsalze, die einen oder zwei langkettige Alkylreste oder Alkylarylreste im Molekül neben kurzkettigen Resten enthalten, eingesetzt werden. Da diese Art kationischer Tenside zu relativ starker Schaumbildung neigt, muß zusätzlich ein Entschäumer hinzugefügt werden, wofür dort Orthophosphorsäuremonoalkylester vorgesehen sind. Gegebenenfalls können nichtionische Tenside zusätzlich im Gemisch anwesend sein. Solche Formulierungen unter Einschluß kationischer, zumindest eine lange Alkylkette enthaltender quaternärer Ammoniumverbindungen haben jedoch den entscheidenden Nachteil, daß die genannten Verbindungen substantiv auf das Reinigungsgut aufziehen. Dadurch wird verhindert, daß die Flüssigkeit glatt abläuft, es bilden sich Tropfen, die dann beim Trocknen störende Ränder hinterlassen. Dieser Effekt, der beim Einsatz als Wäschenachbehandlungsmittel für Textilien sehr erwünscht ist, macht den Einsatz der Genannten quaternären Ammoniumverbindungen in Geschirr- und Flaschenreinigungsmitteln, für alkalische Flotten sehr problematisch. Auch wird, falls die genannten quaternären Ammoniumverbindungen in Abmischung mit nichtionischen Tensiden, wie ebenfalls in der DE-A-24 49 354 und auch in der DE-A-25 23 588 beschrieben ist, eingesetzt werden, keine nennenswerte Erhöhung des Schmutzaufnahmevermögens der nicht-ionischen Komponente erzielt.

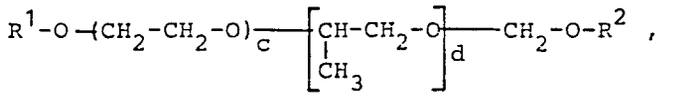
Es bestand somit die Aufgabe, das Schmutzaufnahmevermögen solcher Gemische zu verbessern, ohne den Nachteil der Substantivität in Kauf nehmen zu müssen.

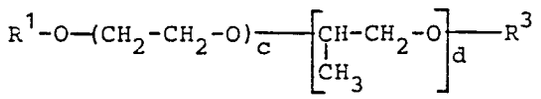
Gemäß der Erfindung wird dies erreicht durch ein Tensidgemisch, das dadurch gekennzeichnet ist,

daß es besteht aus

A) 20 bis 95 Gew.-% eines nicht-ionischen Tensids der Formel

$A^1)$ 

$A^2)$ 

$A^3)$ 

oder eines Gemisches der Formeln

$A^1)$, $A^2)$ und/oder $A^3)$,

worin

R^1 ein Alkylrest mit 6 bis 18 C-Atomen,

R^2 ein Alkylrest mit 1 bis 4 C-Atomen,

R^3 ein Alkylrest mit 1 bis 4 C-Atomen,

a ein statistischer Mittelwert im Bereich von 3 bis 6,

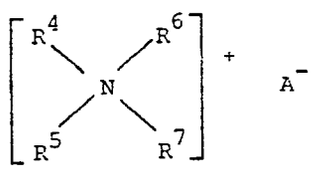
b ein statistischer Mittelwert im Bereich von 3 bis 5,

c ein statistischer Mittelwert im Bereich von 6 bis 12 und

d ein statistischer Mittelwert im Bereich von 0 bis 3 ist,

und worin die Ethylenoxid- und Propylenoxid-Einheiten von A^1 in Form von Blöcken vorliegen und zumindest ein Teil des Propylenoxids nach Anlagerung des Ethylenoxids aufkondensierf ist, und die Einheiten von A^2 und A^3 statistisch oder in Blöcken angeordnet sind, und

B) 5 bis 80 Gew.-% eines kationischen Tensids der Formel



worin

R^4, R^5 und R^6, gleich oder verschieden, Alkylreste mit 1 bis 8 C-Atomen sind und R^7 ein Alkylrest mit 1 bis 4 C-Atomen oder ein Benzylrest ist sowie.

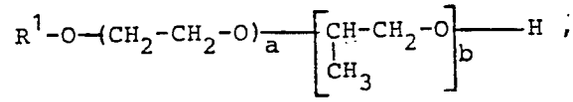
A ein Anion bedeutet.

Die Wirksamkeit dieser Mittel für die maschinelle Reinigung von Geschirr, Flaschen und anderen Glasgegenständen oder auch von Metallen in alkalischen Flotten, insbesondere auch in den im industriellen Bereich angewandten hochalkalischen Flotten, beruht auf der überraschenden Erkenntnis, daß durch die Einbeziehung von quaternären Ammoniumverbindungen mit ausschließlich kurzen bis mittleren Ketten im Molekül als kationische Komponente das Schmutzaufnahmevermögen solcher Gemische erheblich verbessert werden kann, wobei diese kationenaktiven Tenside im alkalischen Bereich praktisch nicht substantiv auf das Reinigungsgut aufziehen, und daß ferner gleichzeitig solche Mittel eine vorteilhafte niedrige Schaumneigung sowohl bei erhöhten als auch bei niedrigen Temperaturen aufweisen.

Die als Bestandteil eingesetzten nicht-ionischen Tenside

A) sind bekannt. Es handelt sich dabei um

$A^1)$ Anlagerungsprodukte von Alkoholen mit 6 bis 18 Kohlenstoffatomen an Ethylenoxid und Propylenoxid, wobei diese Ethylenoxid- und Propylenoxid-Einheiten in Form von Blöcken vorliegen und zumindest ein Teil, vorzugsweise das gesamte Propylenoxid, nach Anlagerung des Ethylenoxids aufkondensiert wird. Derartige Kondensationsprodukte sind insbesondere aus ihrer Anwendung bei Waschmitteln für Textilien bekannt, beispielsweise aus der DE-B-11 35 122. Sie entsprechen der allgemeinen Formel



darin bedeutet

R^1 einen Alkylrest mit 6 bis 18 C-Atomen, vorzugsweise mit 7 bis 14 C-Atomen,

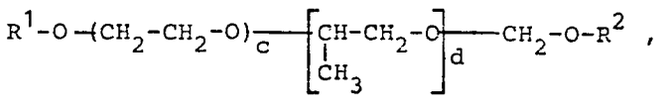
a einen statistischen Mittelwert im Bereich von 3 bis 6, vorzugsweise 3,5 bis 5,5,

b einen statistischen Mittelwert im Bereich von 3 bis 5, vorzugsweise 3,5 bis 4,5.

Ein solcher Mittelwert kann eine ganze oder eine gebrochene Zahl sein. Vorzugsweise soll das Verhältnis der Ethylenoxid- zu Propylenoxid-Einheiten im Bereich von 0,8 bis 1,5 liegen.

Es handelt sich ferner um

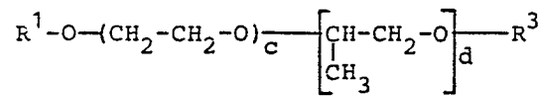
A^2) Polyglykoletherformale der allgemeinen Formel



diese Formale enthalten Ethylenoxid-Einheiten und gegebenenfalls Propylenoxid-Einheiten, wobei beim Vorliegen beider diese statistisch verteilt oder in Blöcken eingebaut sein können. Solche Polyglykoletherformale können hergestellt werden, beispielsweise aus den entsprechenden Polyglykolethern, Alkoholen und Formaldehyd, wie in der DE-A-25 23 588 beschrieben ist. In der genannten Formel bedeuten R^1 einen Alkylrest mit 6 bis 18 C-Atomen, vorzugsweise mit 8 bis 14 C-Atomen, R^2 einen Alkylrest mit 1 bis 4 C-Atomen, bevorzugt den n-Butylrest, c einen statistischen Mittelwert im Bereich von 6 bis 12, vorzugsweise von 6 bis 10, und d einen statistischen Mittelwert im Bereich von 0 bis 3, vorzugsweise 0.

Schließlich kann die nicht-ionische Komponente auch

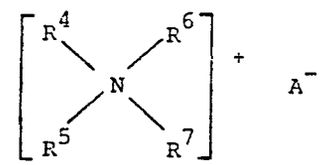
A^3) ein Polyalkylenglykoldialkylether der Formel



sein, der Ethylenoxid- und gegebenenfalls Propylenoxid-Einheiten enthält, die statistisch oder in Blöckken angeordnet sein können. In dieser Formel bedeuten R^1 einen Alkylrest mit 6 bis 18 C-Atomen, vorzugsweise mit 8 bis 14 C-Atomen, R^3 einen Alkylrest mit 1 bis 4 C-Atomen, vorzugsweise den tert.-Butylrest, c einen statistischen Mittelwert im Bereich von 6 bis 12, vorzugsweise von 7 bis 10, und d einen statistischen Mittelwert im Bereich von 0 bis 3, vorzugsweise 0.

Die vorgenannten nicht-ionischen Tenside können auch als Gemische innerhalb der Gruppen A^1), A^2) oder A^3) oder aber auch zwischen den Gruppen A^1), A^2) und/oder A^3) vorliegen. Bevorzugt sind die nicht-ionischen Tenside der Gruppe A^1).

Als kationische Komponente enthält das Tensidgemisch eine quaternäre Ammoniumverbindung B) der Formel



in der R^4 und R^5, gleich oder verschieden, einen Alkylrest mit 1 bis 8 C-Atomen, vorzugsweise mit 4 bis 6 C-Atomen, R^6 einen Alkylrest mit 1 bis 8 C-Atomen, vorzugsweise 1 bis 6 C-Atomen, sowie R^7 einen Alkylrest mit 1 bis 4 C-Atomen oder einen Benzylrest, bedeuten. A ist ein Anion, vorzugsweise ein Chlorid- oder Bromidanion oder ein solches der Formel $CH_3OSO_3^-$.

Die Zusammensetzung des Tensidgemisches ist von wesentlicher Bedeutung für die vorteilhaften Eigenschaften. Um die erforderliche optimale Kombination von Schmutzaufnahmevermögen, geringstmöglicher Schaumneigung und praktisch nichtsubstantivem Verhalten zu erzielen, soll das Verhältnis der Komponenten A : B im Bereich von 20 : 80 bis 95 : 5 Gew.-%, vorzugsweise 40 : 60 bis 85 : 15 Gew.-%, liegen.

Die Tensidgemische können als Gemisch der Komponenten A + B in unverdünnter, flüssiger Form eingesetzt werden. Sie können aber auch, beispielsweise zwecks besserer Dosierbarkeit, in Form wäßriger Konzentrate Verwendung finden, gegebenenfalls auch unter Zusatz eines organischen Lösungsmittels. Selbstverständlich können auch die Komponenten A und B getrennt der wäßrigen Reinigungsflotte zugesetzt werden.

Die Anwendungskonzentration liegt zweckmäßigerweise bei 0,05 bis 10 g des Gemisches A + B pro Liter Reinigungsflotte, vorzugsweise bei 0,1 bis 2 g pro Liter. Die genannten Anwendungskonzentrationen sind nicht-kritische Angaben, da sich die Menge in gewissem Ausmaß nach der Art zu reinigenden

Oberfläche und nach Art und Umfang der Verunreinigungen richtet.

Den erfindungsgemäßen Tensidgemischen können gegebenenfalls bei der Herstellung handelsüblicher Formulierungen weitere Zusatz- und Hilfsstoffe beigegeben werden. Dies sind beispielsweise Farbstoffe, Duftstoffe, Korrosionsinhibitoren und Desinfektionsmittel. Insbesondere sind hier ferner zu nennen die bekannten Gerüststoffe, die gegebenenfalls gleichzeitig Komplexbildner sind. Hier kommen beispielsweise in Betracht die kondensierten Phosphate, wie Tripolyphosphate und insbesondere das Pentanatriumtriphosphat. Ferner sind dies komplexbildend wirkende Aminopolycarbonsäuren und deren Salze, wie vor allem Alkalisalze der Nitrilotriessigsäure und der Ethylendiamintetraessigsäure, weiterhin auch komplexbildende Hydroxycarbonsäuren und polymere Carbonsäuren, wie Zitronensäure, Weinsäure und dergleichen. Eine weitere Klasse von komplexbildenden Gerüststoffen stellen polyphosphonsaure Salze, wie beispielsweise die Alkalisalze von Aminophosphonsäure dar. Schließlich können auch Gerüststoffe wie Silikate, beispielsweise Natriummetasilikat, Carbonate, Bicarbonate, Borate und Citrate hinzugefügt werden. Mit Hilfe solcher Zusatzstoffe können die erfindungsgemäßen Tensidgemische gegebenenfalls in Pulverform überführt werden und in dieser Form auch zum Einsatz gelangen.

Die erfindungsgemäßen Tensidgemische sind geeignet zur maschinellen Reinigung harter Oberflächen in alkalischen Flotten. Dies gilt für die Reinigung in Haushaltsgeschirrspülmaschinen und sogenannten gewerblichen Reinigungsanlagen.

Die Gemische sind aber besonders geeignet für industrielle Reinigungsanlagen für harte Oberflächen, beispielsweise Geschirr- und Flaschenspülanlagen, die unter hohen mechanischen Flottenbewegungen im Dauerbetrieb und in hochalkalischen Flotten bei pH-Werten von $\geqslant 10$, vorzugsweise $\geqslant 12$, arbeiten.

Die erforderlichen alkalischen Zusätze, für den hochalkalischen pH-Bereich der Flotte vorzugsweise Natrium- oder Kaliumhydroxid, können in der wäßrigen Reinigungsflotte vor Einbringen des erfindungsgemäßen Tensidgemisches gelöst werden. Sie können aber auch dem Tensidgemisch direkt zugesetzt und zusammen mit diesem dosiert werden. Zweckmäßig erfolgt der Zusatz des alkalischen Mittels in Form von Pulver, Schuppen oder Plätzchen.

Neben der hierfür erforderlichen hohen Alkalistabilität weisen die erfindungsgemäßen Gemische die für industrielle Reinigungsanlagen unerläßliche niedrige Schaumbildungstendenz auf, die die Zugabe von zusätzlichen Entschäumern in der Regel überflüssig macht. Lediglich bei extrem hohen Flottenbewegungen oder beim Vorliegen von Anschmutzungen mit extrem hoher Schaumbildungstendenz kann die Zugabe von schaumdämpfenden Mitteln zweckmäßig sein, welche die erforderliche alkalistabilität aufweisen müssen. Dies sind beispielsweise Orthophosphorsäureester, Ethylendiamin-Kondensationsprodukte mit Ethylenoxid und Propylenoxid sowie ferner Fettalkohole.

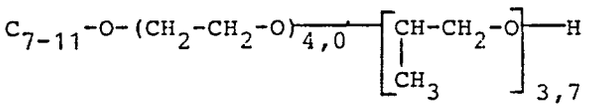
Neben den bereits genannten Vorteilen weisen die erfindungsgemäßen Tensidgemische als Reinigungsmittel für die maschinelle Reinigung harter Oberflächen, insbesondere bezüglich der hohen Anforderungen, die in industriellen Reinigungsanlagen gestellt werden, noch folgende bedeutsamen Vorteile auf : Die Gemische sind nicht nur beständig gegen Alkali, sondern auch zusammen mit Alkali über lange Zeiträume lagerstabil. Sie besitzen eine außerordentlich niedrige Schaumbildungstendenz nicht nur bei den Arbeitstemperaturen solcher Reinigungsanlagen, d. h., oberhalb von etwa 40 °C, sondern auch bei niedrigen Temperaturen, so daß bei Neubefüllung mit kaltem Wasser und Aufheizen keine Bildung von störendem Schaum erfolgt, der dann zum Überschäumen oder zu Störungen der Zirkulation der Anlage führen kann. Das ausgezeichnete Schmutzaufnahmevermögen gestattet lange Standzeiten in der Anlage bis zu deren Neubefüllung ohne Beeinträchtigung der Reinigungswirkung. Gutes Netzvermögen und Ablaufverhalten ermöglicht eine schnelle Schmutzablösung und somit einen hohen Durchsatz an Reinigungsgut. Ebenso ist die Freiheit von Flecken und Schlieren sowie hoher Glanz des gereinigten Gutes gewährleistet. Dies macht die erfindungsgemäßen Gemische beispielsweise außerordentlich geeignet zur Reinigung von Flaschen in Brauereien, wobei außerdem festgestellt wird, daß bei Befüllung der gereinigten Flaschen mit schäumenden Getränken keine Beeinträchtigung durch Schaumzusammenbruch eintritt.

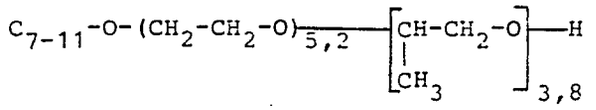
Unter « Gegenständen mit harter Oberfläche » im Sinne des Anwendungszwecks der erfindungsgemäßen Tensidgemische sollen hier vornehmlich verstanden werden alle Arten von Geschirr und Flaschen aus Glas, Porzellan, Keramik und Kunststoff sowie auch andere Gegenstände aus den genannten Materialien oder auch aus Metallen.

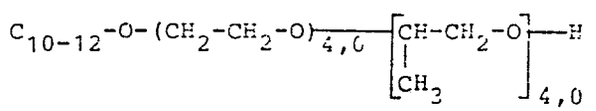
Die Erfindung wird durch folgende Beispiele erläutert :

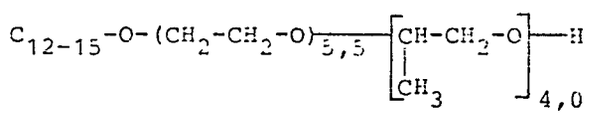
In den in den folgenden Beispielen eingesetzten Tensidgemischen sind folgende Komponenten enthalten ($C_{7\text{-}11}$ etc. bedeutet Kettenschnitt R^1 im genannten Bereich) :

Nicht-ionische Tenside der Formel A^1) :

a) 

b) 

c) 

d) 

Nicht-ionische Tenside der Formel A^2) :

e) C_{10-12}—O—(CH_2—CH_2—O)$_9$—CH_2—O—n-C_4H_9
f) C_{10-18}—O—(CH_2—CH_2—O)$_{11}$—CH_2—O—n-C_4H_9

Nicht-ionische Tenside der Formel A^3) :

g) C_{10-12}—O—(CH_2—CH_2—O)$_{10}$—tert.-C_4H_9
h) C_{10-14}—O—(CH_2—CH_2—O)$_7$—tert.-C_4H_9

Quaternäre Ammoniumverbindungen der Formel B

i) Dibutyldimethylammoniumchlorid
j) Tetrabutylammoniumchlorid
k) Dioctyldimethylammoniumchlorid
l) Dihexyldimethylammoniumchlorid

In den Beispielen werden folgende Mischungen aus den Tensiden a bis l eingesetzt :

Beispeil 1 : 30 Gew.-% Komponente c + 70 Gew.-% Komponente k
Beispiel 2 : 40 Gew.-% Komponente a + 30 Gew.-% Komponente j + 30 Gew.-% Komponente k
Beispiel 3 : 60 Gew.-% Komponente b + 30 Gew.-% Komponente j + 10 Gew.-% Komponente k
Beispiel 4 : 80 Gew.-% Komponente d + 20 Gew.-% Komponente i
Beispiel 5 : 30 Gew.-% Komponente e + 70 Gew.-% Komponente i
Beispiel 6 : 75 Gew.-% Komponente f + 20 Gew.-% Komponente j + 5 Gew.-% Komponente i
Beispiel 7 : 20 Gew.-% Komponente g + 80 Gew.-% Komponente j
Beispiel 8 : 85 Gew.-% Komponente h + 15 Gew.-% Komponente i
Beispiel 9 : 50 Gew.-% Komponente c + 50 Gew.-% Komponente l
Beispiel 10 : 55 Gew.-% Komponente h + 45 Gew.-% Komponente l

An den genannten Gemischen werden folgende Eigenschaften gemessen (alle Messungen werden an Reinigungsflotten durchgeführt, die 1,5 g Tensidgemisch A + B pro Liter enthalten und mit NaOH auf einen pH-Wert von 13 eingestellt sind) :

α) Schaumverhalten der Tensidmischung in wäßriger alkalischer Lösung nach DIN 53 902 bei 25 und 65 °C (Spalte 2 und 3 der Tabelle).

β) Ermittlung des Schmutzaufnahmevermögens
Das Schmutzaufnahmevermögen durch Prüfung der Schaumneigung bei Schmutzbelastung wird ermittelt, indem die Reinigungsflotte mit einem Testschäumer versetzt wird. Als Testschäumer wird ein Weizenbier (Export-Weizenbier der Klosterbrauerei Raitenhaslach-Burghausen) in einer Konzentration von 6 Gew.-% in der Flotte verwendet. Unter Schlagschaumbedingungen nach DIN-Norm 53 902 wird daran bei 65 °C die Schaumbildung gemessen (Spalte 4 der Tabelle).

γ) Prüfung des Ablaufverhaltens in gereinigten Flaschen
Saubere 0,5 l-Bierflaschen werden mit 100 ml der Reinigungsflotte gefüllt und nach Verschließen mit einem Korkstopfen 5mal kräftig geschüttelt. Nach kurzer Wirkzeit (ca. 1 Minute) wird erneut 5mal der Schüttelvorgang wiederholt und dann die tensidhaltige Reinigungsflotte ausgegossen. Es folgt 4- bis 5mal hintereinander Nachspülung mit jeweils 100 ml destilliertem Wasser, bis pH 7 erreicht ist.
Visuelle Beobachtung des Ablaufverhaltens an der Flascheninnenwandung : Tropfenbildung deutet auf Substantivität an den Flaschenwandungen hin (Spalte 5 der Tabelle).

Ergebnisse

Tabelle

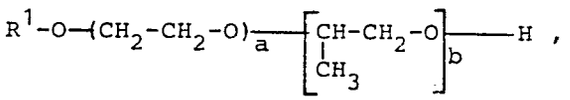
Beispiel	Schaumverhalten 25 °C ml	65 °C ml	Schaumverhalten unter Schmutzbelastung ml (65 °C)	Ablaufverhalten Tropfenbildung
1	40	0	0	nein
2	20	0	0	nein
3	20	0	0	nein
4	40	0	0	nein
5	30	0	0	nein
6	40	0	0	nein
7	30	0	0	nein
8	10	0	0	nein
9	10	0	0	nein
10	10	0	0	nein

Ansprüche

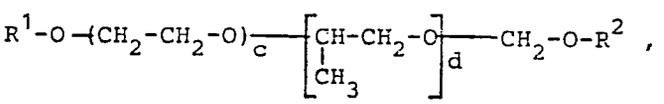
1. Tensidgemisch für die maschinelle Reinigung harter Oberflächen in alkalischen Flotten, dadurch gekennzeichnet, daß es besteht aus

A) 20 bis 95 Gew.-% eines nicht-ionischen Tensids der Formel

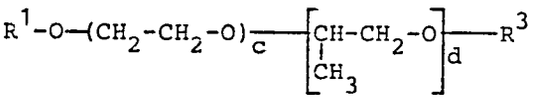
A^1)



A^2)

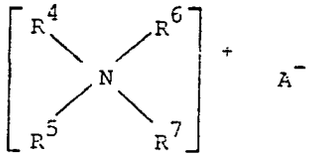


A^3)



oder eines Gemisches der Formeln
A^1), A^2) und/oder A^3),
worin
R^1 ein Alkylrest mit 6 bis 18 C-Atomen,
R^2 ein Alkylrest mit 1 bis 4 C-Atomen,
R^3 ein Alkylrest mit 1 bis 4 C-Atomen,
a ein statistischer Mittelwert im Bereich von 3 bis 6,
b ein statistischer Mittelwert im Bereich von 3 bis 5,
c ein statistischer Mittelwert im Bereich von 6 bis 12 und
d ein statistischer Mittelwert im Bereich von 0 bis 3 ist,
und worin die Ethylenoxid- und Propylenoxid-Einheiten von A^1 in Form von Blöcken vorliegen und zumindest ein Teil des Propylenoxids nach Anlagerung des Ethylenoxids aufkondensiert ist, und die Einheiten von A^2 und A^3 statistisch oder in Blöcken angeordnet sind,
und

B) 5 bis 80 Gew.-% eines kationischen Tensids der Formel



worin

R^4, R^5 und R^6, gleich oder verschieden, Alkylreste mit 1 bis 8 C-Atomen sind und R^7 ein Alkylrest mit 1 bis 4 C-Atomen oder ein Benzylrest ist sowie

A ein Anion bedeutet.

2. Tensidgemisch gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß es aus 40 bis 85 Gew.-% des nicht-ionischen Tensids A) und aus 15 bis 60 Gew.-% des kationischen Tensids B) besteht.

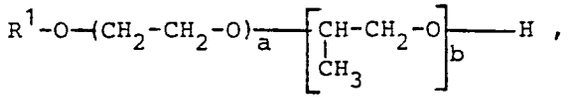
3. Verwendung des Tensidgemisches gemäß Anspruch 1 und 2 in wäßrigen alkalischen Reinigungsflotten mit einem pH-Wert $\geqslant 10$ zur maschinellen Reinigung harter Oberflächen, insbesondere von Flaschen.

Claims

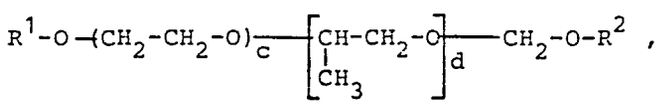
1. A detergent composition for the mechanical cleaning of hard surfaces in alkaline liquors, characterised by

A) 20 to 95 % by weight of a non-ionic surfactant of the formula

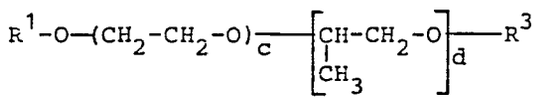
A[1])



A[2])



A[3])



or of a mixture of the formulae

A[1]) , A[2]), and /or A[3]), in which

R^1 is an alkyl radical having 6 to 18 C atoms,

R^2 is an alkyl radical having 1 to 4 C atoms,

R^3 is an alkyl radical having 1 to 4 C atoms,

a is a statistical average value within the range from 3 to 6,

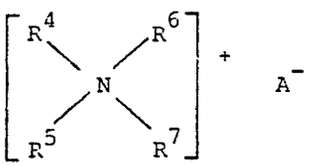
b is a statistical average value within the range from 3 to 5,

c is a statistical average value within the range from 6 to 12 and

d is a statistical average value within the range from 0 to 3,

and in which the ethylene oxide and propylene oxide units are present in the form of blocks and at least part of the propylene oxide has been condensed after adding the ethylene oxide, and in which the units of A[2]) and A[3]) are distributed statistically or in the form of blocks, and

B) 5 to 80 % by weight of a cationic surfactant of the formula



in which

R^4, R^5, and R^6 are identical or different and are alkyl radicals having 1 to 8 C atoms and R^7 is an alkyl radical having 1 to 4 C atoms or a benzyl radical, and A adenotes an anion.

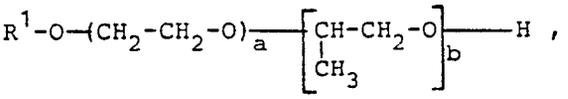
2. A detergent composition as claimed in claim 1, characterised in that 40 to 85 % by weight of the non-ionic surfactant A) and 15 to 60 % by weight of the cationic surfactant B) are present.

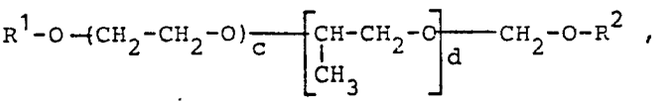
3. Use of the detergent composition as claimed in claims 1 and 2 in aqueous alkaline cleaning liquors having a pH value of $\geqslant 10$ for the mechanical cleaning of hard surfaces, in particular of bottles.

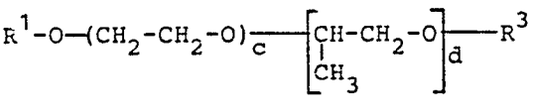
Revendications

1. Mélange de surfactifs pour le nettoyage, à la machine, de surfaces dures dans des bains alcalins, caractérisé en ce qu'il comprend

A) 20 à 95 % en poids d'un surfactif non ionique de formule

A^1)


A^2)


A^3)


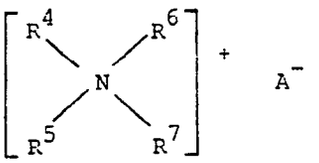
ou un mélange des formules A^1), A^2) et/ou A^3),

où

R^1 est un radical alkyle à 6 à 18 atomes de carbone,
R^2 est un radical alkyle à 1 à 4 atomes de carbone,
R^3 est un radical alkyle à 1 à 4 atomes de carbone,
a est une moyenne statistique comprise entre 3 et 6,
b est une moyenne statistique comprise entre 3 et 5,
c est une moyenne statistique comprise entre 6 et 12, et
d est une moyenne statistique comprise entre 0 et 3,

et où les motifs oxyde d'éthylène et oxyde de propylène de A^1 se présentent sous la forme de blocs, au moins une partie de l'oxyde de propylène étant condensée après addition de l'oxyde d'éthylène, les motifs de A^2 et A^3 étant disposés d'une manière statistique ou en blocs, et

B) 5 à 80 % en poids d'un surfactif cationique de formule



où

R^4, R^5 et R^6, identiques ou différents, sont des radicaux alkyle à 1 à 8 atomes de carbone, et R^7 est un radical alkyle à 1 à 4 atomes de carbone ou un radical benzyle, A étant un anion.

2. Mélange de surfactifs selon la revendication 1, caractérisé en ce qu'il est constitué de 40 à 85 % en poids de surfactif non ionique A) et de 15 à 60 % en poids du surfactif cationique B).

3. Utilisation du mélange de surfactifs selon les revendications 1 ou 2, dans des bains aqueux alcalins de nettoyage ayant un pH $\geqslant$ 10 pour le nettoyage, à la machine, de surfaces dures, en particulier de bouteilles.