

(12)

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

(21) Anmeldenummer: **82108636.0**

(51) Int. Cl.³: **C 11 D 17/00**
C 11 D 3/12

(22) Anmeldetag: **18.09.82**

(30) Priorität: **26.09.81 DE 3138425**

(43) Veröffentlichungstag der Anmeldung:
06.04.83 Patentblatt 83/14

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

(71) Anmelder: **Henkel Kommanditgesellschaft auf Aktien**
Postfach 1100 Henkelstrasse 67
D-4000 Düsseldorf 1(DE)

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

(72) Erfinder: **Schumann, Klaus, Dr.**
Keplerstrasse 33
D-4006 Erkrath(DE)

(72) Erfinder: **Christophliemk, Peter, Dr.**
Rudolf-Breitscheid-Strasse 61
D-4000 Düsseldorf 13(DE)

(54) **Verwendung eines pastösen Reinigers in Geschirrspülmaschinen.**

(57) Als Geschirreinigungsmittel in Spülmaschinen wird eine thixotrope Paste verwendet, die eine Viskosität von mindestens 30 Pa·s, vorzugsweise 70 bis 200 Pa·s aufweist, gemessen bei 20 °C mit einem Rotationsviskosimeter bei 5 Upm. Die Paste enthält mindestens eine reinigend wirkende Verbindung aus der Klasse der Polyphosphate, Alumosilikate, Silikate, Hydroxide und Carbonate des Natriums oder Kaliums, eine Aktivchlorverbindung sowie ein Verdickungsmittel aus der Klasse der quellfähigen Schichtsilikate.

4000 Düsseldorf, den 24.09.1981
Henkelstraße 67

0075813
HENKEL KGaA
ZR-FE/Patente
Dr. Wa/St

P a t e n t a n m e l d u n g
D 6446 EP

"Verwendung eines pastösen Reinigers in Geschirrspülma-
schinen"

Die in Geschirrspülmaschinen eingesetzten Reiniger be-
5 stehen üblicherweise aus Pulvern bzw. Granulaten oder aus
Tabletten. Dementsprechend sind in diesen Maschinen auch
die Eingabevorrichtungen, in denen die Reiniger vor dem
Spülen deponiert werden, auf feste Produkte ausgelegt und
bestehen üblicherweise aus verschließbaren Kammern, die
10 sich während des Hauptspülgangs öffnen und den Inhalt
freigeben. Aus dieser Arbeitsweise resultiert eine Reihe
von Nachteilen. Beim Eingeben des Reinigers muß die Haus-
frau die Vorratspackung bzw. den Meßbecher rütteln, damit
das Pulver in die Kammer gleitet, wobei es häufig vor-
15 kommt, daß mehr oder weniger große Anteile des Pulvers
verschüttet werden und/oder auf die Haut gelangen. Diese
verschütteten Anteile gehen für den Spülvorgang meist
verloren, da sie am Ende des Vorspülgangs zusammen mit
der kalten Vorspüllauge abgepumpt werden. Gelangt Pulver
20 beim Einfüllen in den Öffnungsmechanismus der Kammer, so
kann es geschehen, daß sich der Deckel nicht vollständig
schließen läßt bzw. der bei einigen Konstruktionen übli-
che Magnetverschluß oder mechanisch/elektrische Verschluß
nicht fest genug schließt, so daß beim Schließen der Be-
25 schickungstüre der Spülmaschine das Pulver oder ein Teil
davon herausrieselt und ebenfalls im Hauptspülgang nicht
mehr zur Verfügung steht. Probleme können weiterhin in
solchen Maschinen auftreten, in denen die Kammer zusätz-
lich mit einem Schutzgitter gesichert ist und Reiniger

...

verwendet werden, die hinsichtlich ihrer Lösungsgeschwindigkeit nicht optimiert oder durch längeres Stehenlassen angebrauchter Packungen zusammengeballt sind. Ein nicht vollständig während des Spülvorgangs gelöster Reiniger führt zu einem schlechteren Reinigungsergebnis und beeinträchtigt die Wirkung des sauren Klarspülmittels. Bei Leitfähigkeitsmessungen hat sich weiterhin gezeigt, daß auch leichtlösliche Reiniger nach der Freigabe längere Zeit, unter ungünstigen Umständen bis zu 10 Minuten, zur vollständigen Auflösung benötigen, was dazu führt, daß während einer erheblichen Zeitspanne mit einer Unterkonzentration an Reinigern gearbeitet wird. Soweit in den letzten Jahren Verbesserungen angestrebt und erzielt wurden, bezogen sie sich auf der apparativen Seite auf den Einspülmechanismus, auf der Reinigerseite auf eine verbesserte Rieselfähigkeit und erhöhte Lösungsgeschwindigkeit des stets festen Reinigers. Die Möglichkeit, flüssige Mittel einzusetzen, beschränkte sich auf saure Klarspüler, die in der Regel in einem Vorratsbehälter deponiert werden.

Der Gedanke, flüssige Reiniger anstelle der Pulver in Geschirrspülmaschinen einzusetzen, lag völlig fern, da die weithin üblichen Eingabevorrichtungen aufgrund ihrer Konstruktion sich nicht für flüssige Mittel eignen und weiterhin befürchtet werden mußte, daß sich ein in der Maschine integrierter Vorratstank bei jedem Spülvorgang erheblich erwärmen und der im Reiniger üblicherweise enthaltene Aktivchlorträger zersetzen würde.

30

Der Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, einen in Geschirrspülmaschinen verwendbaren Reiniger zu entwickeln,

...

der die geschilderten Nachteile nicht besitzt und sowohl in herkömmlichen Spülmaschinen eingesetzt werden kann als auch in noch zu entwickelnden Maschinen mit bevorratetem Reiniger brauchbar ist. In diesen Fällen würde dann also
5 eine automatische Dosierung aus einer Reinigerbevorratung erfolgen.

Gegenstand der Erfindung ist die Verwendung eines wäßrigen, im Ruhezustand bei Raumtemperatur pastösen, thixo-
10 tropen Reinigers in Geschirrspülmaschinen, dessen bei 20 °C mittels eines Rotationsviskosimeters bei 5 Spindelumdrehungen pro Minute bestimmte Viskosität mindestens 30 Pa.s beträgt und der

- (A) mindestens eine reinigend wirkende bzw. härtebildende
15 Ionen bindende Verbindung ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Polyphosphaten, Alumosilikaten, Silikaten, Hydroxiden und Carbonaten des Natriums oder Kaliums,
- (B) eine Aktivchlorverbindung und
- 20 (C) ein damit verträgliches Verdickungsmittel enthält.

Vorzugsweise beträgt die unter den angegebenen Bedingungen bestimmte Viskosität des Reinigers 70 bis 200 Pa.s und insbesondere 80 bis 150 Pa.s.

25

Bei der Bestimmung der Viskosität ist zu beachten, daß die Thixotropie des Mittels durch den Meßvorgang nicht wesentlich gestört wird. Bei einer Umdrehungsgeschwindigkeit der in die Probe eingeführten Spindel von 5 Upm
30 treten derartige Störungen nicht auf. Geeignet ist beispielsweise ein Brookfield-Viskosimeter, jedoch können auch andere Meßmethoden zur Bestimmung herangezogen werden, die eine Messung unter vergleichbaren Bedingungen zulassen.

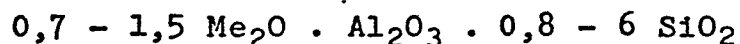
...

Das rheologische Verhalten des Reinigers ist so bemessen, daß sich die gelartige Paste durch Einwirkung mechanischer Kräfte, beispielsweise durch Schütteln oder Druckeinwirkung auf eine verformbare Vorratsflasche bzw. Tube 5 oder mittels einer Dosierpumpe verflüssigt und leicht aus einer Spritzdüse ausdrücken bzw. in die Einspülkammer überführen läßt. Sobald die mechanische Einwirkung beendet ist, erstarrt das Mittel wieder zu einem Gel, das bei geschlossener Klappe unverändert in der Einspülkammer 10 verbleibt. So läßt sich erreichen, daß das Produkt einen oder zwei Vorspülgänge als Paste überdauert und damit erst im Reinigungsgang bestimmungsgemäß zur Verfügung steht. Sobald sich die Verschlussklappe geöffnet hat und das Mittel mit der bewegten Spüllauge in Berührung kommt, 15 tritt eine augenblickliche Verflüssigung des Gels ein, und das Mittel verteilt sich in kurzer Zeit in der Spüllauge. Es steht daher vom Augenblick der Freigabe des Reinigers an dessen Reinigungskraft zur Verfügung, weshalb die Reinigungswirkung intensiver als beim herkömmlichen 20 Spülprozeß ist.

Die erfindungsgemäß zu verwendenden Mittel enthalten eine reinigend wirkende Komponente (A), die aus Polyphosphaten, Alumosilikaten, Silikaten, Hydroxiden oder Carbonaten 25 ten des Natriums oder Kaliums oder deren Gemischen besteht. Besonders geeignet sind Pentanatrium- bzw. Pentakaliumtriphosphat und Natrium- bzw. Kaliumsilikat der Zusammensetzung $\text{Me}_2\text{O} : \text{SiO}_2$ wie 1 : 0,5 bis 1 : 3,5 (mit $\text{Me} = \text{Na}, \text{K}$) sowie Gemische verschieden zusammengesetzter 30 Silikate, z.B. solche der Zusammensetzung $\text{Me}_2\text{O} : \text{SiO}_2 = 1 : 0,5$ bis 1 : 1 mit solchen der Zusammensetzung 1 : 2 bis 1 : 3,5.

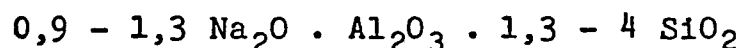
...

Das Tripolyphosphat kann ganz oder teilweise ersetzt sein durch wasserunlösliche, feinteilige, gebundenes Wasser enthaltende Alkalialumosilikate, die ein Calciumbindevermögen von 50 bis 200 mg CaO/g Aktivsubstanz (AS) aufweisen und der Formel



vorzugsweise

10



entsprechen. Derartige Verbindungen sind beispielsweise unter der Bezeichnung SASIL[®] bekannt. Das Calciumbindevermögen der Alumosilikate wird in folgender Weise bestimmt:

1 l einer wäßrigen, 0,594 g CaCl (= 300 mg CaO/l = 30 °d) enthaltenden und mit verdünnter NaOH auf einen pH-Wert von 10 eingestellten Lösung wird mit 1 g Aluminiumsilikat versetzt (auf AS bezogen). Dann wird die Suspension 15 Minuten lang bei einer Temperatur von 22 °C (+ 2 °C) kräftig gerührt. Nach Abfiltrieren des Aluminiumsilikates bestimmt man die Resthärte x des Filtrates. Daraus errechnet sich das Calciumbindevermögen in mg CaO/g AS nach der Formel:

(30 - x) · 10.

Bestimmt man das Calciumbindevermögen bei höheren Temperaturen, z. B. bei 60 °C, so findet man durchweg bessere Werte als bei 22 °C. Dieser Umstand zeichnet die Aluminiumsilikate gegenüber den meisten der bisher zur Verwendung als Phosphatersatz vorgeschlagenen löslichen Komplex-

...

bildnern aus und stellt bei ihrer Verwendung einen besonderen technischen Fortschritt dar.

Geeignet sind, insbesondere für gewerblich betriebene Geschirrspülmaschinen, ferner Natriumhydroxid bzw. Kaliumhydroxid. Weniger bevorzugte Bestandteile der Komponente (A) sind ferner die Carbonate bzw. Hydrogencarbonate des Natriums- oder Kaliums, die in der Regel nur zusammen mit stärker reinigend wirkenden Alkaliverbindungen eingesetzt werden.

Die Komponente (A) weist in einer bevorzugten Anwendungsform die folgende Zusammensetzung auf:

3 - 40 Gew.-% Natrium- und/oder Kaliumtripolyphosphat,
5 - 30 Gew.-% Natrium- und/oder Kaliumsilikate,
0 - 25 Gew.-% feinteiliges, Calciumsalze bindendes Natriumalumosilikat,
0 - 20 Gew.-% Carbonat und/oder Hydroxid des Natriums
und/oder Kaliums.

Besonders bevorzugt ist die folgende Zusammensetzung:

5 - 30 Gew.-% Natrium- und/oder Kaliumtripolyphosphat,
5 - 30 Gew.-% Natrium- und/oder Kaliumsilikat,
0 - 10 Gew.-% Natriumalumosilikat,
0 - 5 Gew.-% Natrium- und/oder Kaliumhydroxid.

Das Natrium- oder Kaliumsilikat besteht vorzugsweis aus einem Gemisch von Metasilikaten der Zusammensetzung $\text{Me}_2\text{O} : \text{SiO}_2 = 1 : 1$ und Disilikaten bzw. Wasserglas der Zusammensetzung $\text{Me}_2\text{O} : \text{SiO}_2 = 1 : 2$ bis $1 : 3,5$ im Mischungsverhältnis

...

2 : 1 bis 1 : 10, insbesondere 1 : 1 bis 1 : 5, jeweils als wasserfreie Substanz gerechnet.

Die Komponente (B) besteht aus einer Aktivchlorverbindung, vorzugsweise aus Natrium-, Kalium- oder Lithiumhypochlorit. Als weitere brauchbare Verbindung kommen chloriertes Trinatrium- oder Trikalium-o-phosphat in Frage. Organische Chlorträger, wie Trichlorisocyanursäure oder Alkalimetall-dichlorisocyanurate bzw. N-chlorierte Sulfamide oder Triazine sind weniger bevorzugt, da sie in den erfindungsgemäß zu verwendenden Reinigern weniger lagerbeständig sind. Die Menge der Chlorträger ist vorzugsweise so bemessen, daß die Reiniger 0,1 bis 3,0 Gew.-%, insbesondere 0,5 bis 2,0 Gew.-% an aktivem Chlor enthalten.

15

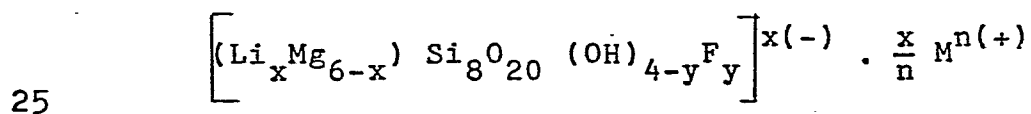
Die Komponente (C) besteht aus einem gegen Alkalien und Aktivchlor beständigen Verdickungsmittel, das in Wasser ein thixotropes Gel zu bilden vermag. Als geeignet haben sich quellfähige Schichtsilikate vom Montmorillonit-Typ erwiesen, die in 5gewichtsprozentiger wäßriger Suspension nach vollständiger Quellung mit einem üblichen Rotationsviskosimeter bei einer Drehzahl der Meßspindel von 5 Umdrehungen pro Minute eine Viskosität von mindestens 30 Pa.s (20 °C) aufweisen. Eine vollständige Quellung bedeutet, daß nach vollständiger Verteilung des Verdickungsmittels in Wasser, die zweckmäßigerweise unter Zuhilfenahme einer hochwirksamen Rührvorrichtung bei Temperaturen von 30 - 60 °C vorgenommen wird, nach mehrtägiger Alterung bzw. Standzeit bei Raumtemperatur auch bei weiterer thermischer bzw. mechanischer Behandlung die Viskosität nicht mehr zunimmt.

...

Als für die Komponente (C) besonders geeignet haben sich natürliche oder synthetische Schichtsilikate vom Hectorit-Typ erwiesen. Sowohl die aufbereiteten natürlichen als auch die synthetischen Hectorite können noch gewisse
5 Verunreinigungen enthalten, die bei der erfindungsgemäßen Verwendung der Mittel nicht stören. Bei den aufbereiteten natürlichen Hectoriten sind dies andere Schichtsilikat-Typen bzw. geringe Beimengungen an Calcit, bei synthetisch hergestellten z.B. Natriumcarbonat bzw. Natriumsul-
10 fat. Die wasserlöslichen Nebenprodukte der Synthese brauchen nicht oder nicht vollständig ausgewaschen zu werden, was den Herstellungsaufwand erheblich vermindert. Wird synthetischer Hectorit eingesetzt, braucht dieser vor der Herstellung des Reinigers auch nicht entwässert zu wer-
15 den, sondern kann nach Abtrennung der Hauptmenge des Wassers durch Zentrifugieren oder Filtration als wäßrige Aufschlämmung bzw. feuchter Filterkuchen ohne weitere Vorbehandlung zu den erfindungsgemäß zu verwendenden Reinigern weiterverarbeitet werden.

20

Unter Hectoriten versteht man im allgemeinen trioctaedrische Magnesium-Schichtsilikate der allgemeinen Formel



worin x ein Wert größer als 0 und kleiner als 6, y ein Wert von 0 bis 4 und n eine ganze Zahl von 1 bis 3 ist und M für ein Kation steht. Vorzugsweise steht das Kation M für Natrium, wobei der Wert für n = 1 ist. Der Wasser-
30 gehalt eines lufttrockenen Produktes beträgt im allgemeinen 5 bis 10 Gew.-%.

...

Die Synthese der Hectorite ist beispielsweise aus der Zeitschrift "Clay and Clay Minerals", Vol. 8, (1960), Seiten 150 - 169 bzw. der DE-PS 11 84 742 bekannt.

- 5 Die Schichtsilikate kommen in feinkörniger Form zum Einsatz, d.h. der Anteil der bei der Siebanalyse auf einem Sieb mit 0,25 mm Maschenweite soll weniger als 5 Gew.-% vorzugsweise weniger als 1 Gew.-% betragen. Die Menge des einzusetzenden Schichtsilikats hängt in erster Linie von
- 10 dessen Quellfähigkeit ab. Im Falle des Hectorits werden im allgemeinen 1 bis 10 Gew.-%, vorzugsweise 2 bis 6 Gew.-% (bezogen auf bei 105 °C getrockneten Hectorit) eingesetzt.
- 15 Als fakultative Bestandteile kommen nichtionische Tenside mit geringem Schäumvermögen zum Einsatz, die sich in Gegenwart von Aktivchlorverbindungen und ggf. Alkalihydroxiden nicht zersetzen. Es handelt sich vorzugsweise um Ethylenoxidaddukte an höhermolekulare Polypropylenglycole
- 20 der Molgewichte 900 bis 4000 sowie Addukte von Ethylenoxid bzw. Ethylenoxid und Propylenoxid an höhere Fettalkohole wie Dodecylalkohol, Palmitylalkohol, Stearylalkohol, Oleylalkohol oder deren Gemische sowie synthetische, beispielsweise durch Oxosynthese hergestellte Alkohole
- 25 der Kettenlängen C_{12} - C_{18} und entsprechende Alkylenoxidaddukte an Alkylphenole, vorzugsweise Nonylphenol in Betracht. Beispiele für geeignete Anlagerungsprodukte sind das Addukt von 10 bis 30 Gew.-% Ethylenoxid an ein Polypropylenglycol des Molgewichtes 1750, das Addukt von
- 30 20 Mol Ethylenoxid bzw. von 9 Mol Ethylenoxid und 10 Mol Propylenoxid an Nonylphenol, das Addukt von 5 bis 12 Mol Ethylenoxid an ein Fettalkoholgemisch der Kettenlängen

...

C₁₂-C₁₈ mit einem Anteil an etwa 30 % an Oleylalkohol und ähnliche. Diese beispielhafte Aufzählung stellt keine Beschränkung dar. Der Anteil der nichtionischen Tenside kann bis 5 Gew.-%, vorzugsweise 0,1 bis 1 Gew.-% betragen.

Bei Bedarf können den Geschirreinigungsmitteln auch chlor- und alkalibeständige Farb- und Duftstoffe zugesetzt werden.

10

Als fakultative Bestandteile kommen ferner Begleitstoffe der eingesetzten Wirkstoffe, wie Natriumsulfat, Natriumchlorid oder mineralische Beimengungen des Schichtsilikats in Betracht.

15

Weitere einsetzbare Komplexbildner sind gegen Aktivchlor beständige, in der Regel stickstofffreie Komplexbildner, z.B. mehrwertige Phosphonsäuren, wie Methyldiphosphonsäure bzw. mehrwertige Phosphonocarbonsäuren, wie 1,1-Diphosphonopropan-1,2-dicarbonsäure, 1-Phosphonopropan-1,2,3-tricarbonsäure oder 2-Phosphonobutan-2,3,4-tricarbonsäure bzw. deren Natrium- oder Kaliumsalze. Zusätzlich brauchbare Komplexbildner sind auch die aktivchlorbeständigen Polycarbonsäuren und deren Salze.

25

Die Herstellung der erfindungsgemäß zu verwendenden Reiniger erfolgt vorteilhaft in der Weise, daß man eine wäßrige Lösung bzw. Aufschlämmung, enthaltend die reinigend wirkenden Bestandteile der Komponenten (A), insbesondere das Tripolyphosphat und ggf. das Alkalisilikat (Wasserglas), oder einen Teil derselben zusammen mit dem Verdickungsmittel unter Erwärmen auf 40 bis 65 °C mit einem hohen Scherkräfte ausübenden Rührwerk, beispielsweise einem Ultra-Turrax[®]-Gerät, bis zur erfolgten Verdickung

...

verrührt. Anschließend können die restlichen, in fester oder gelöster Form vorliegenden Bestandteile der Komponente (A), z.B. Metasilikat, Wasserglas und ggf. der Reste des Triphosphats sowie die fakultativen Bestandteile, wie nichtionische Tenside und Farbstoffe, eingerührt werden. Nach dem Abkühlen auf Raumtemperatur erfolgt abschließend die Zugabe der Aktivchlorverbindung, beispielsweise in Form einer Natriumhypochloritlösung (Chlorbleichlauge).

10

Die Mittel können unmittelbar nach ihrer Herstellung in die Vorratsbehälter abgefüllt werden. Der Maximalwert der Viskosität ist im allgemeinen nach einer Standzeit von 2 bis 10 Tagen erreicht. Durch kräftiges Schütteln oder Anpressen tritt eine kurzzeitige Verflüssigung ein, jedoch stellt sich der Gelzustand bereits wenige Sekunden nach Beendigung der mechanischen Beanspruchung wieder ein, d.h. der in die Vorratskammer der Spülmaschine eingebrachte Reiniger erstarrt hinreichend schnell, so daß er nach Schließen der Verschußklappe der Vorratskammer bzw. der Beschickungstür der Spülmaschine nicht ausfließt.

Die erfindungsgemäß zu verwendenden Reiniger zeichnen sich durch eine hohe Reinigungskraft und insbesondere durch hohe Lagerbeständigkeit aus. Der Aktivchlorverlust während einer 6monatigen Standzeit bei 25 °C lag in der gleichen Größenordnung wie der bei trocken gelagerten handelsüblichen Reiniger-Granulaten. Überraschenderweise erwies sich auch ein wiederholtes Erwärmen des Reinigers auf Temperaturen um 60 °C als nicht nachteilig auf die Lagerbeständigkeit bzw. den Aktivchlorgehalt. Dies zeigte

...

sich bei einer Versuchsanordnung, bei der ein für 10
Spülgänge ausreichender Vorratsbehälter mit angeschlosse-
ner Dosierpumpe in die Beschickungstür einer handelsübli-
chen Spülmaschine eingebaut und das Zudosieren des Reini-
5 gers über eine Programmsteuerung vorgenommen wurde. Die
durch Wärmeübergang wiederholt angewärmte Reinigerpaste
erleidet innerhalb des Versuchszeitraums von 5 Tagen (2
Spülgänge pro Tag) keinen das Spülergebnis beeinträchti-
genden Aktivchlorverlust.

10

Bei der Beobachtung des Einspülverhaltens durch Leitfä-
higkeitsmessungen wurde festgestellt, daß der Reiniger
innerhalb von 1 bis 4 Minuten nach Öffnen der Vorratskam-
mer vollständig ausgespült und innerhalb von 2 bis 5 Mi-
15 nuten vollständig gelöst bzw. suspendiert war. Bei pul-
verförmigen bzw. granulierten Reinigern nimmt dieser Vor-
gang in der Regel 7 bis 15 Minuten, in ungünstigen Fällen
bis zu 20 Minuten in Anspruch.

20 Als besonderer Vorteil ist weiterhin anzusehen, daß die
Mittel sich wesentlich einfacher und genauer dosieren
lassen als übliche körnige bzw. pulverförmige Reiniger,
die beim Einfüllen in die räumlich begrenzten Einspülkam-
mern wegen des meist notwendigen Rüttelns der Vorratspak-
25 kung bzw. des Dosierbechers häufig zum Teil verschüttet
werden. Die Gefahr, daß durch verschütteten Reiniger die
Funktion des Öffnungsmechanismus beeinträchtigt wird,
insbesondere bei Kammern mit Magnetverschluß der Kontakt
nicht ausreichend fest ist, so daß die Klappe vorzeitig
30 aufspringt, ist bei Verwendung der erfindungsgemäßen Mit-
tel nicht gegeben.

Es waren aus der GB-PS 1 237 199 zwar pastöse Bleichmit-
tel bekannt, die zwei verschiedenartige Tone, darunter

...

Hectorit, als Verdickungsmittel sowie Aktivchlorverbindungen enthalten, wobei die Mittel bei der Anwendung auf das zu bleichende Gut aufgetragen werden und aufgrund ihrer Gelstruktur längere Zeit auf der Kontaktstelle ver-
5 bleiben und daher besonders nachhaltig wirken. Dieser Patentschrift war jedoch nicht zu entnehmen, daß Mittel, wie sie in der vorstehenden Erfindung beschrieben sind, sich als Reiniger in Geschirrspülmaschinen eignen würden. Weiterhin sind in den US-PSS 4 051 055 und 4 051 056 so-
10 wie den DE-OSS 25 39 733 und 27 39 776 pastöse Scheuermittel beschrieben, die anionische, nichtionische, zwit-terionische oder ampholytische, d.h. in der Mehrzahl schaumaktive Tenside, ferner aktivchlorhaltige Bleichmit-
tel, tonartige Füllmittel, darunter auch Hectorit, sowie
15 als Hauptbestandteil eine spezielle Abrasivkomponente enthalten. Das Verdickungsmittel dient vor allem dazu, das Absetzen des spezifisch leichten Abrasivmittels zu verhindern. Der Gedanke, schaumarme, von Abrasivstoffen freie Reiniger anstelle üblicher pulverförmiger bzw. gra-
20 nulierter Produkte in Geschirrspülmaschinen einzusetzen, ist diesen Veröffentlichungen völlig fremd, zumal auch die Aufgabenstellung eine gänzlich andere ist.

...

Beispiele

Als Verdickungsmittel wurden zwei verschiedene, Lithium und Fluor enthaltende Schichtsilikate vom Hectorit-Typ 5 verwendet. Bei dem im Folgenden mit "Hectorit I" bezeichneten Produkt handelt es sich um ein Handelsprodukt der Fa. Lanco, bei dem mit "Hectorit II" bezeichneten um das Handelsprodukt Laponite B[®] der Fa. Laporte Ind. Ltd. Der Wassergehalt der Produkte (Trockenverlust bei 105 °C) lag 10 bei 7 - 8 Gew.-%, die Korngröße (Siebanalyse) unter 0,2 mm bei einer mittleren Korngröße von ca. 0,006 - 0,008 mm. Die mit einem Rotationsviskosimeter nach Brookfield bei einer Spindeldrehzahl von 5 UpM (20 °C) bestimmte Viskosität eines 5gewichtsprozentigen wäßrigen 15 Gels betrug 75 Pa.s bei Hectorit I bzw. 95 Pa.s bei Hectorit II.

Das Reinigungsvermögen der in den folgenden Beispielen aufgeführten pastenförmigen Reiniger wurde im sogenannten 20 Normalprogramm einer marktüblichen Haushaltsgeschirrspülmaschine (Miele G 503[®]) geprüft.

Zur Prüfung der Reinigungsergebnisse wurden Glasschalen mit unter definierten Bedingungen bei 300 °C angebrannten 25 Speiserückständen von Milch, Schokoladenpudding und Hackfleisch, ferner Teller mit eingetrockneten Rückständen von Haferbrei und Stärke sowie Tassen mit eingetrockneten Tee-Rückständen (entsprechend der Veröffentlichung "Prüfung von Reinigern und Klarspülern für das maschinelle 30 Geschirrspülen" in Seifen-Öle-Fette-Wachse, 98 (1972), Seiten 763 - 766 und 801 - 806) in der Haushaltsgeschirrspülmaschine mit 3 g Reiniger pro Liter Spüllauge (bezogen auf im Reiniger enthaltene Reinigungssubstanz) in

...

üblicher Weise gespült, wobei ein Nachspülen mit saurem Klarspüler unterblieb. Die Anschmutzungen sind so gewählt, daß eine Entfernung auch mit sonstigen üblichen Reinigern, die eine hohe Reinigungskraft besitzen, nur teilweise möglich ist, um auch bei diesen hochleistungsfähigen Produkten noch Differenzierungsmöglichkeiten zu haben. Die Bewertung erfolgt nach einem Punktsystem, das von 0 - 10 reicht, wobei 0 Punkte "ohne erkennbare Reinigungswirkung" und 10 Punkte "restlose Beseitigung der Testanschmutzungen" bedeuten.

Der zum Vergleich eingesetzte handelsübliche körnige Reiniger weist die folgende Zusammensetzung auf:

15	36	%	Natriumtripolyphosphat
	40	%	Natriummetasilikat
	5,5	%	Natriumcarbonat
	2	%	Natriumdichlorisocyanurat
	0,5	%	nichtionisches Tensid
20	16	%	Wasser.

Zur Ermittlung der Aktivchlorverluste wurden Lagerversuche bei ca. 25 °C und 80 % relativer Luftfeuchte über 6 Monate durchgeführt, wobei die Pasten und die körnigen Vergleichsproben in braunen Glasflaschen gelagert wurden.

Die Ergebnisse sind in der Tabelle auf Seite 19 zusammengestellt.

...

Beispiel 1

Ein pastenförmiger Reiniger, enthaltend (in Gew.-%)

- 5 27 % Pentakaliumtriphosphat
- 4 % Hectorit II
- 10 % Natriummetasilikat ($\text{SiO}_2 : \text{Na}_2\text{O} = 1 : 1$)
- 12 % Natriumdisilikat ($\text{SiO}_2 : \text{Na}_2\text{O} = 1 : 2$)
- 1,3 % NaOCl (entsprechend 1,2 % Aktivchlor)
- 10 1,2 % NaCl
- Rest Wasser

wurde hergestellt, indem die auf 55 °C erwärmte 50%ige
Triphosphatlösung unter Zusatz des Hectorits bis zur er-
15 folgten Verdickung mit einem Intensivrührer (Ultra-Tur-
rax®) gerührt wurde. Anschließend wurden 2 Gew.-% Natri-
ummetasilikat als staubförmiges Pulver eingerührt. Nach
Zugabe des Disilikats in Form einer 54,5-gewichtsprozen-
tigen Lösung wurde die Paste abgekühlt und das Natriumhy-
20 pochlorit in Form einer NaCl-haltigen Chlorbleichlauge
(Aktivchlorgehalt 13 %) sowie der Rest des Natriummetasi-
likats eingearbeitet.

Die nach einer Standzeit von 10 Tagen unter den angegebe-
25 nen Bedingungen gemessene Viskosität betrug 125 Pa.s.

Beispiel 2

Beispiel 1 wurde wiederholt, wobei jedoch trockenes Kali-
30 umtripolyphosphat in eine wäßrige, aus filterfeuchtem
Hectorit I hergestellte Anquellung bei insgesamt unverän-
derter Wassermenge eingerührt wurde. Die Weiterverarbei-
tung erfolgte wie in Beispiel 1 angegeben. Die unter den
angegebenen Bedingungen ermittelte Viskosität der Paste
betrug 115 Pa.s.

...

Beispiel 3

Wie vorstehend beschrieben, wurden

- 5 27,5 % Pentakaliumtriphosphat (eingesetzt als 50 % wäßrige Lösung)
3 % Hectorit II
4 % Natriummetasilikat (1 : 1)
8 % Wasserglas (SiO_2 : Na_2O : 1 : 3,3)
10 10,9 % Natriumdisilikat (SiO_2 : Na_2O = 1 : 2)
1,3 % NaOCl (entsprechend 1,2 % Aktivchlor)
1,2 % NaCl
Rest Wasser

- 15 durch Verrühren einer mit dem Hectorit versetzten 50%igen Triphosphat-Lösung bei 60 °C, Zufügen von feinpulvrigem Metasilikat, feinpulvrigem Wasserglas und in 54,5%iger Lösung vorliegendem Natriumdisilikat, Abkühlen und Einarbeiten der Chlorbleichlauge (Aktivchlorgehalt 13 %) zu
20 einer Paste verarbeitet, die nach 10tägigem Stehen bei Raumtemperatur eine Viskosität von 105 Pa.s aufwies.

Beispiel 4

- 25 Beispiel 3 wurde unter Verwendung des mit "Hectorit I" bezeichneten Verdickungsmittels wiederholt. Die Viskosität des Mittels betrug 103 Pa.s.

Beispiel 5

30

Der Reiniger der nachstehenden Zusammensetzung wurde hergestellt, indem die Bestandteile in der angegebenen Reihenfolge bei 55° mittels Intensivrührer vermischt wurden. Die Chlorbleichlauge wurde nach dem Abkühlen der Paste eingearbeitet.

...

- 21 % Pentakaliumtriphosphat (50%ige Lösung)
- 5 % Hectorit II (Pulver)
- 3 % Natronlauge (50%ig)
- 10,9 % Natriumdisilikat (54,5%ige Lösung)
- 5 10,9 % Natriummetasilikat (Pulver)
- 3 % Natriumtriphosphat (Pulver)
- 1,9 % NaOCl
- 1,6 % NaCl
- Rest Wasser.

10

Die definitionsgemäß nach 10tägiger Standzeit bestimmte Viskosität betrug 98 Pa.s.

Beispiel 6

15

In der aufgeführten Reihenfolge wurden folgende Bestandteile gemischt:

- 25 % Pentakaliumtriphosphat (50%ige Lösung)
- 20 5 % Natriumalumosilikat (Pulver) (Zeolith A, Teilchengröße 1-10 micron, Calciumbindevermögen 170 mg CaO/g bei 20 °C)
- 3 % Hectorit II (Pulver)
- 4 % Natriummetasilikat
- 25 6 % Wasserglas ($\text{SiO}_2 : \text{Na}_2\text{O} = 1 : 3,3$, Pulver)
- 12 % Natriumdisilikat (54,5%ige Lösung)
- 1,3 % NaOCl
- 1,2 % NaCl
- Rest Wasser.

30

Die Chlorbleichlauge wurde nach Abkühlen der auf 60 °C erwärmten Mischung zugesetzt. Die Viskosität betrug 120 Pa.s nach 10tägiger Standzeit.

...

Beispiel 6 wurde wiederholt, wobei vor Zugabe der Chlorbleichlauge zusätzlich 0,3 % eines nichtionischen, nicht-schäumenden Tensids aus der Klasse der Polypropylenoxid-Polyethylenoxid-Blockpolymeren zugesetzt wurde. Die Viskosität der Paste betrug nach 10tägiger Standzeit 118 Pa.s.

Die Versuchsergebnisse über das Reinigungsvermögen und die Chlorbeständigkeit sind in der folgenden Tabelle zusammengestellt (Dosierung 4,5 g/l pastöser Reiniger und 3,0 g/l pulverförmiger Vergleichsreiniger):

Beispiel	1	2	3	4	5	6	7	Vergleich
15	Reinigungsergebnis							
Milch	8,2	8,2	8,1	8,1	8,6	8,0	8,1	8,0
Tee	10,0	10,0	10,0	10,0	10,0	10,0	10,0	10,0
Fettstift	9,5	9,5	9,0	9,1	10,0	9,5	9,5	9,2
20 Fleisch	5,8	5,8	8,0	8,0	6,0	7,8	7,9	6,0
Pudding	7,6	7,6	8,5	8,5	8,5	7,6	7,6	5,2
Haferbrei	5,4	5,4	5,4	5,4	5,4	6,0	5,9	5,2
Stärke	5,5	5,5	5,8	5,8	6,5	5,5	5,6	5,3
	% Aktivchlorverlust							
25	35	36	36	38	22	28	30	32

Die Ergebnisse der Spülversuche bei den pastösen Reinigern sind im Vergleich mit den bekannten granulierten Reinigern teils gleichwertig, teils deutlich besser. Die nach den Angaben in Beispiel 1 bestimmte Chlorbeständigkeit liegt ebenfalls in der gleichen Größenordnung.

...

Patentansprüche

1. Verwendung eines wäßrigen, im Ruhezustand bei Raumtemperatur pastösen, thixotropen Reinigers in Geschirrspülmaschinen, dessen bei 20 °C mittels eines Rotationsviskosimeters bei 5 Spindelumdrehungen pro Minute bestimmte Viskosität mindestens 30 Pa.s beträgt und der
 - (A) mindestens eine reinigend wirkende bzw. härtebildende Ionen bindende Verbindung ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Polyphosphaten, Alumosilikaten, Silikaten, Hydroxiden und Carbonaten des Natriums oder Kaliums,
 - (B) eine Aktivchlorverbindung und
 - (C) ein damit verträgliches Verdickungsmittel enthält.
2. Verwendung eines Reinigers nach Anspruch 1, dessen Viskosität 70 bis 200 Pa.s beträgt.
3. Verwendung eines Reinigers nach Anspruch 1, dessen Viskosität 80 bis 150 Pa.s beträgt.
4. Verwendung eines Reinigers nach Ansprüchen 1 bis 3, in dem die Komponente (A) aus folgenden Bestandteilen besteht:
 - 3 - 40 Gew.-% Natrium- und/oder Kaliumtripolyphosphat,
 - 5 - 30 Gew.-% Natrium- und/oder Kaliumsilikate,
 - 0 - 25 Gew.-% feinteiliges, Calciumsalze bindendes Natriumalumosilikat,
 - 0 - 20 Gew.-% Carbonat und/oder Hydroxid des Natriums und/oder Kaliums.

...

5. Verwendung eines Mittels nach Anspruch 4, in dem die Komponente (A) aus folgenden Bestandteilen besteht:
- 5 - 30 Gew.-% Natrium- und/oder Kaliumtripolyphosphat
 - 5 - 30 Gew.-% Natrium- und/oder Kaliumsilikat,
 - 5 0 - 10 Gew.-% Natriumalumosilikat,
 - 0 - 5 Gew.-% Natrium- und/oder Kaliumhydroxid.
6. Verwendung eines Mittels nach Ansprüchen 1 bis 3, in dem die Komponente (B) aus einem Alkalimetallhypochlorit besteht, wobei der Aktivchlorgehalt des Mittels 0,1 bis 3,0 Gew.-% beträgt.
- 10 7. Verwendung eines Mittels nach Anspruch 6, in dem die Komponente (B) aus Natriumhypochlorit und der Aktivchlorgehalt des Mittels 0,5 bis 2,0 Gew.-% beträgt.
- 15 8. Verwendung eines Mittels nach Ansprüchen 1 bis 3, in dem die Komponente (C) aus einem quellfähigen Schichtsilikat mit hohem Verdickungsvermögen in wäßrigen Medien besteht.
- 20 9. Verwendung eines Mittels nach Anspruch 8, in dem die Komponente (C) aus Hectorit besteht.
- 25 10. Verwendung eines Mittels nach Ansprüchen 1, 8 und 9, in dem die Menge der Komponente (C) 1 bis 10 Gew.-%, vorzugsweise 2 bis 6 Gew.-% beträgt.