

12 **EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG**

21 Anmeldenummer: **87102916.1**

51 Int. Cl. 4: **C11D 3/22**

22 Anmeldetag: **02.03.87**

30 Priorität: **08.03.86 DE 3607673**

43 Veröffentlichungstag der Anmeldung:
16.09.87 Patentblatt 87/38

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

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

72 Erfinder: **Altenschöpper, Theodor, Dr.**
Einsteinstrasse 3
D-4000 Düsseldorf 13(DE)
Erfinder: **Jeschke, Peter, Dr.**
Macherscheider Strasse 43
D-4040 Neuss(DE)
Erfinder: **Schumann, Klaus, Dr.**
Keplerstrasse 33
D-4006 Erkrath(DE)

54 **Pulverförmige, aktivchlorhaltige, maschinell anwendbare Geschirreinigungsmittel.**

57 Eine Schutzfunktion für aktivchlorinstabile Verbindungen erfüllt der Zusatz geringer Mengen (0.005 -0.5 Gew.-%) an bestimmten Polysacchariden zu den pulverförmigen Bestandteilen. Bevorzugt ist Xanthangummi.

Die Reinigungsmittel enthalten vorteilhaft zusätzlich 0.5 -5 Gew.-% paraffinhaltige Kompositionen als -schauminhibierende Verbindungen sowie 0.1 -10 Gew.-% an reinigungsverstärkenden Verbindungen.

Vorteil: Stabilisierung von Zusatzstoffen und Verminderung der Schaumwerte.

EP 0 236 900 A1

"Pulverförmige, aktivchlorhaltige, maschinell anwendbare Geschirreinigungsmittel"

Reinigungsmittel für das maschinelle Geschirrspülen, insbesondere in Haushalten, enthalten bekanntlich als reinigungswirksame Hauptbestandteile Alkaliphosphate, Alkalisilikate sowie geringe Mengen Alkalicarbonat und/oder Alkalisulfate. Außerdem sind meist noch kleine Mengen aktivchlorabspaltender Verbindungen enthalten, die speziell auf bleichbare Anschmutzungen, wie z.B. Tee, Kaffee oder Obst- und Gemüsesäfte wirken. Auf diese bisher wichtigsten aller Wirkstoffe kann bis auf weiteres kaum verzichtet werden.

Wünschenswert sind aber auch noch Zusätze weiterer Wirkstoffe wie insbesondere

- a) nicht-beziehungsweise schwachschäumende nichtionische Tenside, die zur besseren Benetzung der zu reinigenden Oberflächen führen und dadurch einen verbesserten Zutritt der reinigungswirksamen Hauptbestandteile an diese ermöglichen,
- 10 b) schauminhibierende Verbindungen, die in der Lage sind, den durch Speisereste in der Haushaltgeschirrspülmaschine hervorgerufenen Nahrungsmittelschaum zu beseitigen, der die Maschinenmechanik beeinträchtigen und den weiteren Reinigungsmittelzutritt zu den Geschirroberflächen erschweren kann, oder gegebenenfalls auch
- c) reinigungsverstärkende Zusatzstoffe auf Basis von organischen Verbindungen, die gezielt bei der Verwendung moderner Haushaltgeschirrspülmaschinen (HGSM) mit herabgesetzter Temperatur im Reinigungsprogramm Einsatz finden.

Theoretisch wäre die Kombination aller unter a) bis c) genannten Wirkstoffe in einem einzigen Geschirrspülmittel möglich, doch sind aus anwendungstechnischer Sicht gewisse Auswahlkriterien notwendig, weil aktivchlorabspaltende Verbindungen und die Wirkstoffe a) bis c) schon bei der Lagerung aufeinander 20 einwirken und nicht alle miteinander verträglich sind. So führt z.B. eine Kombination mit a) auch bei dessen gezielter aktivchlorstabiler Auswahl immer wieder sowohl zu einem verstärkten Abbau des Aktivchlorgehaltes als auch zu einer Zersetzung des Tensids. Das macht sich mit zunehmender Lagerzeit unter anderem durch verstärkte Schaumbildung bei der Anwendung der Geschirrspülmittel bemerkbar. Diese verstärkte Schaumbildung führt zwar nicht zwangsläufig zur Unbrauchbarkeit des Reinigungsmittels, jedoch wird durch 25 den Schaum in der Reinigungsflotte die Einspülbarkeit des Mittels aus dem Dosiergerät der HGSM erheblich verzögert, wodurch es zu Leistungseinbußen des Mittels kommt. Speziell bei Maschinen mit niedrigem Flottenstand, kann von der Reinigerumwälzpumpe durch verstärkte Schaumbildung Luft angesaugt werden, wodurch der Pumpendruck abfällt und somit die Reinigungsleistung gemindert wird. Die Kombination mit b) führt ebenfalls zu einem verstärkten Aktivchlorabbau unter gleichzeitigem Verlust der - 30 schauminhibierenden Wirkung, wobei der Zusatznutzen der schauminhibierenden Verbindungen durch die Gegenwart von aktivchlorabspaltenden Verbindungen fast aufgehoben wird. Schließlich führt auch die Kombination mit c) zur gegenseitigen Beeinflussung und Aufhebung der Einzelwirkungen. Das hat immer wieder zur Suche nach einer Lösung dieses Problems geführt. Dabei sind die unterschiedlichsten Wege beschritten und beschrieben worden.

Aufgabe der Erfindung war es daher, einen neuen Weg aufzuzeigen, der es ermöglicht, zumindest die 35 erwähnten Zusatzwirkstoffe gegenüber den aktivchlorabspaltenden Verbindungen zu stabilisieren. Aus der deutschen Auslegeschrift 16 17 088 ist bekannt, daß der Zusatz von weißem Paraffinöl zu trockenen Mischungen aus Alkaliphosphaten und -silikaten, nichtionischen Tensiden und Aktivchlorträgern eine Verbesserung der Lagerstabilität der Reinigungsmittel bewirkt, was insbesondere durch gute, d.h. niedrige 40 Schaumwerte dokumentiert wird.

Nach der Lehre der europäischen Patentschrift 54094 wird ein entsprechendes Ergebnis dadurch erzielt, daß der Aktivchlorträger in körniger Form, überzogen mit einer dünnen hydrophoben Schicht eines Diesters der Phthalsäure oder der Adipinsäure mit einem C₄₋₁₈-Alkanol, eingesetzt wird.

Überraschenderweise wurde nun gefunden, daß der Zusatz geringer Mengen an bestimmten Polysacchariden zu den pulverförmigen Bestandteilen von aktivchlorhaltigen, maschinell anwendbaren Geschirreinigungsmitteln eine unerwartet gute Schutzfunktion für aktivchlorinstabile Verbindungen bewirkt. 45

Die Erfindung betrifft daher pulverförmige, aktivchlorhaltige, maschinell anwendbare Geschirreinigungsmittel auf Basis von Alkalitriphosphaten, Alkalimetasilikaten und/oder Alkalicarbonaten und/oder Alkalisulfaten, schwachschäumenden nichtionischen Tensiden und gegebenenfalls weiteren aktivchlorempfindlichen Verbindungen, die dadurch gekennzeichnet sind, daß sie einen Zusatz an 0,005 bis 0,5, vorzugsweise 0,01 bis 0,15 Gewichtsprozent, bezogen auf das gesamte Reinigungsmittel, an Polysacchariden enthalten. 50

Als Polysaccharide können solche mit Molgewichten von 100 000 bis 10 000 000 wie Alginat und vorzugsweise Xanthangummi verwendet werden. Die Zusatzmenge liegt damit an der unteren Grenze oder weit unter den Mengen, die üblicherweise beim bekannten Zusatz dieser Substanzen als Verdickungsmittel für flüssige oder zu verflüssigende aktivchlorfreie Reinigungsmittel verwendet werden (z.B. US-PS 4 260 528, US-PS 4 226 736, WO 83/3621, DE-OS 33 01 577). Der Zusatz erfolgt durch gemeinsames trockenes Mischen der pulverförmigen Reinigungsmittelbestandteile in dafür bekannten Vorrichtungen.

Unter "Xanthangummi" wird hier in Anlehnung an Römpps Chemie-Lexikon, 7. Auflage (1973), Seiten 1355 und 1356 und Kirk-Othmer "Encyclopedia of Chemical Technology", 3. Auflage (1980), Band 12, Seiten 62 bis 64 ein Produkt verstanden, das unter der angelsächsischen Bezeichnung "Xanthan Gum" bekannt ist.

Xanthangummi ist ein hochmolekulares Polysaccharid, d.h. ein exozelluläres Heteropolysaccharid mit einem Molgewicht von etwa 2 000 000 bis 10 000 000 und höher, das von verschiedenen Xanthomonasarten, zum Beispiel *Xanthomonas campestris*, produziert wird. Es sind hydrophile Kolloide. Zahlreiche Veröffentlichungen befassen sich mit ihrer Herstellung durch die aerobe Vermehrung und Züchtung von Bakterien der Gattung *Xanthomonas* in wäßrigen Nährmedien. Die grundlegenden Arbeiten sind in der US-PS 3 000 790 beschrieben.

Derartige Produkte sind handelsüblich und werden beispielsweise von der Firma Kelco Comp. Oklahoma/USA unter dem Namen Kelzan ® vertrieben und in Kelco "Xanthan Gum", 2. Auflage (1975) beschrieben.

Auch Alginat, vorzugsweise die Natriumsalze der Alginsäure mit Molgewichten von etwa 100 000 bis 240 000, werden u.a. von der Firma Kelco Comp. unter der Bezeichnung Kelco-gel® vertrieben.

Die Schonung der organischen Zusatzstoffe vor dem Angriff von Aktivchlorverbindungen in alkalisch reagierenden Reinigungsmitteln ist umso überraschender, als für Kelzan ® bekannt ist, daß das Polysaccharid zwar mit nichtionischen Tensiden sehr gut verträglich ist, aber von stark oxidierend wirkenden Verbindungen wie Perverbindungen oder Hypochloriten abgebaut wird.

Als Alkalitriphosphate werden die Alkalisalze des Pentaalkalitriphosphats, insbesondere Pentanatriumtriphosphat, wasserfrei oder als Hexahydrat und beliebige Mischungen der beiden Formen in Mengen von 5 bis 60, vorzugsweise 10 bis 55 Gewichtsprozent, bezogen auf das Gesamtgemisch des Reinigungsmittels, eingesetzt. Die Alkalimetasilikate, deren Einsatz erforderlich ist, um den Reinigungsmitteln den für die Reinigungswirkung notwendigen alkalischen pH-Wert von 11 bis 14 zu vermitteln und außerdem die Korrosionswirkung der Triphosphate zu unterdrücken, werden üblicherweise als $\text{Na}_2\text{O} : \text{SiO}_2 = 1 : 1$ -Verbindungen, sowohl als wasserfreies Natriummetasilikat als auch hydratwasserhaltig, eingesetzt. Ihr Anteil am Gesamtgemisch des Reinigungsmittels beträgt 10 bis 60, vorzugsweise 15 bis 50 Gewichtsprozent, bezogen auf die wasserfreien Verbindungen.

Als zusätzliche Alkalispender werden meist noch geringe Mengen an Alkalicarbonaten zugesetzt. Die Einsatzmenge beträgt 0 bis 15, vorzugsweise 1 bis 10 Gewichtsprozent. Auch hierbei wird bevorzugt das Natriumsalz verwendet.

Zur Streckung der Rezeptur können auch noch geringe Mengen reinigungsinaktiver anorganischer Salze wie Alkalisulfate, vorzugsweise Natriumsulfat, zugesetzt werden. Es handelt sich dabei dann um Mengen von 0 bis 15, vorzugsweise von 1 bis 10 Gewichtsprozent.

Die erfindungsgemäßen Reinigungsmittel können in Kombination mit dem eingesetzten Triphosphat auch noch andere anorganische Phosphataustauschstoffe enthalten. Zu den bevorzugten anorganischen Phosphataustauschstoffen gehören die synthetisch hergestellten wasserunlöslichen Zeolithe vom Typ NaA oder NaX, wie sie beispielsweise in den US-amerikanischen Patentschriften 2 882 243 und 2 882 244 beschrieben sind. Sie werden in Mengen von 3 bis 50, vorzugsweise von 5 bis 35 Gewichtsprozent, bezogen auf das gesamte Reinigungsmittel, eingesetzt. Neben ihrer reinigungsverstärkenden Wirkung zeigen die Zeolithe eine zusätzliche korrosionsinhibierende Wirkung in bezug auf Dekorglasuren auf Porzellan oder Keramik, die über die der bekannten Tripolyphosphat/Metasilikat-Mischungen hinausgeht.

Diese Zeolithe können gegebenenfalls auch in Form von lagerstabilen, gut fließfähigen wäßrigen Suspensionen mit möglichst hohem Zeolithgehalt weiterverarbeitet, d.h. in Reinigungsmittelrezepturen eingearbeitet werden. Dabei ist es vorteilhaft, den Suspensionen zur Optimierung ihrer Lager- und Transportstabilität sogenannte Stabilisatoren zuzusetzen. Hierzu ist unter anderem gemäß der DE-OS 34 08 040 ein Zusatz von 0,01 bis 0,25 Gewichtsprozent, bezogen auf die gesamte zu stabilisierende wäßrige Zeolith-Suspension an Xanthangummi vorgeschlagen worden. Wenn auch diese Xanthangummimengen im Rahmen der hier erfindungsgemäß verwendeten Mengen liegen, so war aus diesem Stand der Technik jedoch nicht die Lehre herzuleiten, daß Xanthangummizusätze, insbesondere auch bei zeolithfreien Reinigungsmittelzusammensetzungen, zum Schutz organischer Verbindungen vor dem Angriff von aktivchlorabspaltenden Verbindungen zu dienen geeignet sind.

Zu den aktivchlorabspaltenden Verbindungen gehören die Chlorderivate der Isocyanursäure, vorzugsweise die Trichlorisocyanursäure und das Natrium-dichlorisocyanurat und dessen Dihydrat. Ihre Zusatzmengen betragen 0,2 bis 5, vorzugsweise 0,2 bis 2,5 Gewichtsprozent.

Für die Herstellung der erfindungsgemäßen Reinigungsmittel geeignete bekannte schwachschäumende nichtionische Tenside a) sind Anlagerungsprodukte von Ethylenoxid an Alkylphenole und vorzugsweise Fettalkohole auf Basis von Kokosöl oder Talgfett, d.h. mit einer Alkylkettenlänge von 12 bis 18 Kohlenstoffatomen und deren analoge, auf petrochemischem Wege gewonnene Verbindungen, die vorzugsweise mit Ethylenoxid sowie gegebenenfalls auch zusätzlich mit Propylenoxid umgesetzt worden sind. Sie werden in Mengen von 0,2 bis 3, vorzugsweise von 0,2 bis 2,0 Gewichtsprozent eingesetzt.

Als gegebenenfalls zuzusetzende schauminhibierende Verbindungen b) kommen die in der deutschen Offenlegungsschrift 34 00 003 genannten paraffinhaltigen Entschäumungskompositionen in Betracht. Hierbei handelt es sich um physikalische Mischungen aus pyrogener hydrophobierter Kieselsäure und bei Raumtemperatur festen Paraffinwachsen oder Paraffinwachsgemischen als Dispersion in flüssigen oder Komposition auf festen Trägermaterialien. Ihre Konzentration beträgt 0 bis 5, vorzugsweise 0,05 bis 5 und insbesondere 0,5 bis 5 Gewichtsprozent.

Als reinigungsverstärkende Zusätze c), die gegebenenfalls auch zugesetzt werden können, eignen sich die in den deutschen Offenlegungsschriften 34 28 833, 34 28 834 und 34 28 848 genannten Verbindungen vom Typ der end-oder innenständigen Epoxyalkane, die mit Mono-oder Diethanolamin umgesetzt und gegebenenfalls noch ethoxyliert beziehungsweise propoxyliert wurden, der primären, gerad-oder verzweigt-kettigen C₈-C₁₆-Alkanole, die gegebenenfalls noch propoxyliert sein können oder primäre C₈-C₁₈-Alkylamine, die gegebenenfalls alkoxyliert oder quaterniert sein können. Ihre Menge macht dann 0,1 bis 10, vorzugsweise 0,2 bis 5 Gewichtsprozent aus.

Alle Gewichtsangaben beziehen sich auf 100 % Gesamtgewicht der erfindungsgemäßen Reinigungsmittel.

Beispiele

Folgende Rezeptur wurde allen Beispielen als Grundrezeptur zugrunde gelegt:

38 Gew.-% Pentanatriumtriphosphat, wasserfrei
45 Gew.-% Natriummetasilikat, wasserfrei
7 Gew.-% Natriumcarbonat, wasserfrei
Rest Wasser

Die Rohstoffe wurden gemeinsam mit Wasser in einem Lödige-Mischer vermischt bis ein homogenes Agglomerat gebildet war, das im Anschluß daran in einem Luftstrom von 80 °C bis zu dem angegebenen Wasser-gleich Restfeuchtegehalt getrocknet wurde. Prinzipiell ist diese Rezeptur auch durch gekörnte, gegebenenfalls wasserhaltige Rohstoffe aufmischbar.

Die flüssigen Bestandteile wurden auf diese Grundrezeptur in bekannter Weise aufgedüst. Die Zugabe des pulverförmigen Polysaccharids erfolgte vor der Zugabe des pulverförmigen oder granulierten Aktivchlorträgers.

Beispiel 1

Um die Aktivchlorstabilität einer Xanthangummi-haltigen Rezeptur im Vergleich zu einer davon freien Rezeptur zu testen, wurden folgende Reinigungsmittelmischungen gelagert:

Rezeptur a 99 Gew.-% Grundrezeptur
1 Gew.-% Trichlorisocyanursäure

Rezeptur b 98,9 Gew.-% Grundrezeptur
1 Gew.-% Trichlorisocyanursäure
0,1 Gew.-% Xanthangummi Kelzan ®

Die Lagerung erfolgte unter verschiedenen klimatischen Bedingungen: 40 °C im Trockenschrank, im Klimaschrank bei 40 °C/80 % relative Feuchtigkeit und im Laborklima, d.h. bei 65 % Luftfeuchtigkeit und 22 °C. Die Aktivchlorgehalte wurden jodometrisch bestimmt. Folgende Aktivchlorverluste wurden nach 24-wöchiger Lagerung ermittelt:

Tabelle 1: Lagerverhalten von Geschirreinigungsmitteln in bezug auf den Aktivchlorverlust (Ausgangswert für Aktivchlor nach frischer Mischung: 100 %)

	Laborklima	Trockenschrank	Klimaschrank
Rezeptur a	13 %	24 %	16 %

Rezeptur b	8 %	37 %	25 %
------------	-----	------	------

Das Beispiel zeigt, daß für die polysaccharid-haltige Rezeptur b) tendenziell vergleichbare Aktivchlorverluste wie für die davon freie Variante a) erhalten werden. Daß diese bekannten Verluste etwas erhöht sind, war auf Grund der Oxidationsempfindlichkeit von Kelzan ® zu erwarten.

Beispiel 2

Dieses Beispiel zeigt am Schaumverhalten der Reinigungsmittelrezepturen, daß bei gleichzeitiger Anwesenheit eines Aktivchlor trägers und eines nichtionischen Tensids letzteres in Gegenwart eines Polysaccharids deutlich weniger zerstört wird.

Folgende Reinigungsmittelrezepturen wurden nach oben angeführtem Schema aufgemischt:

Rezeptur a 99 Gew.-% Grundrezeptur

1 Gew.-% Umsetzungsprodukt von 1 Mol C₁₂₋₁₈-Fettalkohol mit 5 Mol Ethylenoxid

Rezeptur b 98 Gew.-% Grundrezeptur

1 Gew.-% Tensid (wie Rezeptur a)

1 Gew.-% Trichlorisocyanursäure

Rezeptur c 97,9 Gew.-% Grundrezeptur

1 Gew.-% Tensid (wie Rezeptur a)

1 Gew.-% Trichlorisocyanursäure

0,1 Gew.-% Xanthangummi Kelzan ®

Diese Reinigungsmittelzusammensetzungen wurden ebenfalls unter den in Beispiel 1 angegebenen verschiedenen klimatischen Bedingungen gelagert. Während der Lagerung der Reinigungsmittel reagierte das Tensid mit dem Aktivchlorträger, was daran zu erkennen war, daß die Reaktionsprodukte beziehungsweise deren Zwischenprodukte zu relativ starker Schaumbildung des Mittels führte. Das aber ist bei der maschinellen Reinigung sehr unerwünscht, weil daraus ein Druckabfall an der Reinigungsmittelumwälzpumpe resultiert, was gleichbedeutend ist mit einer verringerten mechanischen Wirkung der Maschine.

Während der Lagerung der Reinigungsmittel wurde in gewissen Abständen ihr Schaumverhalten sowie ihr Aktivchlorgehalt überprüft. Hierzu wurde eine Miele-HGSM benutzt. Die Ergebnisse sind den nachfolgenden Tabellen 2 und 3 zu entnehmen.

Tabelle 2: Druckabfall (in %) in einer HGSM durch
Schaumbildung der Rezepturen 2 b und 2 c in
Abhängigkeit von der Lagerzeit und den Lager-
bedingungen

Rezeptur		4 Wochen	8 Wochen	12 Wochen
b	L	0	5	22
	T	24	49	31
	K	30	45	33
c	L	0	9	4
	T	19	47	18
	K	0	35	0

L = Laborklima, 22 °C/65 % r. F.
 T = Trockenschrank, 40 °C
 K = Klimaschrank, 40 °C/80 % r. F.

Die in der Tabelle 2 angegebenen Werte für das Schaumverhalten sind Relativwerte, bezogen auf das Druckverhalten der HGSM beim aktivchlorfreien Reiniger 2 b (= 100 %). Im Schaumverhalten verhielt sich das Xanthangummi-haltige Reinigungsmittel deutlich günstiger als der Xanthangummi-freie. Teilweise waren die Werte fast so günstig, wie bei der aktivchlorfreien Rezeptur 2 a.

Tabelle 3: - Aktivchlorverlust (in %) der Rezepturen 2 b und
2 c in Abhängigkeit von der Lagerzeit und den
Lagerbedingungen

Rezeptur		4 Wochen	8 Wochen	12 Wochen
b	L	25	22	31
	T	47	51	60
	K	56	62	78
<hr/>				
c	L	21	21	18
	T	48	48	57
	K	41	65	71
L = Laborklima,		22 °C/65 % r. F.		
T = Trockenschrank,		40 °C		
K = Klimaschrank,		40 °C/80 % r. F.		

Die Werte in Tabelle 3 zeigen eindeutig, daß für die Xanthangummi-haltige Rezeptur wiederum kein erhöhter Aktivchlorverlust erhalten wurde.

Beispiel 3

Um zu zeigen, daß die Herabsetzung der Schaumbildung durch ein Polysaccharid nicht tensidspezifisch ist, wurden die Versuche auf weitere reinigungsmittelübliche Tenside ausgedehnt, nämlich auf das Umsetzungsprodukt von 1 Mol C₁₂₋₁₈-Alkohol mit 2 Mol Ethylenoxid und 4 Mol Propylenoxid und 1 Mol Nonylphenol mit 3 Mol Ethylenoxid.

Von diesen beiden Tensiden ist bekannt, daß sie im Rahmen von handelsüblichen HGSM-Reinigungs-
mitteln in Gegenwart von Aktivchlorverbindungen nach der Lagerung zu starker Schaumentwicklung neigen.
Gemäß Rezepturvariante 2 c wurden beide Tenside in eine Xanthangummi-haltige Rezeptur eingearbeitet.

Rezeptur a 97,9 Gew.-% Grundrezeptur

1 Gew.-% Nonylphenoethoxylat
1 Gew.-% Trichlorisocyanursäure
0,1 Gew.-% Xanthangummi

Rezeptur b 97,9 Gew.-% Grundrezeptur
 1 Gew.-% C₁₂₋₁₈-Alkohol-ethoxy-propoxylat
 1 Gew.-% Trichlorisocyanursäure
 0,1 Gew.-% Xanthangummi

5

Nach 24 Wochen Lagerung wurde der Druckabfall an der Reinigerpumpe bei Ablauf eines Reinigungsprogrammes gemessen. Die in der nachfolgenden Tabelle 4 wieder angegebenen Werte für das Schaumverhalten sind Relativwerte, bezogen auf das Druckverhalten der HGSM ohne Einsatz von Reinigungsmittel (Maximaldruck).

10

Tabelle 4: Druckabfall (in %) in einer HGSM durch
 Schaumbildung von verschiedenen Rezepturen in
 Abhängigkeit der Lagerbedingungen nach 24 Wochen

15

Lagerung			
	Laborklima	Trockenschrank	Klimaschrank
Rezeptur a	8	8	7
Rezeptur b	8	20	8

25

Die Ergebnisse in Tabelle 4 zeigen den gleichen Befund wie in Beispiel 2: Xanthangummi wirkt tensidstabilisierend.

30

Beispiel 4:

Bei den bisherigen Versuchen wurde als Aktivchlorträger Trichlorisocyanursäure eingesetzt. In diesem Beispiel soll gezeigt werden, daß bei Verwendung anderer Chlorträger ebenfalls eine Stabilisierung des Tensides bei vergleichbarer Chlorstabilität erreicht wird. Als Chlorträger wurden eingesetzt:

35

Na-dichlorisocyanurat
 Na-dichlorisocyanurat-Dihydrat
 Trichlorisocyanursäure

40

Mit diesen Chlorträgern wurden folgende Rezepturen hergestellt, die im Aktivchlor-Gehalt alle gleich waren:

Rezeptur a 97,6 % Grundrezeptur
 1 % Tensid (in allen Beispielen wie in Rezeptur 2 a)
 1,4 % Na-dichlorisocyanurat

45

Rezeptur b 97,5 % Grundrezeptur
 1 % Tensid
 1,4 % Natrium-dichlorisocyanurat
 0,1 % Xanthangummi

50

Rezeptur c 97,4 % Grundrezeptur
 1 % Tensid
 1,6 % Na-dichlorisocyanurat-Dihydrat

55

Rezeptur d 97,3 % Grundrezeptur
 1 % Tensid
 1,6 % Na-dichlorisocyanurat-Dihydrat
 0,1 % Xanthangummi

5

Rezeptur e 98,0 % Grundrezeptur
 1 % Tensid
 1 % Trichlorisocyanursäure

10

Rezeptur f 97,9 % Grundrezeptur
 1 % Tensid
 1 % Trichlorisocyanursäure
 0,1 % Xanthangummi

15

Die Reinigungsmittel wurden 24 Wochen lang im Trockenschrank bei 40 °C und im Klimaschrank bei 40 °C und 80 % r.F. gelagert. Nach Beendigung der Lagerung wurden der Aktivchlorgehalt überprüft. Die Ergebnisse sind in der nachfolgenden Tabelle 5 zusammengefaßt.

20

Tabelle 5: Aktivchlorverlust (in %) von HGSM-Rezepturen nach
 4 Wochen Lagerung in Abhängigkeit von den Lager-
 bedingungen

25

Rezeptur	Trockenschrank	Klimaschrank
a	39	77
b	37	73
c	31	75
d	30	65
e	86	97
f	84	97

30

35

40

45

50

Auch für diese Aktivchlorträger wurde bei den Xanthangummi-haltigen Varianten kein erhöhter Aktivchlorverlust festgestellt.

Zusätzlich wurden nach der Lagerung das Schaumverhalten in der HGSM überprüft. Die Ergebnisse sind in der nachfolgenden Tabelle 6 zusammengefaßt.

55

Tabelle 6: Vergleich des Schaumverhaltens von Xanthangummi-haltigen gegenüber Xanthangummi-freien Reinigungsmittelrezepturen in Abhängigkeit von den Lagerbedingungen

Trockenschrank/24 Wochen

ohne Kelzan		mit Kelzan
Rezeptur a	schlechter als	Rezeptur b
Rezeptur c	vergleichbar	Rezeptur d
Rezeptur e	schlechter als	Rezeptur f

Klimaschrank/24 Wochen

Rezeptur a	schlechter als	Rezeptur b
Rezeptur c	vergleichbar	Rezeptur d
Rezeptur e	schlechter als	Rezeptur f

Im direkten Paarvergleich wurde bei sonst gleicher Zusammensetzung ein günstigeres Schaumverhalten bei den xanthangummi-haltigen (Kelzan ®) Rezepturen beobachtet.

Beispiel 5

Dieses Beispiel zeigt, daß durch ein Polysaccharid auch weitere Reinigungsmittelbestandteile, die normalerweise vom Aktivchlorträger angegriffen werden, stabilisiert werden können. Folgende Rezepturvarianten wurden hergestellt und unter verschiedenen Klimabedingungen gelagert:

Rezeptur a 98 % Grundrezeptur
1 % Trichlorisocyanursäure
1 % Entschäumer

Rezeptur b 97,9 % Grundrezeptur
1 % Trichlorisocyanursäure
1 % Entschäumer
0,1 % Xanthangummi

Der Entschäumer war flüssig und bestand aus 95,0 Gewichtsteilen 2-n-Octyldecanol, 0,5 Gewichtsteilen Vaseline, 1,7 Gewichtsteilen Paraffinwachs mit einem Erstarrungspunkt von 42 bis 44 °C, 2,2 Gewichtsteilen eines mikrokristallinen Waxes mit einem Erstarrungspunkt von 85 bis 86 °C und 0,6 Gewichtsteilen hydrophobierter Kieselsäure, wie in der DE-OS 34 00 003 beschrieben.

Zur Überprüfung der Wirksamkeit des Entschäumers wurden im Reinigungsgang der HGSM zur Reinigungsmittellösung 30 g Vollei hinzugesetzt; dadurch wurde in der Maschine bei Umwälzung der Reinigungsmittelflotte ein stabiler Schaum erzeugt. Dieser Schaum war so stabil, daß er sich schon nach geringer Umwälzzeit so stark aufgebaut hatte, daß die Maschine überschäumte.

Durch den Zusatz des Entschäumers wurde die Schaumbildung zwar nicht vermieden, jedoch wurde der Schaum so stark destabilisiert (instabil), daß während des gesamten Reinigungsganges ein bestimmtes Schaumvolumen nicht überschritten wurde. Die Stabilität dieses Nahrungsmittelschaumes ließ sich mit Hilfe von 2 Methoden messen:

- 5 a) die bereits beschriebene Messung des Pumpendruckes;
- b) kurzes Öffnen der HGSM und visuelle Beobachtung des Schaumzerfalls:

Instabile Schäume zerfallen wenige Sekunden nach Beendigung der Umwälzung.

Stabile Schäume können bis in den Minutenbereich hinein existent bleiben.

Die Ergebnisse sind in der nachfolgenden Tabelle 7 zusammengefaßt.

10

Tabelle 7: Lagerverhalten von Reinigungsmitteln mit
Entschäumergehalt im Laborklima

15

	Anfangswert	12 Wochen	24 Wochen
20 Rezeptur a	instabiler Schaum	stabiler Schaum	stabiler Schaum
25 Rezeptur b	instabiler Schaum	instabiler Schaum	instabiler Schaum

30 Aus Tabelle 7 ist ersichtlich, daß bei der Xanthangummi-haltigen Rezeptur während einer Lagerzeit von 24 Wochen die destabilisierende Wirkung von Nahrungsmittelschaum voll erhalten blieb, während bei der Xanthangummi-freien Rezeptur deutliche Leistungseinbußen beobachtet wurden.

Ein erhöhter Aktivchlorverlust wurde nicht festgestellt.

35

Ansprüche

1. Pulverförmige, aktivchlorhaltige, maschinell anwendbare Geschirreinigungsmittel auf Basis von Alkalitriphosphaten, Alkalimetasilikaten und/oder Alkalicarbonaten und/oder Alkalisulfaten, schwachschäumenden nichtionischen Tensiden und gegebenenfalls weiteren aktivchlorempfindlichen Verbindungen, dadurch gekennzeichnet, daß sie einen Zusatz von 0,005 bis 0,5 Gewichtsprozent, vorzugsweise 0,01 bis 0,2 Gewichtsprozent, bezogen auf das gesamte Reinigungsmittel, an Polysacchariden enthalten.

2. Reinigungsmittel nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß sie als Polysaccharid Xanthangummi enthalten.

45 3. Reinigungsmittel nach den Ansprüchen 1 und 2, dadurch gekennzeichnet, daß sie zusätzlich 0 bis 5, vorzugsweise 0,05 bis 5 und insbesondere 0,5 bis 5 Gewichtsprozent an schauminhibierenden Verbindungen enthalten.

4. Reinigungsmittel nach Ansprüchen 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß sie als schauminhibierende Verbindung paraffinhaltige Kompositionen enthalten.

50 5. Reinigungsmittel nach den Ansprüchen 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß sie zusätzlich 0,1 bis 10, vorzugsweise 0,2 bis 5 Gewichtsprozent an reinigungsverstärkenden Verbindungen enthalten.

55



Europäisches
Patentamt

EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

Nummer der Anmeldung

EP 87 10 2916

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betrifft Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int. Cl. 4)
Y	EP-A-0 077 588 (UNILEVER NV) * Beispiel G, Ansprüche 1-7 *	1	C 11 D 3/22

Y	US-A-3 666 679 (H.E. CROTTY et al.) * Beispiel 9, Anspruch 1 *	1	

D, A	DE-A-3 408 040 (HENKEL KGaA) * Seite 4, Absatz 3 - Seite 5, Anspruch 1 *	1, 2	

A	DE-A-1 617 088 (FMC CORP.) * Anspruch 1 *	1	

A	DE-A-2 216 321 (COLGATE-PALMOLIVE CO.) * Beispiel 6, Ansprüche 1-4 *	1	

A	US-A-4 532 063 (T.D. GUELDENZOPF) * Anspruch 1 *	1	C 11 D 3/22

Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt.			
Recherchenort BERLIN		Abschlußdatum der Recherche 05-06-1987	Prüfer SCHULTZE D
<p>KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTE</p> <p>X : von besonderer Bedeutung allein betrachtet Y : von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer anderen Veröffentlichung derselben Kategorie A : technologischer Hintergrund O : mündliche Offenbarung P : Zwischenliteratur T : der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze</p> <p>E : älteres Patentedokument, das jedoch erst am oder nach dem Anmeldedatum veröffentlicht worden ist D : in der Anmeldung angeführtes Dokument L : aus andern Gründen angeführtes Dokument & : Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument</p>			