

(19)



Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets

(11)

Veröffentlichungsnummer:

**0 256 148
A1**

(12)

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

(21)

Anmeldenummer: **86111182.1**

(51)

Int. Cl.⁴: **C11D 1/72** , **C11D 3/04** ,
C11D 3/20

(22)

Anmeldetag: **12.08.86**

Die Bezeichnung der Erfindung wurde geändert
(Richtlinien für die Prüfung im EPA, A-III, 7.3).

(43)

Veröffentlichungstag der Anmeldung:
24.02.88 Patentblatt 88/08

(84)

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

(71)

Anmelder: **Joh. A. Benckiser GmbH**
Benckiserplatz 1
D-6700 Ludwigshafen/Rh. 1(DE)

(72)

Erfinder: **Ussat, Wolfgang, Dr.**
Untere Hart 71
D-6703 Limburgerhof(DE)
Erfinder: **Ahnsorge, Harald**
Bad Aussee Strasse 17
D-6700 Ludwigshafen(DE)

(74)

Vertreter: **Grussdorf, Jürgen, Dr.**
Patentanwälte Zellentin & Partner
Rubensstrasse 30
D-6700 Ludwigshafen(DE)

(54)

**Flüssiges, granuliertes oder pulverförmiges Reinigungsmittel, insbesondere für
Geschirrspülmaschinen.**

(57)

Die vorliegende Erfindung betrifft ein flüssiges,
granuliertes oder pulverförmiges Reinigungsmittel,
insbesondere für Geschirrspülmaschinen, das Citro-
nensäure und nichtionische Tenside enthält sowie
seine Verwendung.

EP 0 256 148 A1

Flüssiges, granuliertes oder pulverförmiges Reinigungsmittel, insbesondere für Geschirrspülmaschinen, sowie seine Verwendung

Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist ein neuartiges Reinigungsmittel, insbesondere für Geschirrspülmaschinen, und seine Verwendung.

Es ist bekannt, daß bei gelegentlich auftretenden, unvermeidlichen technischen Störungen des Ionenaustausches von Geschirrspülmaschinen, die der Enthärtung des zum Reinigen verwendeten Wassers dienen, aber auch bei nicht ausreichender Dosierung des Reinigers, insbesondere im Bereich der Türdichtungen, Schlauchanschlüsse und strömungsarmen Zonen der Maschine, d.h. dort wo die Oberflächen nicht dem direkten und intensiven Betriebsdruck der Reinigungsflotte ausgesetzt sind, sich im Laufe der Zeit Ablagerungen von Schmutz, Reinigungsmittelrückständen und Kalk absetzen.

Diese Schmutzablagerungen bieten einen unerwünschten Nährboden für Fäulnisprozesse, die sich durch eine unangenehme Geruchsbildung, insbesondere beim Öffnen der Spülmaschinen nach längerem Nichtgebrauch bemerkbar machen.

Optisch machen sich solche Verunreinigungen u.A. auch durch ein stumpfes graues Bild, insbesondere auf den an sich blanken Edelstahlteilen der Geschirrspülmaschine bemerkbar. Darüberhinaus führen diese Verunreinigungen auch zu einer Schädigung der Dichtungsmaterialien, vor allem an den Türen und der Schläuche.

Die handelsüblichen, pulverförmigen, alkalischen oder sauren Geschirr-, Reinigungs- bzw. Klarspülmittel eignen sich nicht oder nur unzureichend zur Reinigung, da sie insbesondere bei der bestimmungsgemäß notwendigen Dosierung des Reinigers solche Ablagerungen nicht ausreichend ablösen, sondern im Gegenteil insbesondere im Zusammenhang mit hartem Wasser zu einem zusätzlichen Ausfall von "Kalkseifen" führen.

Man ist daher bisher praktisch auf eine manuelle Reinigung solcher Problemzonen und verschmutzten Oberflächen durch Besprühen oder Bestreichen mit starken, die Haut reizenden Säuren, wie Salzsäure, Ameisensäure etc. angewiesen, in denen sich diese Kalkablagerungen lösen, die andererseits aber bei zu langer Einwirkung die Stahloberflächen der Maschine selbst angreifen.

Die bisher zur automatischen Reinigung der Geschirrspülmaschinen angebotenen Produkte basieren weitgehend auf der Verwendung von Citronensäure, bzw. anderen mehrwertigen und/oder Hydroxygruppen haltigen Carbonsäuren (vergl. EP 00 33 111 bzw. DE-A 30 02 789).

Da diese Säuren, vorzugsweise Citronensäure und Weinsäure, nur eine mittlere bis schwache Acidität besitzen, wodurch nur ein Teil ihrer potentiellen Säurewirkung ausgenutzt wird, und darüberhinaus schwer lösliche Calciumverbindungen bilden, war man gezwungen von diesen Verbindungen relativ große Mengen einzusetzen, um befriedigende Reinigungseffekte zu erzielen.

Es bestand daher das Bedürfnis, ein Reinigungsmittel zu finden, durch das einfach und wirtschaftlich in möglichst kurzen Zeiten die störenden Belege, insbesondere von Geschirrspülmaschinen, abgelöst werden können, ohne daß dadurch eine Korrosion der Geschirrspülmaschine selbst, insbesondere ihrer Edelstahlf Flächen eintritt.

Die Lösung dieser Aufgabe wird durch die Ansprüche beschrieben.

In der unveröffentlichten DE-P 35 42 970.4 der Anmelderin ist beschrieben, daß man die Reinigungswirkung von Citronensäure dadurch verstärken kann, daß man diese durch Zusatz von AlCl_3 oder FeCl_3 aktiviert. Für die dort beschriebene Verwendung als flüssiges Sanitärreinigungs- und Entkalkungsmittel müssen diese Substanzen darüberhinaus noch Verdickungsmittel enthalten. Obwohl solche Mittel Kalkablagerungen gut auflösen und daher zur Reinigung von Kunststoff- und/oder Gußeisen- und/oder Porzellanbehältern und Rohren gut geeignet sind, können diese Mittel zur Reinigung von Geschirrspülmaschinen nicht verwendet werden, da sie die Stahl- und sonstigen Metallteile dieser Maschine zu stark angreifen würden.

Überraschenderweise hat sich nun gezeigt, daß eine Aktivierung der Wirkung von Citronensäure, insbesondere bei Verwendung als Reinigungsmittel in Geschirrspülmaschinen, auch durch den Zusatz von Amidosulfonsäure und/oder Aluminiumsulfat erfolgen kann und daß die so erhaltenen wässrigen Lösungen auf Edelstahlf lächen praktisch nicht korrodierend einwirken. Um eine ausreichende Benetzung der meist fetthaltigen Ablagerungen zu bewirken, ist es notwendig diesen Mitteln zusätzlich Tenside beizufügen, wobei zur Verhinderung übermäßigen Schäumens entsprechende, ansich bekannte, schwach schäumende, nicht ionische Tenside eingesetzt werden.

Amidosulfonsäure ist als feste, geruchsfreie, fast ungiftige, nicht hygroskopische Säure, die sich sehr gut in Wasser löst und kalkauflösend wirkt, für die erfindungsgemäße Aktivierung sehr gut geeignet. Aluminiumsulfat, das sich in Wasser ebenfalls leicht mit saurer Reaktion löst, hat außer der guten

Aktivierung der Citronensäure noch den Vorteil als anorganische Verbindung besonders umwelt-schonend zu sein. Obwohl eine Aktivierung der Citronensäure auch schon bei Zusätzen von 10-20 % beobachtet wird, wird eine optimale Aktivierung bei Zusätzen von 30 - 50 % beobachtet. Darüberhinaus tritt weniger die Aktivierung der Citronensäure als der saure Effekt der Verbindungen selbst in Erscheinung, was bei Amidosulfonsäure zu einer unerwünschten Absenkung der pH-Werte der Reinigungsflotten führt.

Durch den Einsatz solcher Mittel wird einerseits eine rasche Auflösung der Kalk-und Reinigungsmittelrückstände und andererseits ein Abbau der fetthaltigen Anschmutzungen bei Geschirr spülmaschinen bewirkt, wodurch auch eine bakteriologisch einwandfreie Reinigung erreicht wird. Gleichzeitig verhindert der Zusatz der "aktivierenden Säuren" auch die Bildung unlöslicher Calciumcitrate, was insbesondere bei Verwendung harter Spülwässer bisher zu befürchten war.

Die erfindungsgemäßen Reiniger liegen als festes, granuliertes oder pulverförmiges Reinigungsmittel vor, können jedoch zur einfachen Dosierung und Handhabung auch mit Wasser oder wässrigem Alkohol in flüssige Form gebracht werden.

Das Reinigungsmittel setzt sich wie folgt zusammen:

50 Teile Citronensäure

30-50 Teile Amidosulfonsäure und/oder Aluminiumsulfat

0,1-6 Teile schwach schäumendes, nicht ionisches Tensid sowie ggf.

0-200 Teile Wasser oder wässriger Alkohol.

In Spezialfällen kann das Reinigungsmittel noch 0.1 - 3, insbesondere 0,5 bis 2 Teile Farb- und/oder Duftstoffe und/oder Korrosioninhibitoren enthalten.

Da diese Substanzen die eigentliche Reinigungswirkung nicht beeinflussen, sondern lediglich zur Verbesserung des Aussehens und des Geruches zugegeben werden, ist ihre Menge und Auswahl unkritisch. Es können praktisch alle für diesen Zweck bekannten Stoffe eingesetzt werden, so lange sie gegenüber den übrigen, stark sauren Bestandteilen beständig und inaktiv sind. Dem Fachmann sind dazu eine Vielzahl von Verbindungen bekannt, so daß sich eine ins Einzelne gehende Aufzählung erübrigt.

Die eingesetzten Tenside müssen schwach - schäumend sein. Daher sind nichtionische Tenside am besten geeignet. Als geeignete Tenside wurden Addukte von Ethylenoxid an Alkylphenol mit niedrigem Ethoxylierungsgrad eingesetzt. Addukte von 1 - 7 Mol Ethylenoxid, an native bzw. synthetische Fettalkohole mit 10 - 18 Kohlenstoffatomen bzw. Addukte auf Basis von Oxoalkoholen bzw. Addukte

von 1-7 Mol Ethylenoxid und 1 - 7 Mol Propylenoxid an die entsprechenden Alkohole sowie Ethylenoxidaddukte an höher molekulare Propylenglycole oder Amine mit Molekulargewichten von 1000 - 3500 kommen ebenso in Frage. Bevorzugt eingesetzt werden die am besten biologisch abbaubare Derivate der Fettalkohole bzw. Oxoalkohole mit Ethylenoxid und Propylenoxidgehalten von 2 - 5 Molekülen pro Alkoholmolekül. Obwohl die Tenside in Mengen zwischen 0,1 und 6 Teilen zugesetzt werden können, hat sich eine Menge von 0,5 - 2 Teile als am wirkungsvollsten ergeben, da dabei einerseits eine ausreichende Fettlösung und Benetzung erreicht wird und andererseits die Schaumbildung minimal bleibt.

Die erfindungsgemäßen Produkte sind Konzentrate, die für die eigentliche Anwendung mit Wasser verdünnt werden. Zum Reinigen von Geschirrspülmaschinen hat es als vorteilhaft erwiesen, je nach Verschmutzungsgrad etwa all 20 - 30 Tage einen gesonderten Reinigungsgang mit den erfindungsgemäßen Produkten zwischenzuschieben, wobei die Maschine mit einer Menge von 3 - 20 g des erfindungsgemäßen Mittels pro Liter Spülwasser bei Temperaturen zwischen 40 und 60 °C mindestens 5, vorzugsweise etwa 10 - 20 min kontaktiert wird.

Zur Reinigung im Bereich der Türdichtung, die mit dem Spülwasser nicht in Berührung kommt, ist es möglich z.B. eine 20 %ige Lösung manuell aufzutragen und nach entsprechender Einwirkungszeit feucht abzuwischen oder abzuspülen. Die Anwendung in gewerblichen Maschinen erfolgt am besten mit einer 10 - 30 %igen Lösung, mit der die zu reinigenden Flächen eingesprüht werden. Nach einer Einwirkungszeit von etwa 10 - 30 min bei Raumtemperatur haben sich die Belege gelöst und können mit klarem Wasser abgespült werden.

Die erfindungsgemäßen sauren Reiniger lösen und entfernen Kalk-und Reinigungsmittelrückstände sowie fetthaltige Anschmutzungen aus Geschirrspülmaschinen. Durch die Aktivierung der Citronensäure mit Amidosulfonsäure und/oder Aluminiumsulfat wird die Auflösungsgeschwindigkeit der kalkhaltigen Anschmutzungen dabei gegenüber der Verwendung reiner Citronensäure entsprechender Konzentration auf das Doppelte bis Dreifache gesteigert. Die Verwendung der Aktivatoren verhindert ferner die Bildung schwer löslicher Calciumverbindungen.

In den folgenden Beispielen ist das erfindungsgemäße Mittel näher ausgeführt, ohne daß dadurch die Erfindung beschränkt werden soll.

Beispiel 1:

60 Gewichtsprozent Citronensäure wasserfrei granuliert
 38 Gewichtsprozent Amidosulfonsäure granuliert
 0,2 Gewichtsprozent Duftstoff
 1,8 Gewichtsprozent nichtionisches Tensid auf Basis von Alkohol der Kettenlänge C 13/C 15, an denen 4 Mol Propylenoxid und 2 Mol Ethylenoxid angelagert sind.

Beispiel 2:

55 Gewichtsprozent Citronensäure wasserfrei granuliert
 42 Gewichtsprozent Amidosulfonsäure granuliert
 1,5 Gewichtsprozent nichtionisches Tensid (Addukt von 3 Mol Ethylenoxid und 3 Mol Propylenoxid an Oxoalkohole Kettenlänge C 13/C 15.)
 0,3 Gewichtsprozent Duftstoff
 1,2 Gewichtsprozent Korrosionsinhibitor.

Beispiel 3:

60 Gewichtsprozent Citronensäure wasserfrei granuliert
 38 Gewichtsprozent Aluminiumsulfat granuliert
 0,2 Gewichtsprozent Duftstoff
 1,8 Gewichtsprozent nichtionisches Tensid (Addukt von 2 Mol Ethylenoxid, 4 Mol Propylenoxid an Fettsäure Kettenlänge 12 - 18 C-Atome)

Beispiel 4:

55 Gewichtsprozent Citronensäure wasserfrei granuliert
 42 Gewichtsprozent Aluminiumsulfat granuliert
 1,5 Gewichtsprozent nichtionisches Tensid (Addukt von 2 Mol Ethylenoxid und 4 Mol Propylenoxid an Oxoalkohol Kettenlänge C 13/C 15)
 0,3 Gewichtsprozent Duftstoff
 1,2 Gewichtsprozent Korrosionsinhibitor

Kalklösevermögen / Reinigungsvermögen

Geschirrspülmaschinen des Typs Bosch E 700 wurden mit einer Verschmutzung versehen durch Einbringen von 163 g einer Mischung, bestehend aus 40 g Haferflocken, 30 g Spinat, 15 g Hackfleisch, 24 g Eigelb, 12 g Margarine, 42 g Milch mit 5 g handelsüblichem Geschirrspülmittel benutzt. Die

Maschinen waren nach einmaligem Durchlauf des Normalprogramms mit einem grauen Film belegt. Die Maschinen wurden jeweils nach entsprechender Vorbereitung

- 5 a) mit 250 ml eines handelsüblichen Produktes mit
 ca. 18 % Citronensäure monohydrat
 ca. 4 % nichtionischem Tensid
 ca. 18 % Isopropanol
 10 Rest Wasser

b) 50 g Reiniger Beispiel 1

- c) 50 g Reiniger Beispiel 3 bei Einsatz der Produkte im Normalprogramm im Reinigungsgang benutzt. Beurteilt wurde nach Ablauf das optische Aussehen des Maschineninnenraums.

Handelsübliches Produkt: Reste der grauen Schicht vorhanden

Beispiel 1: Innenraum optisch blank

Beispiel 3: Innenraum optisch blank

- 20 Jeweils nach zweimonatiger Benutzung einer gewerblichen Geschirrspülmaschine wurde eine Entfernung der gebildeten Beläge vorgenommen, durch Einsprühen der mit Belägen versehenen Flächen unter Einsatz folgender Produkte:

- 25 1. Durch Einsatz handelsübliches Produkt mit ca. 18 % Citronensäure monohydrat, ca. 4 % nichtionischem Tensid, ca. 18 % Isopropanol. Die Entfernung des Belages benötigte 35 min.

- 30 2. 20 %iger wässriger Lösung bei Reiniger Beispiel 1 18 min.

3. 20 %iger wässriger Lösung bei Reiniger Beispiel 3 20 min.

Auflösungsgeschwindigkeit

Durch die Aktivierung der Citronensäure wird eine Erhöhung der Auflösungsgeschwindigkeit erreicht und somit eine sichere Entfernung von kalkhaltigen Belägen aus Geschirrspülmaschinen. Um 1 g Calciumcarbonat zu lösen (bei Ausschöpfung von 80 % der Lösekapazität), sind bei Verwendung von 10 %iger Citronensäurelösung 540 sek. notwendig. Erfindungsgemäße Mittel gemäß Beispiel 1 und 3 haben Lösezeiten von 198 bzw. 190 sec.

Lösungsverhalten

- 50 Citronensäure allein zeigt an einem System 10 %ige Citronensäure/Calciumcarbonat bei 90 °C - schon bei 1,75 g/l Calciumcarbonat Fällung. Durch den erfindungsgemäßen Zusatz von Amidosulfonsäure bzw. Aluminiumsulfat, wird die Salz-
 55 bildung (Fällung) von Calciumcitrat stark vermindert.

Beispiel 1 ist unter gleichen Bedingungen fähig, als 10 %ige Lösung 3,8 g/l Calciumcarbonat, Beispiel 3 4,0 g Calciumcarbonat zu lösen.

Die Auflösung von 4,5 g/l Calciumcarbonat bei 60 °C erfolgt mit wasserfreier Citronensäure innerhalb von 90 sec., bei Anwendung von Mitteln gemäß Beispiel 1 in 50 sec., bei Anwendung von Mitteln gemäß Beispiel 3 in 70 sec..

5

In der Kälte erfolgt die Auflösung von 4,5 g Calciumcarbonat in 1 %iger Lösung von Citronensäure in 210, 1 %iger Lösung von Beispiel 1 in 120, 1 %iger Lösung von Beispiel 3 in 140 sec..

Die Lösung von Calciumcarbonat in 1 %iger Citronensäurelösung führt bei einer Menge von 5,4 g pro Liter schon zu einer starken Calciumcitratfällung, während bei Einsatz von Reiniger entsprechend System 1 bei 5,4 g völlig klare Systeme erhalten werden, bei Einsatz Beispiel 3 werden ebenfalls 5,4 g Calciumcarbonat völlig klar in Lösung gehalten.

10

15

Ansprüche

20

1). Flüssiges, granuliertes oder pulverförmiges Reinigungsmittel, insbesondere für Geschirrspülmaschinen, bestehend aus

50 Teilen Citronensäure
0,1-6 Teilen schwach schäumendes, nichtionisches Tensid

25

0-200 Teilen Wasser oder wässriger einwertiger Alkohol,
dadurch gekennzeichnet, daß
30-50 Teilen Amidosulfonsäure und/oder *Aluminiumsulfat enthalten sind.

30

2.) Mittel nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß zusätzlich 0,1 - 3 Teile Farb- und/oder Duftstoffe und/oder Korrosionsinhibitoren enthalten sind.

35

3.) Mittel nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß das Tensid in einer Menge von 0,5 - 2 Teilen enthalten ist.

4.) Mittel nach Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet, daß als Tensid ein Ethylenoxid-Alkylphenoladdukt mit 1 - 7 Ethylenoxideinheiten oder ein Ethylenoxid/Propylenoxid Fettalkoholaddukt mit 1 - 7 Ethylenoxid/Propylenoxideinheiten, wobei der Fettalkohol 10 - 18 C-Atome aufweist, enthalten ist.

40

45

5.) Verwendung der Reinigungsmittel gemäß Anspruch 1 - 4, dadurch gekennzeichnet, daß man eine 0,1 - 2 %ige wässrige Lösung bei Temperaturen von 40 - 60 °C mindestens 5 min. oder eine 10 - 30 %ige Lösung 10 - 30 min. bei Raumtemperatur zur Einwirkung bringt und die zu reinigende Fläche danach mit Wasser abspült.

50

55



EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betrifft Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int. Cl. 4)
Y	US-A-3 909 437 (G.B. ALEXANDER et al.) * Ansprüche *	1-5	C 11 D 1/72 C 11 D 3/04 C 11 D 3/20
Y	DE-A-2 336 182 (LION FAT & OIL CORP.) * Ansprüche *	1-5	
A	FR-A-2 459 830 (IND. CHIM. DE VOREPPE SA) * Ansprüche *	1	
A	FR-A-2 287 502 (PENNWALT CORP.) * Seite 6, Zeilen 20-22; Ansprüche *	1	
A	FR-A-2 246 630 (PROCTER & GAMBLE) * Ansprüche *	1	RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (Int. Cl. 4) C 11 D
Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt.			
Recherchenort DEN HAAG		Abschlußdatum der Recherche 15-04-1987	Prüfer GOLLER P.
KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTE X : von besonderer Bedeutung allein betrachtet Y : von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer anderen Veröffentlichung derselben Kategorie A : technologischer Hintergrund O : nichtschriftliche Offenbarung P : Zwischenliteratur T : der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze E : älteres Patentdokument, 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			