

19



Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets

11

Veröffentlichungsnummer:

**0 268 064
A2**

12

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

21

Anmeldenummer: 87114813.6

51

Int. Cl.4: **C11D 1/66** , C11D 3/20 ,
C11D 17/00

22

Anmeldetag: 10.10.87

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

30

Priorität: 18.10.86 DE 3635535

43

Veröffentlichungstag der Anmeldung:
25.05.88 Patentblatt 88/21

84

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

71

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

72

Erfinder: **Altenschöpfer, Theodor, Dr.**
Einsteinstrasse 3
D-4000 Düsseldorf 13(DE)
Erfinder: **Jeschke, Peter, Dr.**
Macherscheider Strasse 137
D-4040 Neuss(DE)
Erfinder: **Wisotzki, Klaus-Dieter, Dr.**
Wahnenmühle 4
D-4006 Erkrath 2(DE)

54

Wässriges Geschirrvorbehandlungsmittel.

57

Die Vorbehandlungsmittel in Form einer wäßrigen Lösung oder Dispersion aus:

0,5-20Gew.-% nichtionische, schwachschäumende Tenside,
0,5 - 25 Gew.-% mehrwertige aliphatische Alkohole oder Glykolether als Feuchthaltemittel, z. B. Glycerin,
0,5 - 10 Gew.-% hydrophobe Verbindung als Lösungsvermittler, z. B. Cumolsulfonat,
0,01 - 6 Gew.-% Viskositätsregulatoren, z. B. wasserlösliche Polyethylenglykole (Viskositätseinstellung auf
mindestens 5-20 mPas),
mit pH = 2 - 7

entfernen selbsttätig Problemschmutzungen. Dabei werden die angeschmutzten Stellen mit dem Mittel be-
schichtet, das Geschirr mit der beschichteten Fläche gegen den Wasserstrahl der Spülmaschine eingeordnet.
Nach beliebiger Einwirkungszeit läßt man den üblichen Reinigungsprozeß ablaufen.

EP 0 268 064 A2

"Vorbehandlungs-oder Einweichmittel für hartnäckig angeschmutztes Geschirr und Verfahren zum Reinigen solchen Geschirrs"

Zum maschinellen Reinigen von Geschirr werden bekanntlich alkalisch eingestellte Reinigungsmittelgemische verwendet, die im wesentlichen aus anorganischen Salzen wie Alkaliphosphaten, Alkalisilikaten und Alkalicarbonaten und aktivchlorabspaltenden Verbindungen bestehen und die zur Verbesserung der Benetzung gegebenenfalls noch geringe Zusätze eines schwachschäumenden nichtionischen Tensids enthalten. Diese Gemische besitzen bei üblichen Reinigungstemperaturen von 55 °C bis 65 °C im allgemeinen ein gutes Reinigungsvermögen gegenüber allen Anschmutzungen. Schwierigkeiten bei der Reinigung werden allerdings dann beobachtet, wenn es sich bei den Anschmutzungen um angebrannte oder stark angetrocknete, eiweiß-und/oder stärkehaltige Speisereste sowie um weiße beziehungsweise graue Beläge auf dem Spülgut handelt, die im wesentlichen auf alkaliunlösliche, anorganische Calciumsalze zurückzuführen sind und zum einen aus den Speisen selbst, zum anderen aus dem bei der Zubereitung der Speisen verwendeten Wasser stammen. Diese Anschmutzungen werden beim maschinellen Reinigungsprozeß nicht immer vollständig beseitigt, was zu Reklamationen seitens der Anwender führen kann, oder diese dazu veranlaßt, dieses Spülgut nicht in der Maschine zu reinigen.

Der Erfindung lag daher die Aufgabe zugrunde, ein Vorbehandlungs-oder Einweichmittel aufzufinden, das leicht anwendbar ist und zur vollständigen, selbsttätigen Entfernung von Problemanschmutzungen im maschinellen Reinigungsprozeß führt. Aus der Us-amerikanischen Patentschrift 4 116 851 sind zwar pastöse thixotrope, stark alkalische Topfreinigungsmittel bekannt, die verschiedene Verdickungsmittel sowie Aktivchlorverbindungen enthalten, wobei die Mittel bei der Anwendung auf das zu reinigende Gut aufgetragen und mit Wasser überschichtet werden, aufgrund ihrer Gelstruktur längere Zeit auf der Kontaktstelle verbleiben und daher besonders nachhaltig wirken. Dieser Patentschrift war jedoch nicht zu entnehmen, daß sich Mittel, wie sie in der vorstehenden Erfindung beschrieben sind, als Vorbehandlungs-oder Reinigungsmittel bei der Anwendung in Geschirrspülmaschinen eignen würden.

Die Einwirkzeit des gewünschten Mittels sollte einerseits möglichst kurz gehalten werden, um Arbeitssabläufe nicht zu verzögern, andererseits sollte aber auch nach Behandlung mit diesem Mittel selbst bei längeren Standzeiten des Spülgutes während des Sammelns in der Geschirrspülmaschine, ein erneutes Eintrocknen der Speisereste zusammen mit dem Mittel verhindert werden. Der Einsatz des erfindungsgemäßen Mittels sollte in der Weise erfolgen, daß der Anwender die schwierig zu entfernenden Speisereste, z.B. in einem Kochtopf oder in einer Bratpfanne, mit dem Mittel, etwa durch Sprühpumpen, Pinsel, Schaumpistolen, Spraydosen, in Kontakt bringt, dann das Spülgut sofort in zweckmäßiger Position in die Spülmaschine stellt, d.h. mit der Topföffnung nach unten in die Richtung des Wassersprühstrahles, wobei das viskose Produkt im wesentlichen auf der Topfoberfläche haften bleibt, und nach Bedarf den Reinigungsprozeß startet. Ein Ausspülen des Vorbehandlungs-oder Einweichmittels vor dem Reinigungsprozeß sollte nicht erforderlich sein.

Solche erfindungsgemäßen Vorbehandlungs-und Einweichmittel für hartnäckig angeschmutztes Geschirr zur vollständigen, selbsttätigen Entfernung von Problemanschmutzungen im maschinellen Reinigungsprozeß sind dadurch gekennzeichnet, daß sie

- | | | |
|----|--|---|
| 40 | 0,5 bis 20, vorzugsweise 1 bis 15 Gew.-% | nichtionische insbesondere schwachschäumende Tenside, |
| | 0,5 bis 25, vorzugsweise 1 bis 20 Gew.-% | mehrwertige aliphatische Alkohole und/oder Glykolether, |
| | 0,5 bis 10 vorzugsweise 1 bis 8 Gew.-% | einer hydrotropen Verbindung und |
| | 0,01 bis 6, vorzugsweise 0,05 bis 5 Gew.-% | Viskositätsregulatoren |

in wäßriger Suspension oder Lösung enthalten und auf eine Viskosität von mindestens 5, vorzugsweise mindestens 20 mPas eingestellt sind.

Gegebenenfalls können noch sonstige übliche Reinigungsmittelhilfsstoffe, insbesondere Duft- und Farbstoffe, Konservierungsmittel sowie geringste Mengen saurer oder alkalischer Mittel zur gewünschten pH-Wert-Einstellung zwischen 2 und 7, bevorzugt aber pH 3 bis 6, zugesetzt werden, wobei sich der Wasseranteil des gesamten Mittels entsprechend reduziert.

Zu den geeigneten nichtionischen, vorzugsweise schwachschäumenden Tensiden gehören die Ethylenoxidaddukte an höhermolekulare Propylenglykole der Molgewichte 900 bis 4000 sowie Addukte von 1 bis 10 Mol Ethylenoxid, beziehungsweise 1 bis 10 Mol Ethylenoxid und 1 bis 7 Mol Propylenoxid an höhermolekulare Fettalkohole mit 8 bis 22, vorzugsweise 10 bis 16 Kohlenstoff atomen im Molekül oder deren natürlich vorkommende Gemische sowie synthetische, beispielsweise durch Oxosynthese hergestellte Alkohole der Kettenlänge C₁₂-C₁₈ und entsprechende Alkylenoxidaddukte an Nonylphenole in Betracht.

Bevorzugt eingesetzt werden die biologisch weitestgehend abbaubaren Addukte von Ethylenoxid und Propylenoxid an höhermolekulare Fettalkohole, insbesondere das Anlagerungsprodukt von 2 bis 5 Mol Ethylenoxid und 2 bis 5 Mol Propylenoxid an ein Gemisch von C₁₂-C₁₈-Fettalkoholen. Die endständigen Hydroxygruppen der Addukte können auch durch Umsetzung von einem Mol eines Aldehyds oder Ketons mit jeweils zwei Mol eines Addukts in Acetale oder Ketale umgewandelt, "endgruppenverschlossen", werden. Auch ethoxilierte Dirole mit bis zu 18 Kohlenstoffatomen und endständigen oder innenständigen vicinalen Hydroxylgruppen sowie die entsprechenden Monoglycoletherdirole kommen in Betracht.

Geeignete Feuchthaltemittel, die den erfindungsgemäßen Formulierungen zugesetzt werden, um eine Wiedereintrocknung zusammen mit den hartnäckigen Anschmutzungen zu vermeiden, sind die mehrwertigen aliphatischen Alkohole oder Glykoether beziehungsweise Gemische davon, wie z.B. Ethylenglykol, Diethylenglykol, Propylenglykol, Dipropylenglykol oder Diethylenglykolmonobutylether. Bevorzugtes Feuchthaltemittel ist Glycerin.

Als Lösungsvermittler können kurzkettige einwertige Alkohole, mit 2 bis 4 Kohlenstoffatomen im Molekül, z.B. Ethanol, Propanol, Butanol oder vorzugsweise Isopropanol oder Hydrotrope, z.B. Octylsulfat, Benzol-, Xylol-, Toluol- oder Cumolsulfonat oder Polydirole mit Molgewichten bis 1000 eingesetzt werden.

Zur Einstellung einer gewünschten Viskosität der erfindungsgemäßen Zusammensetzung werden geeignete Verdickungsmittel zugesetzt. Es handelt sich dabei z. B. um wasserlösliche Polyethylenglycole mit Molgewichten zwischen 10⁵ und 4 · 10⁶, vorzugsweise zwischen 4 · 10⁵ und 9 · 10⁵. Derartige Rohstoffe sind beispielsweise unter dem Namen Polyox® von Union Carbide erhältlich. Weiterhin geeignet sind z. B. Efacos GT 282® der Akzo, ein nichtionogenes Polymer (Dialkylpolyglycole) mit einer mittleren Molmasse von ungefähr 3000, z. B. verschiedene Carbopol®-Typen der B. F. Goodrich als Vertreter der Polycarboxylate, Schichtsilikate wie beispielsweise Laponite RD® der Laporte Ind. Ltd., Attapulgit-Tone wie z. B. Attagel 40® der Chemie-Mineralien KG, Polysaccharide wie z. B. Kelzan® der Kelco oder Rhodopol 23® der Rhône-Poulenc Ind., Cellulosederivate wie beispielsweise Tylose H200YP® der Hoechst AG, C₁₂ bis C₂₀-Fettalkoholethoxylate ab ungefähr 40 bis 150 EO-Einheiten.

Um die erfindungsgemäß zusammengesetzten Mittel auf den bevorzugten pH-Bereich von 3 bis 6 einzustellen, werden bei Bedarf kleine Mengen einer Säure oder eines Salzes hinzugefügt. Bevorzugte Substanzen hierfür sind Essigsäure, Zitronensäure, Milchsäure, Weinsäure. Zur Einstellung eines exakten pH-Wertes können gegebenenfalls auch kleine Mengen von z. B. Natriumhydroxid, Natriumhydrogencarbonat oder Natriumcarbonat erforderlich sein. Bei den erfindungsgemäßen Formulierungen handelt es sich je nach Rezeptur um klare, trübe oder opake Lösungen.

Die Erfindung betrifft ferner ein Verfahren zum Reinigen von hartnäckig angeschmutztem Geschirr, das dadurch gekennzeichnet ist, daß man die angeschmutzten Stellen mit einem Mittel nach den Ansprüchen 1 bis 3 beschichtet, das Geschirr mit der beschichteten Fläche in Richtung gegen den Strahl der Wasserrumwältung in einen Geschirrkorb der Geschirrspülmaschine einordnet und nach einer beliebigen Einwirkzeit, vorzugsweise nach wenigstens 30 Minuten, den üblichen maschinellen Reinigungsprozeß einleitet und ablaufen läßt.

Die im folgenden aufgeführten Untersuchungsergebnisse zeigen die Vorteile der erfindungsgemäßen Vorbehandlungs- oder Einweichmittel.

Untersuchungsergebnisse

Es wurden mit der Haushalts-Geschirrspülmaschine vom Typ Miele G 520 gearbeitet. Die Reinigung der Töpfe mit den später beschriebenen Testanschmutzungen erfolgte im Reinigungsgang bei 55 °C und zwecks besserer Vergleichbarkeit ohne nachfolgende Klarspüleranwendung. Pro Reinigungsgang wurden 4 Töpfe - Öffnung gegen den Sprühstrahl, hier nach unten - in den unteren Geschirrkorb der Spülmaschine gestellt.

Die Wirkung des erfindungsgemäßen Vorbehandlungs- oder Einweichmittels wurde mit der Reinigungsleistung verglichen, die sich bei der Anwendung von 30 g eines üblichen Standardreinigungsmittels allein ergibt, bestehend aus:

- 40 Gew.-% Pentannatriumtriphosphat, wasserfrei
- 45 Gew.-% Natriummetasilikat, wasserfrei
- 5 Gew.-% Natriumcarbonat, wasserfrei
- 1 Gew.-% Trichlorisocyanursäure
- 1 Gew.-% eines Adduktes von 5 Mol Ethylenoxid (E0) und 4 Mol Propylenoxid (P0) an einen C₁₂-C₁₄-Fettalkohol

Rest Wasser.

Nach dem Ablauf des Reinigungsprozesses mit diesem Reinigungsmittel allein verblieben noch Speisereste in den nicht vorbehandelten Töpfen. Wurden die Testanschmutzungen vor dem Einbringen der Töpfe in die Spülmaschine mit einem der erfindungsgemäßen Einweichmittel überstrichen und die Töpfe mit der Öffnung gegen den zulaufenden Wasserstrahl in den unteren Geschirrkorb der Spülmaschine gestellt und der Reinigungsprozeß nach einer Einwirkzeit des erfindungsgemäßen Mittels von mindestens ca. 1/2 Stunde oder über Nacht durchgeführt, so wurde die Reinigungsleistung gegenüber der der Standardreinigungsmittelrezeptur allein deutlich gesteigert.

Die vorbehandelten, gereinigten Töpfe wurden danach mit den unbehandelten, gereinigten Töpfen (Blindwert) von 5 Testpersonen visuell verglichen und die Ergebnisse einer Notenskala zugeordnet. Folgende Noten wurden vergeben:

- 0 gleich dem Blindwert (Standardreiniger)
- 1 besser als der Blindwert
- 2 deutlich besser als der Blindwert
- 3 extrem besser als der Blindwert

Die Testanschmutzungen wurden hauptsächlich in Emaille-Töpfen, Fa. Silit, Durchmesser 16 cm und Höhe 8 cm, hergestellt. Weiterhin wurden Versuche in Edeltahltöpfen, Durchmesser 16 cm und Höhe 16 cm, durchgeführt.

Mit allen in der Tabelle 1 angegebenen Formulierungen lag der Mittelwert der Benotung der Reinigungsleistung bei den Anschmutzungen bei Note 1 bis Note 3.

Herstellung der Testanschmutzungen

25 Schokoladenpudding

Mischung 1 2,7 g Schokoladenpuddingpulver Dr. Oetker
2g Kristallzucker
6 ml Wasser

30

Mischung 2 17,5 ml destilliertes Wasser
20 ml Milch (3,5 % Fett)

35

Mischung 2 wurde im Kochtopf vorgelegt und 1 Minute lang auf dem Ölbad (200 °C) erhitzt. Der Topf wurde von der Heizquelle genommen und Mischung 1 mit einem Holzlöffel untergerührt. Den angerührten Pudding ließ man dann 10 Minuten lang auf dem Ölbad ohne Umrühren anbrennen.

40

Hackfleisch 150 g fettfreies Rindergehacktes

1 Ei
50 ml destilliertes Wasser

45

Alle Zutaten wurden vermischt und davon 20 g pro Kochtopf eingewogen und gleichmäßig auf dem Topfboden verteilt. Die Hackfleischanschmutzung wurde 12 Minuten lang bei 200 °C auf dem Ölbad angebrannt.

50

Käseanschmutzung 1 Ei

10 g Käse (gerieben, Mischung Emmenthaler/Gouda ca. 40 % Fett)

55

Ei und Käse wurden miteinander verquirlt, je Topf 20 g der Mischung eingewogen und gleichmäßig auf dem Topfboden verteilt. Die Einbrennzeit auf dem Ölbad (200 °C) betrug 15 Minuten.

Beispiele

Beispiele mit den erfindungsgemäßen Zusammensetzungen werden in der nachfolgenden Tabelle 1 angegeben. Die Handelsnamen bedeuten:

5

Dehypon LS 54® (Henkel/Dehydag) = Umsetzungsprodukt von 4 Mol Propylenoxid an ein Addukt von 5 Mol Ethylenoxid an einem C₁₂-C₁₈-Fettalkohol

10

Dehypon LT 104® (Henkel/Dehydag) = Mit Butylalkohol endverethertes Anlagerungsprodukt von 10 Mol Ethylenoxid an einen C₁₂-C₁₈-Fettalkohol

Laponite RD® (Laporte Ind. Ltd.) = Gelbildendes Natriummagnesiumsilikat mit starkem Thixotropierungseffekt; pH-Wert einer 2 %igen Dispersion in Wasser: 8,2

15

Carbopol 941® (B.F. Goodrich) = Hochmolekulares Carboxyvinylpolymeres

Dapral GT 282 S® (Akzo Chemie) = Hydrolyseempfindlicher Verdicker aus Polyalkylenglykol, Molmasse ~3000

20

Kelzan® (Kelco) = Polysaccharid (Xanthangummi)

Polyox WSR 205® (Union Carbide) = Polyethylenglykol, mittleres MG 600,000

Tylose H 200 YP® (Hoechst AG) = Hydroxyethylcellulose

25

30

35

40

45

50

55

55 50 45 40 35 30 25 20 15 10 5

Tabelle 1 Beispiele für Einweichmittel

Rohstoff	Nr.	1	2	3	4	5	6	7.	8	9	10
Dehypon LS 54 [®]	10	5	5	-	5	15	15	4,5	20	10	10
Dehypon LT 104 [®]	-	-	-	5	-	-	-	-	-	-	-
Glycerin	10	5	5	5	5	15	15	4,5	10	20	10
Laponite RD [®]	1	0,5	1	1	-	-	-	0,9	-	-	-
Tylose H200YP [®]	2	1	1	1	1	-	-	0,9	-	-	-
Limonen/Parfümöl	2	-	-	1,5	1,5	-	-	-	0,3	0,3	0,3
Polyox WSR 205 [®]	-	-	-	-	-	0,2	-	-	-	-	0,5
Carbopol 941 [®]	-	-	-	-	-	-	0,5	-	-	-	-
Dapral GT 282 S [®]	-	-	-	-	-	-	-	2,7	-	-	-
Kelzan [®]	-	-	-	-	0,2	-	-	-	-	-	-
Na-Cumolsulfonat	-	-	-	-	-	1,5	3,3	-	4	4	-
Zitronensäure	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+
NaOH	-	-	-	-	+	-	-	-	-	-	-
Viskosität [mPas]	stark-viskos gallert	~100	~180	gallert	~80	110	~500	<50	<50	<50	<50
pH-Wert	4,0	5,0	5,0	5,0	5,0	5,0	4,0	4,5	4,3	4,5	4,5

Tabelle 1 (Fortsetzung)

Robstoff	Nr.	11	12	13	14	15	16	17	18	19
Dehypon LS 54 ^(R)	15	-	-	10	10	25	5	20	25	3
Dehypon LT 104 ^(R)	-	10	-	-	-	-	-	-	-	-
Glycerin	15	5	5	10	10	5	25	20	25	2
Laponite RD ^(R)	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Tylose H200YP ^(R)	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Limonen/Parfümöl	-	0,4	0,4	1,5	1,5	0,5	0,5	0,7	0,7	0,7
Polyox WSR 205 ^(R)	-	-	-	0,4	-	-	-	-	0,05	-
Carbopol 941 ^(R)	0,4	-	-	-	-	-	-	0,1	-	-
Dapral GT 282 S ^(R)	-	2	2	3	5	1	1	-	-	4
Kelzan ^(R)	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Na-Cumolsulfonat	7	3	3	3	4	4	4	4	4	4
Zitronensäure	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+
NaOH	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Viskosität [mPas]	50	~60	~250	~350	~50	~50	~50	~50	~50	~280
pH-Wert	4,1	4,5	3,9	4,5	4,0	4,0	4,0	3,9	4,5	3,5

5
10
15
20
25
30
35
40
45
50
55

T a b e l l e 2

5

Mittelwerte der Noten für die Reinigungsleistung bei folgenden
Anschmutzungen:

10

	<u>Beispiel Nr.</u>	<u>Pudding</u>	<u>Hackfleisch</u>	<u>Käse</u>
15	1	2	2	2
	2	2	1	1
	3	2	1	1
20	4	2	2	2
	5	1	1	1
	6	2	2	1
25	7	2	1	1
	8	1	2	1
	9	1	2	2
	10	3	3	1
30	11	1	1	1
	12	3	2	1
	13	3	1	1
35	14	3	2	1
	15	1	1	1
	16	1	1	1
40	17	2	2	1
	18	1	1	2
	19	2	2	1

45

Ansprüche

1. Vorbehandlungs-oder Einweichmittel für hartnäckig angeschmutztes Geschirr im maschinellen Reinigungsprozeß, dadurch gekennzeichnet, daß sie 0,5 bis 20 Gewichtsprozent nichtionische, insbesondere schwachschäumende Tenside, 0,5 bis 25 Gewichtsprozent mehrwertige aliphatische Alkohole und/oder Glykolether, 0,5 bis 10 Gewichtsprozent einer hydrotropen Verbindung und 0,01 bis 6 Gewichtsprozent Viskositätsregulatoren in wäßriger Lösung oder Suspension enthalten und auf eine Viskosität von mindestens 5 mPas sowie auf einen pH-Wert von 2 bis 7 eingestellt sind.

2. Mittel nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß sie 1 bis 15 Gewichtsprozent nichtionische, insbesondere schwachschäumende Tenside, 1 bis 20 Gewichtsprozent mehrwertige aliphatische Alkohole und/oder Glykolether, 1 bis 8 Gewichtsprozent einer hydrotropen Verbindung und 0,05 bis 5 Gewichtsprozent Viskositätsregulatoren in wäßriger Suspension oder Lösung enthalten und auf eine Viskosität von mindestens 20 mPas sowie auf einen pH-Wert von 3 bis 6 eingestellt sind.

55

3. Verfahren zum Reinigen von hartnäckig angeschmutztem Geschirr, dadurch gekennzeichnet, daß man die angeschmutzten Stellen mit einem Mittel nach den Ansprüchen 1 und 2 beschichtet, das Geschirr mit der beschichteten Fläche in Richtung gegen den Strahl der Wasserumwälzung der Spülmaschine in einen Geschirrkorb einordnet und nach einer beliebigen Einwirkzeit, vorzugsweise nach wenigstens 30 Minuten, den üblichen maschinellen Reinigungsprozeß einleitet und ablaufen läßt.

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55