(1) Veröffentlichungsnummer:

0 324 339 Δ2

(12)

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

(21) Anmeldenummer: 89100011.9

(51) Int. Cl.4: C11D 3/395 , C11D 3/20

2 Anmeldetag: 02.01.89

(3) Priorität: 11.01.88 DE 3800483

(43) Veröffentlichungstag der Anmeldung: 19.07.89 Patentblatt 89/29

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

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

Erfinder: Schmid, Karl-Heinz, Dr. Stifterstrasse 10 D-4020 Mettmann(DE) Erfinder: Asbeck, Adolf

Am Langen Weiher 51 D-4000 Düsseldorf 13(DE)

Erfinder: Breucker, Christoph, Dr.

Unterdüssel 7 D-5608 Wülfrath(DE)

Erfinder: Gutsche, Bernhard, Dr.

Lessingstrasse 5 a D-4010 Hilden(DE)

Erfinder: Meffert, Alfred, Dr.
Marie-Curie-Strasse 10
D-4019 Monheim(DE)
Erfinder: Rutzen, Horst, Dr.

Falkenweg 12

D-4018 Langenfeld(DE)

Entschäumer für Aktivchlor enthaltende Reinigungsmittel.

© Langkettige Alkylreste oder Alkylenreste aufweisende Ketone mit wenigstens 25 C-Atomen im Molekül werden als chlorstabile Entschäumer in Aktivchlor enthaltenden, alkalischen, maschinell anwendbaren Reinigungsmitteln, inbesondere Geschirrspülmitteln verwendet. Die Ketone werden bevorzugt als feinteilige Dispersion in flüssigen, einen Siedepunkt von mehr als 140 °C aufweisenden organischen Trägern eingesetzt.

EP 0 324 339 A2

Entschäumer für Aktivchlor enthaltende Reinigungsmittel

Die Erfindung betrifft eine Verbesserung alkalischer, Aktivchlor enthaltender Reinigungsmittel, die insbesondere für eine maschinelle Anwendung geeignet sind. Beispiele hierfür sind Geschirreinigungsmittel für maschinelle Anwendung, auf welche die Erfindung jedoch nicht eingeschränkt ist.

Zum maschinellen Reinigen von Geschirr werden üblicherweise geformte, granulierte oder flüssige alkalische Reinigungsmittel verwendet, die im wesentlichen aus Gerüstsubstanzen, Alkalimetallsilikaten, Alkalimetallcarbonaten und/oder Alkalimetallhydroxiden bestehen und zusätzlich Aktivchlor-Verbindungen enthalten. Gegen übermäßiges Schäumen wird in der Regel ein Antischaummittel zugesetzt.

Die Herstellung der Reinigungsmittel erfolgt im allgemeinen durch Vermischen der pulver- oder teilchenförmigen Bestandteile, wobei flüssige Bestandteile, beispielsweise nichtionische Tenside und/oder wäßrige Alkalisilikat-Lösungen auf das bewegte Pulvergemisch, oder auf Teile des Pulvers aufgesprüht oder im Mischer zudosiert werden. Hierbei kann eine Granulation erfolgen.

Die Aktivchlor-Verbindungen werden im allgemeinen als letzter Mischungsbestandteil zugefügt. Erwünscht ist ein Endprodukt von pulver- bis granulatförmiger Beschaffenheit, das freifließend ist und bei normaler Lagerung nicht zusammenbackt sowie eine hohe Lagerstabilität, insbesondere auch hinsichtlich der eingesetzten Aktivchlor-Verbindungen aufweist.

Als Aktivchlor-Verbindungen in pulverförmigen, granulierten, flüssigen oder flüssig-pastösen Geschirrspülmitteln haben sich polychlorierte Cyanursäuren und ihre Salze, insbesondere Trichlorisocyanursäure bewährt. Als Antischaummittel wurden bisher meist schaumarme, nichtionische Tenside eingesetzt, die jedoch den Nachteil zeigen, daß sie in den Geschirrspülmittel nur begrenzt lagerstabil sind. Dieser Mangel macht sich dabei in zweifacher Hinsicht bemerkbar: Zum einen werden die als Antischaummittel eingesetzten, nichtionogenen Tenside, die dem Schema Fettalkohol-EO_x-PO_y oder Oxoalkohol-EO_x-PO_y oder EO/PO-Blockpolymere entsprechen, während der Lagerung der Mittel chemisch zersetzt und verlieren damit ihre Antischaumwirkung. In der Mehrzahl der Fälle führen die entstehenden Zersetzungsprodukte darüber hinaus zu einem stärkeren Schäumen. Zum anderen können solche über mehrere Wochen gelagerten Geschirrspülmittel einen Verlust an wirksamen Aktivchlor erleiden. Sie besitzen damit beispielsweise gegenüber Tee-Flecken nur noch eine verminderte Reinigungsleistung.

Es wurde nun überraschenderweise gefunden, daß ausgewählte Ketone in Reinigungsmitteln der hier betroffenen Art wirkungsvolle Antischaummittel darstellen, welche weder von Aktivchlor-Verbindungen zerstört werden, noch ihrerseits den Aktivchlorgehalt der Mittel reduzieren bzw. die Aktivchlor enthaltenden Verbindungen schädigen.

Gegenstand der Erfindung ist dementsprechend die Verwendung von langkettige Alkyl- oder Alkenylreste aufweisenden Ketonen mit insgesamt wenigstens 25 C-Atomen im Molekül als chlorstabile Entschäumer in Aktivchlor enthaltenden, alkalischen, maschinell anwendbaren Reinigungsmitteln, insbesondere Geschirrspülmitteln. Der Begriff der Aktivchlor enthaltenden Mittel erfaßt dabei insbesondere solche, die chlorierte Cyanursäure und ihre Salze, insbesondere Trichlorisocyanursäure oder Dichlorisocyanursäure in Form der Na- oder K-Salze enthalten. Die Erfindung betrifft in einer weiteren Ausführungsform Reinigungsmittel, insbesondere Geschirreinigungsmittel der angegebenen Art, die Aktivchlor enthalten und durch einen Gehalt der zuvor definierten Ketone mit wenigstens 25 C-Atomen im Molekül als chlorstabile Entschäumer gekennzeichnet sind.

40

Langkettige Ketone der hier betroffenen Art sowie ihre Herstellung sind bekannt, beispielsweise aus DE-OS 25 53 990. Die Herstellung der Ketone erfolgt durch katalytische Abspaltung von CO₂ und Wasser aus höheren Monocarbonsäuren, insbesondere höheren Fettsäuren bzw. deren Salzen. Ihre Verwendung als Mittel zur speziellen Schaumbekämpfung in der Anstrichmittel-, Papier-und Nahrungsmittelindustrie ist in der zuvor genannten Offenlegungsschrift geschildert. Weiterhin war aus DE 14 67 613 und DE 22 42 541 bekannt, Ketone als Schauminhibitoren in seifenhaltigen Waschmitteln einzusetzen. Bei Abwesenheit von Seifen und zusätzlichen Schauminhibitoren, wie Acetale und Ketale, ist ihre Wirkung jedoch in derartigen Mitteln ungenügend. Da Seifen andererseits in alkalischen Reinigungsmitteln als Starkschäumer wirken, sind sie für maschinelle Geschirrspülmittel nicht geeignet. Nicht bekannt und auch nicht zu erwarten war daher, daß sich Ketone der hier beschriebenen Art als besonders stabile Entschäumer in Geschirrspülmitteln und ähnlichen Reinigern eignen, die üblicherweise hochalkalisch reagieren, Aktivchlor enthalten und im wesentlichen frei von Seifen sind.

Bevorzugt sind Ketone, die durch Umsetzung von linearen oder verzweigten, gesättigten oder ungesättigten Carbonsäuren oder Carbonsäuregemische erhältlich sind, in denen die Carbonsäuren oder ein Teil davon mehr als 12 C-Atome, insbesondere eine Kohlenstoffkettenlänge von C₁₄ bis C₃₀ aufweisen und bei der Ketonisierung unter Abspaltung von Kohlendixod mit Wasser reagieren. Besonders bevorzugt sind

Ketone, welche aus der Ketonisierung von Carbonsäuren bzw. Carbonsäuresalzen der Kohlenstoffkettenlänge von C₁₆ bis C₂₂ sowie deren Gemischen erhalten werden. Die Herstellung der Ketone kann üblicherweise bei Temperaturen im Bereich von etwa 200 bis 350 °C in Gegenwart von Metalloxiden oder fettsauren Metallverbindungen erfolgen. Es können sowohl Ausgangsmaterialien mit einheitlicher Anzahl an C-Atomen als auch Fettsäuregemische natürlichen Ursprungs eingesetzt werden. Diese Gemische können auch Carbonsäuren mit 12 und weniger C-Atomen enthalten, sofern ein Überschuß an Fettsäuren mit 14 und mehr C-Atomen vorliegt. Es entstehen dabei Gemische aus symmetrischen und unsymmetrischen Ketonen, wobei die unsymmetrischen Ketone - entsprechend dem eingesetzten Material -auch kürzere Ketten als C₁₄ bzw. C₁₂ aufweisen können, sofern ein längerkettiger Rest im Molekül vorhanden ist, so daß die Gesamtzahl der C-Atome im Durchschnitt mindestens 25 beträgt. Beispiele sind Heptacosanon-14, Hentriacontanon-16, Pentatriacontanon-18, Nonatriacontanon-20, Triatetracontanon-22 bzw. Nonacosanon-15, Tritriacontanon-17, Heptatriacontanon-19, Hentetracontanon-21 und dergleichen.

Ketone bzw. Ketongemische der beschriebenen Art sind üblicherweise bei Raumtemperatur fest und weisen Schmelzpunkte im Bereich von 60 ° bis 105 °C auf. Zur Erleichterung ihrer Verarbeitung, insbesondere aber auch zur Verbesserung ihrer Antischaumwirkung, kann es vorteilhaft sein, die Ketone in einem flüssigen Träger zu dispergieren. So lassen sich feinteilige, fließfähige Dispersionen der Schauminhibitoren in geeigneten Flüssigphasen leicht in die alkalischen, Aktivchlor enthaltenden Geschirrspülmittel einarbeiten. Als flüssige Phase eignen sich neben Wasser vor allem organische Träger, die einen ausreichend niedrigen Stockpunkt bzw. Schmelzpunkt von bevorzugt weniger als 5 °C besitzen. Vorteilhaft kann es weiterhin sein, fließfähige Träger oder Trägergemische auszuwählen, die eine vergleichsweise hohe Visko sität besitzen und zur Stabilisierung der Dispersionen beitragen. Die flüssige Trägerphase kann ihrerseits entschäumende Wirkung besitzen oder auch lediglich als Träger des Entschäumers im Sinne der Erfindung dienen.

Besonders geeignete organische Trägerflüssigkeiten mit zusätzlicher Entschäumerwirkung sind Mineralöle mit einem Siedepunkt oberhalb 140 °C, sowie verzweigte Akohole mit 8 bis 24 C-Atomen, beispielsweise 2-Hexyldecanol-1 oder 2-Octyldodecanol-2. Brauchbar sind auch flüssige Ester verzweigter oder ungesättigter Fettsäuren mit 8 bis 18 C-Atomen mit ein- oder mehrwertigen Alkoholen, z.B. Glykoldiester oder Glycerintriester der Ölsäure, der Isostearinsäure, ferner Ester auf Basis verzweigtkettiger oder ungesättigter, flüssiger Fettsäuren mit verzweigtkettigen oder ungesättigten Fettalkoholen mit 8 bis 18 C-Atomen, z.B. Isotridecylalkohol oder Oleylalkohol. Auch Gemische der vorgenannten Trägersubstanzen sind brauchbar.

Mit Vorteil verwendet man solche organische Trägersubstanzen, in denen sich die Ketone bei erhöhter Temperautr lösen und beim Abkühlen in feinverteilter Form wieder ausscheiden. Die Komponenten werden hierzu erhitzt, homogenisiert und anschließend unter intensivem Rühren rasch abgekühlt. Es fallen dabei äußerst feinteilige und stabile Dispersionen an. Es ist aber auch möglich, entsprechende Dispersionen durch Einrühren des fein gemahlenen, wachsartigen Ketons bzw. Ketonengemisches in die flüssige Phase herzustellen

Die zu verarbeitenden Dispersionen enthalten zweckmäßigerweise etwa 5 bis 15 Gew.-% an Keton bzw. Ketonengemisch. Zusätzlich können die Dispersionen der Ketone im flüssigen Träger durch geeignete Zusätze stabilisiert werden. Geeignet sind beispielsweise Zusätze von etwa 0,3 bis 3,0 Gew.-% Magnesiumstearat, Calciumstearat oder Aluminiumstearat.

Die den alkalischen, Aktivchlor enthaltenden Reinigungsmitteln zugesetzten Entschäumer und Entschäumergemische zeigen schon in geringen Mengen von 0,01 bis 2 Gew.-% eine befriedigende Entschäumungswirkung. Vorzugsweise beträgt der Gehalt nicht mehr als etwa 1 Gew.-%, bezogen auf trockenes Reinigungsmittel. Besonders bevorzugt ist eine Menge des Entschäumers auf Ketonbasis im Bereich von etwa 0,05 bis 0,5 Gew.-%, bezogen auf das Reinigungsmittel.

Geschirrspülmittel, welche die erfindungsgemäßen Schauminhibitoren enthalten, können demnach die folgende Zusammensetzung aufweisen (bezogen auf wasserfreie Substanz):

- 35 65 Gew.-%, vorzugsweise 40 60 Gew.-% Natriummetasilikat der Zusammensetzung $Na_2O:SiO_2 = 1:0,8 1:1,1,$
- 50 0 40 Gew.-%, vorzugsweise 5 30 Gew.-% Natriumtripolyphosphat,
 - 0 10 Gew.-% feinteiliger, wasserhaltiger Zeolith vom Typ NaA,
 - 0 15 Gew.-%, vorzugsweise 0 5 Gew.-% mindestens eines polyanionischen Komplexbildners aus der Klasse der polymeren bzw. copolymeren Polycarbonsäuren, Hydroxyalkanpolyphosphonsäuren und Aminoalkanpolyphosphonsäuren, jeweils in Form des Natriumsalzes,
- 5 0 20 Gew.-%, vorzugsweise 3 15 Gew.-% Natriumcarbonat,
 - 0 10 Gew.-%, vorzugsweise 0 5 Gew.-% Natriumhydroxid,
 - 0 10 Gew.-%, vorzugsweise 0,5 5 Gew.-% Natriumsilikat (Wasserglas) der Zusammensetzung $Na_2O:SiO_2 = 1:3 1:3,5$,

0,2 - 5 Gew.-%, vorzugsweise 0,5 - 3 Gew.-% Aktivchlorverbindung, insbesondere Trichlorisocyanursäure oder Na- bzw. K-Dichlorisocyanurat,

0,01- 2 Gew.-%, vorzugsweise 0,05 - 0,5 Gew.-% des erfindungsgemäßen Entschäumers.

Die Mittel können Natriumpolyphosphat (Na-TPP) enthalten oder auch phosphatfrei sein. In den Fällen, in denen eine Phosphatreduzierung aus ökologischen Gründen erwünscht ist, kann das Na-TPP teilweise durch Zeolith oder Kombinationen von Zeolith mit polyanionischen Co-Buildern ersetzt sein. Der Gehalt an Na-TPP kann in derartigen Mitteln bis 25 Gew.-% vorzugsweise weniger als 20 Gew.-% betragen. Das Na-TPP wird im Interesse einer schnellen und vollständigen Lösbarkeit in den erfindungsgemäßen Mitteln als Hexahvdrat eingesetzt.

Geeignete feinkristalline, synthetische, wasserhaltige Zeolithe vom Typ NaA weisen ein Calciumbindevermögen im Bereich von 100 bis 200 mg CaO/g (gemäß den Angaben in DE 22 24 837) auf. Ihre mittlere Teilchengröße (Volumenverteilung, Meßmethode: Coulter Counter) liegt üblicherweise im Bereich von 1 bis 10 µm. Der Gehalt der Mittel an derartigen Zeolithen bis etwa 10 % betragen.

Der Zeolith wird vorzugsweise zusammen mit polyanionischen Co-Buildern verwendet. Hierzu zählen Verbindungen aus der Klasse der Polyphosphonsäuren sowie der homo- bzw. copolymeren Polycarbonsäuren, abgeleitet von Acrylsäure, Methacrylsäure, Maleinsäure und olefinischen ungesättigten, copolymerisierbaren Verbindungen.

Geeignete Phosphonsäuren bzw. phosphonsaure Salze sind 1-Hydroxyethan-1,1-diphosphonat, Ethylen-diamintetramethylenphosphonat (EDTMP) und Diethylentriamin-pentamethylenphosphonat, die meist in Form ihrer Natriumsalze sowie ihre Gemische eingesetzt werden. Die eingesetzten Mengen betragen üblicherweise bis 1,5 Gew.-%, bezogen auf die Mittel, vorzugsweise 0,1 bis 0,8 Gew.-%, bezogen auf freie Säure.

Brauchbare Polymersäuren sind Homopolymere der Acrylsäure und der Methacrylsäure, Copolymere der Acrylsäure mit Methacrylsäure und Copolymere der Acrylsäure, Methacrylsäure oder Maleinsäure mit Vinylethern, wie Vinylmethylether bzw. Vinylethylether, ferner mit Vinylestern, wie Vinylacetat oder Vinylpropionat, Acrylamid, Methacrylamid sowie mit Ethylen, Propylen oder Styrol. In solchen copolymeren Säuren, in denen eine der Komponenten keine Säurefunktion aufweist, beträgt deren Anteil im Interesse einer ausreichenden Wasserlöslichkeit nicht mehr als 70 Molprozent, vorzugsweise weniger als 60 Molprozent. Als besonders geeignet haben sich Copolymere der Acrylsäure bzw. Methacrylsäure mit Maleinsäure erwiesen, wie sie beispielsweise in EP 25 551-B 1 charakterisiert sind. Es handelt sich dabei um Copolymerisate, die 50 bis 90 Gew.-% Acrylsäure enthalten und ein Molekulargewicht von 20 000 bis 150 000 aufweisen.

Die Herstellung der entschäumerhaltigen Reinigungsmittel bzw. das Einarbeiten des Entschäumers bzw. der Entschäumerdispersion kann durch gemeinsames Vermischen der trockenen Einzelbestandteile unter Zumischen der Entschäumerdispersion, durch Vermischen unter granulierenden Bedingungen, d.h. gleichzeitiges Aufbringen von Wasser oder einer Wasserglaslösung auf das trockene Vorgemisch oder auch durch nachträgliches Aufmischen oder Aufsprühen der Entschäumerdispersion auf bereits vorgebildete Granulate erfolgen. Die Art der Herstellung bzw. die Reihenfolge bei der Zugabe der einzelnen Inhaltsstoffe ist für die Wirkung der Entschäumer bzw. die Wechselwirkung zwischen Entschäumer und Aktivchlorverbindung ohne wesentlichen Einfluß.

Beispiele

45

10

Die Antischaummittel der nachfolgenden erfindungsgemäßen Beispiele 1 und 2 sowie der Vergleichsbeispiele 3 und 4 werden jeweils der folgenden Grundrezeptur zugegeben:

- 5,0 kg Natriummetasilikat, wasserfrei
- 3,7 kg Pentanatriumtripolyphosphat-hexahydrat
- 50 0,7 kg Natriumcarbonat, wasserfrei
 - 0,2 kg Wasserglas (Na₂:SiO₃ = 1:33) in 0,3 kg Wasser
 - 0.1 kg Trichlorisocanursäure
 - 0,3 kg Antischaummittel der Beispiele 1 bis 4

Die Komponenten wurden 10 Minuten lang bei 20 °C in einer rotierenden Trommel unter Aufsprühen der Wasserglas-Lösung gemischt und granuliert.

Entschäumer gemäß Beispiel 1

89,6 Gew.-% Mineralöl

7,0 Gew.-% "Keton A"

3,0 Gew.-% Umsetzungsprodukt aus der Alkoxylierung von Polypropylenglykol (MG2020) mit 34 Mol Ethylenoxid und nachfolgender Veresterung der endständigen Hydroxylgruppen mit Stearinsäure

0,4 Gew.-% Aluminiumdistearat

Entschäumer gemäß Beispiel 2

94,6 Gew.-% 2-Octyldodecanol-1

10 5,0 Gew.-% "Keton A"

0,4 Gew.-% Magnesiumdistearat

Das in den Beispielen 1 und 2 eingesetzte "Keton A" ist das Umsetzungsprodukt aus 2 Mol eines Gemisches gesättigter Fettsäuren unter Abspaltung von 1 Mol Kohlendioxid und 1 Mol Wasser, wobei das eingesetzte, im wesentlichen gesättigte Fettsäuregemisch die folgende Kohlenstoffkettenverteilung aufwies.

0,5 %	C ₁₂
4,0 %	C ₁₄
25,0 %	C ₁₆
49,0 %	C ₁₈
11,0 %	C ₂₀
10,0 %	C ₂₂
0,5 %	C ₂₄

25

20

Die Ketone wurden in dem auf 80 °C erhitzten Trägergemisch dispergiert, worauf das Gemisch schnell unter gleichzeitigem Rühren auf Raumtemperatur abgekühlt wurde.

30 Vergleichsbeispiel 3

Als Entschäumer diente ein C_{12}/C_{14} -Fettalkohol, umgesetzt mit 2 Mol Ethylenoxid und anschließend mit 4 Mol Propylenoxid.

35

Vergleichsbeispiel 4

Als Entschäumer diente ein C₁₂/C₁₈-Fettalkohol, umgesetzt mit 5 Mol Ethylenoxid und anschließend mit 8 Mol Propylenoxid.

Die schaumdämpfende Wirkung wurde in einer Reinigungsflotte geprüft, die als Schaumpromotor das Eiweiß und Eigelb von frischem Ei enthielt. Die Testmethode wird im nachfolgenden beschrieben:

2 Eier (ca. 100 bis 110 g) wurden in einem elektrischen Mixgerät 1:1 mit Wasser von 16 °dH (160 mg CaO pro Liter) verdünnt und 2 Minuten gemixt. 100 g dieser Emulsion wurden dann in einen doppelwandigen Meßzylinder von 2000 ml Fassungsvermögen mit Wasser von 16 °dH auf ein Volumen von 500 ml aufgefüllt und auf 50 °C temperiert. Nach Erreichen der Prüftemperatur wurden dieser Mischung jeweils 20 g der zu prüfenden Geschirrspülmittel gemäß Beispiel 1 bis 4 zugesetzt. Mit Hilfe einer Labor-Schlauchpumpe wurde diese Lösung mit einem Glasrohr vom Boden des Meßzylinders angesaugt. Die Rückführung der Flüssigkeit erfolgte über ein zweites Rohr, dessen unteres Ende in der Höhe der Oberkante des Meßzylinders endete. Die Flüssigkeit wurde mit einer Geschwindigkeit von 4 Litern/Minute umgepumpt und fiel in den Meßzylinder unter Schaumentwicklung zurück. Nach jeweils 5, 10, 20 und 30 Minuten wurden die Volumina abgelesen, welche sich aus Schaum + Flüssigkeit nach diesem Zeitraum gebildet hatten.

Die Antischaumwirkung der untersuchten Geschirrspülmittel - gemessen am jeweiligen Volumen aus Schaum + Flüssigphase - sowie der durch iodometrische Titration ermittelte Aktivchlorgehalt wurden dabei unmittelbar nach Herstellung des jeweiligen Geschirrspülmittels sowie nach einer Lagerung bei 40 °C für den Zeitraum von 1, 2 und 3 Monaten bestimmt. Die gefundenen Werte sind in der nachfolgenden Tabelle zusammengefaßt und ergeben folgenden Sachverhalt:

Die mit den erfindungsgemäßen Antischaummitteln hergestellten Geschirrspülmittel der Beispiele 1 und 2 wiesen selbst nach einer Lagerung von 3 Monaten fast eine ebenso gute Antischaumwirkung auf wie

EP 0 324 339 A2

direkt nach ihrer Herstellung. Der Verlust an Aktivchlor betrug nach einer Lagerzeit von 3 Monaten maximal 33 %.

Die mit den Antischaummitteln der Vergleichsbeispiele 3 und 4 formulierten Geschirrspülmittel wiesen nach einer Lagerzeit von nur einem Monat bereits eine wesentlich schwächere Antischaumwirkung auf. Der Verlust an Aktivchlor betrug nach nur einem Monat Lagerung bereits 74 bzw. 79 %.

Die erhaltenen Werte sind in folgender Tabelle angegeben.	olgender Tabelle angegebe	ن.					
Geschirrspülmittel mit Antischaummittel gemäß	Prüfung nach x Monaten Lagerzeit		Volumi S	Volumina (ml) Schaum + Flüssigkeit Schaumentwicklung nach	Flüssigkeit nach	% Aktivchlorgehalt Verlust %	Verlust %
gelspiel		5	10	20	30 min		
Beispiel	sofort nach Herstellung	260	620	720	880	0,81	0
	1 Monat	009	099	200	800	0,78	4
	3 Monate	099	1060	1060	1080	0,67	17
Beispiel	sofort nach Herstellung	640	089	089	720	0,94	0
2	1 Monat	640	089	200	740	0,72	23
	3 Monate	099	700	200	740	0,63	33
Vergl.beispiel	sofort nach Herstellung	700	940	2000	übergeschäumt	68'0	0
3	1 Monat	940	2000	übergeschäumt	übergeschäumt	0,45	74
Vergl.beispiel	sofort nach Herstellung	260	560	2007	1100	0,83	0
4	1 Monat	260	009	780	2000	0,17	79

Ansprüche

5

15

- 1. Verwendung von langkettige Alkylreste oder Alkylenreste aufweisenden Ketonen mit wenigstens 25 C-Atomen im Molekül als chlorstabile Entschäumer in Aktivchlor enthaltenden, alkalischen, maschinell anwendbaren Reinigungsmitteln.
- 2. Verwendung von Ketonen nach Anspruch 1, erhältlich aus der Ketonisierung von geradkettigen und/oder verzweigten, gesättigten und/oder ungesättigten Carbonsäuren bzw. Carbonsäuregemischen, welche mehr als 12 C-Atome aufweisen.
- 3. Verwendung von Ketonen nach Ansprüchen 1 oder 2, die aus der Ketonisierung von Carbonsäuren bzw. Carbonsäuregemischen und/oder ihre Salze des Bereiches von C_{14} bis C_{30} , bevorzugt des Bereiches von C_{16} bis C_{22} , erhalten werden.
- 4. Verwendung von Ketonen nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 3 in Mengen von 0,01 bis 2 Gew.-%, vorzugsweise 0,05 bis 0,5 Gew.-%, bezogen auf das Reinigungsmittel.
- 5. Verwendung von Ketonen, nach einem oder mehreren der nach Ansprüche 1 bis 3 in Form feinteiliger Dispersionen in Wasser oder in bei Raumtemperatur flüssigen organischen Trägern.
- 6. Verwendung von Ketonen nach Anspruch 4 in Form einer Dispersion aus 5 bis 15 Gew.-% an Ketonen und 75 bis 85 Gew.-% an flüssigen organischen Trägern.
- 7. Verwendung einer Dispersion nach Anspruch 5 oder 6, worin der flüssige Träger aus mindestens einer Verbindung aus der Klasse der Mineralöle mit einem Siedepunkt oberhalb 140 °C und der 8 bis 24 C-Atome aufweisenden verzweigtkettigen Fettalkohole besteht.
- 8. Alkalisches, Aktivchlorverbindungen enthaltendes Reinigungsmittel, enthaltend 0,01 bis 2 Gew.-% an entschäumend wirkenden Ketonen gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 7.
- 9. Verfahren zur Herstellung eines Reinigungsmittels gemäß Anspruch 8, dadurch gekennzeichnet, daß man dem granularen Reinigungsmittel eine Dispersion des Ketons in dem flüssigen organischen Träger zumischt.

30

35

40

45

50

55