(19) Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets

(11) Veröffentlichungsnummer: **0 120 421**
A2

(12) EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

(21) Anmeldenummer: **84102909.3**

(22) Anmeldetag: **16.03.84**

(51) Int. Cl.³: **C 11 D 3/12**
C 11 D 3/08, C 11 D 17/00

(30) Priorität: **24.03.83 DE 3310684**

(43) Veröffentlichungstag der Anmeldung:
03.10.84 Patentblatt 84/40

(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-Holthausen(DE)

(72) Erfinder: **Prühs, Horst**
Mecklenburger Weg 22
D-4000 Düsseldorf 30(DE)

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

(54) Verwendung eines pastösen Reinigungsmittels in Geschirrspülmaschinen.

(57) Die Anmeldung betrifft die Verwendung eines pastösen, thixotropen Reinigungsmittels für Geschirrspülmaschinen, dessen bei 20°C mittels eines Rotationsviskosimeters bei 5 Spindelumdrehungen pro Minute bestimmte Viskosität mindestens 30 Pa · s beträgt. Es enthält

(A) im wesentlichen ein Gemisch aus hydratisiertem Natriumtripolyphosphat und hydratisiertem Natriummetasilikat in Form des Natriumtripolyphosphat-Hexahydrates und des Natriummetasilikat-Pentahydrates als feingemahlene Substanzen mit einer durchschnittlichen Korngröße unterhalb vom 0,3 mm,

(B) eine Aktivchlorverbindung und

(C) ein damit verträgliches Verdickungsmittel, z. B. Schichtsilikate vom Hectorit-Typ.

EP 0 120 421 A2

0120421

HENKEL KGaA
ZR-FE/Patente
Dr. Wf/Ne

4000 Düsseldorf, den
Henkelstraße 67

Patentanmeldung
D 6841 EP

"Verwendung eines pastösen Reinigungsmittels in Geschirrspülmaschinen"

In der nicht vorveröffentlichten deutschen Offenlegungsschrift 31 38 425 A 1 wird die Verwendung eines wäßrigen, im Ruhezustand bei Raumtemperatur pastösen, thixotropen Reinigungsmittels in Geschirrspülmaschinen beschrieben, dessen bei 20 °C mittels eines Rotationsviskosimeters bei 5 Spindelumdrehungen pro Minute bestimmte Viskosität mindestens 30 Pa • s beträgt und das

(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.

Die danach erfindungsgemäß zu verwendenden Mittel enthalten als reinigend wirkende Komponente (A), unter anderem die als besonders geeignet bezeichneten Pentanatrium- bzw. Pentakaliumtriphosphate und Natrium- bzw. Kaliumsilikate der Zusammensetzung $Me_2O : SiO_2$ wie 1 : 0,5 bis 1 : 3,5 (mit Me = Na, K) sowie Gemische verschieden zusammengesetzter Silikate, z. B. solche der Zusammensetzung $Me_2O : SiO_2$ = 1 : 0,5 bis 1 : 1 mit solchen der Zusammensetzung 1 : 2 bis 1 : 3,5.

Die Komponente (A) weist danach 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, wobei

das Natrium- oder Kaliumsilikat vorzugsweise aus einem Gemisch von Metasilikaten der Zusammensetzung $Me_2O : SiO_2 = 1 : 1$ und Disilikaten bzw. Wasserglas der Zusammensetzung $Me_2O : SiO_2 = 1 : 2$ bis $1 : 3,5$ im Mischungsverhältnis 2 : 1 bis 1 : 10, insbesondere 1 : 1 bis 1 : 5, jeweils als wasserfreie Substanz gerechnet, besteht. In den Beispielen des Hauptpatentes werden in Komponente (A) Kaliumtripolyphosphat und wasserfreies Natriummetasilikat eingesetzt.

Die Erfindung betrifft als weitere Ausbildung der nach dieser Offenlegungsschrift zu verwendenden Mittel den Einsatz von hydratisiertem Natriumtripolyphosphat und den Einsatz von hydratisiertem Natriummetasilikat. Als hydratisiertes Natriumtripolyphosphat wird vorzugsweise das vollständig in dieser Form vorliegende Hexahydrat verwendet. Nicht vollständig in dieser Hydratationsstufe vorliegende Handelsprodukte müssen gegebenenfalls gesondert nachhydratisiert werden. Von den verschiedenen Natriummetasilikat-Hydraten wird das sogenannte Pentahydrat bevorzugt. Hierdurch werden Pasten mit besonders weißer Farbe erhalten, was sie für den Anwender attraktiver erscheinen läßt. Auch kann man bei Einsatz hydratisierter Metasilikate auf die Zugabe weiterer alkalischer Bestandteile verzichten.

...

Da Natriumtripolyphosphat-Hexahydrat weniger gut wasserlöslich ist als Kaliumtripolyphosphat, kommt man durch dessen Einsatz auf Grund des heterogenen Charakters der resultierenden Pasten zu einer höheren Viskosität, die darüber hinaus als sogenannte starke Strukturviskosität bei höheren Spindelumdrehungen stark ab-, bei niedrigen Spindelumdrehungen stark zunimmt. Hierbei wird auf Messungen mit einem Brookfield-Rotationsviskosimeter Bezug genommen.

Die Viskositäten der erfindungsgemäß verwendeten Reinigungsmittel reichen bis zu 850 Pa . s, gemessen bei 20 °C mit einem Brookfield-Rotationsviskosimeter, Typ RTV, bei 5 Umdrehungen pro Minute.

Die Komponente (B) besteht wie im Hauptpatent aus einer Aktivchlorverbindung, vorzugsweise aus Natrium-, Kalium- oder Lithiumhypochlorit. Als weitere brauchbare Verbindung kommen chloriertes Trinatrium- oder Trikalium-ophosphat 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.

Es versteht sich von selbst, daß die erfindungsgemäß verwendeten Reiniger ebenso wie die nach dem Hauptpatent auch chlorträgerfrei verwendbar sind. Jedoch ist dann das zu reinigende Geschirr auf solche Anschmutzungen beschränkt, auf die die Aktivchloreinwirkung ohnehin ohne Einfluß ist. Die Chlorstabilität der erfindungsgemäßen Mittel ist mindestens ebenso gut wie die der Mittel, die gemäß Hauptpatent verwendet werden.

...

Als für die Komponente (C) besonders geeignet haben sich auch hier die natürlichen oder synthetischen Schichtsilikate vom Hectorit-Typ erwiesen. Sowohl die aufbereiteten natürlichen als auch die synthetischen Hectorite können noch gewisse 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. Natriumsulfat. 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 werden, 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.

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

$$\left[(Li_xMg_{6-x})\ Si_8O_{20}\ (OH)_{4-y}F_y\right]^{x(-)} \cdot \frac{x}{n}\ M^{n(+)}$$

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 Wassergehalt eines lufttrockenen Produktes beträgt im allgemeinen 5 bis 10 Gew.-%.

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 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.

Als weitere fakultative Bestandteile kommen auch hier bekannte nichtionische Tenside mit geringem Schaumvermögen in Betracht, die sich in Gegenwart von Aktivchlor nicht zersetzen.

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

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

Weitere einsetzbare Komplexbildner sind gegen Aktivchlor beständige, in der Regel stickstofffreie Komplexbildner, z. B. mehrwertige Phosphonsäuren.

...

HENKEL KGaA
ZR-FE/Patente
0120421

B E I S P I E L E

Als Verdickungsmittel wurde hier ein Lithium enthaltendes Schichtsilikat vom Hectorit-Typ verwendet. Bei dem im folgenden mit "Hectorit III" bezeichneten Produkt handelt es sich um das Handelsprodukt Laponite RD® der Fa. Laporte Ind. Ltd. Der Wassergehalt des Produktes (Trockenverlust bei 105 °C) lag bei 7 - 8 Gew.-%. Die Siebanalyse ergab einen Rückstand von weniger als 1 Gewichtsprozent auf einem 0,25 mm Sieb nach DIN. Die mit einem Rotationsviskosimeter nach Brookfield bei einer Spindeldrehzahl von 5 UpM (20 °C) bestimmte Viskosität eines 5gewichtsprozentigen wäßrigen Gels betrug 108 Pa . s.

Beispiel 1

Ein pastenförmiges Reinigungsmittel, enthaltend in Gewichtsprozent

- 22 % Natriumtripolyphosphat-Hexahydrat (durchschnittliche Korngröße unterhalb von 0,3 mm),
- 31 % Natriummetasilikat-Pentahydrat (durchschnittliche Korngröße unterhalb von 0,3 mm),
- 10 % Chlorbleichlauge (13 % Aktivchlorgehalt),
- 3 % Hectorit III (Laponite RD®),
- 34 % Wasser

wurde dadurch hergestellt, daß man den Hectorit III in das vorgelegte, ca. 40 °C warme Wasser einrührte. Nachdem das Schichtsilikat gequollen war und mit Wasser ein klares, viskoses Gel gebildet hatte, was etwa 10 Minuten dauerte, wurde auf Raumtemperatur abgekühlt und unter starkem Rühren die Chlorbleichlauge, das feingemahlene

...

Natriummetasilikat-Pentahydrat und das feingemahlene Natriumtripolyphosphat-Hexahydrat zugegeben. Nachdem sich eine homogene creme-artige Paste gebildet hatte, wurde sie einer 24stündigen Reifezeit überlassen und dann nochmals stark durchgerührt.

Die Viskosität der so erhaltenen Paste betrug nach 10tägiger Lagerung bei Raumtemperatur, gemessen bei 20 °C mit einem Brookfield-Rotationsviskosimeter vom Typ RTV bei 5 Spindelumdrehungen pro Minute 304 Pa . s.
Der Aktivchlorverlust lag nach 2 Monaten bei nur 15 %.

Beispiel 2

25 % Natriumtripolyphosphat-Hexahydrat,
36 % Natriummetasilikat-Pentahydrat,
5 % Chlorbleichlauge (13 % Aktivchlorgehalt)
3 % Hectorit III (Laponite RD®),
31 % Wasser.

Die Herstellung erfolgte wie in Beispiel 1.
Die Viskosität der erhaltenen Paste betrug nach 10tägiger Lagerung bei Raumtemperatur, gemessen mit einem Brookfield-Rotationsviskosimeter (RTV) bei 20 °C und mit 5 Umdrehungen pro Minute 480 Pa . s.
Der Aktivchlorverlust betrug nach 2 Monaten Lagerung bei Raumtemperatur 12 %.

...

Beispiel 3

23 % Natriumtripolyphosphat-Hexahydrat,
33 % Natriummetasilikat-Pentahydrat,
5 % Chlorbleichlauge (13 % Aktivchlorgehalt),
4 % Hectorit III (Laponite RD®),
35 % Wasser.

Die Herstellung erfolgte wie in Beispiel 1.
Die Viskosität, gemessen wie in Beispiel 1 betrug nach 10 Tagen Lagerzeit bei 20 °C 696 Pa . s.
Der Aktivchlorverlust betrug nach 2 Monaten Lagerzeit bei Raumtemperatur 10 %.

0120421
HENKEL KGaA
ZR-FE/Patente

PATENTANSPRÜCHE

1. Weitere Ausbildung der Verwendung eines wäßrigen, im Ruhezustand bei Raumtemperatur pastösen, thixotropen Reinigungsmittels in Geschirrspülmaschinen, dessen bei 20 °C mittels eines Rotationsviskosimeters bei 5 Spindelumdrehungen pro Minute bestimmte Viskosität mindestens 30 Pa . s beträgt und das
   (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,
   nach der deutschen Offenlegungsschrift 31 38 425 A 1, wobei (A) im wesentlichen aus einem Gemisch aus hydratisiertem Natriumtripolyphosphat und hydratisiertem Natriummetasilikat besteht.

2. Verwendung eines Mittels nach Anspruch 1, wobei (A) im wesentlichen aus einem Gemisch aus Natriumtripolyphosphat-Hexahydrat und Natriummetasilikat-Pentahydrat besteht.

3. Verwendung eines Mittels nach Anspruch 2, wobei Natriumtripolyphosphat-Hexahydrat und Natriummetasilikat-Pentahydrat als feingemahlene Substanzen mit einer durchschnittlichen Korngröße unterhalb von 0,3 mm eingesetzt werden.

4. Verwendung eines Mittels nach Anspruch 1 bis 3, wobei dessen Viskosität bis zu 850 Pa . s beträgt.

5. Verwendung eines Mittels nach Anspruch 1 bis 4, das frei von (B) ist.