



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



(11) Veröffentlichungsnummer : 0 075 813 B2

(12)

NEUE EUROPÄISCHE PATENTSCHRIFT

(45) Veröffentlichungstag der neuen Patentschrift :
18.12.91 Patentblatt 91/51

(51) Int. Cl.⁵ : C11D 17/00, C11D 3/12,
C11D 3/395

(21) Anmeldenummer : 82108636.0

(22) Anmeldetag : 18.09.82

(54) Verwendung eines pastösen Reinigers in Geschirrspülmaschinen.

(30) Priorität : 26.09.81 DE 3138425

(56) Entgegenhaltungen :
US-A- 4 116 849
US-A- 4 116 851
Ullmanns Encyklopädie der technischen Chemie, Band 17, 1966, S. 592-594
Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology, 3rd Ed., Vol. 6, 1979, S. 197-200

(43) Veröffentlichungstag der Anmeldung :
06.04.83 Patentblatt 83/14

(73) Patentinhaber : Henkel
Kommanditgesellschaft auf Aktien
Postfach 1100 Henkelstrasse 67
W-4000 Düsseldorf-Holthausen (DE)

(45) Bekanntmachung des Hinweises auf die
Patenterteilung :
21.01.87 Patentblatt 87/04

(72) Erfinder : Altenschöpfer, Theodor, Dr.
Einsteinstrasse 3
W-4000 Düsseldorf 13 (DE)
Erfinder : Schumann, Klaus, Dr.
Keplerstrasse 33
W-4006 Erkrath (DE)
Erfinder : Christophliemk, Peter, Dr.
Rudolf-Breitscheid-Strasse 61
W-4000 Düsseldorf 13 (DE)

(45) Bekanntmachung des Hinweises auf die
Entscheidung über den Einspruch :
18.12.91 Patentblatt 91/51

(84) Benannte Vertragsstaaten :
AT BE CH DE FR GB IT LI NL

(56) Entgegenhaltungen :
DE-A- 2 810 187
US-A- 4 051 055
US-A- 4 051 056

EP 0 075 813 B2

Beschreibung

Die in Geschirrspülmaschinen eingesetzten Reiniger bestehen üblicherweise aus Pulvern bzw. Granulaten oder aus Tabletten. Dementsprechend sind in diesen Maschinen auch die Eingabevorrichtungen in denen die Reiniger vor dem Spülen deponiert werden, auf teste Produkte ausgelegt und bestehen üblicherweise aus verschließbaren Kammern die sich während des Hauptspülgangs öffnen und den Inhalt freigeben. Aus dieser Arbeitsweise resultiert eine Reihe von Nachteilen. Beim Eingeben des Reinigers muß die Hastrau die Vorratspackung bzw. den Meßbecher rütteln, damit das Pulver in die Kammer gleitet, wobei es häufig vorkommt, daß mehr oder weniger große Anteile des Pulvers verschüttet werden und/oder auf die Haut gelangen. Diese verschütteten Anteile gehen für den Spülvorgang meist verloren, da sie am Ende des Vorspülgangs zusammen mit der kalten Vorspülflüssigkeit abgepumpt werden. Gelangt Pulver beim Einfüllen in den Öffnungsmechanismus der Kammer, so kann es geschehen, daß sich der Deckel nicht vollständig schließen läßt bzw. der bei einigen Konstruktionen übliche Magnetverschluß oder mechanisch/elektrische Verschluß nicht fest genug schließt, so daß beim Schließen der Beschickungstür der Spülmaschine das Pulver oder ein Teil davon herausrieselt und ebenfalls im Hauptspülgang nicht mehr zur Verfügung steht. Probleme können weiterhin in solchen Maschinen auftreten, in denen die Kammer zusätzlich mit einem Schutzgitter gesichert ist und Reiniger verwendet werden, die hinsichtlich ihrer Lösungsgeschwindigkeit nicht optimiert oder durch längeres Stehenlassen angebrauchter Packungen zusammengeballt sind. Ein nicht vollständig während des Spülvorgangs gelöster Reiniger führt zu einem schlechteren Reinigungsergebnis und beeinträchtigt die Wirkung des sauren Klarspülmittels. Bei Leitfähigkeitsmessungen hat sich weiterhin gezeigt, daß auch leichtlösliche Reiniger nach der Freigabe längere Zeit, unter ungünstigen Umständen bis zu 10 Minuten, zur vollständigen Auflösung benötigen, was dazu führt, daß während einer erheblichen Zeitspanne mit einer Unterkonzentration an Reinigern gearbeitet wird. Soweit in den letzten Jahren Verbesserungen angestrebt und erzielt wurden, bezogen sie sich auf der apparativen Seite auf den Einspülmechanismus, auf der Reinigerseite auf eine verbesserte Rieselfähigkeit und erhöhte Lösungsgeschwindigkeit des stets festen Reinigers. Die Möglichkeit, flüssige Mittel einzusetzen, beschränkte sich auf saure Klarspüler, die in der Regel in einem Vorratsbehälter deponiert werden.

Der Gedanke, flüssige Reiniger anstelle der Pulver in Geschirrspülmaschinen einzusetzen, lag völlig fern, da die weithin üblichen Eingabevorrichtungen aufgrund ihrer Konstruktion sich nicht für flüssige Mittel eignen und weiterhin befürchtet werden mußte, daß sich ein in der Maschine integrierter Vorratstank bei jedem Spülvorgang erheblich erwärmen und der im Reiniger üblicherweise enthaltene Aktivchlorträger zersetzen würde.

Der Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, einen in Geschirrspülmaschinen verwendbaren Reiniger zu entwickeln, der die geschilderten Nachteile nicht besitzt und sowohl in herkömmlichen Spülmaschinen eingesetzt werden kann als auch in noch zu entwickelnden Maschinen mit bevorratetem Reiniger brauchbar ist. In diesen Fällen würde dann also eine automatische Dosierung aus einer Reinigerbevorratung erfolgen.

Gegenstand der Erfindung ist die Verwendung eines wäßrigen, im Ruhezustand bei Raumtemperatur pastösen, thixotropen Reinigers mit einem Gehalt an

- (A) 3 bis 40 Gew.-% Natrium- und/oder Kaliumtripolyphosphat,
- 5 bis 30 Gew.-% Natrium- und/oder Kaliumsilikaten, bestehend aus einem Gemisch von Metasilikaten und Disilikaten beziehungsweise Wasserglas im Mischungsverhältnis 2 : 1 bis 1 : 10, berechnet auf die wasserfreien Substanzen,
- 40 0 bis 25 Gew.-% feinteiligem, Calciumsalze bindenden Natriumalumosilikat und
- 0 bis 20 Gew.-% Carbonat und/oder Hydroxid des Natriums und/oder Kaliums,
- (B) einer Aktivchlorverbindung mit einem Aktivchlorgehalt, bezogen auf den gesamten Reiniger, von 0,1 bis 3,0 Gew.-% und
- 45 (C) 1 bis 10 Gew.-% eines quellfähigen Schichtsilikats mit hohem Verdickungsvermögen in wäßrigen Medien, dessen bei 20°C mittels eines Rotationsviskosimeters nach Brookfield bei 5 Spindelumdrehungen pro Minute bestimmte Viskosität, bezogen auf eine 5 gew.-%ige wäßrige, vollständig gequollene Suspension, mindestens 30 Pa.s beträgt,
- dessen bei 20°C mittels eines Rotationsviskosimeters bei 5 Spindelumdrehungen pro Minute bestimmte Viskosität 70 bis 200 Pa.s beträgt, zur Dosierung über die Einspülvorrichtung in Geschirrspülmaschinen.

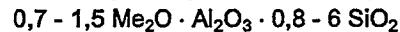
Vorzugsweise beträgt die unter den angegebenen Bedingungen bestimmte Viskosität des Reinigers 80 bis 150 Pa.s.

Bei der Bestimmung der Viskosität ist zu beachten, daß die Thixotropie des Reinigers durch den Meßvorgang nicht wesentlich gestört wird. Bei einer Umdrehungsgeschwindigkeit der in die Probe eingeführten Spindel von 5 Upm treten derartige Störungen nicht auf. Geeignet ist beispielsweise ein Brookfield-Viskosimeter, jedoch können auch andere Meßmethoden zur Bestimmung herangezogen werden, die eine Messung unter vergleichbaren Bedingungen zulassen.

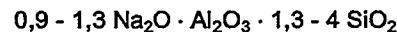
Das rheologische Verhalten des Reinigers ist so bemessen, daß sich die gelartige Paste durch Einwirkung

mechanischer Kräfte, beispielsweise durch Schütteln oder Druckeinwirkung auf eine verformbare Vorratsflasche bzw. Tube oder mittels einer Dosierpumpe verflüssigt und leicht aus einer Spritzdüse ausdrücken bzw. in die Einspülkammer überführen lässt. Sobald die mechanische Einwirkung beendet ist, erstarrt das Mittel wieder zu einem Gel, das bei geschlossener Klappe unverändert in der Einspülkammer verbleibt. So lässt sich erreichen, daß das Produkt einen oder zwei Vorspülgänge als Paste überdauert und damit erst im Reinigungsgang bestimmungsgemäß zur Verfügung steht. Sobald sich die Verschlußklappe geöffnet hat und das Mittel mit der bewegten Spülflüssigkeit in Berührung kommt, tritt eine augenblickliche Verflüssigung des Gels ein, und das Mittel verteilt sich in kurzer Zeit in der Spülflüssigkeit. Es steht daher vom Augenblick der Freigabe des Reinigers an dessen Reinigungskraft zur Verfügung, weshalb die Reinigungswirkung intensiver als beim herkömmlichen Spülprozeß ist.

Das in den erfindungsgemäß verwendeten Reinigern eingesetzte Tripolyphosphat kann ganz oder teilweise ersetzt sein durch wasserunlösliche, feinteilige, gebundenes Wasserenthaltende Alkalialumosilikate, die ein Calciumbindevermögen von 50 bis 200 mg CaO/g Aktivsubstanz (AS) aufweisen und der Formel



15 vorzugsweise



entsprechen. Derartige Verbindungen sind beispielsweise unter der Bezeichnung SASIL® bekannt. Das Calciumbindevermögen der Alumosilikate wird in folgender Weise bestimmt :

20 1 l einer wäßrigen, 0,594 g CaCl (= 300 mg CaO/l = 30°C) enthaltenden und mit verdünnter NaOH auf einen pH-Wert von 10 eingestellten Lösung wird mit 1 g Aluminiumsilikat versetzt (auf AS bezogen). Dann wird die Suspension 15 Minuten lang bei einer Temperatur von 22 °C (= 2 °C) kräftig gerührt. Nach Abfiltrieren des Aluminiumsilikates bestimmt man die Resthärte x des Filtrates. Daraus errechnet sich das Calciumbindevermögen in mg CaO/g AS nach der Formel :

$$(30-x) \cdot 10.$$

25 Bestimmt man das Calciumbindevermögen bei höheren Temperaturen, z. B. bei 60 °C, so findet man durchweg bessere Werte als bei 22 °C. Dieser Umstand zeichnet die Aluminiumsilikate gegenüber den meisten der bisher zur Verwendung als Phosphatersatz vorgeschlagenen löslichen Komplexbildnern aus und stellt bei ihrer Verwendung einen besonderen technischen Fortschritt dar.

30 Für gewerblich betriebene Geschirrspülmaschinen, ist ferner der Zusatz von Natriumhydroxid bzw. Kaliumhydroxid geeignet. Weniger bevorzugte Bestandteile der Komponente (A) sind die Carbonate bzw. Hydrogen-carbonate des Natriums- oder Kaliums, die in der Regel nur zusammen mit starker reinigend wirkenden Alkaliverbindungen eingesetzt werden.

Die Komponente (A) weist in einer besonders bevorzugten Anwendungsform die folgende Zusammensetzung auf :

35 5-30 Gew.-% Natrium- und/oder Kaliumtripolyphosphat,

5-30 Gew.-% Natrium- und/oder Kaliumsilikat, als Gemisch von Metasilikaten und Disilikaten bzw. Wasserglas im Mischungsverhältnis 2 : 1 bis 1 : 10, vorzugsweise 1 : 1 bis 1 : 5, berechnet auf die wasserfreien Substanzen,

40 0-10 Gew.-% Natriumalumosilikat,

0-5 Gew.-% Natrium- und/oder Kaliumhydroxid.

Das Natrium- oder Kaliummetasilikat hat die Zusammensetzung $\text{Me}_2\text{O} : \text{SiO}_2 = 1 : 1$ und die Disilikate bzw. Wasserglas die Zusammensetzung $\text{Me}_2\text{O} : \text{SiO}_2 = 1 : 2$ bis $1 : 3.5$.

45 Die Komponente (B) besteht vorzugsweise aus Natrium-, Kalium- oder Lithiumhypochlorit. Als weitere brauchbare Aktivchlorverbindungen kommen chloriertes Trinatrium- oder Trikalium-o-phosphat 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 Aktivchlorträger ist vorzugsweise so bemessen, daß die Reiniger 0,1 bis 3,0 Gew.-%, insbesondere 0,5 bis 2,0 Gew.-% an aktivem Chlor enthalten.

50 Die Komponente (C) besteht aus einem gegen Alkalien und Aktivchlor beständigen Verdickungsmittel, das in Wasser ein thixotropes Gel zu bilden vermag. Als geeignet haben sich quellfähige Schichtsilikate vom Montmorillonit-Typ erwiesen, die in 5-gewichtsprozentiger wäßriger Suspension nach vollständiger Quellung mit einem üblichen Rotationsviskosimeter bei einer Drehzahl der Meßspindel von 5 Umdrehungen pro Minute eine Viskosität von mindestens 30 Pa·s (20 °C) aufweisen. Eine vollständige Quellung bedeutet, daß nach vollständiger Verteilung der Verdickungsmittels in Wasser, die zweckmäßigerweise unter Zuhilfenahme einer hochwirksamen Rührvorrichtung bei Temperaturen von 30-60 °C vorgenommen wird, nach mehrtagiger Alterung bzw. Standzeit bei Raumtemperatur auch bei weiterer thermischer bzw. mechanischer Behandlung die Viskosität nicht mehr zunimmt.

Als für die Komponente (C) besonders geeignet haben sich natürliche oder synthetische Schichtsilikate

- vom Hectorit-Typ erwiesen. Sowohl die aufbereiteten natürlichen als auch die synthetischen Hectorite können noch gewisse Verunreinigungen enthalten, die bei der erfindungsgemäßen Verwendung per 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 Aufschlammung 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



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 Synthese der Hectorite ist beispielsweise aus der Zeitschrift « Clay and Clay Minerals », Vol. 8. (1960), Seiten 150-169 bzw. der DE-PS 11 84 742 bekannt.

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 fakultative Bestandteile kommen nichtionische Tenside mit geringem Schäumvermögen zum Einsatz, die sich in Gegenwart von Aktivchlorverbindungen und ggf. Alkalihydroxiden nicht zersetzen. Es handelt sich vorzugsweise um Ethylenoxidaddukte an höhermolekulare Polypropylenglycole der Molgewichte 900 bis 4 000 sowie Addukte von Ethylenoxid bzw. Ethylenoxid und Propylenoxid an höhere Fetalkohole wie Dodecylalkohol, Palmitylalkohol, Stearylalkohol, Oleylalkohol oder deren Gemische sowie synthetische, beispielsweise durch Oxosynthese hergestellte Alkohole der Kettenlängen C₁₂-C₁₈ und entsprechende Alkylenoxidaddukte an Alkylphenole, vorzugsweise Nonylphenol in Betracht. Beispiele für geeignete Anlagerungsprodukte sind das Addukt von 10 bis 30 Gew.-% Ethylenoxid an ein Polypropylenglycol des Molgewichtes 1750, das Addukt von 20 Mol Ethylenoxid bzw. von 9 Mol Ethylenoxid und 10 Mol Propylenoxid an Nonylphenol, das Addukt von 5 bis 12 Mol Ethylenoxid an ein Fettköhlgemisch der Kettenlängen C₁₂-C₁₈ mit einem Anteil an etwa 30 % an Oleylalkohol und ähnliche. Diese beispielhafte Aufzählung stellt keine Beschränkung dar. Der Anteil der nichtionischen Tenside kann bis 5 Gew.-%, vorzugsweise 0,1 bis 1 Gew.-% betragen.

Bei Bedarf können den Geschirreinigungsmitteln auch chlor- und alkalibeständige Farb- und Dufkstoffe 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 stichstofffreie Komplexbildner, z. B. mehrwertige Phosphonsäuren, wie Methylendiphosphonsäure bzw. mehrwertige Phosphonocarbonsäuren, wie 1,1-Diphosphonopropan-1,2-dicarbonsäure, 1-Phosphonopropan-1,2,3-tri-carbonsäure oder 2-Phosphonobutan-2,3,4-tricarbonsäure bzw. deren Natrium- oder Kaliumsalze, Zusätzlich brauchbare Komplexbildner sind auch die aktivchlorbeständigen Polycarbonsäuren und deren Salze.

Die Herstellung der erfindungsgemäß zu verwendenden Reiniger erfolgt vorteilhaft in der Weise, daß man eine wässrige Lösung bzw. Aufschlammung, enthaltend die reinigend wirkenden Bestandteile der Komponenten (A), insbesondere das Tripolyphosphat und ggf. das Alkalisilikat (Wasserglas), oder einen Teil derselben zusammen mit dem Verdickungsmittel unter Erwärmen auf 40 bis 65 °C mit einem hohe Scherkräfte ausübenden Rührwerk, beispielsweise einem Ultra-Turrax®-Gerät, bis zur erfolgen Verdickung verrührt. Anschließend können die restlichen, in fester oder gelöster Form vorliegenden Bestandteile der Komponente (A), z. B. Metasilikat, Wasserglas und ggf. der Reste des Triphosphats sowie die fakultativen Bestandteile, wie nichtionische Tenside und Farbstoffe, eingerührt werden. Nach dem Abkühlen auf Raumtemperatur erfolgt abschließend die Zugabe der Aktivchlorverbindung, beispielsweise in Form einer Natriumhypochloritlösung (Chlorbleichlauge).

Die Mittel können unmittelbar nach ihrer Herstellung in die Vorratsbehälter abgefüllt werden. Der Maximalwert der Viskosität ist im allgemeinen nach einer Standzeit von 2 bis 10 Tagen erreicht. Durch kräftiges Schütteln oder Anpressen tritt eine kurzzeitige Verflüssigung ein, jedoch stellt sich der Gelzustand bereits wenige Sekunden nach Beendigung der mechanischen Beanspruchung wieder ein, d. h. der in die Vorratskammer der Spülmaschine eingebrachte Reiniger erstarrt hinreichend schnell, so daß er nach Schließen der Verschlußkappe der Vorratskammer bzw. der Beschickungstür der Spülmaschine nicht ausfließt.

Die erfindungsgemäß zu verwendenden Reiniger zeichnen sich durch eine hohe Reinigungskraft und insbesondere durch hohe Lagerbeständigkeit aus. Der Aktivchlorverlust während einer 6 monatigen Standzeit bei 25 °C lag in der gleichen Größenordnung wie der bei trocken gelagerten handelsüblichen Reiniger-Granulaten. Überraschenderweise erwies sich auch ein wiederholtes Erwärmen des Reinigers auf Temperaturen um 60 5 °C als nicht nachteilig auf die Lagerbeständigkeit bzw. den Aktivchlorgehalt. Dies zeigte sich bei einer Versuchsanordnung, bei der ein für 10 Spülgänge ausreichender Vorratsbehälter mit angeschlossener Dosierpumpe in die Beschickungstür einer handelsüblichen Spülmaschine eingebaut und das Zudosieren des Reinigers über eine Programmsteuerung vorgenommen wurde. Die durch Wärmeübergang wiederholt angewärmte Reinigerpaste erlitt innerhalb des Versuchszeitraums von 5 Tagen (2 Spülgänge pro Tag) keinen das 10 Spülergebnis beeinträchtigenden Aktivchlorverlust.

Bei der Beobachtung des Einspülverhaltens durch Leitfähigkeitsmessungen wurde festgestellt, daß der Reiniger innerhalb von 1 bis 4 Minuten nach Öffnen der Vorratskammer vollständig ausgespült und innerhalb von 2 bis 5 Minuten vollständig gelöst bzw. suspendiert war. Bei pulverförmigen bzw. granulierten Reinigern nimmt dieser Vorgang in der Regel 7 bis 15 Minuten, in ungünstigen Fällen bis zu 20 Minuten in Anspruch.

Als besonderer Vorteil ist weiterhin anzusehen, daß die Mittel sich wesentlich einfacher und genauer dosieren lassen als übliche körnige bzw. pulverförmige Reiniger, die beim Einfüllen in die räumlich begrenzten Einspülkammern wegen des meist notwendigen Rüttelns der Vorratspakkung bzw. des Dosierbechers häufig zum Teil verschüttet werden. Die Gefahr, daß durch verschütteten Reiniger die Funktion des Öffnungsmechanismus beeinträchtigt wird, insbesondere bei Kammern mit Magnetverschluß der Kontakt nicht ausreichend 20 fest ist, so daß die Klappe vorzeitig aufspringt, ist bei Verwendung der erfindungsgemäßen Mittel nicht gegeben.

Es waren aus der GB-PS 1 237 199 zwar pastöse Bleichmittel bekannt, die zwei verschiedenartige Tone, darunter Hectorit, als Verdickungsmittel sowie Aktivchlorverbindungen enthalten, wobei die Mittel bei der Anwendung auf das zu bleichende Gut aufgetragen werden und aufgrund ihrer Geistruktur längere Zeit auf der 25 Kontaktstelle verbleiben und daher besonders nachhaltig wirken. Dieser Patentschrift war jedoch nicht zu entnehmen, daß Mittel, wie sie in der vorstehenden Erfindung beschrieben sind, sich als Reiniger in Geschirrspülmaschinen eignen würden. Weiterhin sind in den US-A-4 051 055 und 4 051 056 sowie den DE-A-25 39 733 und 27 39 776 pastöse Scheuermittel beschrieben, die anionische, nichthionische, zwitterionische oder ampholytische, d. h. in der Mehrzahl schaumaktive Tenside, ferner aktivchlorhaltige Bleichmittel, tonartige Füllmittel, 30 darunter auch Hectorit, sowie als Hauptbestandteil eine spezielle Abrasivkomponente enthalten. Das Verdickungsmittel dient vor allem dazu, das Absetzen des spezifisch leichten Abrasivmittels zu verhindern. Der Gedanke, schaumarme, von Abrasivstoffen freie Reiniger anstelle üblicher pulverförmiger bzw. granulierter Produkte in Geschirrspülmaschinen einzusetzen, ist diesen Veröffentlichungen völlig fremd, zumal auch die Aufgabenstellung eine gänzlich andere ist.

Aus der DE-A-28 10 187 sind alkalische Mittel und ein Verfahren zum Vorbehandeln stark verschmutzter Küchengeräte bekannt, die frei von Schleifmitteln sind, etwa 0,25 bis etwa 20 % eines Tons als Verdickungsmittel und etwa 0,5 bis etwa 9 % eines Alkalimetallsilikats mit einem Verhältnis von SiO₂ : M₂O von mehr als etwa 1 mit M gleich Natrium oder Kalium enthalten, die eine Hypohalogenitkonzentration mit einem Aktivchlorgehalt von etwa 0,5 bis 10 % aufweisen und deren Viskosität etwa 1 bis etwa 10 000 Pa·s beträgt und die auf 35 Küchengeräte mit schwer entfernbarem Schmutz aufgebracht werden. Danach wird alles mit einem Überschuß an Wasser mit einer Temperatur von mehr als etwa 38 °C bedeckt. Die Viskosität der vorzugsweise thixotropen Mittel ist tendenziell erheblich höher als bei den Mitteln der vorliegenden Erfindung, da sie ja gut und lange an den verschmutzten Oberflächen haften sollen, um dort einwirken zu können, während die Konsistenz der erfindungsgemäßen Reiniger nur deren Dosierfähigkeit gewährleisten soll. Im übrigen sollen sie sich schnell im Reinigungsgang von Geschirrspülmaschinen lösen. Natürlich kann man auch die nach der DE-A-28 10 187 vorgereinigten Geräte anschließend in Geschirrspülmaschinen einbringen. Deren verbrauchte Beschichtung soll zwar eine Schaumunterdrückung bewirken, wirkt dann aber auch wegen eines Mangels an Tripolyphosphaten nicht mehr reinigend.

50 Beispiele

Als Verdickungsmittel wurden zwei verschiedene, Lithium und Fluor enthaltende Schichtsilikate vom Hectorit-Typ verwenden. Bei dem im Folgenden mit « Hectorit I » bezeichneten Produkt handelt es sich um ein Handelsprodukt der Fa. Lanco, bei dem mit « Hectorit II » bezeichneten um das Handelsprodukt Laponite B® der Fa. Laporte ind. Ltd. Der Wassergehalt der Produkte (Trockenverlust bei 105 °C) lag bei 7-8 Gew.-% die Korngröße (Siebanalyse) unter 0,2 mm bei einer mittleren Korngröße von ca. 0,006-0,008 mm. Die mit einem Rotationsviskosimeter nach Brookfield bei einer Spindeldrehzahl von 5 UpM (20 °C) bestimmte Viskosität eines 5 gewichtsprozentigen wäßrigen Gels betrug 75 Pa·s bei Hectorit I bzw. 95 Pa·s bei Hectorit II.

Das Reinigungsvermögen der in den folgenden Beispielen aufgeführten pastenförmigen Reiniger wurde im sogenannten Normalprogramm einer marktüblichen Haushaltsgeschirrspülmaschine (Miele G 503®) geprüft.

Zur Prüfung der Reinigungsergebnisse wurden Glasschalen mit unter definierten Bedingungen bei 300 °C angebrannten Speiserückständen von Milch, Schokoladenpudding und Hackfleisch, ferner Teller mit eingetrockneten Rückständen von Haferbrei und Stärke sowie Tassen mit eingetrockneten Tee-Rückständen (entsprechend der Veröffentlichung « Prüfung von Reinigern und Klarspülern für das maschinelle Geschirrspülen » in Seiten-Ole-Fette-Wachse, 98 (1972), Seiten 763-766 und 801-806) in der Haushaltsgeschirrspülmaschine mit 3 g Reiniger pro Liter Spülflüssigkeit (bezogen auf im Reiniger enthaltene Reinigungssubstanz) in üblicher Weise gespült, wobei ein Nachspülen mit saurem Klarspüler unterblieb. Die Anschmutzungen sind so gewählt, daß eine Entfernung auch mit sonstigen üblichen Reinigern, die eine hohe Reinigungskraft besitzen, nur teilweise möglich ist, um auch bei diesen hochleistungsfähigen Produkten noch Differenzierungsmöglichkeiten zu haben. Die Bewertung erfolgt nach einem Punktsystem, das von 0-10 reicht, wobei 0 Punkte « ohne erkennbare Reinigungswirkung » und 10 Punkte « restlose Beseitigung der Testanschmutzungen » bedeuten.

Der zum Vergleich eingesetzte handelsübliche körnige Reiniger weist die folgende Zusammensetzung auf :

36 %	Natriumtripolyphosphat
40 %	Natriummetasilikat
5.5 %	Natriumcarbonat
20 2 %	Natriumdichlorisocyanurat
0.5 %	nichtionisches Tensid
16 %	Wasser.

Zur Ermittlung der Aktivchlorverluste wurden Lagerversuche bei ca. 25 °C und 80 % relativer Luftfeuchte über 6 Monate durchgeführt, wobei die Pasten und die körnigen Vergleichsproben in braunen Glasflaschen gelagert wurden.

Die Ergebnisse sind in der Tabelle zu Beispiel 7 zusammengestellt.

Beispiel 1

30	Ein pastenförmiger Reiniger, enthaltend (in Gew.-%)
27 %	Pentakaliumtriposphat
4 %	Hectorit II
10 %	Natriummetasilikat ($\text{SiO}_2 : \text{Na}_2\text{O} = 1 : 1$)
12 %	Natriumdisilikat ($\text{SiO}_2 : \text{Na}_2\text{O} = 1 : 2$)
35 1.3 %	NaOCl (entsprechend 1.2 % Aktivchlor)
1.2 %	NaCl
Rest	Wasser

wurde hergestellt, indem die auf 55 °C erwärmte 50 %ige Triphosphatlösung unter Zusatz des Hectorits bis zur erfolgten Verdickung mit einem Intensivrührer (Ultra-Turrax®) gerührt wurde, anschließend wurden 2 Gew.-% Natriummetasilikat als staubförmiges Pulver eingerührt. Nach Zugabe des Disilikats in Form einer 54.5-gewichtsprozentigen Lösung wurde die Paste abgekühlt und das Natriumhypochlorit in Form einer NaCl-haltigen Chlorbleichlauge (Aktivchlorgehalt 13 %) sowie der Rest des Natriummetasilikats eingearbeitet.

Die nach einer Standzeit von 10 Tagen unter den angegebenen Bedingungen gemessene Viskosität betrug 125 Pa·s.

45

Beispiel 2

Beispiel 1 wurde wiederholt, wobei jedoch trockenes Kaliumtripolyphosphat in eine wäßrige, aus filterfeuchtem Hectorit I hergestellte Anquellung bei insgesamt unveränderter Wassermenge eingerührt wurde. Die 50 Weiterverarbeitung erfolgte wie in Beispiel 1 angegeben. Die unter den angegebenen Bedingungen ermittelte Viskosität der Paste betrug 115 Pa·s.

Beispiel 3

55	Wie vorstehend beschrieben, wurden
27.5 %	Pentakaliumtriposphat (eingesetzt als 50 % wäßrige Lösung)
3 %	Hectorit II
4 %	Natriummetasilikat (1 : 1)

8 % Wasserglas ($\text{SiO}_2 : \text{Na}_2\text{O} = 1 : 3.3$)
 10.9 % Natriumdisilikat ($\text{SiO}_2 : \text{Na}_2\text{O} = 1 : 2$)
 1.3 % NaOCl (entsprechend 1,2 % Aktivchlor)
 1.2 % NaCl

5 Rest Wasser

durch Verrühren einer mit dem Hectorit versetzten 50 %igen Triphosphat-Lösung bei 60 °C. Zufügen von feinpulvrigem Metasilikat, feinpulvrigem Wasserglas und in 54.5 %iger Lösung vorliegendem Natriumdisilikat. Abkühlen und Einarbeiten der Chlorbleichlauge (Aktivchlorgehalt 13 %) zu einer Paste verarbeitet, die nach 10tätigem Stehen bei Raumtemperatur eine Viskosität von 105 Pa·s aufwies.

10

Beispiel 4

Beispiel 3 wurde unter Verwendung des mit « Hectorit I » bezeichneten Verdickungsmittels wiederholt. Die Viskosität des Mittels betrug 103 Pa·s.

15

Beispiel 5

Der Reiniger der nachstehenden Zusammensetzung wurde hergestellt, indem die Bestandteile in der angegebenen Reihenfolge bei 55° mittels Intensivrührer vermischt wurden. Die Chlorbleichlauge wurde nach dem 20 Abkühlen der Paste eingearbeitet.

20

21 % Pentakaliumtriphosphat (50 %ige Lösung)
 5 % Hectorit II (Pulver)
 3 % Natronlauge (50 %ig)
 10,9 % Natriumdisilikat (54,5 %ige Lösung)
 25 10,9 % Natriummetasilikat (Pulver)
 3 % Natriumtriphosphat (Pulver)
 1,9 % NaOCl
 1,6 % NaCl
 Rest Wasser.

30

Die definitionsgemäß nach 10tägiger Standzeit bestimmte Viskosität betrug 98 Pa·s.

Beispiel 6

In der aufgeföhrten Reihenfolge wurden folgende Bestandteile gemischt :

35

25 % Pentakaliumtriphosphat (50 %ige Lösung)
 5 % Natriumalumosilikat (Pulver), (Zeolith A. Teilchengröße 1-10 micron, Calciumbindervermögen 170 mg CaO/g bei 20 °C)
 3 % Hectorit II (Pulver)
 4 % Natriummetasilikat
 40 6 % Wasserglas ($\text{SiO}_2 : \text{Na}_2\text{O} = 1 : 3.3$. Pulver)
 12 % Natriumdisilikat (54,5 %ige Lösung)
 1,3 % NaOCl
 1,2 % NaCl
 Rest Wasser.

45

Die Chlorbleichlauge wurde nach Abkühlen der auf 60°C erwärmt Mischung zugesetzt. Die Viskosität betrug 120 Pa·s nach 10tägiger Standzeit.

Beispiel 7

50

Beispiel 6 wurde wiederholt, wobei vor Zugabe der Chlorbleichlauge zusätzlich 0,3 % eines nichtionischen, nichtschaumenden Tensids aus der Klasse der Polypropylenoxid-Polyethylenoxid-Block-polymeren zugesetzt wurde. Die Viskosität der Paste betrug nach 10tägiger Standzeit 118 Pa·s.

Die Versuchsergebnisse über das Reinigungsvermögen und die Chlorbeständigkeit sind in der folgenden Tabelle zusammengestellt (Dosierung 4,5 g/l pastöser Reiniger und 3,0 g/l pulverförmiger Vergleichsreiniger) :

55

(Siehe Tabelle Seite 8 f.)

Beispiel	1	2	3	4	5	6	7	Vergleich
Reinigungsergebnis								
Milch	- 8,2	8,2	6,1	6,1	8,6	6,0	6,1-	8,0
Tee	10,0	10,0	10,0	10,0	10,0	10,0	10,0	10,0
Fettstift	9,5	9,5	9,0	9,1	10,0	9,5	9,5	9,2
Fleisch	5,8	5,8	8,0	8,0	6,0	7,8	7,9	6,0
Pudding	7,6	7,6	8,5	8,5	8,5	7,6	7,6	5,2
Haferbrei	5,4	5,4	5,4	5,4	5,4	6,0	5,9	5,2
Stärke	5,5	5,5	5,8	5,8	6,5	5,5	5,6	5,3
Aktivchlorverlust								
	35	36	36	38	22	26	30	32

Die Ergebnisse der Spülversuche bei den pastösen Reinigern sind im Vergleich mit den bekannten granulierten Reinigern teils gleichwertig, teils deutlich besser. Die nach den Angaben in Beispiel 1 bestimmte Chlorbeständigkeit liegt ebenfalls in der gleichen Größenordnung.

Patentansprüche

- Verwendung eines wässrigen, im Ruhezustand bei Raumtemperatur pastösen, thixotropen Reinigers mit einem Gehalt an
 - 3 bis 40 Gew.-% Natrium- und/oder Kaliumtripolyphosphat,
 - 5 bis 30 Gew.-% Natrium- und/oder Kaliumsilikaten, bestehend aus einem Gemisch von Metasilikaten und Disilikaten beziehungsweise Wasserglas im Mischungsverhältnis 2 : 1 bis 1 : 10, berechnet auf die wasserfreien Substanzen,
 - 0 bis 25 Gew.-% feinteiligem, Calciumsalze bindenden Natriumalumosilikat und
 - 0 bis 20 Gew.-% Carbonat und/oder Hydroxid des Natriums und/oder Kaliums,
 - einer Aktivchlorverbindung mit einem Aktivchlorgehalt, bezogen auf den gesamten Reiniger, von 0,1 bis 3,0 Gew.-% und
 - 1 bis 10 Gew.-% eines quellfähigen Schichtsilikats mit hohem Verdickungsvermögen in wässrigen Medien, dessen bei 20°C mittels eines Rotationsviskosimeters nach Brookfield bei 5 Spindelumdrehungen pro Minute bestimmte Viskosität, bezogen auf eine 5 gew.-%ige wässrige, vollständig gequollene Suspension, mindestens 30 Pa.s beträgt,
- dessen bei 20°C mittels eines Rotationsviskosimeters bei 5 Spindelumdrehungen pro Minute bestimmte Viskosität 70 bis 200 Pa.s beträgt, zur Dosierung über die Einspülvorrichtung in Geschirrspülmaschinen.
- Verwendung eines Reinigers nach Anspruch 1, dessen Viskosität 80 bis 150 Pa.s beträgt.
- Verwendung eines Reinigers nach den Ansprüchen 1 bis 2 in dem die Komponente (A) aus folgenden Bestandteilen besteht : 5 bis 30 Gew.-% Natrium- und/oder Kaliumtripolyphosphat, 5 bis 30 Gew.-% Natrium- und/oder Kaliumsilikat als Gemisch von Metasilikaten und Disilikaten bzw. Wasserglas im Mischungsverhältnis 2 : 1 bis 1 : 10 vorzugsweise 1 : 1 bis 1 : 5, berechnet auf die wasserfreien Substanzen, 0 bis 10 Gew.-% Natriumalumosilikat 0 bis 5 Gew.-% Natrium- und/oder Kaliumhydroxid.
- Verwendung eines Reinigers nach den Ansprüchen 1 bis 3, in dem die Komponente (B) aus einem Alkalimetallhypochlorit besteht.
- Verwendung eines Reinigers nach den Ansprüchen 1 bis 4, in dem die Komponente (B) aus Natriumhypochlorit besteht und der Aktivchlorgehalt des gesamten Reinigers 0,5 bis 2,0 Gew.-% beträgt.
- Verwendung eines Reinigers nach den Ansprüchen 1 bis 5, in dem die Komponente (C) aus Hectorit besteht.
- Verwendung eines Reinigers nach den Ansprüchen 1 bis 6, in dem die Menge der Komponente (C) 2 bis 6 Gew.-% beträgt.

Claims

1. The use of an aqueous detergent which is paste-like and thixotropic when standing at room temperature, containing

- 5 (A) 3 to 40% by weight sodium and/or potassium tripolyphosphate,
5 to 30% by weight sodium and/or potassium silicates consisting of a mixture of metasilicates and disilicates or waterglass in a mixing ratio of 2:1 to 1:10, based on the anhydrous substances,
0 to 25% by weight finely divided sodium aluminosilicate binding calcium salts and
0 to 20% by weight carbonate and/or hydroxide of sodium and/or potassium,
- 10 (B) an active chlorine compound containing 0.1 to 3.0% by weight active chlorine, based on the detergent as a whole and
(C) 1 to 10% by weight of a swellable layer silicate having high thickening power in aqueous media of which the viscosity, as determined at 20°C using a Brookfield rotational viscosimeter at 5 spindle revolutions per minute, based on a 5% by weight aqueous, fully swollen suspension, is at least 30 Pa.s,
- 15 and of which the viscosity, as determined at 20°C using a rotational viscosimeter at 5 spindle revolutions per minute, is 70 to 200 Pa.s,
for dispensing via the dispensing compartment in dishwashing machines.
- 20 2. The use of a detergent as claimed in claim 1, of which the viscosity is from 80 to 150 Pa.s.
- 25 3. The use of a detergent as claimed in claims 1 and 2, in which component (A) consists of the following components: 5 to 30% by weight sodium and/or potassium tripolyphosphate, 5 to 30% by weight sodium and/or potassium silicate in the form of a mixture of metasilicates and disilicates or waterglass in a mixing ratio of 2:1 to 1:10 and preferably 1:1 to 1:5, based on the anhydrous substances, 0 to 10% by weight sodium aluminosilicate, 0 to 5% by weight sodium and/or potassium hydroxide.
- 30 4. The use of a detergent as claimed in claims 1 to 3, in which component (B) consists of an alkali metal hypochlorite.
5. The use of a detergent as claimed in claims 1 to 4, in which component (B) consists of sodium hypochlorite and the active chlorine content of the detergent as a whole is from 0.5 to 2.0% by weight.
6. The use of a detergent as claimed in claims 1 to 5, in which component (C) consists of hectorite.
7. The use of a detergent as claimed in claims 1 to 6, in which the quantity of component (C) is from 2 to 6% by weight.

Revendications

- 35 1. Utilisation, pour l'alimentation dosée par le dispositif de rinçage dans les lave-vaisselle, d'un agent de nettoyage thixotrope aqueux, pâteux à l'état de repos à la température ordinaire, ayant une teneur de
(A) 3 à 40% en poids de tripolyphosphate de sodium et/ou de potassium,
5 à 30% en poids de silicates de sodium et/ou de potassium, consistant en un mélange de métasilicates et de disilicates ou de verre soluble dans le rapport de mélange de 2 : 1 à 1 : 10, calculé en substances anhydres,
0 à 25% en poids d'aluminosilicate de sodium finement divisé fixant les sels de calcium et
0 à 20% en poids de carbonate et/ou d'hydroxyde de sodium et/ou de potassium,
(B) un composé à chlore actif ayant une teneur en chlore actif rapportée à l'agent de nettoyage tout entier de 0,1 à 3,0% en poids et
(C) 1 à 10% en poids d'un silicate lamellaire gonflable ayant une grande capacité de gonflement dans des milieux aqueux, dont la viscosité à 20°C déterminée au moyen d'un viscosimètre rotatif selon Brookfield à 5 tours de rotor par minute et se rapportant à une suspension aqueuse à 5% en poids complètement gonflée, s'élève au moins à 30 Pa.s, la viscosité de l'agent de nettoyage, déterminée à 20°C au moyen d'un viscosimètre rotatif à 5 tours de rotor par minute, s'élève à 70 à 200 Pa.s.
- 50 2. Utilisation d'un agent de nettoyage selon la revendication 1, dont la viscosité s'élève à 80 à 150 Pa.s.
- 55 3. Utilisation d'un agent de nettoyage selon les revendications 1 et 2, dans lequel le composant (A) se compose des constituants suivants : 5 à 30% en poids de tripolyphosphate de sodium et/ou de potassium, 5 à 30% en poids de silicate de sodium et/ou de potassium sous forme de mélange de métasilicates et de disilicates ou de verre soluble dans le rapport de mélange de 2 : 1 à 1 : 10, de préférence de 1 : 1 à 1 : 5, calculé en substances anhydres, 0 à 10% en poids d'aluminosilicate de sodium, 0 à 5% en poids d'hydroxyde de sodium et/ou de potassium.
- 60 4. Utilisation d'un agent de nettoyage selon les revendications 1 à 3, dans lequel le composant (B) consiste en un hypochlorite de métal alcalin.

5. Utilisation d'un agent de nettoyage selon les revendications 1 à 4, dans lequel le composant (B) consiste en de l'hypochlorite de sodium et la teneur en chlore actif de l'agent de nettoyage tout entier s'élève à 0,5 à 2,0% en poids.

6. Utilisation d'un agent de nettoyage selon les revendications 1 à 5, dans lequel le composant (C) consiste en de l'hectorite.

7. Utilisation d'un agent de nettoyage selon les revendications 1 à 6, dans lequel la quantité du composant (C) s'élève à 2 à 6% en poids.

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55