



Republik
Österreich
Patentamt

(11) Nummer: **AT 395 595 B**

(12)

PATENTSCHRIFT

(21) Anmeldenummer: 14/87

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

(22) Anmeldetag: 7. 1.1987

(42) Beginn der Patentdauer: 15. 6.1992

(45) Ausgabetag: 25. 1.1993

(30) Priorität:

7. 1.1986 US 816835 beansprucht.

(73) Patentinhaber:

COLGATE-PALMOLIVE COMPANY
10022 NEW YORK (US).

(54) FLÜSSIGES, GELARTIGES, THIXOTROPES REINIGUNGSMITTEL

(57) Wäßrige Reinigungsmittel, die anorganische Builder-salze und andere funktionale anorganische Salze, Chlorbleichmittel und bleichmittelbeständiges Tensid enthalten, werden in flüssige thixotrope Reinigungsmittel für Geschirrspülautomaten übergeführt, indem man geringe Mengen, nämlich 0,5 Gew.%, einer aliphatischen Fettsäure oder ein Alkalisalz derselben einbaut, und zwar ohne daß andere anorganische kolloidbildende Ton- oder andere thixotrope Verdicker vorhanden sind. Die Reinigungsmittel bleiben lange Zeit in großen Temperaturbereichen beständig gegen Phasentrennung.

AT 395 595 B

Die Erfindung betrifft ein flüssiges, gelartiges, thixotropes Reinigungsmittel für eine automatische Geschirrspülmaschine, aus, bezogen auf das Gewicht,

- (a) 5 bis 35 % Alkalitriphosphat;
- (b) 2,5 bis 40 % Natriumsilikat;
- (c) 0 bis 9 % Alkalicarbonat;
- (d) 0,1 bis 5 % chlorbleichbeständiges, wasserdispergierbares, organisches Tensid;
- (e) 0 bis 5 % chlorbleichbeständigen Schaumdämpfer;
- (f) Chlorbleichmittel in einer ausreichenden Menge, um 0,2 bis 4 % Chlor verfügbar zu machen;
- (g) 0 bis 8 % Natriumhydroxid;
- (h) Wasser als Rest.

Die im Handel erhältlichen pulverförmigen Reinigungsmittel für Haushaltsgeschirrspülmaschinen haben verschiedene Nachteile: beispielsweise haben sie keine gleichmäßige Zusammensetzung; sie benötigen zu ihrer Herstellung kostspielige Verfahren; sie haben die Tendenz, beim Lagern in feuchter Umgebung zusammenzubacken und dadurch schwer dispergierbare Klumpen zu bilden; sie stauben und sind daher eine Quelle spezieller Reizung für Allergie-empfindliche Verbraucher; und schließlich neigen sie dazu, in der Abgabereinrichtung des Geschirrspülers zusammenzubacken. Flüssige Ausbildungsformen derartiger Mittel wiederum können wegen ihrer starken Schaumbildung, unannehmbar niederen Viskositäten und übermäßig hoher Alkalinität im allgemeinen nicht in Geschirrspülautomaten verwendet werden.

Jüngere Forschungs- und Entwicklungsmaßnahmen haben sich auf die Gel- oder „thixotrope“ Form derartiger Mittel konzentriert, die nicht viskos genug sind, um in der Abgabereinrichtung des Geschirrspülers „festgehalten“ zu werden und außerdem fleckige Rückstände auf Geschirr, Glas, Porzellan und dergleichen hinterlassen. Im Idealfall sollen thixotrope Reinigungsmittel im Ruhezustand hochviskos sein, ihrer Natur nach Bingham-plastischen Medien entsprechen und relativ hohe Fließgrenzen zeigen. Falls sie Scherspannungen unterworfen werden (wenn man sie beispielsweise in einen Behälter schüttelt oder durch eine Öffnung quetscht), sollen sie jedoch schnell fluidisieren und nach Beendigung der angewandten Scherspannung schnell wieder in den Zustand hoher Viskosität/Bingham-Plastizität zurückkehren. Die Beständigkeit ist ebenfalls von primärer Bedeutung, d. h. es soll nach längerem Stehen nicht in signifikanter Weise zu Phasentrennung oder Aussickern kommen.

Bislang hat es Probleme gegeben, wenn man gelförmige Reinigungsmittel für Geschirrspülautomaten mit den obigen Eigenschaften herstellen wollte, insbesondere bei Reinigungsmitteln für Haushaltsgeschirrspüler. Im allgemeinen wird empfohlen, daß ein für die Geschirrspülmaschine geeignetes Reinigungsmittel, das hier auch als ADD bezeichnet wird, folgende Bestandteile enthält: (1) Natriumtripolyphosphat (NaTPP), um die Mineralien des harten Wassers weich zu machen oder zu binden und Schmutz zu emulgieren und/oder peptisieren; (2) Natriumsilikat, um die zum wirksamen Reinigen erforderliche Alkalinität zu ergänzen und den Schutz von Muster und Glasur von feinem Porzellan zu gewährleisten; (3) Natriumcarbonat, das meist ein optionaler Bestandteil ist, um die Alkalinität zu steigern; (4) eine chlorfreisetzende Substanz zur leichteren Entfernung von Schmutzflecken, die zu Wasserflecken führen; und (5) Schaumdämpfer/Tensid, um die Schaumbildung zu verringern, hierdurch die Effizienz der Maschine zu steigern und die erforderliche Waschkraft zu ergänzen (siehe beispielsweise SDA Detergents in Depth, „Formulations Aspects of Machine Dishwashing“ von Thomas Oberle, 1974). Reinigungsmittel, die in etwa den obigen Zusammensetzungen entsprechen, sind meist Flüssigkeiten oder Pulver. Die Kombination derartiger Bestandteile in einer für Haushaltsmaschinen geeigneten Gelform ist schwierig. Gewöhnlich wird bei diesen Zusammensetzungen das Chlorbleichmittel weggelassen, da es die Tendenz besitzt, mit anderen chemisch aktiven Bestandteilen, vor allem Tensiden, zu reagieren, wodurch das Suspensions- oder Thixotropiermittel abgebaut wird und seine Wirksamkeit einbüßt. So offenbart US-PS 4 115 308 thixotrope Pasten für Geschirrspülautomaten mit einem Gehalt an Suspensionsmittel, z. B. CMC, synthetischen Tonen oder dergleichen; anorganischen Salzen inklusive Silikaten, Phosphaten und Polyphosphaten; einer geringen Menge Tensid und einem Schaumdämpfer. Eine bleichende Substanz ist nicht geoffenbart. US-PS 4 147 650 ist ziemlich ähnlich, kann gegebenenfalls ein Chlor-(Hypochlorit)bleichmittel enthalten, weist jedoch kein organisches Tensid bzw. keinen Schaumdämpfer auf. Das Produkt ist darüber hinaus als breiförmiges Reinigungsmittel ohne sichtbare thixotrope Eigenschaften beschrieben.

US-PS 3 985 668 beschreibt ein Scheuer- bzw. Putzmittel gelartiger Konsistenz, enthaltend: (1) ein Suspendiermittel, vorzugsweise Ton vom Smectit- und Attapulgittyp; (2) Schleifmittel, z. B. Kieseläuresand oder Perlit; und (3) Füllstoff aus pulverförmigen Polymeren geringer Dichte, expandiertem Perlit und dergleichen, der Auftrieb besitzt und hierdurch eine stabilisierende Wirkung auf die Zusammensetzung ausübt, zusätzlich dazu, daß er Menge bzw. Volumen verleiht und hierdurch Wasser ersetzt, das ansonsten aufgrund von Durchsickern und Phasendestabilisierung zur Verfügung steht und eine unerwünschte überstehende Schicht bildet. Die genannten Bestandteile sind die wesentlichen. Optionale Bestandteile umfassen Hypochloritbleichmittel, bleichbeständige

Tenside und Puffer, z. B. Silikate, Carbonate und Monophosphate. Als weitere optionale Bestandteile können Builder wie NaTPP eingebaut werden, um die von dem Puffer nicht geleistete Builderwirkung zu ergänzen oder für zusätzliche Builderwirkung, wobei die Menge dieses Builders 5 % des Gesamtmittels dieser Patentschrift nicht überschreitet. Die Aufrechterhaltung der pH-Werte (erwünschterweise höher als pH 10) erfolgt durch die Puffer/Builderkomponenten. Ein hoher pH-Wert soll die Zersetzung des Chlorbleichmittels sowie unerwünschte Wechselwirkung zwischen Tensid und Bleichmittel minimieren. NaTPP macht, falls es anwesend ist, wie erwähnt nicht mehr als 5 % aus. Substanzen zum Verhindern von Schaum sind nicht geoffenbart.

In den britischen Patentanmeldungen GB 2 116 199A und GB 2 140 450A wurden flüssige ADD-Mittel geoffenbart, die eine erwünschte thixotrope Gelstruktur besitzen und alle die verschiedenen Bestandteile enthalten, die zur wirksamen Reinigung mit einem Geschirrspülautomaten notwendig sind. Diese normalerweise gelartigen, wäßrigen Reinigungsmittel für Geschirrspüler mit thixotropen Eigenschaften enthalten auf Gewichtsbasis die folgenden Bestandteile:

- (a) 5 bis 35 % Alkalitripolyphosphat;
- (b) 2,5 bis 20 % Natriumsilikat;
- (c) 0 bis 9 % Alkalicarbonat;
- (d) 0,1 bis 5 % chlorbleichbeständiges, wasserdispergierbares, organisches Tensidmaterial;
- (e) 0 bis 5 % chlorbleichbeständigen Schaumdämpfer;
- (f) Chlorbleichmittel in einer Menge, die etwa 0,2 bis 4 Chlor verfügbar macht;
- (g) thixotropen Verdicker in einer ausreichenden Menge, um der Zusammensetzung einen Thixotropieindex von etwa 2,5 bis 10 zu vermitteln;
- (h) Natriumhydroxid nach Bedarf zur Einstellung des pH-Wertes.

Derartig fomulierte ADD-Mittel sind wenig schäumend, leicht in dem Waschmedium löslich und am wirksamsten bei pH-Werten, die für verbesserte Reinigungswirkung am nützlichsten sind, nämlich pH-Werten von 10,5 bis 13,5. Die Mittel sind normalerweise von gelartiger Konsistenz, d. h. ein hochviskoses, opakes, gallertartiges Material mit Bingham-plastischem Charakter und mit relativ hohen Fließgrenzen. Demzufolge ist eine definierte Scherkraft erforderlich, um das Fließen in Gang zu setzen bzw. zu erhöhen, wie man sie z. B. in der bewegten Abgabeeinrichtung eines eingeschalteten Geschirrspülautomaten erhält. Unter solchen Bedingungen wird das Mittel schnell fluidisiert und leicht dispergiert. Wenn man die Scherkraft wegnimmt bzw. unterbricht, kehrt das fluide Mittel schnell in ihren Zustand hoher Viskosität bzw. Bingham-Plastizität entsprechend etwa ihrer vorherigen Konsistenz zurück.

US-PS 4 511 487 beschreibt eine wenig schäumende Reinigungspaste für Geschirrspüler. Dieses thixotrope Reinigungsmittel besitzt eine Viskosität von mindestens 30 Pa.s bei 20 °C, was mit einem Rotationsviskosimeter bei einer Spindelgeschwindigkeit von 5 Umdr/min bestimmt wird. Das Mittel ist ein Gemisch auf Basis von feinteiligem hydratisiertem Natriummetasilikat, einer aktiven Chlorverbindung und eines Verdickungsmittels, bei dem es sich um ein blättriges Silikat vom Hektorittyp handelt. Gegebenenfalls werden geringe Mengen nicht-ionischer Tenside und Alkalicarbonat und/oder Hydroxide eingesetzt.

Ebenfalls beschrieben (W. S. Mardis, JAOCS, Band 61, Nr. 2, Seite 382 (1984)) ist die Bildung von Organotonen durch Wechselwirkung von Tonen, wie Bentonit und Hektorit, mit organischen Verbindungen, wie quartären Ammoniumsalzen.

Obleich diese bekannten flüssigen ADD-Formulierungen nicht oder in geringerem Maß einen oder einige der oben beschriebenen Nachteile aufweisen, wurde festgestellt, daß in praxi weitere Verbesserungen der physikalischen Stabilität erforderlich sind, um die Lagerbeständigkeit des Produkts und damit die Verbraucherakzeptanz zu steigern.

Es wurde auch schon vorgeschlagen, die physikalische Stabilität thixotroper flüssiger Formulierungen auf Basis von Ton dadurch zu verbessern, daß man geringe Mengen, z. B. 0,02 bis 1 Gew. %, eines mehrwertigen Metallsalzes einer langkettigen Fettsäure zugibt, wie beispielsweise Aluminiumstearat.

Die Kombination von Tonverdickungsmitteln und Fettsäuresalz als Stabilisator ergab zwar eine zufriedenstellende Langzeitstabilität, d. h. es kam zu keiner Phasentrennung bis zu 12 Wochen und länger, doch bringt die Zugabe von Ton zu diesen Formulierungen verschiedene Nachteile.

Beispielsweise wird bei Anwendung von Tonverdickungsmitteln die Zugabefolge der verschiedenen Bestandteile sowie die Regulierung der Verfahrensbedingungen während der Formulierung der Mittel kritisch, wenn man die erwünschten thixotropen und schaumarmen Eigenschaften erzielen will. Darüber hinaus sind die Tonverdickungsmittel teuer und können signifikant zu den vom Verbraucher zu tragenden Produktendkosten beitragen. In manchen Fällen können die Tonverdickungsmittel sogar die Gesamtreinigungswirkung beeinträchtigen.

Es ist daher Aufgabe der Erfindung, beständige thixotrope wäßrige Suspensionen verfügbar zu machen, mit welchen sich die Anwendung von Tonverdickungsmitteln erübrigt.

Eine andere Aufgabe der Erfindung ist es, flüssige thixotrope ADD-Mittel mit verbesserter physikalischer Stabilität und rheologischem Verhalten zu schaffen.

Eine weitere Aufgabe der Erfindung sind thixotrope flüssige ADD-Mittel, die eine geringere Menge an thixotropem Verdickungsmittel enthalten, ohne daß die im allgemeinen hohen Viskositäten bei niedrigen Schergeschwindigkeiten und niederen Viskositäten bei hohen Schergeschwindigkeiten, die für das erwünschte thixotrope Verhalten charakteristisch sind, beeinträchtigt werden.

Zur Lösung dieser Aufgaben wird gemäß der Erfindung ein flüssiges, gelartiges, thixotropes Reinigungsmittel der eingangs angegebenen Art vorgeschlagen, das

(i) 0,03 bis 0,5 % einer aliphatischen Fettsäure mit 8 bis 22, vorzugsweise 10 bis 20 und insbesondere 12 bis 18, Kohlenstoffatomen, deren Salze Dimere oder Trimere enthält.

Die Fettsäure verhindert wirksam das Absetzen der suspendierten Teilchen, wie der Buildersalze von Alkalimetallen etc., ohne Ton, Polymere oder andere Verdickungsmittel zu benötigen.

Dieses Reinigungsmittel (LADD) für Geschirrspülautomaten kann leicht in die Abgabeeinrichtung des Geschirrspülautomaten gegossen werden und wird innerhalb nur einiger Sekunden unmittelbar zu ihrem normalen gelartigen oder pastösen Zustand verdicken, in dem sie sicher in der Abgabeeinrichtung verbleibt, bis erneut Scherkräfte angewandt werden, beispielsweise durch Sprühwasser aus der Geschirrspülmaschine.

Im folgenden werden spezielle Ausbildungsweisen der Erfindung unter Bezugnahme auf die beigefügte Zeichnung beschrieben, die eine graphische Darstellung des Thixotropieindex zweier verschiedener Formulierungen der Erfindung sowie eines mit Ton verdickten flüssigen Reinigungsmittels für Geschirrspülautomaten gemäß GB 2 140 450A zeigt.

Die bekannten LADD-Produkte gemäß GB 2 116 199A und GB 2 140 450A zeigen verbessertes rheologisches Verhalten, was durch Untersuchen der Produktviskosität als Funktion der Schergeschwindigkeit ermittelt wurde. Die Produkte hatten eine höhere Viskosität bei einer niederen Schergeschwindigkeit und eine niedrigere Viskosität bei einer hohen Schergeschwindigkeit, wobei die Daten eine wirksame Fluidisierung und Gelierung deutlich innerhalb der Schergeschwindigkeiten zeigen, die in Standard-Geschirrspülautomaten existieren. In der Terminologie der Praxis bedeutet das verbesserte Gieß- und Verarbeitungsverhalten sowie weniger Aussickern aus der Abgabeeinrichtung der Maschine im Vergleich mit früheren flüssigen oder gelförmigen ADD-Produkten. Bei Schergeschwindigkeiten entsprechend 3 bis 30 UpM lagen die Viskositäten (Brookfield) dementsprechend in Bereichen von 10 000 bis 30 000 mPa.s bis 3 000 bis 7 000 mPa.s, was bei Zimmertemperatur mit Hilfe eines LVT Brookfield-Viskometers nach 3 Minuten unter Anwendung einer Spindel Nr. 4 bestimmt wurde. Eine Schergeschwindigkeit von 7,4 Sekunden⁻¹ entspricht etwa 3 Spindel-Umdrehungen je Minute. Eine etwa 10-fache Steigerung der Schergeschwindigkeit ergibt eine etwa 3 bis 9-fache Verringerung der Viskosität. Diese bekannten Mittel zeigten somit Schwellenfluidisierungen bei niedrigeren Schergeschwindigkeiten und in deutlich größerem Ausmaß, ausgedrückt als anteilige Zunahme der Schergeschwindigkeit gegen anteilige Abnahme der Viskosität. Diese Eigenschaft der bekannten LADD-Produkte wurde mit dem Terminus Thixotropieindex (TI) zusammengefaßt, der das Verhältnis der scheinbaren Viskosität bei 3 Umdr/min und bei 30 Umdr/min darstellt. Die bekannten Mittel haben einen TI von 2 bis 10. Die LADD-Mittel sollen bei Unterbrechen der Scherkraft deutlich und schnell zurückkehren zu der Konsistenz des vorherigen Ruhezustands.

Obgleich die Bestimmung des Thixotropieindex TI als Verhältnis der scheinbaren Viskosität bei 3 und bei 30 Umdr/min zufriedenstellendes Maß für die Brauchbarkeit des Produkts liefert, ergaben weitere Forschungen und Erfahrungen, daß man ein zuverlässigeres Maß für den Thixotropieindex und die Brauchbarkeit des Produkts als flüssiges ADD erhält, wenn man die Thixotropie als Größe des Bereichs in der Hystereseschleife bestimmt. Letztere erhält man, wenn man unter den unten beschriebenen Bedingungen die Scherspannung, S, als Funktion der Schergeschwindigkeit, η , aufträgt, wobei man die Schergeschwindigkeit von 0 auf einen Maximalwert erhöht und dann wieder zu 0 zurückkehrt. Je größer der Bereich in der Hystereseschleife ist, desto größer ist der Thixotropieindex. Ausgedrückt in der Terminologie der scheinbaren Viskosität: Es wurde ebenfalls festgestellt, daß, solange die bei Zimmertemperatur ($22^\circ \pm 1^\circ \text{C}$) in einem Brookfield-Viskosimeter HATD mit einer Spindel Nr. 4 bei 20 Umdr/min gemessene Viskosität geringer als etwa 20 000 cP ist, das Mittel leicht geschüttelt werden kann, so daß ein thixotropes Mittel leicht „fluidisiert“ oder „verflüssigt“ und das Produkt mittels einer üblichen Quetschtube oder -flasche oder anderen üblichen Abgabeeinrichtung abgegeben werden kann.

Die Erfindung gründet auf der überraschenden Feststellung, daß gleiche oder verbesserte rheologische Eigenschaften und physikalische Stabilität, d. h. Widerstand gegen Phasentrennung, Absetzen etc. wie in diesen bekannten flüssigen ADD-Mitteln, bei signifikant geringeren Kosten und ohne besondere Erfordernisse für das Verfahren erzielt werden können, wenn man dem Mittel eine geringe, aber wirksame Menge einer langkettigen Fettsäure anstelle des thixotropen Tonverdickers zugibt, wobei auch das Metallsalz der Fettsäure eingesetzt werden kann. Gleichzeitig lassen sich Verbesserung bei der Fleckenentfernung, nämlich weniger Flecken, und der Filmbildung, nämlich geringere Filmbildung, erzielen.

Die Verbesserung der rheologischen Eigenschaften gegenüber einer thixotropen flüssigen ADD auf Tonbasis geht beispielsweise aus der beigefügten Zeichnung hervor, in der die Scherspannung, S , als Funktion der Schergeschwindigkeit, η , für ein LADD auf Tonbasis (3 Gew.% Ton) (Kurve 1) und für zwei ähnliche LADD-Mittel aufgezeichnet ist, in denen der Ton durch 0,06 Gew.% Stearinsäure (Kurve 2) oder durch 0,08 Gew.% Stearinsäure (Kurve 3) ersetzt ist. Die Scherspannung, S , wurde in einem statischen Versuch unter Anwendung einer Haake RV-3-Maschine gemessen, die mit einer koaxialen Bechereinrichtung ausgestattet war. Die Probe wurde in den Außenbecher gegeben, und der Innenbecher wurde maschinell mit fortschreitend höheren Schergeschwindigkeiten bis zu einem Maximum von 113 s^{-1} rotiert, wonach man die Schergeschwindigkeit fortschreitend auf Null senkte. Die Antwort oder Reaktion (response) wurde automatisch als Scherspannung aufgetragen. Diese Versuche wurden unter Zuhilfenahme eines Sensorsystems MV II durchgeführt (konstante Werte $A=3,76 \text{ Pa}$, $M=0,9 \text{ s}^{-1}$). Der Bereich zwischen den erhaltenen Kurvenlinien jeder Probe ist ein Maß für die Thixotropie, wobei größere Bereiche größere Thixotropie anzeigen. Die Fließgrenze jeder Probe kann ebenfalls aus den in der Figur dargestellten Kurven entnommen werden; die Fließgrenze ist die maximale Spannung in der Kurve Scherspannung gegen Schergeschwindigkeit. Gleichzeitig ist die physikalische Beständigkeit derart, daß die Zusammensetzungen, die Fettsäureverdickungsmittel enthalten, keinerlei sichtbarer Phasentrennung nach 6 Wochen oder mehr unterliegen, wobei die Temperaturbereiche von Gefrierpunktsnähe bis zu 40°C und darüber liegen.

Die bevorzugten langkettigen Fettsäuren sind die höheren aliphatischen Monocarbonsäuren mit 8 bis 22, vor allem 10 bis 20 und besonders bevorzugt 12 bis 18 Kohlenstoffatomen, wobei das Kohlenstoffatom der Carboxylgruppe der Fettsäure mitgezählt ist. Polycarbonsäuren können ebenfalls eingesetzt werden. Der aliphatische Rest kann gesättigt oder ungesättigt, geradkettig oder verzweigt sein. Geradkettige gesättigte Fettsäuren sind bevorzugt. Es können Gemische von Fettsäuren verwendet werden, die beispielsweise natürlicher Herkunft sind, wie Talg-Fettsäure, Kokosnuß-Fettsäure, Soja-Fettsäure etc., oder die industriell synthetisch hergestellt sind.

Beispiele für Fettsäuren, die anstelle von Ton oder polymeren Verdickungsmitteln als Verdicker eingesetzt werden können, umfassen Decansäure, Laurinsäure, Dodecansäure, Palmitinsäure, Myristinsäure, Stearinsäure, Oleinsäure, Eicosansäure, Talg-Fettsäure, Kokosnuß-Fettsäure, Soja-Fettsäure sowie Mischungen dieser Säuren. Es können außerdem auch die Dimeren oder Trimeren dieser Säuren eingesetzt werden. Stearinsäure und gemischte Fettsäuren, z. B. Kokos-Fettsäure, sind bevorzugt.

Innerhalb der hier für die Kohlenstoffkettenlängen der Fett-Monocarbonsäuren spezifizierten Bereiche hat die Viskosität des Produkts die Tendenz, mit der Zahl der Kohlenstoffatome in der Fett-Monocarbonsäure abzunehmen. Bei den Dimeren oder Trimeren oder mehrbasischen Carbonsäuren wurden keine systematisierbaren Grenzen beobachtet.

Die zur Erzielung der erwünschten Werte von Thixotropie und physikalischer Beständigkeit benötigte Menge an Fettsäureverdicker hängt von solchen Faktoren ab wie der Art der Fettsäure, der reinigungsaktiven Verbindung bzw. dem Tensid, anorganischen Salzen, besonders TPP, anderen LADD-Bestandteilen sowie den beabsichtigten Lager- und Verschiffungsbedingungen.

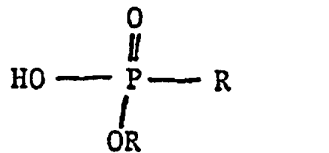
Mengen der als thixotropes Agens angewandten Fettsäure in dem Bereich von vorzugsweise 0,03 bis 0,2, besonders bevorzugt von 0,03 bis 0,08 %, gewährleisten Langzeitbeständigkeit und Fehlen von Phasenseparation beim Stehen und während des Transports sowohl bei niederen als auch erhöhten Temperaturen, wie es für ein Produkt erforderlich ist, das im Handel angenommen werden soll.

Im allgemeinen steht die LADD-Wirksamkeit in direkter Beziehung zu (a) den Mengen an verfügbarem Chlor; (b) der Alkalität; (c) der Löslichkeit im Waschmedium; und (d) der Schaumhemmung. Vorzugsweise ist der pH der LADD-Zusammensetzung mindestens 9,5, besonders 10,5 bis 13,5 und vor allem mindestens etwa 11,5. Bei den relativ niedrigeren pH-Werten ist das LADD-Produkt zu viskos, d. h. zu ähnlich einem Festkörper, und wird daher bei dem Scherkraftniveau, das innerhalb der Abgabereinrichtung bei normalem Betrieb der Maschine erzeugt wird, nicht leicht fluidisiert. Im wesentlichen verliert das Mittel einen großen Teil, wenn nicht den gesamten thixotropen Charakter. Die Zugabe von NaOH ist häufig notwendig, um den pH auf die obigen Bereiche zu erhöhen und die Fließfähigkeit zu steigern. Die Anwesenheit von Carbonat ist ebenfalls häufig erforderlich, da es als Puffer wirkt und dazu beiträgt, das erwünschte pH-Niveau aufrechtzuerhalten. Überschüssiges Carbonat soll jedoch vermieden werden, da es die Bildung nadelähnlicher Carbonatkristalle verursachen kann, wodurch die Stabilität, Thixotropie und/oder Reinigungskraft des LADD-Produkts beeinträchtigt werden, ebenso wie die Abgebbarkeit des Produkts aus z. B. Quetschuben oder -flaschen. Kaustische Soda (NaOH) hat die weitere Funktion, gegebenenfalls als Schaumdämpfer anwesende Phosphorsäure- oder Phosphonsäureester zu neutralisieren. Meist sind 0,5 bis 3 Gew.% NaOH und 2 bis 9 Gew.% -Natriumcarbonat in der LADD-Zusammensetzung vorhanden, wobei jedoch festzustellen ist, daß durch das NaTPP und Natriumsilikat genügend Alkalität gewährleistet werden kann.

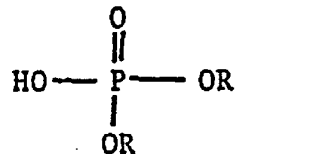
Das NaTPP kann im LADD-Mittel in einer Menge von 8 bis 35, vorzugsweise 20 bis 30 Gew.% vorliegen und soll vorzugsweise frei sein von Schwermetall, welches dazu neigt, das bevorzugte Natriumhypochlorit sowie andere Chlorbleichmittel zu zersetzen oder zu inaktivieren. Das NaTPP kann wasserfrei oder hydratisiert sein, beispiels-

weise das beständige Hexahydrat mit einem Hydratationsgrad von 6, entsprechend etwa 18 Gew.% Wasser oder mehr. Tatsächlich ist die Anwesenheit von etwas Hydrationswasser angesichts der Beständigkeit des Hexahydrats höchst effektiv, welches vermutlich dazu dient, Keime des beständigen Hexahydrats zu bilden, welches die Hydratation und Solubilisierung der verbleibenden NaTPP-Teilchen fördert. Wenn lediglich das Hexahydrat angewandt wird, kann das Reinigungsmittel zu flüssig sein und zu wenig, wenn überhaupt, thixotrop. Wenn dagegen nur das wasserfreie NaTPP angewandt wird, kann das Produkt in manchen Fällen zu dick und damit ungeeignet sein. Besonders bevorzugte LADD-Mittel werden erhalten, wenn man beispielsweise ein Gewichtsverhältnis von wasserfreiem zu hexahydriertem NaTPP von 0,5 : 1 bis 2 : 1 anwendet, wobei Werte von etwa 1 : 1 besonders bevorzugt sind.

Die Schauminhibierung ist wichtig, um die Effizienz der Geschirrspülmaschine zu steigern und destabilisierende Effekte zu minimieren, die bei Vorhandensein übermäßigen Schaums beim Gebrauch der Maschine auftreten können. Der Schaum kann durch geeignete Wahl von Typ und/oder Menge des Tensids, welches die Hauptkomponente für die Schaumbildung ist, ausreichend verringert werden. Das Ausmaß der Schaumbildung hängt auch etwas von der Härte des Waschwassers in der Maschine ab. Eine geeignete Einstellung der Mengen des wasserweichmachenden NaTPP's kann dazu beitragen, den Grad der Schaumhemmung in erwünschter Weise zu gewährleisten. Im allgemeinen ist es jedoch bevorzugt, einen chlorbleichbeständigen Schaumdämpfer oder -inhibitor einzubauen. Besonders wirksam sind die Alkylphosphonsäureester der Formel



die beispielsweise von BASF-Wyandotte (PCUK-PAE) erhältlich sind, insbesondere die sauren Alkylphosphatester der Formel



die beispielsweise von Hooker (SAP) und Knapsack (LPKn-158) erhältlich sind, worin eine oder beide R-Gruppen in jedem Estertyp unabhängig eine C₁₂- bis C₂₀-Alkylgruppe sein können. Mischungen der beiden Typen oder beliebiger anderer chlorbleichbeständiger Typen oder Mischungen von Mono- und Diestern der gleichen Typen können verwendet werden. Besonders bevorzugt ist ein Gemisch von sauren Mono- und Di-C₁₆- bis C₁₈-Alkylphosphatestern, z. B. sauren Monostearyl/distearylphosphaten 1,2/1 (Knapsack). Falls sie angewandt werden, sind Mengen von 0,01 bis 5, vorzugsweise 0,1 bis 5, besonders 0,1 bis 0,5 Gew.% des Schaumdämpfers im Mittel typisch, wobei das Gewichtsverhältnis von reinigender Aktivverbindung oder Tensid (d) : Schaumdämpfer (e) im allgemeinen in dem Bereich von 10 : 1 bis 1 : 1 und vorzugsweise von 4 : 1 bis 1 : 1 liegt. Andere anwendbare Entschäumungsmittel sind beispielsweise die bekannten Silikone.

Obwohl in den Reinigungsmitteln der Erfindung beliebige Chlorbleichmittel eingesetzt werden können, z. B. Dichlorisocyanurat, Dichlordimethylhydantoin, oder chloriertes TSP, ist Alkali-(Kalium, Lithium), Magnesium- und insbesondere Natriumhypochlorit bevorzugt. Das Mittel soll ausreichend Chlorbleichmittel enthalten, um 0,2 bis 4,0 Gew.% Chlor verfügbar zu machen, was beispielsweise durch Ansäuern von 100 Teilen des Mittels mit überschüssiger Chlorwasserstoffsäure bestimmt wird. Eine Lösung mit einem Gehalt von 0,2 bis 4,0 Gew.% Natriumhypochlorit enthält oder liefert in etwa den gleichen Prozentsatz an verfügbarem Chlor. 0,8 bis 1,6 Gew.% verfügbares Chlor ist besonders bevorzugt. Beispielsweise kann man vorteilhaft Natriumhypochlorit (NaOCl)-Lösung mit etwa 11 bis etwa 13 % verfügbarem Chlor in Mengen von 3 bis 20 %, vorzugsweise etwa 7 bis 12 %, einsetzen.

Das Natriumsilikat, das Alkalität sowie Schutz harter Oberflächen, wie feiner Glasur und Muster von Porzellan, gewährleistet, wird in Mengen von 2,5 bis 40, vorzugsweise 10 bis 35 Gew.% im Reinigungsmittel angewandt. Bei den höheren hier angegebenen Mengen, beispielsweise bei Mengen über 10 Gew.%, gewährleistet das Silikat auch erhöhte fleckenverhindernde Wirkung. Das Natriumsilikat wird im allgemeinen in Form einer wässrigen Lösung,

beispielsweise mit einem $\text{Na}_2\text{O} : \text{SiO}_2$ -Verhältnis von 1 : 2,2 bis 1 : 2,8, z. B. 1 : 2,4, zugegeben. Die meisten anderen Bestandteile des Mittels, vor allem NaOH , Natriumhypochlorit sowie die Schaumdämpfer, können ebenfalls in Form einer wäßrigen Dispersion oder Lösung zugesetzt werden.

Das erfindungsgemäß angewandte reinigungsaktive Material (Tensid) muß in Anwesenheit von Chlorbleichmittel, besonders Hypochlorit, beständig sein, wobei wasserdispergierbare Tensidtypen, wie die organischen anionischen, Aminoxid-, Phosphinoxid-, Sulphoxid- oder Betain-Tenside, bevorzugt sind, und die zuerst erwähnten anionischen Tenside am meisten bevorzugt sind. Sie werden in Mengen von 0,1 bis 5, vorzugsweise 0,3 bis 2,0 %, verwendet. Besonders bevorzugte Tenside der Erfindung sind die linearen oder verzweigten Alkalimono- und/oder di-(C_8 - bis C_{14})-alkyldiphenyloxidmono- und/oder disulfate, die im Handel beispielsweise als DOWFAX 3B-2 und DOWFAX 2A-1 erhältlich sind.

Die Paraffinsulfonate tendieren im allgemeinen dazu, die Thixotropie zu beeinträchtigen, wenn nicht zu zerstören, und bewirken eine unannehmbar Steigerung der Viskosität, was starke Scherkraftprobleme auslöst. Außerdem soll das Tensid mit den anderen Bestandteilen des Reinigungsmittels kompatibel sein. Andere geeignete Tenside umfassen die primären Alkylsulfate, Alkylsulfonate, Alkylarylsulfonate und sekundären Alkylsulfate. Beispiele hierfür sind die C_{10} - bis C_{18} -Alkylsulfate, wie Natriumdodecylsulfat und Natriumtalgalkoholsulfat; die Natrium- C_{10} - bis C_{18} -Alkylsulfonate, wie Natriumhexadecyl-1-sulfonat, und Natrium- C_{12} - bis C_{18} -Alkylbenzolsulfonate, wie Natriumdodecylbenzolsulfonate. Die entsprechenden Kaliumsalze können auch verwendet werden.

Als weitere geeignete oberflächenaktive Substanzen oder Tenside sind die Aminoxid-Tenside der Struktur $\text{R}_2\text{R}^1\text{NO}$ typisch, worin jedes R eine niedere Alkylgruppe, wie z. B. Methyl, bedeutet und R^1 für einen langen Alkylrest mit 8 bis 22 Kohlenstoffatomen, z. B. eine Lauryl-, Myristyl-, Palmityl- oder Cetylgruppe, steht. Anstelle eines Aminoxid-Tensids kann ein entsprechendes Phosphinoxid $\text{R}_2\text{R}^1\text{PO}$ oder Sulfoxid RR^1SO Verwendung finden. Betain-Tenside haben meist die Struktur $\text{R}_2\text{R}^1\text{N} - \text{R}''\text{COO}^-$, worin jedes R eine niedere Alkylengruppe mit 1 bis 5 Kohlenstoffatomen bedeutet. Spezielle Beispiele für diese Tenside sind Lauryldimethylaminoxid, Myristyldimethylaminoxid, die entsprechenden Phosphinoxide und Sulfoxide sowie die entsprechenden Betaine einschließlich Dodecyldimethylammoniumacetat, Tetradecyldiethylammoniumpentanoat, Hexadecyldimethylammoniumhexanoat und dergleichen. Aus Gründen der Bioabbaubarkeit sollen die Alkylgruppen in diesen Tensiden linear sein. Diese Verbindungen sind bevorzugt.

Tenside dieser Art sind bekannt und beispielsweise in den US-PS 3 985 668 und 4 271 030 beschrieben.

Die in diesen Reinigungsmitteln enthaltene Wassermenge soll natürlich weder so groß sein, daß eine unannehmbar geringe Viskosität und große Fluidität erzeugt wird, noch so gering, daß eine unannehmbar hohe Viskosität und geringe Fließfähigkeit erzeugt wird, wobei in jedem Fall die thixotropen Eigenschaften verringert oder zerstört werden. Diese Menge wird leicht durch Routineexperimente in jedem Einzelfall bestimmt und liegt im allgemeinen bei 25 bis 75, vorzugsweise 55 bis 65 Gew. %. Das Wasser soll auch vorzugsweise entmineralisiert oder weichgemacht sein.

In diese Mittel können andere übliche Bestandteile in geringen Mengen eingebaut werden, die im allgemeinen unter 3 Gew. % liegen, wie beispielsweise Parfum, Hydrotrope, wie Natriumbenzol-, Toluol-, Xylol- und Cumolsulfonate, Schutzstoffe, Farbstoffe und Pigmente und dergleichen, die natürlich alle gegenüber dem Chlorbleichmittel und der hohen Alkalität beständig sein müssen (Eigenschaften aller Komponenten). Insbesondere bevorzugt als farbgebende Substanz sind die chlorierten Phthalocyanine und Polysulfide von Aluminiumsilikat, die jeweils angenehme grüne und blaue Tönungen liefern. TiO_2 kann zum Weißmachen oder Neutralisieren von Fehltönungen verwendet werden.

Die flüssigen ADD-Mittel der Erfindung werden in einfacher, an sich bekannter Weise zum Waschen von Geschirr, anderen Küchenutensilien und dergleichen in einem wäßrigen, eine wirksame Menge des Reinigungsmittels enthaltenden Waschbad in einem Geschirrspülautomaten verwendet, der mit einer geeigneten Abgabereinrichtung für das Reinigungsmittel ausgerüstet ist.

Obgleich die Erfindung insbesondere in bezug auf flüssige Reinigungsmittel für Geschirrspülautomaten beschrieben wurde, können die vorteilhaften Ergebnisse hinsichtlich Thixotropie und physikalischer Stabilität durch Zugabe der Fettsäure auch erreicht werden, wenn man sie anstelle von Ton- oder polymeren Verdickungsmitteln in anderen thixotropen Suspensionen verwendet, wie in den Scheuerpasten, die in der erwähnten US-PS 3 985 668 beschrieben sind, pastösen Zahnpflegemitteln und dergleichen.

Die folgenden Beispiele sollen die Erfindung erläutern. Alle Mengen und Verhältnisse sind auf das Gewicht bezogen, wenn nicht anders angegeben.

Beispiel 1

Um die Wirkung der als Verdickungsmittel angewandten Fettsäure zu zeigen, wurden flüssige ADD-Formulierungen mit variierenden Fettsäuremengen als thixotropem Verdicker, wie in Tabelle I (Ansätze 1, 2 und 3) gezeigt, hergestellt. Zum Vergleich wurde eine ähnliche Zusammensetzung (Ansatz 4) entsprechend dem Mittel von Beispiel 1 gemäß GB 2 140 450A nach dem in diesem Beispiel offenbarten Verfahren bereitet.

(Es folgt Tabelle 1.)

Tabelle 1

	<u>Bestandteil</u>	<u>Ansatz Nr. 1</u>	<u>Ansatz Nr. 2</u>	<u>Ansatz Nr. 3</u>	<u>Ansatz Nr. 4</u>
5	Wasser	32,99	32,96	32,94	41,92
	Stearinsäure	0,03	0,06	0,08	-
	Ton (Gelweiß GP)	-	-	-	3,00
10	Natriumsilikat (47,5 %ige Lösung von Na : SiO ₂ in einem Verhältnis von 1 : 2,4)	25,00	25,00	25,00	13,73
	Natriumtripolyphosphat (im wesentlichen wasserfrei, d. h. etwa 3 % Feuchtigkeit)	12,00	12,00	12,00	12,00
15	Natriumtripolyphosphat-hexahydrat	12,00	12,00	12,00	12,00
	Natriumcarbonat (Sodaasche)	7,00	7,00	7,00	7,00
	Natriumhypochlorit (13 % verfügbares Chlor)	7,61	7,61	7,61	7,61
20	Tensid (Dowfax 3B-2, 45 %ige wäßrige Lösung von Natrium-mono- und -di-decyldiphenyl-oxidisulfonat)	0,80	0,80	0,80	0,80
25	Schaumverhinderndes Mittel (Knapsack LPKn 158, Gemisch von Mono- und Distearyl-(C ₁₆ - bis C ₁₈)alkylestern von Phosphorsäure, Molverhältnis etwa 1 : 1,3)	0,16	0,16	0,16	0,16
30	Kaustische Sodablösung (50 %ige NaOH)	2,40	2,40	2,40	2,40
	Farbstoff (Graphitgrün)	0,01	0,01	0,01	0,01
35		100,00	100,00	100,00	100,00

Je eine Probe der Formulierungen der Ansätze 2 und 3 sowie der Vergleichsformulierung auf Tonbasis (Ansatz 4) wurde einer Messung der Scherspannung mit Hilfe des oben beschriebenen Haake RV-3-Apparats unterworfen, um den Thixotropieindex sowie die Fließgrenze zu bestimmen. Die Ergebnisse sind in der beigefügten Figur aufgezeichnet, wobei die Kurve 1 auf der Probe von Ansatz 4, die Kurve 2 auf der Probe von Ansatz 2 und die Kurve 3 auf der Probe von Ansatz 3 basiert. Der Wert der Fließgrenze (der Maximalwert der Scherspannung), S , ist in Tabelle 2 angegeben.

In Tabelle 2 sind auch andere Eigenschaften aufgeführt, nämlich die scheinbare Viskosität, η , die an einer 24 Stunden alten Probe unter Anwendung eines Brookfield HATD-Viskosimeters bei Verwendung einer Spindel Nr. 4 mit 20 Umdr/min ($T = 22\text{ °C} \pm 1\text{ °C}$) gemessen wurde; die Dichte; die kapillare Ablaufgeschwindigkeit, Stabilität und Zentrifugation. Die Kapillaraufschlaggeschwindigkeit (capillary drainage rate, CDR) ist ein Maß für die Stabilität, wobei höhere Werte eine größere Stabilität anzeigen. Die CDR-Messungen werden wie folgt durchgeführt: Ein Filterpapier Whatman Nr. 1 mit einem darauf eingetragenen Kreis mit einem Durchmesser von 6,4 cm wird auf eine flache Glasplatte, 10 cm x 10 cm, gelegt. Ein Kunststoffrohr, Länge 6,4 cm, Durchmesser 3,4 cm, wird stehend und konzentrisch auf den Kreis gesetzt. Das Rohr wird mit dem zu prüfenden flüssigen ADD-Mittel (nach eintägigem Stehen) gefüllt. Man bestimmt die Zeit, die das Lösungsmittel benötigt, um aus dem Rohr auszusickern und den eingezeichneten Kreis zu erreichen. Man mißt die Zeit an drei Stellen und ermittelt den Durchschnitt. Schnellere bzw. kürzere Zeiten bedeuten, daß das Gel das Lösungsmittel (Wasser) nicht mit Erfolg hält, welches demzufolge in das Filterpapier aussickern kann. Zeiten über etwa 7 Minuten (alle Proben) sind akzeptabel. Zur Stabilitätsmessung wird die Probe in eine Glasflasche gegeben, bei Zimmertemperatur belassen, und am Ende von 4 Wochen wird die prozentuale Trennung bestimmt. Der Zentrifugationstest ist ebenfalls ein Maß für die Stabilität. Glaszentrifugenröhrchen werden mit gleichen Volumina jeder Probe gefüllt und vertikal, d. h. in einer zum Boden parallelen Ebene, in einer Sorwall-Zentrifuge 25 Minuten lang mit 500 Umdr/min geschleudert bzw. zentrifugiert. Dann mißt man das Volumen der klaren Flüssigkeit. Die Ergebnisse werden wiedergegeben als das Verhältnis der Höhe der klaren Flüssigkeit zu der Gesamthöhe der Probe, multipliziert mit 100, d. h.

$$\frac{\text{Höhe der klaren Flüssigkeit}}{\text{Gesamthöhe der Flüssigkeit}} \times 100.$$

Niedrigere Zahlen zeigen eine größere Beständigkeit an.

Tabelle 2

<u>Eigenschaft</u>	<u>Ansatz Nr. 1</u>	<u>Ansatz Nr. 2</u>	<u>Ansatz Nr. 3</u>	<u>Ansatz Nr. 4</u>
Viskosität, cP	11.460	10.660	11.260	5.100
Fließgrenze, Dyn/cm ²	-	372	720	392
Dichte, g/ml	1,35	1,36	1,34	1,37
CDR (Minute)	-	8,5	10,0	7,0
Beständigkeit, % Trennung nach 4 Wochen	1,0	0,0	0,0	5,0
Zentrifugation	1,0	0,0	0,0	5,0

Aus den Daten in Tabelle 2 geht klar die überlegene Beständigkeit gegenüber Phasentrennung der Formulierungen auf Basis von Stearinsäure im Vergleich mit der Formulierung auf Basis von Ton hervor. Diese Ergebnisse, zusammen mit den Thixotropieeigenschaften entsprechend der graphischen Darstellung in der Figur, zeigen darüber hinaus die Überlegenheit der erfindungsgemäßen Formulierungen, was das Aussickern aus der Abgabereinrichtung des Geschirrspülers betrifft.

Jede der Formulierungen der Ansätze 1 bis 4 von Beispiel 1 wurde zum Vergleich der Reinigungswirkung (Aufbau von Flecken und Filmen auf Glas) getestet, wobei ein Kenmore-Geschirrspüler und Leitungswasser einer Temperatur von 54 °C und einer Härte von 120 ppm verwendet wurde. Das Testverfahren ist in ASTM D3566-79 beschrieben, mit der Ausnahme, daß nur vier Reinigungszyklen durchgeführt wurden. Das Film- und Fleckenbildungsverhalten wurde nach den folgenden Skalen bewertet:

Filmbewertungsskala

1. Am besten, kein sichtbarer Film
2. geringe Filmbildung, sichtbar werdend
3. bemerkbarer Film, zunehmend
4. fortgesetzte Zunahme eines signifikanten Films
5. die Filmbildung wird übermäßig
6. starke Filmbildung, übermäßiger Aufbau
7. fortgesetzte Zunahme übermäßiger Filmbildung.

Fleckenbewertungsskala

- A. Am besten, keine Flecken
- B. sehr wenige sichtbare Flecken
- C. einzelne, deutliche Flecken
- D. signifikante Bedeckung von annähernd 50 %.

Die Ergebnisse sind in Tabelle 3 zusammengestellt.

Tabelle 3

<u>Ansatznr.</u>	<u>Leistungsbewertung</u>	
	<u>Flecken</u>	<u>Film</u>
1	B	1,2
2	B, C	1,2
3	B, C	2,3
4	C	2,3

Beispiel 3

Man erhält ähnliche Ergebnisse wie die oben beschriebenen, wenn man anstelle von Stearinsäure Isostearinsäure, Myristinsäure, Palmitinsäure, Laurinsäure, Empholdimersäure, Empholtrimersäure oder Emphol 1052-mehrbasische Säure verwendet.

Zusätzlich zu der überlegenen physikalischen Beständigkeit, Thixotropie und Reinigungsleistung haben die Reinigungsmittel der Erfindung den zusätzlichen signifikanten Vorteil, daß eine spezielle Zugabefolge der einzelnen Bestandteile nicht notwendig ist. Man kann sämtliche Bestandteile in beliebiger Reihenfolge oder gleichzeitig in einen einzigen Topf, Mischer usw. geben und rühren, bis man ein homogenes Gemisch erhält. Das Mischen kann bei Zimmertemperatur oder bei erhöhter Temperatur durchgeführt werden. Es ist nicht notwendig, irgendwelche Bestandteile vorzumischen oder verschiedene Schermischbedingungen anzuwenden.

PATENTANSPRÜCHE

5

10

1. Flüssiges, gelartiges, thixotropes Reinigungsmittel für eine automatische Geschirrspülmaschine, aus, bezogen auf das Gewicht,

15

(a) 5 bis 35 % Alkalitripolyphosphat,

(b) 2,5 bis 40 % Natriumsilikat;

(c) 0 bis 9 % Alkalicarbonat;

(d) 0,1 bis 5 % chlorbleichbeständiges, wasserdispergierbares, organisches Tensid;

(e) 0 bis 5 % chlorbleichbeständigen Schaumdämpfer;

(f) Chlorbleichmittel in einer ausreichenden Menge, um 0,2 bis 4 % Chlor verfügbar zu machen;

(g) 0 bis 8 % Natriumhydroxid;

(h) Wasser als Rest, dadurch gekennzeichnet, daß es

20

(i) 0,03 bis 0,5 % einer aliphatischen Fettsäure mit 8 bis 22, vorzugsweise 10 bis 20 und insbesondere 12 bis 18, Kohlenstoffatomen, deren Salze, Dimere oder Trimere enthält.

2. Reinigungsmittel nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Fettsäure Stearinsäure ist.

25

3. Reinigungsmittel nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Fettsäure (i) in einer Menge von 0,03 bis 0,2, vorzugsweise 0,03 bis 0,08 % anwesend ist.

4. Reinigungsmittel nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß das Chlorbleichmittel (f) Natriumhypochlorit ist.

30

5. Reinigungsmittel nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß es mindestens etwa 0,1 % des Schaumdämpfers (e) enthält.

35

6. Reinigungsmittel nach Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, daß der Schaumdämpfer ein saurer Alkylphosphat-ester oder ein Alkylphosphonsäureester mit einer oder zwei C₁₂- bis C₂₀-Alkylgruppen, oder ein Gemisch derselben ist.

7. Reinigungsmittel nach Anspruch 1, gekennzeichnet durch einen pH von 10,5 bis etwa 13,5.

40

Hiezu 1 Blatt Zeichnung

45

50

55

