



Europäisches Patentamt  
European Patent Office  
Office européen des brevets

(11) Veröffentlichungsnummer : **0 075 813**  
B1

(12)

## EUROPÄISCHE PATENTSCHRIFT

(45) Veröffentlichungstag der Patentschrift :  
**21.01.87**  
(21) Anmeldenummer : **82108636.0**  
(22) Anmeldetag : **18.09.82**

(51) Int. Cl.<sup>4</sup> : **C 11 D 17/00, C 11 D 3/12,**  
**C 11 D 3/395**

### (54) Verwendung eines pastösen Reinigers in Geschirrspülmaschinen.

(30) Priorität : **26.09.81 DE 3138425**

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

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

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

(56) Entgegenhaltungen :  
**DE-A- 2 810 187**  
**US-A- 4 051 056**  
**US-A- 4 116 849**  
**US-A- 4 116 851**

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

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

**EP 0 075 813 B1**

Anmerkung : Innerhalb von neun Monaten nach der Bekanntmachung des Hinweises auf die Erteilung des europäischen Patents im Europäischen Patentblatt kann jedermann beim Europäischen Patentamt gegen das erteilte europäische Patent Einspruch einlegen. Der Einspruch ist schriftlich einzureichen und zu begründen. Er gilt erst als eingelebt, wenn die Einspruchsgebühr entrichtet worden ist (Art. 99(1) Europäisches Patentübereinkommen).

### 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 feste 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 Hausfrau 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 Spülorgang meist verloren, da sie am Ende des Vorspülgangs zusammen mit der kalten Vorspülflüssigkeit abgepumpt werden.

10 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 Spülorgangs gelöster Reiniger führt zu einem schlechteren Reinigungsergebnis und beeinträchtigt die Wirkung des sauren Klarspülmittels. Bei Leitfähigkeitsmessungen hat sich weiterhin gezeigt, daß auch leichtlösliche

20 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

25 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

30 Vorratstank bei jedem Spülorgang 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

35 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 in Geschirrspülmaschinen mit einem Gehalt an (A) mindestens einer reinigend wirkenden bzw. härtebildenden, Ionen bindenden Verbindung, (B) einer Aktivchlorverbindung

40 und (C) einem damit verträglichen Verdickungsmittel, dessen bei 20 °C mittels eines Rotationsviskosimeters bei 5 Spindelumdrehungen pro Minute bestimmte Viskosität mindestens 30 Pa · s beträgt und der

(A)  
3 bis 40 Gew.-% Natrium- und/oder Kaliumtripolyphosphat,  
45 5 bis 30 Gew.-% Natrium- und/oder Kaliumsilikate, bestehend aus einem Gemisch von Metasilikaten und Disilikaten bzw. Wasserglas im Mischungsverhältnis 2 : 1 bis 1 : 10, berechnet auf die wasserfreien Substanzen,  
0 bis 25 Gew.-% feinteiliges, Calciumsalze bindendes Natriumalumosilikat, und  
0 bis 20 Gew.-% Carbonat und/oder Hydroxid des Natriums und/oder Kaliums,  
50 (B) eine Aktivchlorverbindung mit einem Aktivchlorgehalt, bezogen auf den gesamten Reiniger, von 0,1 bis 3,0 Gew.-% und  
(C) 1 bis 10 Gew.-% eines quellfähigen Schichtsilikats mit hohem Verdickungsvermögen in wäßrigen Medien enthält.

55 Vorzugsweise beträgt die unter den angegebenen Bedingungen bestimmte Viskosität des Reinigers 70 bis 200 Pa · s und insbesondere 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

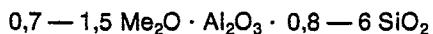
60 Brookfield-Viskosimeter, jedoch können auch andere Meßmethoden zur Bestimmung herangezogen werden, die eine Messung unter vergleichbaren Bedingungen zulassen.

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 Spüllauge in Berührung kommt, tritt eine augenblickliche Verflüssigung des Gels ein, und das Mittel verteilt sich in kurzer Zeit in der Spüllauge. Es steht daher vom Augenblick der Freigabe des Reinigers an dessen Reinigungskraft zur Verfügung, weshalb die Reinigungswirkung intensiver als beim herkömmlichen Spülprozeß ist.

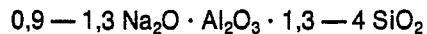
Das in den erfindungsgemäß verwendeten Reinigern eingesetzte Tripolyphosphat kann ganz oder teilweise ersetzt sein durch wasserunlösliche, feinteilige, gebundenes Wasser enthaltende Alkalialumosilikate, die ein Calciumbindevermögen von 50 bis 200 mg CaO/g Aktivsubstanz (AS) aufweisen und der Formel

15



vorzugsweise

20



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

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

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

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.

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

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

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

5-30 Gew.-% Natrium- und/oder Kaliumsilikat, als Gemisch von Metasilikaten und Disilikaten bzw.

45 Wasserglas im Mischungsverhältnis 2:1 bis 1:10, vorzugsweise 1:1 bis 1:5, berechnet auf die wasserfreien Substanzen,

0-10 Gew.-% Natriumalumosilikat,

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

50 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  $1 : 3,5$ .

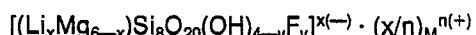
Die Komponente (B) besteht vorzugsweise aus Natrium-, Kalium- oder Lithiumhypochlorit. Als weitere brauchbare Aktivchlorverbindungen kommen chloriertes Trinatrium- oder Trikalium-o-phosphat in Frage. Organische Chlorträger, wie Trichlorisocyanursäure oder Alkalimetall-dichlorisocyanurate bzw. 55 N-chlorierte 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.

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  $30 \text{ Pa} \cdot \text{s}$  ( $20^\circ\text{C}$ ) aufweisen. Eine vollständige Quellung bedeutet, daß nach vollständiger Verteilung des Verdickungsmittels in 65 Wasser, die zweckmäßigerweise unter Zuhilfenahme einer hochwirksamen Rührvorrichtung bei Tempera-

turen von 30-60 °C vorgenommen wird, nach mehrtägiger 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 5 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 10 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 15 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 20 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 25 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 30 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 Fettalkohole wie Dodecylalkohol, Palmitylalkohol, Stearylalkohol, Oleylalkohol oder deren Gemische sowie synthetische, beispielsweise durch Oxosynthese hergestellte Alkohole der Kettenlängen C<sub>12</sub>-C<sub>18</sub> 35 und entsprechende Alkylenoxidaddukte an Alkyphenole, 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 Fettalkoholgemisch der Kettenlängen C<sub>12</sub>-C<sub>18</sub> mit einem Anteil an etwa 30 % an Oleylalkohol und 40 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 Duftstoffe zugesetzt werden.

Als fakultative Bestandteile kommen ferner Begleitstoffe der eingesetzten Wirkstoffe, wie 45 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, wie Methylendiphosphonsäure bzw. mehrwertige Phosphonocarbonsäuren, wie 1,1-Diphosphonopropan-1,2-dicarbonsäure, 1-Phosphonopropan-1,2,3-tricarbonsäure 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. Aufschlämmung, 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 hohen 55 Scherkräfte ausübenden Rührwerk, beispielsweise einem Ultra-Turrax®-Gerät, bis zur erfolgten Verdickung verröhrt. 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 kurzezeitige 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 65

er nach Schließen der Verschlußklappe 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 5 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 °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 10 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 Spülergebnis beeinträchtigenden Aktivchlorverlust.

Bei der Beobachtung des Einspülverhaltens durch Leitfähigkeitsmessungen wurde festgestellt, daß 15 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 20 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 Öffnungsmechanismusses beeinträchtigt wird, insbesondere bei Kammern mit Magnetverschluß der Kontakt nicht ausreichend fest ist, so daß die Klappe vorzeitig aufspringt, ist bei Verwendung 25 der erfindungsgemäßen Mittel nicht gegeben.

Es waren aus der GB-PS 1 237 199 zwar pastöse Bleichmittel bekannt, die zwei verschiedenartige 30 Tone, darunter Hectorit, als Verdickungsmittel sowie Aktivchlorverbindungen enthalten, wobei die Mittel bei der Anwendung auf das zu bleichende Gut aufgetragen werden und aufgrund ihrer Gelstruktur längere Zeit auf der 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 35 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, nichtionische, zwitterionische oder ampholytische, d. h. in der Mehrzahl schaumaktive Tenside, ferner aktivchlorhaltige Bleichmittel, tonartige Füllmittel, darunter auch Hectorit, sowie als Hauptbestandteil eine spezielle Abrasivkomponente enthalten. Das Verdickungsmittel dient vor allem dazu, das Absetzen 40 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 45 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  $\text{SiO}_2 : \text{M}_2\text{O}$  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 Küchengeräte mit schwer entfernbarem Schmutz aufgebracht 50 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 Dosierrfähigkeit 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.

55

### Beispiele

Als Verdickungsmittel wurden zwei verschiedene, Lithium und Fluor enthaltende Schichtsilikate vom 60 Hectorit-Typ verwendet. 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.

65 Das Reinigungsvermögen der in den folgenden Beispielen aufgeführten pastenförmigen Reiniger

## 0 075 813

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 Seifen-Öle-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.
- 5 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.
- 10 15 Der zum Vergleich eingesetzte handelsübliche körnige Reiniger weist die folgende Zusammensetzung auf :

- 36 % Natriumtripolyphosphat  
40 % Natriummetasilikat  
20 5,5 % Natriumcarbonat  
2 % Natriumdichlorisocyanurat  
0,5 % nichtionisches Tensid  
16 % Wasser.

- 25 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.

### 30 Beispiel 1

Ein pastenförmiger Reiniger, enthaltend (in Gew.-%)

- 35 27 % Pentakaliumtriposphat  
4 % Hectorit II  
10 % Natriummetasilikat ( $\text{SiO}_2 : \text{Na}_2\text{O} = 1 : 1$ )  
12 % Natriumdisilikat ( $\text{SiO}_2 : \text{Na}_2\text{O} = 1 : 2$ )  
1,3 % NaOCl (entsprechend 1,2 % Aktivchlor)  
1,2 % NaCl  
40 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

- 45 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.

### 50 Beispiel 2

- Beispiel 1 wurde wiederholt, wobei jedoch trockenes Kaliumtripolyphosphat in eine wässrige, aus filterfeuchtem Hectorit I hergestellte Anquellung bei insgesamt unveränderter Wassermenge eingerührt 55 wurde. Die Weiterverarbeitung erfolgte wie in Beispiel 1 angegeben. Die unter den angegebenen Bedingungen ermittelte Viskosität der Paste betrug 115 Pa · s.

### Beispiel 3

- 60 Wie vorstehend beschrieben, wurden

- 27,5 % Pentakaliumtriposphat (eingesetzt als 50 % wässrige Lösung)  
3 % Hectorit II  
4 % Natriummetasilikat (1 : 1)  
65 8 % Wasserglas ( $\text{SiO}_2 : \text{Na}_2\text{O} : 1 : 3,3$ )

# 0 075 813

10,9 % Natriumdisilikat ( $\text{SiO}_2 : \text{Na}_2\text{O} = 1 : 2$ )  
1,3 % NaOCl (entsprechend 1,2 % Aktivchlor)  
1,2 % NaCl  
Rest Wasser

5

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 10tägigem 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 Intensivührer vermischt wurden. Die Chlorbleichlauge wurde 20 nach dem Abkühlen der Paste eingearbeitet.

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

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

## Beispiel 6

35

In der aufgeführten Reihenfolge wurden folgende Bestandteile gemischt :

25 % Pentakaliumtriphosphat (50 %ige Lösung)  
5 % Natriumalumosilikat (Pulver) (Zeolith A, Teilchengröße 1-10 micron, Calciumbindevermögen 40 170 mg CaO/g bei 20 °C)  
3 % Hectorit II (Pulver)  
4 % Natriummetasilikat  
6 % Wasserglas ( $\text{SiO}_2 : \text{Na}_2\text{O} = 1 : 3,3$ , Pulver)  
12 % Natriumdisilikat (54,5 %ige Lösung)  
45 1,3 % NaOCl  
1,2 % NaCl  
Rest Wasser.

Die Chlorbleichlauge wurde nach Abkühlen der auf 60 °C erwärmten Mischung zugesetzt. Die 50 Viskosität betrug 120 Pa · s nach 10tägiger Standzeit.

## Beispiel 7

Beispiel 6 wurde wiederholt, wobei vor Zugabe der Chlorbleichlauge zusätzlich 0,3 % eines 55 nichtionischen, nichtschäumenden Tensids aus der Klasse der Polypropylenoxid-Polyethylenoxid-Blockpolymeren 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) :

60

(Siehe Tabelle Seite 8 f.)

65

Beispiel	1	2	3	4	5	6	7	Vergleich
Reinigungsergebnis								
5	Milch	- 8,2	8,2	8,1	8,1	8,6	8,0	8,1-
	Tee	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	9,2
10	Fleisch	5,8	5,8	8,0	8,0	6,0	7,8	6,0
	Pudding	7,6	7,6	8,5	8,5	8,5	7,6	5,2
	Haferbrei	5,4	5,4	5,4	5,4	5,4	6,0	5,2
15	Stärke	5,5	5,5	5,8	5,8	6,5	5,5	5,3
% Aktivchlorverlust								
	-	35	36	36	38	22	28	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

1. Verwendung eines wässrigen im Ruhezustand bei Raumtemperatur pastösen, thixotropen Reinigers in Geschirrspülmaschinen mit einem Gehalt an

(A)

3 bis 40 Gew.-% Natrium- und/oder Kaliumtripolyphosphat,

5 bis 30 Gew.-% Natrium- und/oder Kaliumsilikate, bestehend aus einem Gemisch von Metasilikaten

30 und Disilikaten bzw. Wasserglas im Mischungsverhältnis 2:1 bis 1:10, berechnet auf die wasserfreien Substanzen,

0 bis 25 Gew.-% feinteiliges, Calciumsalze bindendes Natriumalumosilikat, und

0 bis 20 Gew.-% Carbonat und/oder Hydroxid des Natriums und/oder Kaliums,

(B) eine Aktivchlorverbindung mit einem Aktivchlorgehalt, bezogen auf den gesamten Reiniger, 35 von 0,1 bis 3,0 Gew.-% und

(C) 1 bis 10 Gew.-% eines quellfähigen Schichtsilikats mit hohem Verdickungsvermögen in wässrigen Medien,

dessen bei 20 °C mittels eines Rotationsviskosimeters bei 5 Spindelumdrehungen pro Minute bestimmte 40 Viskosität mindestens 30 Pa · s beträgt.

2. Verwendung eines Reinigers nach Anspruch 1, dessen Viskosität 70 bis 200 Pa · s beträgt.

3. Verwendung eines Reinigers nach Anspruch 1, dessen Viskosität 80 bis 150 Pa · s beträgt.

4. Verwendung eines Reinigers nach den Ansprüchen 1 bis 3, in dem die Komponente (A) aus folgenden Bestandteilen besteht: 5 bis 30 Gew.-% Natrium- und/oder Kaliumtripolyphosphat, 5 bis 45 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.

5. Verwendung eines Reinigers nach den Ansprüchen 1 bis 4, in dem die Komponente (B) aus einem Alkalimetallhypochlorit besteht.

6. Verwendung eines Reinigers nach den Ansprüchen 1 bis 5, in dem die Komponente (B) aus Natriumhypochlorit besteht und der Aktivchlorgehalt des gesamten Reinigers 0,5 bis 2,0 Gew.-% beträgt.

7. Verwendung eines Reinigers nach den Ansprüchen 1 bis 6, in dem die Komponente (C) aus Hectorit besteht.

8. Verwendung eines Reinigers nach den Ansprüchen 1 bis 7, in dem die Menge der Komponente (C) 55 2 bis 6 Gew.-% beträgt.

#### Claims

1. The use in dishwashing machines of an aqueous cleaner which is pasty and thixotropic in 60 unmoved state at room temperature, contains

(A)

from 3 to 40 % by weight sodium and/or potassium tripolyphosphate,

from 5 to 30 % by weight sodium and/or potassium silicates consisting of a mixture of metasilicates

65 and disilicates or waterglass in a ratio of from 2:1 to 1:10, expressed as the anhydrous substances,

from 0 to 25 % by weight finely divided sodium aluminosilicate binding calcium salts and from 0 to 20 % by weight sodium and/or potassium carbonate and/or hydroxide,

(B) an active chlorine compound containing from 0.1 to 3.0 % by weight active chlorine, based on the cleaner as a whole and

5 (C) from 1 to 10 % by weight of a swellable layer silicate having a high thickening power in aqueous media

and has a viscosity of at least 30 Pa · s as determined with a rotational viscosimeter at 5 spindle revolutions per minute and at a temperature of 20 °C.

10 2. The use of a cleaner as claimed in Claim 1 which has a viscosity of from 70 to 200 Pa · s.

3. The use of a cleaner as claimed in Claim 1 which has a viscosity of from 80 to 150 Pa · s.

15 4. The use of a cleaner as claimed in Claims 1 to 3, in which component (A) consists of the following constituents : from 5 to 30 % by weight sodium and/or potassium tripolyphosphate, from 5 to 30 % by weight sodium and/or potassium silicate in the form of a mixture of metasilicates and disilicates or waterglass in a ratio of from 2 : 1 to 1 : 10 and preferably in a ratio of from 1 : 1 to 1 : 5, expressed as the anhydrous substances, from 0 to 10 % by weight sodium aluminosilicate, from 0 to 5 % by weight sodium and/or potassium hydroxide.

5. The use of a cleaner as claimed in Claims 1 to 4, in which component (B) consists of an alkali metal hypochlorite.

20 6. The use of a cleaner as claimed in Claims 1 to 5, in which component (B) consists of sodium hypochlorite and the active chlorine content of the cleaner as a whole is from 0.5 to 2.0 % by weight.

7. The use of a cleaner as claimed in Claims 1 to 6, in which component (C) consists of hectorite.

8. The use of a cleaner as claimed in Claims 1 to 7, in which the quantity of component (C) is from 2 to 6 % by weight.

25

### Revendications

1. Utilisation dans des 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,

35 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,

40 (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 à 5 tours de rotor par minute, s'élève au moins à 30 Pa · s.

2. Utilisation d'un agent de nettoyage selon la revendication 1, dont la viscosité s'élève à 70 à 200 Pa · s.

3. Utilisation d'un agent de nettoyage selon la revendication 1, dont la viscosité s'élève à 80 à 150 Pa · s.

50 4. Utilisation d'un agent de nettoyage selon les revendications 1 à 3, 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.

5. Utilisation d'un agent de nettoyage selon les revendications 1 à 4, dans lequel le composant (B) consiste en un hypochlorite de métal alcalin.

6. Utilisation d'un agent de nettoyage selon les revendications 1 à 5, 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.

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

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

65