Veröffentlichungsnummer:

0171006

	-	
-	7	_
"		71

### **EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG**

**(21)** Anmeldenummer: 85109450.8 (f) Int. Cl.4: C 11 D 3/30, C 11 D 3/06

Anmeldetag: 27.07.85

Priorität: 04.08.84 DE 3428848

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

Veröffentlichungstag der Anmeldung: 12.02.86 Patentblatt 86/7

> Erfinder: Sung, Eric, Dr., Lortzingweg 6, D-4019 Monheim Erfinder: Jeschke, Peter, Dr., Macherscheiderstrasse 43, D-4040 Neuss (DE) Erfinder: Schumann, Klaus, Dr., Kepplerstrasse 33, D-4006 Erkrath (DE) Erfinder: Altenschöpfer, Theodor, Dr., Einsteinstrasse 3, D-4000 Düsseldorf (DE)

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

#### Geschirreinigungsmittel.

57 Die Geschirreinigungsmittel sind zur Anwendung bei niedrigen Flottentemperaturen geeignet und beruhen auf Basis von polymeren Alkaliphosphaten und/oder deren Austauschstoffen, Alkalisilikaten, Alkalicarbonaten sowie gegebenenfalls Aktivsauerstoff abspaltenden Verbindungen und schwach schäumenden nichtionischen Tensiden. Sie enthalten Enzyme und primäre C8-C18-Alkylamine, die gegebenenfalls alkoxyliert oder quaterniert sein können.

4000 Düsseldorf, den 02.08.1984 Henkelstraße 67

# Patentanmeldung D 6975 EP

#### "Geschirreinigungsmittel"

Die Erfindung betrifft Geschirreinigungsmittel, insbesondere für das maschinelle Spülen von Geschirr bei niedrigen Temperaturen, die sich durch ein hohes Reinigungsvermögen, insbesondere auch gegenüber hartnäckigen und normalerweise schwer zu entfernenden Anschmutzungen wie etwa Talg – Fettanschmutzungen, sowie durch ein außerordentlich geringes Schäumvermögen auszeichnen.

Zum maschinellen Reinigen von Geschirr werden bekanntlich 10 alkalische Reinigungsmittelgemische verwendet, die im wesentlichen aus anorganischen Salzen wie Alkaliphosphaten, Alkalisilikaten und Alkalicarbonaten sowie aus Aktivchlorträgern bestehen und die zur Verbesserung der Benetzungswirkung gegebenenfalls noch geringe Zusätze 15 eines schwachschäumenden nichtionogenen Tensids enthalten. Diese Gemische besitzen ein gutes Reinigungsvermögen gegenüber allen Anschmutzungen bei im allgemeinen üblichen Arbeitstemperaturen von 55 bis 65 °C. Zur Verhinderung von dünnen Belägen, die sich im Laufe der Zeit auf den Ge-20 schirroberflächen absetzen können, die im wesentlichen aus Stärke und eventuell Eiweißspuren bestehen und die das Aussehen des gespülten Geschirrs unter Umständen erheblich beeinträchtigen, wurden verbesserte, enzymhaltige Geschirrspülmittel angewendet, wie sie beispielsweise in 25 der DE-OS 17 67 567 beschrieben sind.

10

15

Dem Zwang zum Energiesparen folgend haben viele Hersteller bereits Geschirrspülmaschinen als energiesparsame Modelle auf den Markt gebracht, bei denen der Wasserverbrauch der Reinigungsflotte nicht nur von 10 auf 6 bis 7 Liter gesenkt wurde, sondern die auch ein Sparprogramm mit stark herabgesetzter Temperatur anbieten. Eine von der Firma AEG in den Handel gebrachte Haushaltsgeschirrspülmaschine vom Typ "Favorit de Luxe Elektronik i" benötigt für die Reinigungsflotte beispielsweise nur etwa 6 Liter Wasser. Der Stromverbrauch des Programms "40 °C Normal" (Klarspültemperatur: 55 °C) beträgt, im Gegensatz zum bisher üblichen Verbrauch von 1,9 bis 2,2 kW/h bei 65 °C, lediglich nur noch 1,1 kW/h. Beim Arbeiten mit dieser Maschine hat es sich jedoch gezeigt, daß die Reinigungsleistung von - wie bisher üblich - 30 g Standardreiniger (~5 g/l) beim Übergang vom 65 °C-Programm auf das 40 <sup>O</sup>C-Programm bei 8 Testanschmutzungen um durchschnittlich 1,4 Bewertungspunkte abfiel.

Während ein Zusatz von 1 % eines Amylase-Protease-Gemisches im Reinigungsgang zwar die Entfernung von Haferflocken- und Stärkerückständen verbesserte, war ein Lipasezusatz zum Reiniger zur Steigerung der Fettentfernung
wenig wirksam. Talgfettanschmutzungen ließen sich bei
Temperaturen um 40 Och nur noch schwer entfernen.

Überraschenderweise wurde nun gefunden, daß die Entfernung besonders von hartnäckigen Fettanschmutzungen, wie z. B. Rindertalg bei Reinigungstemperaturen um 40 °C über das normale bekannte 65 °C-Ergebnis hinaus verbessert wird, wenn man dem Geschirrspülmittel außer einem Enzymgemisch als Reinigungsverstärker primäre C<sub>8</sub>-C<sub>18</sub>-Alkylamine, die gegebenenfalls noch alkoxyliert oder durch Methylhalogenide oder Dimethylsulfat noch quaterniert sein können, zusetzt.

5

Die Erfindung betrifft daher Mittel zum maschinellen Reinigen von Geschirr auf Basis von polymeren Alkaliphosphaten und/oder deren Austauschstoffen, Alkalisilikaten, Alkalicarbonaten sowie gegebenenfalls Aktivsauerstoff abspaltenden Verbindungen und schwachschäumenden nichtionischen Tensiden, die dadurch gekennzeichnet sind, daß sie Enzyme und primäre C<sub>8</sub>-C<sub>18</sub>-Alkylamine, die gegebenenfalls alkoxyliert oder durch Methylhalogenide oder Dimethylsulfat quaterniert sein können, enthalten.

- 10 Die erfindungsgemäßen Reinigungsmittel bestehen im einzelnen aus einer Kombination aus
  - O bis 50, vorzugsweise 10 bis 40 Gew.-%, eines polymeren Alkaliphosphates aus der Gruppe der Alkalidiphosphate und Alkalitriphosphate,
- 15 O bis 60, vorzugsweise 5 bis 50 Gew.-% an wasserunlöslichen, komplexbildenden Zeolithen vom
  Typ NaA oder NaX bzw. deren Gemischen oder
  wasserlöslichen organischen Komplexierungsmitteln für Calcium, wobei wenigstens eine
  dieser Verbindungen oder eines der polymeren Alkaliphosphate anwesend sein muß,
  - 10 bis 60, vorzugsweise 20 bis 50 Gew.-% Alkalimetasilikat,
- 2 bis 40, vorzugsweise 5 bis 30 Gew.-% Natriumcarbo25 nat,
  - O bis 20, vorzugsweise 5 bis 20 Gew.-% Natriumhydrogencarbonat,
  - 1 bis 20, vorzugsweise 1 bis 15 Gew.-% Wasserglas,
- O,1 bis 5, vorzugsweise O,5 bis 3 Gew.-% eines Enzyms

  oder Enzymgemisches aus der Gruppe der

  Hydrolasen, vorzugsweise Amylasen, Proteasen

  und Lipasen,

30

- O,1 bis 10, vorzugsweise 0,5 bis 5 Gew.-% an primären

  C<sub>8</sub>-C<sub>18</sub>-Alkylaminen, die gegebenenfalls noch
  alkoxyliert oder durch Methylhalogenide oder
  Dimethylsulfat quaterniert sein können,
- 5 O bis 10, vorzugsweise 0,5 bis 5 Gew.-% an aktivsauerstoffabspaltenden Verbindungen, gegebenenfalls auch Aktivatoren für diese
  und
- O bis 5, vorzugsweise 0,5 bis 2 Gew.-% eines schwachschäumenden nichtionogenen Tensids aus der
  Gruppe der Alkylenoxidaddukte an C<sub>12</sub>-C<sub>18</sub>Alkanole, Nonylphenol oder an Polypropylenglykole der Molgewichte 900 bis 4 000.

Als polymere Alkaliphosphate kommen die üblicherweise in Spül- und Reinigungsmittelgemischen verwendeten kondensierten Phosphate in Betracht, die in Form ihrer alkalischen neutralen oder sauren Natrium- oder Kaliumsalze vorliegen können. Beispiele hierfür sind: Tetranatriumpyrophosphat, Dinatriumdihydrogenpyrophosphat, Pentanatriumtriumtriphosphat, Natriumhexametaphosphat sowie die entsprechenden Kaliumsalze bzw. Gemische aus Natrium- und Kaliumsalzen.

Nun wird bekanntlich der Phosphatgehalt von Waschmitteln allgemein von der Fachwelt und der Öffentlichkeit in zunehmendem Maße für die Gewässereutrophierung verantwortlich gemacht und deshalb als ein Nachteil angesehen. Man hat daher eine Reihe von Substanzen als Ersatz für die bisher üblichen Waschmittelphosphate vorgeschlagen. Am besten bewährt und durchgesetzt haben sich offensichtlich Natriumaluminiumsilikate in Form der synthetisch hergestellten Zeolithe vom Typ NaA und NaX, wie sie beispielsweise in den US-amerikanischen Patentschriften 2 882 243 und 2 882 244 beschrieben sind. Die Zeolithe werden in ihrer hydratisierten Form eingesetzt.

5

10

15

20

25

30

Die wasserlöslichen organischen Komplexierungsmittel für Calcium finden sich im wesentlichen unter den Polycarbonsäuren, Hydroxycarbonsäuren, Aminocarbonsäuren, Carboxyalkylethern, polyanionischen polymeren Carbonsäuren und den Phosphonsäuren, wobei diese Verbindungen meist in Form ihrer wasserlöslichen Salze eingesetzt werden. Spezifische, aber nicht vollständige Beispiele sind Citronensäure, Carboxymethyltartronsäure, Mellithsäure, Polyacrylsäure, Poly-K-hydroxyacrylsäure, Carboxymethyläpfelsäure, Nitrilotriessigsäure und 1-Hydroxy-äthan-1,1-diphosphonsäure.

Als Alkalimetasilikate werden wasserlösliche Natriumoder Kaliummetasilikate verwendet. Sie können wasserfrei, anhydratisiert oder kristallwasserhaltig sein und 5 bis 9 Mol Wasser enthalten.

Unter Wasserglas werden wasserlösliche Natrium- oder Kaliumsilikate verstanden, bei denen das Verhältnis von Alkalioxid zu Siliciumdioxid etwa 1 : 2 bis 1 : 4 beträgt. Sie können als wasserfreie feste Substanzen oder als flüssige, etwa 50%ige Lösungen eingesetzt werden.

Als Enzyme kommen solche tierischen und pflanzlichen Ursprungs, insbesondere aus Verdauungsfermenten, Hefen und Bakterienstämmen gewonnene Wirkstoffe in Frage. Sie stellen meist ein kompliziert zusammengesetztes Gemisch verschiedener enzymatischer Wirkstoffe dar. Von besonderem Interesse sind Stärke, Eiweiß oder Fette spaltende Enzyme, wie Amylasen, Proteasen und Lipasen. Die Enzyme werden nach den verschiedensten Verfahren aus Bakterienstämmen, Pilzen, Hefen oder tierischen Organen gewonnen und unter unterschiedlichen Namen im Handel angeboten. Meist handelt es sich dabei um Enzymgemische, die eine kombinierte Wirkung gegenüber Stärke, Eiweiß und Fetten

besitzen. Die aus Bacillus subtilis gewonnenen Enzympräparate besitzen den für die praktische Verwendung besonderen Vorteil, daß sie gegenüber Alkalien relativ beständig sind. Die Temperaturempfindlichkeit der Enzyme spielt hier keine nennenswerte Rolle mehr.

Die Enzyme werden von den Herstellern, gegebenenfalls unter Zusatz von Verschnittmitteln wie Natriumsulfat, Natriumchlorid, Alkaliphosphaten oder Alkalipolyphosphaten, auf einen bestimmten Aktivitätsgrad eingestellt. Üblich sind die Angaben in LVE/g (Löhlein-Volhard-Einheiten pro Gramm), IU (Internationale Einheiten) und DE/g (Delfter Einheiten pro Gramm) für proteolytische Enzyme. Wegen der einfachen Analysenmethode wird vielfach die Aktivität in LVE/g angegeben. In den erfindungsgemäßen Geschirrspülmitteln soll die proteolytische Enzymaktivi-15 tät 100 bis 5 000, vorzugsweise 200 bis 2 000 LVE/g betragen. Die amylolytische Aktivität wird im allgemeinen in SKB/g (Sandstedt-Kneen-Blish-Einheiten pro Gramm) angegeben. Sie soll im Reinigergemisch etwa 5 bis 1 000, 20 vorzugsweise 15 bis 250 SKB/g betragen. Die Menge, der in den Geschirreinigungsmitteln zu verwendenden Enzyme, richtet sich nach diesen Werten.

Die primären Alkylamine enthalten 8 bis 18, vorzugsweise 8 bis 16 Kohlenstoffatome im Alkylrest. Sie können mit 1 bis 5, vorzugsweise 2 bis 4 Mol Ethylenoxid oder Ethylenoxid und Propylenoxid, in beliebiger Reihenfolge, alkoxyliert sein. Bevorzugt werden n-Octylamin, n-Decylamin, n-Dodecylamin und deren Gemische, vorzugsweise C<sub>12</sub>-C<sub>14</sub>- bzw.

C<sub>12</sub>-C<sub>18</sub>-Alkylamingemische, an die 2 Mol Ethylenoxid angelagert wurden. Die Amine können auch in üblicher Weise, vorzugsweise durch Methylhalogenide oder durch Dimethylsulfat, quaterniert sein. Beispiele hierfür sind n-Dodecyltrimethyl-ammoniumchlorid und C<sub>12</sub>-C<sub>18</sub>-Alkyl-trimethyl-ammoniumchlorid.

5

10

15

20

Als Aktivsauerstoff abspaltende Verbindungen können die bekannten Alkaliperborate, -persulfate und -percarbonat dienen, die durch Aktivatoren wie Tetraacetylethylendiamin, Tetraacetylglykoluril, Pentaacetylglukose aktiviert werden können, aber auch Verbindungen wie Magnesiummonoperphthalat, wobei auf Aktivatorzusatz verzichtet werden kann.

Als nichtionogene schwachschäumende Tenside kommen vorzugsweise Ethylenoxidaddukte an höhermolekulare Polypropylenglykole der Molgewichte 900 bis 4 000, sowie Ethylenoxid- bzw. Ethylenoxid- und Propylenoxidaddukte an C<sub>12</sub>-C<sub>18</sub>-Alkanole und Nonylphenol in Betracht. Die Herstellung erfolgt in bekannter Weise durch Anlagerung der betreffenden Alkylenoxide in Gegenwart meist alkalischer Katalysatoren, gegebenenfalls unter Druck und bei erhöhten Temperaturen, wobei bis zur dreifachen Gewichtsmenge der Ausgangsverbindungen an Alkylenoxiden angelagert werden kann. Beispiele für geeignete Anlagerungsprodukte sind das Addukt von 10 Gewichtsprozent Ethylenoxid an ein Polyoxypropylenglykol des Molgewichtes 1750, sowie das Addukt von 9 Mol Ethylenoxid und 10 Mol Propylenoxid an Nonylphenol, und dergleichen.

Zu den brauchbaren nichtionischen Tensiden gehören auch die oberflächenaktiven Aminoxide, die sich meist von tertiären Aminen mit einer hydrophoben C<sub>10</sub>-C<sub>20</sub>-Alkyl-gruppe und zwei kürzeren, bis zu je 4 C-Atome enthaltenden Alkyl- und/oder Alkylolgruppen ableiten. Typische Vertreter sind beispielsweise die Verbindungen N-Dodecyl-N,N-dimethylaminoxid, N-Tetradecyl-N,N-dihydroxyethyl-aminoxid bzw. N-Hexadecyl-N,N-bis(2,3-dihydroxypropyl)-aminoxid.

HENKEL KGaA

. . .

Außer den genannten Bestandteilen können die beanspruchten Gemische weitere Komponenten, insbesondere anorganische Salze wie Natriumsulfat als Verschnittmittel enthalten. Weiterhin kommen sauer oder alkalisch reagierende bzw.

5 puffernde anorganische oder organische Verbindungen zur Einstellung eines für die Enzymwirkung vorteilhaften pH-Wertes in Betracht. Bevorzugt werden hierfür die auch als Komplexbildner verwendeten organischen Hydroxycarbonsäuren, wie Zitronensäure oder Weinsäure, sowie Phosphorsäuren, wie Zitronensäure oder Weinsäure, sowie Phosphorsäure oder saure Alkaliorthophosphate. Im allgemeinen liegen die pH-Werte – je nach Art des Enzyms – zwischen 4 und 12. Schließlich können den Gemischen noch enzymaktivierende Zusätze, wie Ammoniumchlorid, Natriumchlorid, Farbstoffe, Parfüms und dergleichen zugesetzt werden.

Die beanspruchten Mittel werden im allgemeinen als Mischungen von gekörnten oder pulverförmigen Einzelsubstanzen oder als granulierte, agglomerierte oder geprillte Produkte angewendet.

Die beanspruchten Reinigungsmittelkombinationen zeichnen sich durch eine hohe Benetzungswirkung sowie ein außerordentlich gutes Niedrigtemperatur-Reinigungsvermögen, insbesondere gegenüber hartnäckigen Anschmutzungen, wie Fett-, Eiweiß- und Stärkebelägen aus.

Die Anwendung erfolgt durch Zugabe der pulverförmigen,
granulierten, agglomerierten oder geprillten Mittel von
Hand in die Geschirreinigungsflotte oder vorzugsweise
mittels automatischer Dosiervorrichtungen. Die Anwendungskonzentrationen in der Reinigungsflotte sollen etwa 2 bis
7 g/l betragen, wobei Temperaturen von etwa 40 bis 45 °C
30 angewendet werden.

Zur Prüfung des Reinigungsergebnisses der erfindungsgemäßen Reinigungsmittel wurden Teller mit Kartoffelstärkeund Haferbreianschmutzungen sowie mit Fettstift- und Rindertalgbelägen, Schalen mit Milch-, Pudding- und Hackfleischanschmutzungen und weiterhin Tassen mit angetrockneten Teeresten gereinigt. Die Versuche wurden in einer

Haushaltsgeschirrspülmaschine (HGSM) vom Typ AEG
"Favorit de Luxe Elektronik i" mit Düsseldorfer Stadtwasser (16 Od) durchgeführt, die folgende Programmschritte aufwies:

- 5 1. Vorspülgang kalt,
  - 2. Reinigungsgang 40 °C,
  - 3. Zwischenspülgang unter 40 °C,
  - 4. Zwischenspülgang unter 40 °C,
  - 5. Klarspülgang 55 °C,
- 10 6. Trocknungsgang.

60 Minuten
Gesamtlaufzeit

Im Reinigungsgang wurden 30 g Reinigungsmittel, entsprechend 5 g/l Flotte, eingesetzt. Im Klarspülgang wurde kein Klarspüler zudosiert, um die Reinigungsergebnisse nicht zu verfälschen. Nach Beendigung des gesamten Pro-15 gramms erfolgte jeweils die visuelle Beurteilung des Reinigungsvermögens der eingesetzten Reinigungsmittel. Die einzelnen Bewertungen erfolgten nach einem Punktsystem, das von O bis 10 reichte, wobei O Punkte "ohne erkennbare Reinigungswirkung" und 10 Punkte "restlose Beseitigung der Testanschmutzungen" bedeutete. 20 Es ergab sich hieraus eine Anzahl von Zwischenwerten, die eine differenzierte Aussage ermöglichten. Die Ergebnisse stellen Mittelwerte aus 4 Parallelbeurteilungen von 4 Testpersonen dar.

Die Testanschmutzungen bestanden aus Haferflockenbrei und Stärke in Form von Kartoffelpürree, die auf Teller aufgebracht und abgekratzt wurden. Danach wurde das Geschirr 6 Stunden lang bei Raumtemperatur an der Luft stehengelassen und dann in die Geschirrspülmaschine eingebracht. Bei der Rindertalganschmutzung wurde wie folgt vorgegangen: 0,5 bis 0,8 g Rindertalg wurden bis zur Verflüssi-

gung erwärmt und ca. 2 % Titandioxid eingerührt. Dann

wurde die noch warme Masse mittels eines Pinsels gleichmäßig auf rote Kunststoffteller verstrichen. Zunächst wurde mit einem herkömmlichen Standardreinigungsmittel

(A) gespült, das folgende Zusammensetzung aufwies:

5

#### Reiniger A:

- 40 Gew.-% Natriumtriphosphat, wasserfrei,
- 45 Gew.-% Natriummetasilikat, wasserfrei,
  - 5 Gew.-% Natriumcarbonat, wasserfrei,
- 10 Rest Wasser

Es wurden weitere Reinigungsmittelzusammensetzungen unter Verwendung anderer anorganischer Komplexbildner, wie z. B. Natriumaluminiumsilikate vom Typ NaA oder NaX oder organischer Komplexbildner, wie z. B. des Na-Salzes der Nitrilotriessigsäure als Teil- bzw. Vollphosphatersatz mit in die Untersuchungen einbezogen. Diese Reiniger hatten folgende Zusammensetzungen:

#### 20 Reiniger B:

- 20 Gew.-% Natriumtriphosphat, wasserfrei,
- 20 Gew.-% Zeolith NaA, (als wasserfreie Substanz berechnet),
- 45 Gew.-% Natriummetasilikat, wasserfrei,
- 5 Gew.-% Natriumcarbonat, wasserfrei,
- 25 Rest Wasser

#### Reiniger C:

- 40 Gew.-% Zeolith NaA, (als wasserfreie Substanz berechnet),
- 45 Gew.-% Natriummetasilikat, wasserfrei,
- 30 5 Gew.-% Natriumcarbonat, wasserfrei, Rest Wasser

• •

ZR-FE/Patente

#### Reiniger D:

- 20 Gew.-% Natriumtriphosphat, wasserfrei,
- 20 Gew.-% Nitrilotriessigsäure, Na-Salz,
- 45 Gew.-% Natriummetasilikat, wasserfrei,
- 5 Gew.-% Natriumcarbonat, wasserfrei, Wasser Rest

#### Reiniger E:

- 40 Gew.-% Nitrilotriessigsäure, Na-Salz,
- 10 45 Gew.-% Natriummetasilikat, wasserfrei,
  - 5 Gew.-% Natriumcarbonat, wasserfrei Rest Wasser

Die Reinigungsergebnisse sind der nachfolgenden Tabelle 1 15 zu entnehmen. Sie zeigt, daß der Einsatz von Reinigungsmitteln der vorstehend angegebenen konventionell variierten Rezepturen bei Reduzierung der Reinigungstemperatur um 25 °C zu erheblich verminderter Reinigungsleistung führt.

Tabelle 1

Reinigungsversuche mit AEG Favorit de Luxe Elektronik i (mit 6 Liter Wasser im Reinigungsgang)

Dosierung 30 g Reiniger A - E (ca. 5 g/l)

	Reiniger				
Programm	A	В	С	D	E
	Haferflocken				
65 <sup>0</sup> C	5	5	5	5.5	5
40 <sup>0</sup> C	4.75	4	4	4	4.25
Δ	-0.25	-1	-1	-1.5	-0.75
	Stärke				
65 <sup>0</sup> C	5	5.5	4 <b>.7</b> 5	5.5	5
40 <sup>0</sup> C	3.75	4.5	4	4.75	4
Δ	-1.25	-1	-0.75	-0.75	-1
	Rindertalg				
65 <sup>0</sup> C	5.25	5	5.5	5.25	5.5
40 <sup>°</sup> C	3.75	2.5	2.25	2.0	2.25
Δ	-1.50	-2.5	-2.25	-2.25	-2.25

Bei den nachfolgenden Beispielen wurden 4 Gew.-%, entsprechend 1,2 g, des Natriummetasilikats der Standardrezeptur A durch 1 Gew.-%, entsprechend 0,3 g, eines 1:1 Gemisches aus Amylase und Protease (Maxamyl (R) bzw. Maxatase (R) der Firma Koninklijke Nederlandsche Gist en Spiritus-Fabriek N.V., Delft) und 3 Gew.-%, entsprechend 0,9 g, der in der vorliegenden Tabelle angegebenen Aminverbindungen (als solche, ethoxyliert oder quaterniert) ersetzt.

. . .

Patentanmeldung

D 6975 EP

- 14 -

HENKEL KGaA ZR-FE/Patente

## Tabelle 2

Nr.	Programm	Rezeptur	Benotung Rindertalg- entfernung	Zu Reiniger A
A	Normal 65 <sup>0</sup> C	30 g Standardreiniger	A 5,25	-
В	Normal 40°C	30 g Standardreiniger	A 3,75	-1,50
1	Normal 40 <sup>0</sup> C	28,8 g Standardreiniger + 0,3 g Enzymgemisch + 0,9 g n-Octylamin	A 8,75	+3,5
2	Normal 40 <sup>0</sup> C	28,8 g Standardreiniger + 0,3 g Enzymgemisch + 0,9 g n-Dodecylamin	A 8,75	+3,5
3	Normal 40 <sup>o</sup> C	28,8 g Standardreiniger + 0,3 g Enzymgemisch + 0,9 g C <sub>12</sub> -C <sub>14</sub> -Alkylam 2 E0		+3,75
4	Normal 40 <sup>0</sup> C	28,8 g Standardreiniger + 0,3 g Enzymgemisch + 0,9 g C <sub>12</sub> -C <sub>14</sub> -Alkylam		+3,25
5	Normal 40 <sup>0</sup> C	23,8 g Standardreinige: + 0,3 g Enzymgemisch + 0,9 g n-Dodecyl-trime ammoniumchlorid	thyl-	+2,00
6	Normal 40 °(	28,8 g Standardreinige + 0,3 g Enzymgemisch + 0,9 g n-Octyl-trimeth ammoniumchlorid	y1-	+2,00
7	Normal 40 <sup>0</sup>	C 28,8 g Standardreinige + 0,3 g Enzymgemisch + 0,9 g C <sub>12</sub> -C <sub>18</sub> - Alkyla		+2,00
8	Normal 40 <sup>C</sup>	C 28,8 g Standardreinige + 0,3 g Enzymgemisch + 0,9 g C <sub>12</sub> -C <sub>18</sub> -alkyl- methylammonium	tri-	+1,00

Tabelle 2 Fortsetzung

Nr.	Programm	Rezeptur	Benotung Rindertalg- entfernung	Zu Reini- ger B - E (65°C)
9	Normal 40°C	28,8 g Reiniger B + 0,3 g Enzymgemisch + 0,9 g Octylamin	6,5	+1,5
10	Normal 40 <sup>0</sup> C	28,8 g Reiniger C + 0,3 g Enzymgemisch + 0,9 g Octylamin	7,0	+1,5
11	Normal 40°C	28,8 g Reiniger D + 0,3 g Enzymgemisch + 0,9 g Octylamin	7,25	+2,0
12	Normal 40 <sup>0</sup> C	28,8 g Reiniger E + 0,3 g Enzymgemisch + 0,9 g Octylamin	8,25	+2,75

# Tabelle 3

<del></del>				D 1	Zu
Nr.	* Programm	Re	zeptur	Benotung Hafer- flocken	Reiniger A (65°C)
А	Normal 65°C	30 g Sta	ndardreiniger	A 5,00	_
В	Normal 40 <sup>0</sup> C	30 g Sta	andardreiniger	A 4,25	-0,75
1	Normal 40 <sup>0</sup> C	28,8 g Sta + 0,3 g Ena + 0,9 g n-0		A 5,75	<b>+</b> 0,75
2	Normal 40 <sup>0</sup> C	+ 0,3 g En:	andardreiniger zymgemisch Dodecylamin	A 5,00	± 0
3	Normal 40 <sup>0</sup> C	28,8 g St + 0,3 g En + 0,9 g C <sub>1</sub>	andardreiniger zymgemisch 2 <sup>-C</sup> 14 <sup>-Alkylamin</sup> 2 EO	A 5,00	± 0
4	Normal 40 <sup>0</sup> C	+ 0,3 g En	andardreiniger zymgemisch 2 <sup>-C</sup> 14 <sup>-Alkylami</sup>		+0,25
5	Normal 40 <sup>0</sup> C	+ 0,3 g En + 0,9 g n-	andardreiniger zymgemisch Dodecyl-trime- nylammoniumchlo		+ 1,00
6	Normal 40 <sup>O</sup> (	+ 0,3 g Er + 0,9 g n-	andardreiniger zymgemisch Octyl-trimethy moniumchlorid		+ 1,00
7	Normal 40 <sup>o</sup>	+ 0,3 g Er	andardreiniger nzymgemisch 12 <sup>-C</sup> 18 <sup>-Alkylami</sup>	•	<u>+</u> 0
8	Normal 40 <sup>o</sup>	+ 0,3 g E	tandardreiniger nzymgemisch 12 <sup>-C</sup> 18 <sup>-Alkyl-tr ethylammoniumch</sup>	i-	± 0

Patentanmeldung D 6975 EP

- 17 -

HENKEL KGaA ZR-FE/Patente

Fortsetzung Tabelle 3

			Benotung	Zu Reini- ger B - E
Nr.	Programm	Rezeptur	Haferflocken	$\triangle$ (65°C)
9	Normal 40 <sup>0</sup> C	28,8 g Reiniger B + 0,3 g Enzymgemisc + 0,9 g Octylamin	5,5 h	+0,5
10	Normal 40 <sup>0</sup> C	28,8 g Reiniger C + 0,3 g Enzymgemisc + 0,9 g Octylamin	5,25 h	+0,25
11	Normal 40 <sup>0</sup> C	28,8 g Reiniger D + 0,3 g Enzymgemisc + 0,9 g Octylamin	5,75 h	+0,25
12	Normal 40 <sup>0</sup> C	28,8 g Reiniger E + 0,3 g Enzymgemisc + 0,9 g Octylamin	6 :h	+1,0

• • •

HENKEL KGaA ZR-FE/Patente

# Tabelle 4

			<u>E</u>	Benotung	Zu Reiniger A
Nr.	Programm	Rezeptur		Stärke	$\Delta_{(65^{\circ}\text{C})}$
A	Normal 65 <sup>0</sup> C	30 g Standardreiniger	Α	5,00	-
В	Normal 40°C	30 g Standardreiniger	Α	3,75	-1,25
1		28,8 g Standardreiniger + 0,3 g Enzymgemisch + 0,9 g n-Octylamin	A	5,00	± 0
2		28,8 g Standardreiniger + 0,3 g Enzymgemisch + 0,9 g n-Dodecylamin	Α	5,00	<u>+</u> 0
3		28,8 g Standardreiniger + 0,3 g Enzymgemisch + 0,9 g C <sub>12</sub> -C <sub>14</sub> -Alkylamin 2 EO		5,75	+0,75
4		28,8 g Standardreiniger + 0,3 g Enzymgemisch + 0,9 g C <sub>12</sub> -C <sub>14</sub> -Alkylamin		5,75	+0,7
5	Normal 40 <sup>0</sup> C	28,8 g Standardreiniger + 0,3 g Enzymgemisch + 0,9 g n-Dodecyl-tri- .methylammoniumchlo	-	6,75	+1,7
6	Normal 40 <sup>O</sup> C	28,8 g Standardreiniger + 0,3 g Enzymgemisch + 0,9 g n-Octyl-trimethy ammoniumchlorid		7,00	+2,0
7	Normal 40 °C	28,8 g Standardreiniger + 0,3 g Enzymgemisch + 0,9 g C <sub>12</sub> -C <sub>18</sub> -Alkylami		7,00	+2,0
8	Normal 40 <sup>O</sup> C	28,8 g Standardreiniger + 0,3 g Enzymgemisch + 0,9 g C <sub>12</sub> -C <sub>18</sub> -Alkyl-tr methylammoniumchlo	i-	5 <b>,</b> 75	+0,7

Tabelle 4 Fortsetzung

Nr.	Programm	Rezeptur	Benotung Stärke	Zu Reini- ger B - E (65°C)
9	Normal 40 <sup>0</sup> C	28,8 g Reiniger B + 0,3 g Enzymgemisch + 0,9 g Octylamin	6,5	+1,0
10	Normal 40 <sup>0</sup> C	28,8 g Reiniger C + 0,3 g Enzymgemisch + 0,9 g Octylamin	8,75	+4,0
11	Normal 40 <sup>0</sup> C	28,8 g Reiniger D + 0,3 g Enzymgemisch + 0,9 g Octylamin	6,75	+2,25
12	Normal 40 <sup>0</sup> C	28,8 g Reiniger E + 0,3 g Enzymgemisch + 0,9 g Octylamin	8,25	+3,25

25

#### Patentansprüche

- 1. Geschirreinigungsmittel auf Basis von polymeren Alkaliphosphaten und/oder deren Austauschstoffen, Alkalisilikaten, Alkalicarbonaten sowie gegebenenfalls Aktivsauerstoff abspaltenden Verbindungen und schwach schäumenden nichtionischen Tensiden, dadurch gekennzeichnet, daß sie Enzyme und primäre  $C_8-C_{18}-$ Alkylamine, die gegebenenfalls alkoxyliert oder quaterniert sein können, enthalten.
- 2. Mittel nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß 10 sie aus einer Kombination aus
  - bis 50, vorzugsweise 10 bis 40 Gew.-% eines polymeren Alkaliphosphates aus der Gruppe der Alkalidiphosphate und Alkalitriphosphate,
- bis 60, vorzugsweise 5 bis 50 Gew.-% an wasserun-15 löslichen, komplexbildenden Zeolithen vom Typ NaA oder NaX bzw. deren Gemischen oder wasserlöslichen organischen Komplexierungsmittel für Calcium, wobei wenigstens eine dieser Verbindungen oder eines der poly-20 meren Alkaliphosphate anwesend sein muß,
  - 10 bis 60, vorzugsweise 20 bis 50 Gew.-% Alkalimetasilikat,
  - 2 bis 40, vorzugsweise 5 bis 30 Gew.-% Natriumcarbonat.
  - 0 bis 20, vorzugsweise 5 bis 20 Gew.-% Natriumhydrogencarbonat,
  - 1 bis 20, vorzugsweise 1 bis 15 Gew.-% Wasserglas,

- O,1 bis 5, vorzugsweise O,5 bis 3 Gew.-% eines
  Enzyms oder Enzymgemisches aus der Gruppe
  der Hydrolasen, vorzugsweise Amylasen,
  Proteasen und Lipasen,
- 5 O,1 bis 10, vorzugsweise 0,5 bis 5 Gew.-% an primären  $C_8$ - $C_{18}$ -Alkylaminen, die gegebenenfalls noch alkoxyliert oder durch Methylhalogenide oder Dimethylsulfat quaterniert sein können,
- 10 0 bis 10, vorzugsweise 0,5 bis 5 Gew.-% an aktivsauerstoffabspaltenden Verbindungen,
  gegebenenfalls auch Aktivatoren für diese
  und
- O bis 5, vorzugsweise 0,5 bis 2 Gew.-% eines schwachschäumenden nichtionogenen Tensids aus der Gruppe der Alkylenoxidaddukte an  $C_{12}^{-C}C_{18}^{-Alkanole}$ , Nonylphenol oder an Polypropylenglykole der Molgewichte 900 bis 4 000 bestehen.