



⑫

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

⑳ Anmeldenummer : **94111805.1**

⑤① Int. Cl.⁶ : **C11D 3/39**

㉔ Anmeldetag : **26.07.94**

③① Priorität : **26.07.93 DE 4325039**

④③ Veröffentlichungstag der Anmeldung :
01.02.95 Patentblatt 95/05

⑧④ Benannte Vertragsstaaten :
**AT BE CH DE DK ES FR GB GR IE IT LI LU MC
NL PT SE**

⑦① Anmelder : **JOH. A. BENCKISER GmbH**
Benckiserplatz 1
D-67059 Ludwigshafen (DE)

⑦② Erfinder : **Hertling, Ludwig**
Haydnstrasse 4
D-68647 Biblis (DE)
Erfinder : **Deisinger, Christa**
Haardtstrasse 6
D-67158 Ellerstadt (DE)
Erfinder : **Wäschbach, Guido, Dr.**
Lüderitzstrasse 35
D-68219 Mannheim (DE)
Erfinder : **Magg, Harald, Dr.**
Stahlbühlring 53
D-68526 Ladenburg (DE)

⑦④ Vertreter : **Lederer, Franz, Dr. et al**
Lederer, Keller & Riederer
Patentanwälte
Prinzregentenstrasse 16
D-80538 München (DE)

⑤④ **Maschinengeschirrspülmittel.**

- ⑤⑦ Die Erfindung betrifft ein mildalkalisches Maschinengeschirrspülmittel enthaltend ein Bleichmittel auf Sauerstoffbasis sowie weitere übliche Bestandteile, das dadurch gekennzeichnet ist, daß es eine Kombination aus
- a) einem oder mehreren Aktivatoren und
 - b) einem oder mehreren verkapselten Zusatzmitteln,
- enthält, welche sicherstellt, daß am Ende des Reinigungsganges im alkalischen Milieu, der Bleichmittelgehalt der Spülflotte im wesentlichen vollständig abgebaut ist.

Die Erfindung betrifft ein mildalkalisches Maschinengeschirrspülmittel enthaltend ein Bleichmittel auf sauerstoffbasis sowie weitere übliche Bestandteile.

Mildalkalische, chlorfreie Reiniger, die ein Bleichmittel auf Sauerstoffbasis enthalten, neigen unter bestimmten Bedingungen dazu Silber zu verfärben, insbesondere dann, wenn Aktivsauerstoff in den ersten Zwischenspülgang verschleppt wird (Laugenverschleppung) und gleichzeitig aufgrund der Verdünnung durch Frischwasser der pH-Wert herabgesetzt wird.

Es wurde gefunden, daß insbesondere bei einem pH-Wert von 6-9 solche Silberverfärbungen gravierend sind. Bei einem Einsatz von mildalkalischen Reinigern, selbst wenn diese in der Spülflotte einen pH-Wert von über 10 einstellen, ergibt sich im ersten Zwischenspülgang ein pH-Wert von 8-9, der genau im kritischen Bereich liegt.

Das Problem der Silberverfärbung ist bekannt und wird insbesondere in der DE-OS 41 28 672 ausführlich behandelt. Nach der Lehre der DE-OS 41 28 672 wird dieses Problem dadurch gelöst, daß stark alkalische Mittel verwendet werden zur Verhinderung des Anlaufens von Silberbestecken. Als stark alkalische Mittel werden solche verstanden, die einen pH-Wert von oberhalb von 11 einstellen. Diese bekannten, stark alkalischen Reinigungsmittel besitzen einen Gehalt an Persäure oder von mit organischen Bleichaktivatoren versetzten Peroxyverbindungen. Bei einem Gehalt von 3-10 Gew.% an Peroxyverbindung, bezogen auf das gesamte Mittel, können diese bekannten Reinigungsmittel zusätzlich einen Gehalt von 0,5-5 Gew.% an organischen Bleichaktivatoren, bezogen auf das gesamte Mittel, enthalten.

Diese aus der DE-OS 41 28 672 bekannten Reinigungsmittel besitzen jedoch den Nachteil, daß sie stark alkalisch sind, was gerade durch die moderne mildalkalische Reinigergeneration vermieden werden soll.

In weiteren Versuchen, die zu der vorliegenden Erfindung führten, wurde gefunden, daß es für die Vermeidung der Silberverfärbung darauf ankommt, daß wenn der pH-Wert der Spülflotte auf unter 9 absinkt, was bei Verwendung von mildalkalischen Reinigern bereits im ersten Zwischenspülgang der Fall ist, die Spülflotte keinen Aktivsauerstoffgehalt mehr besitzt. Durch Laugenverschleppung in den ersten Zwischenspülgang werden regelmäßig Aktivsauerstoffverbindungen übertragen. Bei einem mildalkalischen Produkt liegt der Aktivsauerstoffgehalt im allgemeinen bei 1-1,5 %, das heißt bei einer Dosierung von 20 g Reiniger liegen im Reinigungsgang 200-300 mg Aktivsauerstoff vor. Messungen ergaben, daß bei einem Ausgangswert von 225 mg Aktivsauerstoff am Ende des Reinigungsganges noch etwa 50 % der Ausgangsmenge vorhanden ist und im ersten Zwischenspülgang noch ca. 10 % des Aktivsauerstoffs vorliegt. Dies zeigt, daß bei Verwendung von mildalkalischen Maschinengeschirrspülmitteln im Zwischenspülgang ideale Bedingungen für eine Silberverfärbung vorliegen.

Die Erfindung bezieht sich also auf mildalkalische Maschinengeschirrspülmittel, die im allgemeinen bei Anwendungskonzentration einen pH-Wert der Spülflotte von unter 11 bewirken. Im allgemeinen soll der pH-Wert der Spülflotte solcher mildalkalischer Maschinengeschirrspülmittel bei 9-11, vorzugsweise bei 9,5-10,8 liegen.

In ihrer allgemeinsten Form gibt die Erfindung die Lehre, einem solchen mildalkalischen Maschinengeschirrspülmittel Zusätze beizugeben, welche sicherstellen, daß am Ende des Reinigungsganges im alkalischen Milieu der Bleichmittelgehalt der Spülflotte im wesentlichen vollständig abgebaut ist. Unter im wesentlichen vollständig abgebaut versteht man einen Sauerstoffgehalt, der vollständig oder nahezu vollständig abgebaut ist.

Die Zusätze, welche den Abbau des Sauerstoffgehaltes am Ende des Reinigungsganges bewirken, bestehen aus einer Kombination aus

- a) einem oder mehreren Aktivatoren und
- b) einem oder mehreren verkapselten Zusatzmitteln.

Als Zusatzmittel geeignet ist beispielsweise ein verkapseltes, für den Sauerstoffabbau geeignetes Enzym, wie beispielsweise Peroxydase, z.B. Katalase.

Oder das Zusatzmittel kann ein verkapseltes Reduktionsmittel, beispielsweise Thiosulfat, sein.

Auch geeignet als Zusatzmittel ist ein verkapseltes Schwermetall oder dessen Verbindung, wie beispielsweise Kupfer, Eisen, Mangan, Zink oder Titan, welches in der Lage ist, das Bleichmittel katalytisch zu zersetzen.

Methoden zur Verkapselung solcher Zusatzmittel sind bekannt. Geeignet ist ein Überzug, der sich erst allmählich löst, wie beispielsweise Paraffin. Es ist auch möglich, das Zusatzmittel in Form einer Tablette in einer größeren Tablette des Reinigungsmittels aufzunehmen.

Eine weitgehende Zersetzung des Bleichmittels wird bereits erreicht, wenn der Sauerstoff-Aktivator in einer Menge von oberhalb des stöchiometrischen Verhältnisses zu dem Bleichmittel eingesetzt wird. Als Sauerstoff-Aktivatoren eignen sich TAED (Tetraacetythylenediamin), TAGU (Tetraacetylglucuril), GPA (Glucosepentaacetat), NOBS (Natriumnonaoxybenzolsulfonat), PAG (Pentaacetyl-glucose), DADHT (Diacetyldioxohexahydrotriazin), oder ISA (Isatosäureanhydrid). Besonders bevorzugt wird TAED (Tetraace-

tylethylendiamin).

TAED ist ein modernes Waschmitteladditiv, welches durch Umsetzung mit Wasserstoffperoxid zu Persäuren führt. Es setzen sich zwei Moleküle Wasserstoffperoxid mit einem Molekül TAED um. Bei allen Rezepturen ist deshalb nach der Herstellervorschrift darauf zu achten, daß mindestens 2 Mol Perborat auf 1 Mol TAED eingesetzt werden. In der Praxis setzt man einen deutlich höheren Überschuß an Perborat ein (vergl. TAED-Prospekt der Fa. Hoechst).

Vorzugsweise wird nun der Sauerstoff-Aktivator entgegen der bisherigen Anwendungsempfehlungen im stöchiometrischen Überschuß gegenüber dem Bleichmittel eingesetzt.

Als Bleichmittel auf Sauerstoffbasis eignet sich Natriumperborat, Natriumpercarbonat und/oder Kaliummonopersulfat oder bekannte stabilisierte Qualitäten dieser Stoffe. Besonders bevorzugt wird Natriumperborat-Monohydrat.

Das stöchiometrische Verhältnis von TAED zum Bleichmittel wie beispielsweise Natriumperborat beträgt 0,5:1. Vorzugsweise wird also der Sauerstoff-Aktivator in einem Molverhältnis zum Bleichmittel von über 0,5:1, vorzugsweise von mindestens 0,65:1, eingesetzt.

Besonders bevorzugt wird ein Maschinengeschirrspülmittel, bei dem der Aktivator TAED und das Bleichmittel Natriumperborat-Monohydrat ist, wobei der Aktivator in einem Gewichtsverhältnis zum Bleichmittel von mindestens 1,14:1, vorzugsweise von mindestens 1,5:1 vorliegt.

Bei Einsatz anderer Aktivatoren und/oder anderer Bleichmittel werden die bevorzugten Mol- bzw. Gewichts-Verhältnisse entsprechend berechnet.

Erfindungsgemäß wird eine Kombination aus einem oder mehreren Aktivatoren und verkapselten Zusatzmitteln eingesetzt.

Aus der nachstehenden Tabelle geht hervor, daß bei einem TAED/Natriumperborat-Monohydrat-Verhältnis von 1,5, wie es erfindungsgemäß bevorzugt wird, eine hohe Menge an Aktivsauerstoff genutzt wird und dennoch nur eine sehr geringe Menge an Aktivsauerstoff in den ersten Zwischenspülgang verschleppt wird. Der genutzte Aktivsauerstoffgehalt ist also ebenso hoch wie bei einem TAED/Perborat-Verhältnis von 0,27, der Restsauerstoffgehalt am Ende des Reinigungsganges und der in den ersten Zwischenspülgang verschleppte Sauerstoffgehalt sind aber nur sehr gering.

TAED/Perborat Gew.-Verhältnis	Ausgangswert Oa	Restsauerstoffgehalt Ende Reinigungsgang	genutzter Oa	in den 1. Zwischenspülgang verschleppt
0,27	225 mg	118 mg	107 mg	26 mg
0,53	225 mg	70 mg	155 mg	15 mg
1,0	120 mg	26 mg	94 mg	8 mg
1,5	120 mg	12 mg	108 mg	3 mg

Die erfindungsgemäßen mildalkalischen Maschinengeschirrspülmittel enthalten ferner weitere übliche Bestandteile. Hierzu gehören Natriumcarbonat, Natrium- oder Kaliumsilikate, wie beispielsweise Natriumdisilikat, Phosphate, wie beispielsweise Natriumtripolyphosphat, Builder und puffernd wirkende Substanzen wie beispielsweise Trinatriumcitrat, sowie Tenside, insbesondere nichtionische Tenside, die in einer Gesamtmenge bis zu 5, vorzugsweise bis zu 2 Gew. % vorliegen können. Vorzugsweise enthalten die erfindungsgemäßen Geschirrspülmittel auch die in solchen Mitteln üblichen Enzyme, wie Amylase und/oder Protease.

Beispiele

	Beispiel 1	Beispiel 2	Beispiel 3	Vergleichs- beispiel A	Beispiel 5	Beispiel 6	Beispiel 7	Vergleichs- beispiel B
Natriumcarbonat	21,5	21,5	20,5	23,0	18,5	18,5	17,5	22,0
Natriumtripolyphosphat					48,0	48,0	48,0	48,0
Natriumdisilikat	20,0	20,0	20,0	20,0	20,0	20,0	20,0	20,0
Natriumperborat	4,0	4,0	4,0	7,5	4,0	4,0	4,0	7,5
Natriumpolycarboxylat	5,0	5,0	5,0	5,0				
TAED	6,0	6,0	6,0	2,0	6,0	6,0	6,0	
Amylase/Protease	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5
Nonionic	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0
Trinatriumcitrat	40,0	40,0	40,0	40,0				
Verkapselte Catalase	1,0				1,0			
Verkapseltes Mn-Salz		1,0				1,0		
Verkapseltes Reduktionsmittel			2,0				2,0	

Anwendungstest

Die Maschinengeschirrspülmittel der Beispiele 1-3 und 5-7 Vergleichsbeispiele A und B wurden unter folgenden Versuchsbedingungen getestet:

Eine Haushaltsgeschirrspülmaschine wurde mit Geschirr und Silberbesteck beladen, welches folgende Schmutzbelastung besaß:

50 ml einer Mischung aus	Ketchup	25 g
	Senf	25 g
	Bratensoße	25 g
	Kartoffelstärke	5 g
	Benzoessäure	1 g
	Eigelb	3
	Milch	500 g
	Wasser	700 g
20 Programmabläufe;	Wasserhärte	18-20 °d

Ergebnisse:

Bei Anwendung der Maschinengeschirrspülmittel der Beispiele 1-3 und 5-7 waren Silber, Geschirr und Maschine blank.

Bei Anwendung der Maschinengeschirrspülmittel der Vergleichsbeispiele A und B war das Silber stark verfärbt.

Patentansprüche

1) Mildalkalisches Maschinengeschirrspülmittel enthaltend ein Bleichmittel auf Sauerstoffbasis sowie weitere übliche Bestandteile, dadurch gekennzeichnet, daß es eine Kombination aus

a) einem oder mehreren Aktivatoren und

b) einem oder mehreren verkapselten Zusatzmitteln enthält, welche sicherstellt, daß am Ende des Reinigungsganges im alkalischen Milieu, der Bleichmittelgehalt der Spülflotte im wesentlichen vollständig abgebaut ist.

2) Maschinengeschirrspülmittel nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß das Zusatzmittel ein verkapseltes sauerstoffzersetzendes Enzym ist.

3) Maschinengeschirrspülmittel nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß das Zusatzmittel ein verkapseltes Reduktionsmittel ist.

4) Maschinengeschirrspülmittel nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß das Zusatzmittel ein verkapseltes Schwermetall oder dessen Verbindung ist, welches in der Lage ist das Bleichmittel katalytisch zu zersetzen.

5) Maschinengeschirrspülmittel nach einem der vorgehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß als Aktivator TAED, TAGU, GPA, NOBS, DPDDA, PAG, DADHT oder ISA eingesetzt wird.

6) Maschinengeschirrspülmittel nach einem der vorgehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß als Bleichmittel Natriumperborat, Natriumpercarbonat und/oder Kaliummonopersulfat oder stabilisierte Qualitäten dieser Stoffe eingesetzt wird.

7) Maschinengeschirrspülmittel nach Anspruch 5 und 6, dadurch gekennzeichnet, daß der Aktivator TAED ist und in einem Molverhältnis zum Bleichmittel von über 0,5:1, vorzugsweise von mindestens 0,65:1 vorliegt.

8) Maschinengeschirrspülmittel nach Anspruch 5 und 6, dadurch gekennzeichnet, daß der Aktivator TAED ist und in einem Gewichtsverhältnis zu Natriumperborat-monohydrat als Bleichmittel von mindestens 1,14:1, vorzugsweise mindestens 1,5:1 vorliegt.

9) Maschinengeschirrspülmittel nach Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, daß das Schwermetall Kupfer, Eisen, Mangan, Zink oder Titan ist.

5

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55



Europäisches
Patentamt

EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

Nummer der Anmeldung

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			EP 94111805.1
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betrifft Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int. Cl. 6)
D, A	<u>DE - A - 4 128 672</u> (HENKEL) * Beispiele; Ansprüche 1, 2, 5, 6 * --	1, 4-7, 9	C 11 D 3/39
A	<u>EP - A - 0 541 475</u> (VIKING INDUSTRIES) * Beispiele 2, 3 * ----	5, 6	
			RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (Int. Cl. 6)
			C 11 D
Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt.			
Recherchenort WIEN		Abschlußdatum der Recherche 17-10-1994	Prüfer SEIRAFI
KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTEN X : von besonderer Bedeutung allein betrachtet Y : von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer anderen Veröffentlichung derselben Kategorie A : technologischer Hintergrund O : nichtschriftliche Offenbarung P : Zwischenliteratur T : der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze E : älteres Patentedokument, das jedoch erst am oder nach dem Anmeldedatum veröffentlicht worden ist D : in der Anmeldung angeführtes Dokument L : aus andern Gründen angeführtes Dokument & : Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument			