

(19)



Europäisches Patentamt

European Patent Office

Office européen des brevets



(11)

EP 0 697 036 B1

(12)

EUROPÄISCHE PATENTSCHRIFT

(45) Veröffentlichungstag und Bekanntmachung des
Hinweises auf die Patenterteilung:
28.07.1999 Patentblatt 1999/30

(51) Int Cl.⁶: **C11D 3/00**, C11D 3/20,
C11D 3/28, C11D 3/30,
C11D 3/33, C11D 3/34,
C11D 17/06

(21) Anmeldenummer: **94917579.8**

(22) Anmeldetag: **02.05.1994**

(86) Internationale Anmeldenummer:
PCT/EP94/01387

(87) Internationale Veröffentlichungsnummer:
WO 94/26860 (24.11.1994 Gazette 1994/26)

(54) **SILBERKORROSIONSSCHUTZMITTEL II**

SILVER-CORROSION PROTECTION AGENT (II)

PRODUITS DE PROTECTION DE L'ARGENT CONTRE LA CORROSION II

(84) Benannte Vertragsstaaten:
AT BE CH DE DK ES FR GB IT LI NL PT SE

(30) Priorität: **08.05.1993 DE 4315397**
12.11.1993 DE 4338724

(43) Veröffentlichungstag der Anmeldung:
21.02.1996 Patentblatt 1996/08

(73) Patentinhaber: **Henkel Kommanditgesellschaft
auf Aktien**
40191 Düsseldorf (DE)

(72) Erfinder:
• **HÄRER, Jürgen**
D-40597 Düsseldorf (DE)
• **BLUM, Helmut**
D-40595 Düsseldorf (DE)
• **BURG, Birgit**
D-46519 Alpen (DE)

- **HOLDERBAUM, Thomas**
D-40789 Monheim (DE)
- **BUCHMEIER, Willi**
D-40822 Mettmann (DE)
- **JESCHKE, Peter**
D-41468 Neuss (DE)
- **SPECKMANN, Horst-Dieter**
D-40764 Langenfeld (DE)
- **WIECHMANN, Frank**
D-40229 Düsseldorf (DE)
- **NITSCH, Christian**
D-40591 Düsseldorf (DE)

(56) Entgegenhaltungen:

EP-A- 0 135 226	EP-A- 0 346 112
EP-A- 0 504 091	WO-A-94/07981
WO-A-94/16045	US-A- 2 788 329
US-A- 3 549 539	US-A- 3 759 829

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

EP 0 697 036 B1

Beschreibung

[0001] Es ist eine allgemein bekannte Tatsache, daß Silber, auch dann, wenn es nicht in Gebrauch ist, "anläuft". Es ist nur eine Frage der Zeit, bis es dunkle, bräunliche, bläuliche bis blauschwarze Flecken bekommt oder sich insgesamt verfärbt und damit im üblichen Sprachgebrauch "angelaufen" ist.

[0002] Auch bei der maschinellen Reinigung von Tafelsilber treten in der Praxis immer wieder Probleme in Form von Anlaufen und Verfärben der Silberoberflächen auf. Silber kann hier auf schwefelhaltige Substanzen, die im Spülwasser gelöst bzw. dispergiert sind, reagieren, denn bei der Reinigung von Geschirr in Haushaltsgeschirrspülmaschinen (HGSM) werden Speisereste und damit u. a. auch Senf, Erbsen, Ei und sonstige schwefelhaltige Verbindungen in die Spülflotte eingebracht. Auch die während des maschinellen Spülens viel höheren Temperaturen und die längeren Kontaktzeiten mit den schwefelhaltigen Speiseresten begünstigen im Vergleich zum manuellen Spülen das Anlaufen von Silber. Durch den intensiven Reinigungsprozeß in der Spülmaschine wird die Silberoberfläche außerdem vollständig entfettet und dadurch empfindlicher gegenüber chemischen Einflüssen.

[0003] Bei der Anwendung aktivchlorhaltiger Reiniger kann das Anlaufen durch schwefelhaltige Verbindungen weitgehend verhindert werden, da diese Verbindungen durch Oxidation der sulfidischen Funktionen in Sekundärreaktion zu Sulfonen oder Sulfaten umgesetzt werden.

[0004] Das Problem des Silberanlaufens wurde jedoch wieder aktuell, als alternativ zu den Aktivchlorverbindungen Aktivsauerstoffverbindungen, wie beispielsweise Natriumperborat oder Natriumpercarbonat eingesetzt wurden, welche zur Beseitigung bleichbarer Anschmutzungen, wie beispielsweise Teeflecken/Teebeläge, Kaffeerückstände, Farbstoffe aus Gemüse, Lippenstiftreste und dergleichen dienen.

[0005] Diese Aktivsauerstoffverbindungen werden vor allem in modernen niederalkalischen maschinellen Spülmitteln der neuen Reinigergeneration zusammen mit Bleichaktivatoren eingesetzt. Diese modernen Mittel bestehen im allgemeinen aus den folgenden Funktionsbausteinen: Builderkomponente (Komplexbildner/Dispergiermittel), Alkaliträger, Bleichsystem (Bleichmittel + Bleichaktivator), Enzyme und Netzmittel (Tenside).

[0006] Auf die veränderten Rezepturparameter der neuen aktivchlorfreien Reinigergeneration mit abgesenkten pH-Werten und aktivierter Sauerstoffbleiche reagieren die Silberoberflächen grundsätzlich empfindlicher. Während des maschinellen Spülens setzen diese Mittel im Reinigungsgang das eigentlich bleichende Agens Wasserstoffperoxid bzw. Aktivsauerstoff frei. Die bleichende Wirkung der aktivsauerstoffhaltigen Reiniger wird durch Bleichaktivatoren verstärkt, so daß schon bei niedrigen Temperaturen eine gute Bleichwirkung erzielt wird. In Gegenwart dieser Bleichaktivatoren bildet sich als reaktive Zwischenverbindung Peressigsäure. Unter diesen veränderten Spülbedingungen bilden sich in Gegenwart von Silber nicht nur sulfidische, sondern durch den oxidierenden Angriff der intermediär gebildeten Peroxide bzw. des Aktivsauerstoffs bevorzugt oxidische Beläge auf den Silberoberflächen. Unter hoher Salzbelastung können zusätzlich chloridische Beläge entstehen. Verstärkt wird das Anlaufen des Silbers außerdem durch höhere Restwasserhärten während des Reinigungsganges.

[0007] Die Vermeidung der Silberkorrosion, d.h. die Bildung sulfidischer, oxidischer oder chloridischer Beläge auf Silber ist das Thema zahlreicher Veröffentlichungen. Die Korrosion von Silber wird in diesen Beschreibungen vor allem durch sogenannte Silberschutzmittel verhindert.

[0008] Aus der britischen Patentschrift GB 1 131 738 sind alkalische Geschirrspülmittel bekannt, die als Korrosionsinhibitor für Silber Benzotriazole enthalten. In der amerikanischen Patentschrift US 3 549 539 werden stark alkalische, maschinell anwendbare Geschirreinigungsmittel beschrieben, die als Oxidationsmittel u.a. Perborat mit einem organischen Bleichaktivator enthalten können. Als Anlaufverhinderungsmittel werden Zusätze u.a. ebenfalls von Benzotriazol und auch Eisen(III)chlorid empfohlen. Dabei werden pH-Werte von vorzugsweise 7 - 11,5 genannt. In den europäischen Patentschriften EP 135 226 und EP 135 227 werden schwach alkalische, maschinell anwendbare Geschirrspülmittel mit einem Gehalt an Peroxyverbindungen und Aktivatoren beschrieben, die als Silberschutzmittel u.a. Benzotriazole und Fettsäuren enthalten können. Schließlich ist aus der deutschen Offenlegungsschrift DE 41 28 672 bekannt, daß Peroxyverbindungen, die durch Zusatz bekannter organischer Bleichaktivatoren aktiviert werden, in stark alkalischen Reinigungsmitteln das Anlaufen von Silberteilen verhindern.

[0009] Überraschenderweise wurde nun gefunden, daß organische redoxaktive Substanzen, insbesondere die üblicherweise in Oxidationsfärbemitteln verwendeten, bisher noch nicht als Silberkorrosionsschutzmittel beschriebenen Kuppler- und/oder Entwicklerverbindungen die Korrosion von Silber in maschinellen Geschirrspülmaschinen wirksam verhindern.

[0010] Gegenstand der Erfindung ist die Verwendung von organischen redoxaktiven Substanzen in Geschirreinigerzubereitungen als Silberkorrosionsschutzmittel, wobei die organische redoxaktive Substanz eine Kuppler- und/oder Entwicklerverbindung ist, ausgewählt aus der Gruppe der Diaminopyridine, Aminohydroxypyridine, Dihydroxypyridine, heterocyclischen Hydrazone, Aminohydroxypyrimidine, Dihydroxypyrimidine, Tetraaminopyrimidine, Triaminohydroxypyrimidine, Diaminodihydroxypyrimidine, Dihydroxynaphtaline, Napthole, Hydroxychinoline, Aminochinoline, der primären aromatischen Amine, die ortho-, meta- oder para-Position eine weitere freie oder mit C₁-C₄-Alkyl- oder C₂-C₄-Hydroxyalkylgruppen substituierte Hydroxy- oder Aminogruppe haben, und der Di- oder Trihydroxybenzole.

[0011] Das Wort "Korrosion" ist in seiner weitesten in der Chemie gebräuchlichen Bedeutung auszulegen, insbesondere soll hier "Korrosion" für jede visuell gerade noch erkennbare Veränderung einer Metalloberfläche, hier Silber, stehen, sei es z. B. eine punktuelle Verfärbung, sei es z. B. ein großflächiges Anlaufen.

[0012] "Organische redoxaktive Substanzen" sind solche organischen Substanzen, die einer leicht ablaufenden reversiblen Oxidation und/oder Reduktion zugänglich sind. So fallen beispielsweise typische Komplexbildungsmittel wie z. B. EDTA oder Hydroxyethandiphosphonsäure und verwandte Verbindungen nicht unter diese Definition.

[0013] Die erfindungsgemäß zur Verhinderung der Silberkorrosion verwendeten Entwickler- und Kupplerverbindungen sind die Üblicherweise in Oxidationsfärbemitteln eingesetzten Substanzen aus den obengenannten Gruppen. Beispiele für solche Entwickler- und Kupplerverbindungen finden sich z.B. in "Venkataraman, The Chemistry of synthetic dyes, Vol. V, Academic Press New York/London, 1971, Seiten 478 - 495", sowie in der dort zitierten Literatur. Besonders zur Verhinderung der Silberkorrosion geeignet sind die Entwickler- bzw. Kupplerverbindungen ausgewählt aus der Gruppe p-Hydroxyphenylglycin, 2,4-Diaminophenol, 5-Chlor-2,3-pyridindiol, 1-(p-Aminophenyl)morpholin, Hydrochinon, Brenzcatechin, Hydroxyhydrochinon, Gallussäure, Phloroglucin, Pyrogallol.

[0014] Die organischen redoxaktiven Substanzen sind vorzugsweise gecoatet, d.h. vollständig mit einem wasser-dichten, bei den Reinigungstemperaturen aber leichtlöslichen Material überzogen, um ihre vorzeitige Zersetzung oder Oxidation bei der Lagerung zu verhindern. Bevorzugte Coatingmaterialien, die nach bekannten Verfahren, etwa Schmelzcoatingverfahren nach Sandwik aus der Lebensmittelindustrie, aufgebracht werden, sind Paraffine, Mikrowachse, Wachse natürlichen Ursprungs wie Carnaubawachs, Candelillawachs, Bienenwachs, höherschmelzende Alkohole wie beispielsweise Hexadecanol, Seifen oder Fettsäuren. Dabei wird das bei Raumtemperatur feste Coatingmaterial in geschmolzenem Zustand auf das zu coatende Material aufgebracht, z.B. indem feinteiliges zu coatendes Material in kontinuierlichem Strom durch eine ebenfalls kontinuierlich erzeugte Sprühnebelzone des geschmolzenen Coatingmaterials geschleudert wird. Der Schmelzpunkt muß so gewählt sein, daß sich das Coatingmaterial während der anschließenden Verwendung der Silberkorrosionsschutzmittel in der Geschirrspülmaschine leicht löst bzw. schnell aufschmilzt. Der Schmelzpunkt sollte daher für die meisten Anwendungen idealerweise im Bereich zwischen 45°C und 65°C und bevorzugt im Bereich 50°C bis 60°C liegen.

[0015] Insbesondere eignen sich die oben beschriebenen organischen redoxaktiven Substanzen jedoch zur Verhinderung der Silberkorrosion, wenn sie in niederalkalischen Reinigern zum maschinellen Reinigen von Geschirr enthalten sind. Dies ist um so überraschender, als diese Silberkorrosionsschutzmittel in ihrer Wirkung nicht durch die Anwesenheit von üblicherweise in niederalkalischen Reinigern enthaltenen Bleichmitteln auf Sauerstoffbasis beeinträchtigt werden.

[0016] Ein weiterer Erfindungsgegenstand sind deshalb niederalkalische Mittel zum maschinellen Reinigen von Geschirr, deren 1 Gew.-%ige Lösungen einen pH-Wert von 8 bis 11,5, vorzugsweise 9 bis 10,5 aufweisen, enthaltend 15 bis 60 Gew.-%, vorzugsweise 30 bis 50 Gew.-% einer wasserlöslichen Builderkomponente, 5 bis 25 Gew.-%, vorzugsweise 10 bis 15 Gew.-% eines Bleichmittels auf Sauerstoffbasis, 1 bis 10 Gew.-%, vorzugsweise 2 bis 6 Gew.-% eines organischen Bleichmittelaktivators, 0,1 bis 5 Gew.-%, vorzugsweise 0,5 bis 2,5 Gew.-% eines Enzyms, jeweils bezogen auf das gesamte Mittel, und Silberkorrosionsschutzmittel, wobei als Silberkorrosionsschutzmittel eine Kuppler- und/oder Entwicklerverbindungen ausgewählt aus der Gruppe der Diaminopyridine, Aminohydroxypyridine, Dihydroxypyridine, heterocyclischen Hydrazone, Aminohydroxypyrimidine, Dihydroxypyrimidine, Tetraaminopyrimidine, Triaminohydroxypyrimidine, Diaminodihydroxypyrimidine, Dihydroxynaphtaline, Naphtole, Hydroxychinoline, Aminochinoline, der primären aromatischen Amine, die in ortho-, meta- oder para-Position eine weitere freie oder mit C₁-C₄-Alkyl- oder C₂-C₄-Hydroxalkylgruppen substituierte Hydroxy- oder Aminogruppe haben und der Di- oder Trihydroxybenzole enthalten ist.

[0017] Bevorzugte Geschirreinigungsmittel enthalten Kuppler- und/oder Entwicklerverbindungen ausgewählt aus der Gruppe p-Hydroxyphenylglycin, 2,4-Diaminophenol, 5-Chlor-2,3-pyridin, 1-(p-Aminophenyl)-morpholin, Hydrochinon, Brenzcatechin, Hydroxyhydrochinon, Gallussäure, Phloroglucin, Pyrogallol sowie deren Mischungen.

[0018] Vorzugsweise sind die organischen redoxaktiven Substanzen in den erfindungsgemäßen Mitteln in einer Gesamtmenge von 0,05 bis 6 Gew.-%, vorzugsweise 0,2 bis 2,5 Gew.-%, bezogen auf das gesamte Mittel, enthalten.

[0019] Als wasserlösliche Builderkomponenten kommen prinzipiell alle in maschinellen Geschirreinigungsmitteln üblicherweise eingesetzten Builder in Frage, z. B. polymere Alkaliphosphate, die in Form ihrer alkalischen neutralen oder sauren Natrium- oder Kaliumsalze vorliegen können. Beispiele hierfür sind: Tetranatriumdiphosphat, Dinatriumdihydrogendiphosphat, Pentanatriumtriphosphat, sogenanntes Natriumhexametaphosphat sowie die entsprechenden Kaliumsalze bzw. Gemische aus Natriumhexametaphosphat sowie die entsprechenden Kaliumsalze bzw. Gemische aus Natrium- und Kaliumsalzen. Die Mengen an Phosphat liegen im Bereich von bis zu etwa 30 Gew.-%, bezogen auf das gesamte Mittel; vorzugsweise sind die erfindungsgemäßen Mittel jedoch frei von solchen Phosphaten. Weitere mögliche wasserlösliche Builderkomponenten sind z. B. organische Polymere nativen oder synthetischen Ursprungs, vor allem Polycarboxylate, die insbesondere in Hartwassersystemen als Co-Builders wirken. In Betracht kommen beispielsweise Polyacrylsäuren und Copolymere aus Maleinsäureanhydrid und Acrylsäure sowie die Natriumsalze dieser Polymersäuren. Handelsübliche Produkte sind z.B. Sokalan^(R) CP 5 und PA 30 von BASF, Alcosperse^(R) 175 oder 177

von Alco, LMW^(R) 45 N und SP02 N von Norsohaas. Zu den nativen Polymeren gehören beispielsweise oxidierte Stärke (z. B. Deutsche Patentanmeldung P 42 28 786.3) und Polyaminosäuren wie Polyglutaminsäure oder Polyasparaginsäure, z. B. der Firmen Cygnus bzw. SRCHEM.

[0020] Weitere mögliche Builderkomponenten sind natürlich vorkommende Hydroxycarbonsäuren wie z. B. Mono-, Dihydroxybernsteinsäure, α -Hydroxypropionsäure und Gluconsäure. Bevorzugte Builderkomponenten sind die Salze der Citronensäure, insbesondere Natriumcitrat. Als Natriumcitrat kommen wasserfreies Trinatriumcitrat bzw. vorzugsweise Trinatriumcitratdihydrat in Betracht. Trinatriumcitratdihydrat kann als fein- oder grobkristallines Pulver eingesetzt werden. In Abhängigkeit vom letztlich in den erfindungsgemäßen Mitteln eingestellten pH-Wert können auch die zu Citrat korrespondierenden Säuren vorliegen.

[0021] Als Bleichmittel auf Sauerstoffbasis kommen in erster Linie Natriumperboratmono- und -tetrahydrat oder Natriumpercarbonat in Betracht. Der Einsatz von Natriumpercarbonat hat Vorteile, da sich dieses besonders günstig auf das Korrosionsverhalten an Gläsern auswirkt. Das Bleichmittel auf Sauerstoffbasis ist deshalb vorzugsweise ein Percarbonat-Salz, insbesondere Natriumpercarbonat. Da Aktivsauerstoff erst bei erhöhten Temperaturen von allein seine volle Wirkung entfaltet, werden zu seiner Aktivierung in der Geschirrspülmaschine sogenannte Bleichmittelaktivatoren eingesetzt. Als organische Bleichmittelaktivatoren dienen z.B. PAG (Pentaacetylglucose), DADHT (1,5-Diacetyl-2,4-dioxo-hexahydro-1,3,5-triazin) und ISA (Isatosäureanhydrid), vorzugsweise jedoch N,N,N',N'-Tetraacetylthylen-diamin (TAED). Überdies kann auch der Zusatz geringer Mengen bekannter Bleichmittelstabilisatoren wie beispielsweise von Phosphonaten, Boraten bzw. Metaboraten und Metasilikaten sowie Magnesiumsalzen wie Magnesiumsulfat zweckdienlich sein.

[0022] Zur besseren Ablösung Eiweiß-, Fett- oder Stärke-haltiger Speisereste enthalten die erfindungsgemäßen Geschirreinigungsmittel Enzyme wie Proteasen, Amylasen, Lipasen und Cellulasen, beispielsweise Proteasen wie BLAP^(R) 140 der Firma Henkel; Optimase^(R) -M-440, Optimase^(R) -M-330, Opticlean^(R) -M-375, Opticlean^(R) -M-250 der Firma Solvay Enzymes; Maxacal^(R) CX 450.000, Maxapem^(R) der Firma Ibis; Savinase^(R) 4,0 T, 6,0 T, 8,0 T der Firma Novo; Esperase^(R) T der Firma Ibis und Amylasen wie Termamyl^(R) 60 T, 90 T der Firma Novo; Amylase-LT^(R) der Firma Solvay Enzymes oder Maxamyl^(R) P 5000, CXT 5000 oder CXT 2900 der Firma Ibis; Lipasen wie Lipolase^(R) 30 T der Firma Novo; Cellulasen wie Celluzym^(R) 0,7 T der Firma Novo Nordisk. Vorzugsweise enthalten die Geschirreinigungsmittel Proteasen und/oder Amylasen.

[0023] Vorzugsweise enthalten die erfindungsgemäßen Mittel zusätzlich die in üblichen niederalkalischen maschinellen Geschirreinigungsmitteln enthaltenen Alkaliträger wie z. B. Alkalisilikate, Alkalicarbonat und/oder Alkalihydrogencarbonate. Zu den üblicherweise eingesetzten Alkaliträgern zählen Carbonate, Hydrogencarbonate und Alkalisilikate mit einem Molverhältnis $\text{SiO}_2 / \text{M}_2\text{O}$ ($\text{M} = \text{Alkaliatom}$) von 1,5 : 1 bis 2,5 : 1. Alkalisilikate können dabei in Mengen von bis zu 30 Gew.-%, bezogen auf das gesamte Mittel, enthalten sein. Auf den Einsatz der hoch alkalischen Metasilikate als Alkaliträger wird vorzugsweise verzichtet. Das in den erfindungsgemäßen Mitteln bevorzugt eingesetzte Alkaliträgersystem ist ein Gemisch aus im wesentlichen Carbonat und Hydrogencarbonat, vorzugsweise Natriumcarbonat und Hydrogencarbonat, das in einer Menge von bis zu 60 Gew.-%, vorzugsweise 10 bis 40 Gew.-% bezogen auf das gesamte Mittel, enthalten ist. Je nachdem, welcher pH-Wert letztendlich gewünscht bzw. eingestellt wird, variiert das Verhältnis von eingesetztem Carbonat und eingesetztem Hydrogencarbonat; üblicherweise wird jedoch ein Überschuß an Natriumhydrogencarbonat eingesetzt, so daß das Gewichtsverhältnis zwischen Hydrogencarbonat und Carbonat im allgemeinen 1 : 1 bis 15 : 1 beträgt.

[0024] Den erfindungsgemäßen Mitteln können gegebenenfalls auch noch Tenside, insbesondere schwach schäumende nichtionische Tenside zugesetzt werden, die der besseren Ablösung fetthaltiger Speisereste, als Netzmittel, als Granulierhilfsmittel oder als Dispergierhilfsmittel zur besseren, homogenen Verteilung der vorgenannten Silberkorrosionsschutzmittel in der Spülflotte und auf den Silberoberflächen dienen. Ihre Menge beträgt dann bis zu 5 Gew.-%, vorzugsweise bis zu 2 Gew.-%. Üblicherweise werden extrem schaumarme Verbindungen eingesetzt. Hierzu zählen vorzugsweise C_{12} - C_{18} -Alkylpolyethylenglykol-polypropylenglykolether mit jeweils bei zu 8 Mol Ethylenoxid- und Propylenoxideinheiten im Molekül. Man kann aber auch andere, als schaumarm bekannte nichtionische Tenside verwenden, wie z. B. C_{12} - C_{18} -Alkylpolyethylenglykol-polybutylenglykolether mit jeweils bis zu 8 Mol Ethylenoxid- und Butylenoxideinheiten im Molekül, endgruppenverschlossene Alkylpolyalkylenglykolmischether sowie die zwar schäumen, aber ökologisch attraktiven C_8 - C_{14} -Alkylpolyglucoside mit einem Polymerisierungsgrad von etwa 1 - 4 (z. B. APG^(R) 225 und APG^(R) 600 der Firma Henkel) und/oder C_{12} - C_{14} -Alkylpolyethylenglykole mit 3 - 8 Ethylenoxideinheiten im Molekül. Es sollte eine gebleichte Qualität verwendet werden, da sonst ein braunes Granulat entsteht. Ebenfalls geeignet sind Tenside aus der Familie der Glucamide wie zum Beispiel Alkyl-N-Methyl-Glucamide (Alkyl = Fettalkohol mit der C-Kettenlänge C_6 - C_{14}). Es ist teilweise vorteilhaft, wenn die beschriebenen Tenside als Gemische eingesetzt werden, z. B. die Kombination Alkylpolyglykosid mit Fettalkoholethoxylaten oder Glucamide mit Alkylpolyglykosiden usw.

[0025] Sofern die Reinigungsmittel bei der Anwendung zu stark schäumen, können ihnen noch bis zu 6 Gew.-%, vorzugsweise etwa 0,5 bis 4 Gew.-% einer schaumdrückenden Verbindung, vorzugsweise aus der Gruppe der Silikonöle, Gemische aus Silikonöl und hydrophobierter Kieselsäure, Paraffinöl/Guerbetalkohole, Paraffine, hydropho-

bierter Kieselsäure, der Bisstearinsäureamide und sonstiger weiterer bekannter im Handel erhältliche Entschäumer zugesetzt werden. Weitere fakultative Zusatzstoffe sind z. B. Parfümöle.

[0026] Die erfindungsgemäßen Geschirrspülmittel liegen vorzugsweise als pulverförmige, granulare oder tablettenförmige Präparate vor, die in an sich üblicher Weise, beispielsweise durch Mischen, Granulieren, Walzenkompaktieren und/oder durch Sprühtrocknung hergestellt werden können.

[0027] Zur Herstellung von erfindungsgemäßen Reinigungsmitteln in Tablettenform geht man vorzugsweise derart vor, daß man alle Bestandteile in einem Mischer miteinander vermischt und das Gemisch mittels herkömmlicher Tablettenpressen, beispielsweise Exzenterpressen oder Rundläuferpressen, mit Preßdrücken im Bereich von $200 \cdot 10^5$ Pa bis $1\,500 \cdot 10^5$ Pa verpresst. Man erhält so problemlos bruchfeste und dennoch unter Anwendungsbedingungen ausreichend schnell lösliche Tabletten mit Biegefestigkeit von normalerweise über 150 N. Vorzugsweise weist eine derart hergestellte Tablette ein Gewicht von 15 g bis 40 g, insbesondere von 20 g bis 30 g auf, bei einem Durchmesser von 35 mm bis 40 mm.

[0028] Die Herstellung der Maschinengeschirrspülmittel in Form von nicht staubenden, lagerstabil rieselfähigen Pulvern und/oder Granulaten mit hohen Schüttdichten im Bereich von 750 bis 1000 g/l kennzeichnet sich dadurch, daß man in einer ersten Verfahrensteilstufe die Builder-Komponenten mit wenigstens einem Anteil flüssiger Mischungskomponenten unter Erhöhung der Schüttdichte dieses Vorgemisches vermischt und nachfolgend - gewünschtenfalls nach einer Zwischentrocknung - die weiteren Bestandteile des Maschinengeschirrspülmittels, darunter organische redoxaktive Substanzen, mit dem so gewonnenen Vorgemisch vereinigt.

[0029] Da ein eventueller Alkalicarbonat-Gehalt die Alkalität des Produktes stark beeinflußt, muß die Zwischentrocknung so durchgeführt werden, daß der Zerfall des Natriumbicarbonats zu Natriumcarbonat möglichst gering (oder zumindest möglichst konstant) ist. Ein zusätzlich durch die Trocknung entstehender Natriumcarbonat-Anteil müßte nämlich bei der Formulierung der Granulat-Rezeptur berücksichtigt werden. Niedrige Trocknungstemperaturen wirken dabei nicht nur dem Natriumbicarbonat-Zerfall entgegen, sondern erhöhen auch die Löslichkeit des granulierten Reinigungsmittels bei der Anwendung. Vorteilhaft ist daher beim Trocknen eine Zulufttemperatur, die einerseits zur Vermeidung des Bicarbonat-Zerfalls so gering wie möglich sein sollte und die andererseits so hoch wie nötig sein muß, um ein Produkt mit guten Lagereigenschaften zu erhalten. Bevorzugt ist beim Trocknen eine Zulufttemperatur von ca. 80°C. Das Granulat selbst sollte nicht auf Temperaturen über etwa 60°C erhitzt werden. In der ersten Teilstufe des Mischverfahrens wird der Builder in der Regel in Abmischung mit wenigstens einer weiteren Komponente des Geschirrspülmittels mit den Flüssigkomponenten beaufschlagt. In Betracht kommt hier beispielsweise eine Vorstufe, in der die Builder-Komponente in Abmischung mit Perborat mit den flüssigen nichtionischen Tensiden und/oder der Lösung der Duftstoffe beaufschlagt und innig vermischt wird. Nachfolgend werden die restlichen Komponenten zugegeben und das Gesamtgemisch in der Mischvorrichtung durchgearbeitet und homogenisiert. Die Mitverwendung zusätzlicher Flüssigkeitsmengen, insbesondere also der Einsatz von zusätzlichem Wasser, ist hier in der Regel nicht erforderlich. Das angefallene Stoffgemisch liegt dann als rieselfähiges nicht staubendes Pulver der gewünschten hohen Schüttdichte etwa im Bereich von 750 bis 1000 g/l vor.

[0030] Die Vorgranulate werden dann mit den noch fehlenden Komponenten des Geschirrspülmittels, darunter organische redoxaktive Substanzen, zum Fertigprodukt abgemischt. Die Mischzeit liegt in allen hier dargestellten Fällen sowohl in der Vorstufe der verdichtenden Abmischung unter Einfluß von Flüssigkomponenten wie in der nachfolgenden Endabmischung mit den weiteren Komponenten im Bereich weniger Minuten, beispielsweise im Bereich von 1 bis 5 Minuten.

[0031] In einer besonderen Ausführungsform kann es bei der Herstellung von feinen Granulatkörnern zweckmäßig sein, durch Abpudern der Oberfläche des gebildeten Granulatkorns eine weiterführende Stabilisierung und Egalisierung einzustellen. Geeignet sind hierzu insbesondere geringe Anteile an Wasserglaspulver bzw. pulverförmigem Alkalicarbonat.

[0032] Die zu verwendenden Mittel können sowohl in Haushaltsgeschirrspülmaschinen wie in gewerblichen Spülmaschinen eingesetzt werden. Die Zugabe erfolgt von Hand oder mittels geeigneten Dosiervorrichtungen. Die Anwendungskonzentrationen in der Reinigungsflotte betragen etwa 2 bis 8 g/l, vorzugsweise 2 bis 5 g/l.

[0033] Das Spülprogramm wird im allgemeinen durch einige auf den Reinigungsgang folgende Zwischenspülgänge mit klarem Wasser und einem Klarspülgang mit einem gebräuchlichem Klarspülmittel ergänzt und beendet. Nach dem Trocknen erhält man nicht nur ein völlig sauberes und in hygienischer Hinsicht einwandfreies Geschirr, sondern vor allem auch hellglänzende Silberbesteckteile.

Beispiele

[0034] Silberlöffel (Typ WMF, Hotelbesteck, Form Berlin) wurden mit einem Silberreiniger gereinigt, mit Benzin entfettet und getrocknet. Jeweils drei Löffel wurden dann in den Besteckkorb einer Haushaltsgeschirrspülmaschine (HGSM) Typ Bosch S 712 gegeben. Das Reinigungsprogramm (65°C, 16°dH) wurde nun gestartet und dem Reinigungsgang 50 g einer Anschmutzung (1) sowie 30 g des Reinigers direkt in die Maschine dosiert. Nach Beendigung

des Spül- und Trocknungsvorganges wurden die HGSM für 10 Minuten geöffnet, die Maschine wieder geschlossen und erneut in der gleichen Weise gespült. Nach dem 10. Spülgang wurden die Löffel entnommen und bewertet. Dazu wurden die Anlaufarben im Bereich von 0 bis 4 bewertet:

0 = kein Anlaufen, 1 = ganz/leichte Gelbfärbung, 2 = stärkere Gelbfärbung, 3 = ganzflächige Gold- bis Braunfärbung, 4 = Violett- bis Schwarzfärbung der Löffel; Werte im oberen linken Teil der Tabellen 1 bis 3.

[0035] Gleichzeitig wurde die Entfernung von Teeanschmutzung auf Porzellantgut beurteilt. Hier lag die Benotung zwischen 0 und 10 mit 0 = keine Tee-Entfernung und 10 = vollständige Tee-Entfernung; Werte im unteren rechten Teil der Tabellen 1 bis 3.

(1) Zusammensetzung der Anschmutzung:	
Ketchup:	25 g
Senf (extra scharf)	25 g
Bratensoße:	25 g
Kartoffelstärke:	5 g
Benzoessäure:	1 g
Eigelb:	3 Stück
Milch:	1/2 l
Margarine:	92 g
Stadtwasser:	608 ml

Herstellung der Teeanschmutzung

[0036] In einem Wasseraufbereitungskessel werden 16 l kaltes Stadtwasser (16°d) kurz zum Sieden erhitzt. Man läßt 96 g Schwarzen Tee im Nylonnetz bei geschlossenem Deckel für 5 Minuten ziehen und überführt den Tee in eine Tauchapparatur mit Heizung und Rührwerk.

60 Teetassen werden 25 mal im Ein-Minuten-Takt bei 70°C in den vorbereiteten Teesud getaucht. Anschließend werden die Tassen abgehängt und mit der Öffnung nach unten zum Trocknen auf ein Blech gelegt.

Reinigerzusammensetzung

[0037] Zuerst wurde folgendes niederalkalisches Grundprodukt hergestellt, dessen 1 Gew.-%ige Lösung in destilliertem Wasser einen pH-Wert von 9,5 ergab:

56,0 %	Trinatriumcitrat-dihydrat
36,1 %	Natriumhydrogencarbonat
6,1 %	Natriumcarbonat, wasserfrei
1,8 %	Gemisch nichtionischer Tenside aus APG 225 (C ₈ -C ₁₀ -Alkyloligoglucosid) und Dehydol ^(R) LS2 (C ₁₂ -C ₁₄ -Fettalkohol-2EO-ethoxylat) (1:1)

[0038] Mit diesem Grundprodukt wurden die mit der nachfolgenden Rezeptur vorgegebenen Testvariationen durchgeführt. Die Ergebnisse sind den Tabellen 1 bis 3 zu entnehmen.

81 - 86 Gew.-%	Grundprodukt
12 Gew.-%	Natriumpercarbonat
0 - 10 Gew.-%	TAED
0 - 3 Gew.-%	Brenzcatechin, Gallussäure oder Hydrochinon
1 Gew.-%	Protease
1 Gew.-%	Amylase

Tabelle 1**Teereinigung / Silberkorrosionsschutz**

Maschine: Bosch S 712
 Dosierung: 30 g
 Programm: 65 °C Universal
 Wasserhärte: 16 °dH

Tee: 1 = keine Reinigung
 10 = optimale Reinigung
 Silber: 0 = kein Anlauf
 4 = starker Anlauf

Redoxaktive Substanz Brenzcatechin		Noten: Silberanlauf / Tee					
3,0 %							
2,0 %	0	2			0	3	8
1,5 %	0	3			3	5	10
1,0 %	1	3			2	6	
0,5 %							
0,2 %							
0,0 %		2	5	7	10	10	10
	0 %	1,0 %	2,0 %	3,0 %	4,0 %	10,0 %	

TAED

Tabelle 2**Teereinigung / Silberkorrosionsschutz**

Maschine: Bosch S 712
 Dosierung: 30 g
 Programm: 65 °C Universal
 Wasserhärte: 16 °dH

Tee: 1 = keine Reinigung
 10 = optimale Reinigung
 Silber: 0 = kein Anlauf
 4 = starker Anlauf

Redoxaktive Substanz Gallussäure		Noten: Silberanlauf / Tee					
3,0 %					3	8	
2,0 %	4		4		4	9	
1,5 %							
1,0 %							
0,5 %							
0,2 %							
0,0 %							
	0,0 %	1,0 %	2,0 %	3,0 %	4,0 %	10,0 %	

TAED

Tabelle 3**Teereinigung / Silberkorrosionsschutz**

Maschine: Bosch S 712
 Dosierung: 30 g
 Programm: 65 °C Universal
 Wasserhärte: 16 °dH

Tee: 1 = keine Reinigung
 10 = optimale Reinigung
 Silber: 0 = kein Anlauf
 4 = starker Anlauf

Redoxaktive Substanz Hydrochinon		Noten: Silberanlauf / Tee					
3,0 %						0	8
2,0 %	0	0	0	0	2	3	6
1,5 %	0	1	1	2	3		
1,0 %	3	2	3	3	4		
0,5 %	4	3	4	4	4	10	
0,2 %	4	3	4	4	4		
0,0 %	4	3	4	4	4	4	10
	0,0 %	1,0 %	2,0 %	3,0 %	4,0 %	10,0 %	

TAED

[0039] Desweiteren wurden maschinelle Geschirrspülmittel der folgenden Zusammensetzungen hergestellt (siehe Tabelle 4). Als Silberkorrosionsschutzmittel wurden dabei die Verbindungen A - F eingesetzt:

A: p-Hydroxyphenylglycin

B: 2,4-Diaminophenol
 C: 5-Chlor-2,3-pyridindiol
 D: 1-(p-Aminophenyl)-morpholin
 E: 2-Hydroxy-4-aminopyrimidin
 F: 2,4-Dihydroxy-5-methylpyrimidin

Tabelle 4 (alle Angaben in Gew.-%)

	1	2	3	4	5	6
Soda	-	27	8	-	26	8
Na-hydrogencarbonat	-	-	31	-	-	30
Na-disilikat	35	20	-	35	20	-
Trinatriumcitrat-dihydrat	40	25,5	44	40	25,5	43
Polycarboxylat (Sokalan CP5 der Fa. BASF)	10	10	-	10	10	-
Na-percarbonat	-	10	10	-	10	10
Na-perborat-monohydrat	7	-	-	7	-	-
TAED	2	3	2	2	3	2
C ₁₂ -C ₁₄ -Fettaikoholethoxylat-(2EO) (Behydo 1 LS2 der Fa. Henkel)	1	0,75	1	1	0,75	1
C ₈ -C ₁₀ -Alkyloligogluco- sid (APG 225 der Fa. Henkel)	1	0,75	1	1	0,75	1
Protease	1,5	1	1	1,5	1	1
Amylase	1,5	1	1	1,5	1	1
Silberkorrosionsschutzmittel A-M	(A) 1	(B) 1	(C) 1	(D) 1	(E) 2	(F) 3
pH-Wert einer 1%igen wäßrigen Lösung	10,5	11	9,5	10,5	11	9,5

Fortsetzung Tabelle 4 (alle Angaben in Gew.-%)

	7	8	9	10	11
Soda	-	25,5	8	-	26
Na-hydrogencarbonat	-	-	29	-	-
Na-disilikat	34	19	-	34	18,5
Trinatriumcitrat-dihydrat	38	25	43	38	24
Polycarboxylat (Sokalan CP5 der Fa. BASF)	10	10	-	10	10
Na-percarbonat	-	10	10	-	10
Na-perborat-monohydrat	7	-	-	7	-
TAED	2	3	2	2	3
Fettsäureethoxylat (Dehydol LS2 der Fa. Henkel)	1	0,75	1	1	0,75
Alkyloligoglycosid (APG 225 der Fa. Henkel)	1	0,75	1	1	0,75
Protease	1,5	1	1	1,5	1
Amylase	1,5	1	1	1,5	1
Silberkorrosionsschutzmittel A-M	(A) 4	(B) 4	(C) 4	(D) 4	(E) 5
pH-Wert einer 1%igen wässrigen Lösung	10,5	11	9,5	10,5	11

[0040] Die Silberlöffel wurden durchweg mit 0 bis 1, d.h. "kein bis sehr schwaches Anlaufen", bewertet. Identische Zusammensetzungen, jedoch jeweils ohne Silberkorrosionsschutzmittel A - D verursachten auf Silberlöffeln Gelb- bis Violettfärbungen (Bewertung: 2 bis 4).

Elektrochemische Messungen

Probenvorbereitung:

[0041] Für die Untersuchungen wurde als Probenmaterial anstelle von Silberbesteck Silberdraht ($d = 2 \text{ mm}$, 99,99 %ig) verwendet. Von diesem Silberdraht wurden jeweils ca. 10 cm lange Stücke abgeschnitten und der in die Meßlösung eintauchende Teil der Probe mit SiC-Schleifpapier (600er Körnung) geschliffen. Anschließend wurden die Proben gut mit bidestilliertem Wasser gespült und evtl. anhaftende Schleifreste mit einem fusselfreien Tuch abgewischt. Dieser Vorgang wurde gegebenenfalls mehrfach wiederholt, bis die Probe optisch einen einwandfreien Eindruck hinterließ. Nach dem Schleifen der Proben wurden diese sofort für die Messung verwendet, um einer Reaktion des metallischen Silbers mit der Laborluft zuvorzukommen. Die effektive, in die Lösung eingetauchte Probenoberfläche betrug $0,70 \text{ cm}^2$.

Elektrolyte und Elektroden:

[0042] Die Experimente wurden in einer Duran-Glaszelle durchgeführt. Als Meßelektroden dienten die erwähnten Silberdrähte ($A = 0,70 \text{ cm}^2$). Die Gegenelektrode bestand aus einem Goldblech (99,99 %ig) mit einer Fläche von 1

cm². Als Bezugselektrode wurde auf Grund der alkalischen Elektrolytlösungen eine Hg/HgO/0,1 m NaOH-Elektrode gewählt, die über eine Haber-Luggin-Kapillare mit den Elektrolyten verbunden war. Die Messungen wurden mit 5 g/l Reiniger in Leitungswasser von 16°d und einer Salzbelastung von ca. 600 mg (Trockenrückstand) durchgeführt.

[0043] Beim Ansetzen der Reinigerlösungen wurde zunächst das niederalkalische Grundprodukt (siehe oben) gelöst und die Lösung auf 65°C erhitzt. Direkt vor der Messung wurden das Bleichmittel und der Bleichmittelaktivator und/oder das Silberkorrosionsschutzmittel zugegeben. Danach erfolgte die elektrochemische Messung. Während der elektrochemischen Experimente wurden die Elektrolytlösungen auf 65°C temperiert und mit Luft gespült.

Apparatur und Aufnahme der Meßkurven:

[0044] Zur Aufnahme der Stromspannungskurven wurde das Elektrodenpotential ausgehend von - 0,62, V bezogen auf die Standardwasserstoffelektrode (SHE), mit einer konstanten Geschwindigkeit erhöht. Nach einer Erhöhung von insgesamt 1,1 V wurde das Potential anschließend mit gleicher Geschwindigkeit erniedrigt. Hierzu diente ein Standardpotentiostat bestehend aus Mitkopplungsverstärker, Differenzverstärker, Addierer und Impedanzwandler, sowie ein Funktionsgenerator (Prodis 16 der Firma Intelligent Controls CLZ GmbH).

Ergebnisse:

[0045] Die Charakterisierung des Korrosionsverhaltens erfolgte an Hand von Stromspannungskurven. Wesentliche Informationen kommen dabei aus dem Nulldurchgang der Stromspannungskurve (Ruhepotential, das sich auch ohne äußere Potentialbeeinflussung von selbst einstellt) und der Steigung der Kurve am Nulldurchgang (reziproker Polarisationswiderstand) E. Heitz, R. Henkhaus, A. Rahmel, "Korrosionskunde im Experiment" Verlag Chemie (1983), Seiten 31 ff; H. Kaesche, "Die Korrosion der Metalle", 2. Auflage, Springer Verlag (1979), Seiten 117 ff. Dabei verschiebt sich durch den Zusatz des Silberkorrosionsschutzmittels das Potential des Nulldurchgangs zu niedrigeren Werten und die Steigung nimmt ab. Also wird die Silberkorrosion durch den Zusatz der Silberkorrosionsschutzmittel auch elektrochemisch meßbar erheblich reduziert.

Zusammensetzung Reiniger	Lage Nulldurchgang E (mV) (SHE)	Steigung im Nulldurchgang di/dE (mA/V)
Grundprodukt (86 %) + 12 % Percarbonat + 2 % Hydrochinon	319	0,5

Patentansprüche

- Verwendung von organischen redoxaktiven Substanzen in Geschirreinigerzubereitungen als Silberkorrosionsschutzmittel,
dadurch gekennzeichnet, daß die organische redoxaktive Substanz eine Kuppler- und/oder Entwicklerverbindung ist ausgewählt aus der Gruppe der Diaminopyridine, Aminohydroxypyridine, Dihydroxypyridine, heterocyclischen Hydrazone, Aminohydroxypyrimidine, Dihydroxypyrimidine, Tetraaminopyrimidine, Triaminohydroxypyrimidine, Diaminodihydroxypyrimidine, Dihydroxynaphtaline, Naphtole, Hydroxychinoline, Aminochinoline, der primären aromatischen Amine, die in ortho-, meta- oder para-Position eine weitere freie oder mit C₁-C₄-Alkyl- oder C₂-C₄-Hydroxyalkylgruppen substituierte Hydroxy- oder Aminogruppe haben und der Di- oder Trihydroxybenzole.
- Verwendung nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Kuppler- bzw. Entwicklerverbindung ausgewählt ist aus der Gruppe p-Hydroxyphenylglycin, 2,4-Diaminophenol, 5-Chlor-2,3-pyridindiol, 1-(p-Aminophenyl)-morpholin, Hydrochinon, Brenzcatechin, Hydroxyhydrochinon, Gallussäure, Phloroglucin, Pyrogallol.
- Niederalkalisches Mittel zum maschinellen Reinigen von Geschirr, dessen 1 Gew.-%ige Lösung einen pH-Wert von 8 bis 11,5, vorzugsweise 9 bis 10,5 aufweist, enthaltend 15 bis 60 Gew.-%, vorzugsweise 30 - 50 Gew.-% einer wasserlöslichen Builderkomponente, 5 bis 25 Gew.-%, vorzugsweise 1D - 15 Gew.-% eines Bleichmittels auf Sauerstoffbasis, 1 bis 10 Gew.-%, vorzugsweise 2 bis 6 Gew.-% eines organischen Bleichmittelaktivators, 0,1 bis 5 Gew.-%, vorzugsweise 0,5 bis 2,5 Gew.-% eines Enzyms, jeweils bezogen auf das gesamte Mittel, und Silberkorrosionsschutzmittel, dadurch gekennzeichnet, daß als Silberkorrosionsschutzmittel eine Kuppler- und/oder Entwicklerverbindung ausgewählt aus der Gruppe der Diaminopyridine, Aminohydroxypyridine, Dihydroxypyridine, heterocyclischen Hydrazone, Aminohydroxypyrimidine, Dihydroxypyrimidine, Tetraaminopyrimidine,

Triaminohydroxypyrimidine, Diaminodihydroxypyrimidine, Dihydroxynaphtaline, Naphtole, Hydroxychinoline, Aminochinoline, der primären aromatischen Amine, die in ortho-, meta- oder para-Position eine weitere freie oder mit C₁-C₄-Alkyl- oder C₂-C₄-Hydroxyalkylgruppen substituierte Hydroxy- oder Aminogruppen haben, und der Di- oder Trihydroxybenzole enthalten ist.

4. Mittel nach Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet, daß die Kuppler- bzw. Entwicklerverbindung ausgewählt ist aus der Gruppe p-Hydroxyphenylglycin, 2,4-Diaminophenol, 5-Chlor-2,3-pyridindiol, 1-(p-Aminophenyl)morpholin, Hydrochinon, Brenzcatechin, Hydroxyhydrochinon, Gallussäure, Phloroglucin, Pyrogallol.
5. Mittel nach Anspruch 3 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß die organischen redoxaktiven Substanzen in einer Menge von 0,05 bis 6 Gew.-%, vorzugsweise 0,2 bis 2,5 Gew.-%, bezogen auf das gesamte Mittel, enthalten sind.
6. Mittel nach Anspruch 3 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß die wasserlösliche Builderkomponente ein Salz der Citronensäure, vorzugsweise Natriumcitrat, ist.
7. Mittel nach Anspruch 3 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß das Bleichmittel auf Sauerstoffbasis ein Percarbonat-Salz, vorzugsweise Natriumpercarbonat, ist.
8. Mittel nach Anspruch 3 bis 7, dadurch gekennzeichnet, daß der organische Bleichmittelaktivator N,N,N'-Tetraacetythylen-diamin (TAED) ist.
9. Mittel nach Anspruch 3 bis 8, dadurch gekennzeichnet, daß das Enzym eine Amylase und/oder eine Protease ist.
10. Mittel nach Anspruch 3 bis 9, dadurch gekennzeichnet, daß es zusätzlich bis zu 60 Gew.-%, vorzugsweise 10 bis 40 Gew.-%, bezogen auf das gesamte Mittel, eines Alkaliträgersystems bestehend im wesentlichen aus Carbonat und Hydrogencarbonat, vorzugsweise Natriumcarbonat und Natriumhydrogencarbonat, enthält.
11. Mittel nach Anspruch 3 bis 10, dadurch gekennzeichnet, daß es zusätzlich bis zu 5 Gew.-%, vorzugsweise bis zu 2 Gew.-% bezogen auf das gesamte Mittel, Tenside, vorzugsweise schwach schäumende nichtionische Tenside, enthält.
12. Mittel nach Anspruch 3 bis 11, dadurch gekennzeichnet, daß es in Tablettenform vorliegt und durch Vermischen aller seiner Bestandteile in einem Mischer und Verpressen des Gemisches mittels einer Tablettenpresse bei Preßdrücken von $2 \cdot 10^7$ Pa bis $1,5 \cdot 10^8$ Pa erhältlich ist.
13. Mittel nach Anspruch 3 bis 12, dadurch gekennzeichnet, daß es als Pulver oder Granulat vorliegt und eine Schüttdichte von 750 g/l bis 1000 g/l aufweist.

Claims

1. The use of organic redox-active substances in dishwashing detergents as corrosion inhibitors for silver, characterized in that the organic redox-active substance is a primary and/or secondary intermediate selected from the group of diaminopyridines, aminohydroxypyridines, dihydroxypyridines, heterocyclic hydrazones, aminohydroxypyrimidines, dihydroxypyrimidines, tetraaminopyrimidines, triaminohydroxypyrimidines, diaminodihydroxypyrimidines, dihydroxynaphthalenes, naphthols, hydroxyquinolines, aminoquinolines, primary aromatic amines with another free or C₁₋₄-alkyl- or C₂₋₄-hydroxyalkyl-substituted hydroxy or amino group in the ortho, meta or para position and di- or trihydroxybenzenes.
2. The use claimed in claim 1, characterized in that the primary or secondary intermediate is selected from the group consisting of p-hydroxyphenylglycine, 2,4-diaminophenol, 5-chloro-2,3-pyridinediol, 1-(p-aminophenyl)-morpholine, hydroquinone, pyrocatechol, hydroxyhydroquinone, gallic acid, phloroglucinol, pyrogallol.
3. A low-alkali machine dishwashing detergent of which 1% by weight solutions have a pH value of 8 to 11.5 and preferably 9 to 10.5 and which contain 15 to 60% by weight and preferably 30 to 50% by weight of a watersoluble builder component, 5 to 25% by weight and preferably 10 to 15% by weight of an oxygen-based bleaching agent, 1 to 10% by weight and preferably 2 to 6% by weight of an organic bleach activator, 0.1 to 5% by weight and preferably 0.5 to 2.5% by weight of an enzyme, based on the detergent as a whole, and silver corrosion inhibitors,

characterized in that a primary and/or secondary intermediate selected from the group of diaminopyridines, aminohydroxypyridines, dihydroxypyridines, heterocyclic hydrazones, aminohydroxypyrimidines, dihydroxypyrimidines, tetraaminopyrimidines, triaminohydroxypyrimidines, diaminodihydroxypyrimidines, dihydroxynaphthalenes, naphthols, hydroxyquinolines, aminoquinolines, primary aromatic amines with another free or C₁₋₄-alkyl- or C₂₋₄-hydroxyalkyl-substituted hydroxy or amino group in the ortho, meta or para position and di- or trihydroxybenzenes is present as the silver corrosion inhibitor.

4. A detergent as claimed in claim 3, characterized in that the primary or secondary intermediate is selected from the group consisting of p-hydroxyphenylglycine, 2,4-diaminophenol, 5-chloro-2,3-pyridinediol, 1-(p-aminophenyl)-morpholine, hydroquinone, pyrocatechol, hydroxyhydroquinone, gallic acid, phloroglucinol, pyrogallol.
5. A detergent as claimed in claims 3 to 4, characterized in that the organic redox-active substances are present in a quantity of 0.05 to 6% by weight and preferably in a quantity of 0.2 to 2.5% by weight, based on the detergent as a whole.
6. A detergent as claimed in claims 3 to 5, characterized in that the watersoluble builder component is a salt of citric acid, preferably sodium citrate.
7. A detergent as claimed in claims 3 to 6, characterized in that the oxygen-based bleaching agent is a percarbonate salt, preferably sodium percarbonate.
8. A detergent as claimed in claims 3 to 7, characterized in that the organic bleach activator is N,N,N',N'-tetraacetyl ethylenediamine (TAED).
9. A detergent as claimed in claims 3 to 8, characterized in that the enzyme is an amylase and/or protease.
10. A detergent as claimed in claims 3 to 9, characterized in that it additionally contains up to 60% by weight and preferably 10 to 40% by weight, based on the detergent as a whole, of an alkali carrier system consisting essentially of carbonate and hydrogen carbonate, preferably sodium carbonate and sodium hydrogen carbonate.
11. A detergent as claimed in claims 3 to 10, characterized in that it additionally contains up to 5% by weight and preferably up to 2% by weight, based on the detergent as a whole, of surfactants, preferably low-foaming nonionic surfactants.
12. A detergent as claimed in claims 3 to 11, characterized in that it is present in tablet form and is obtainable by mixing all its ingredients in a mixer and tableting the resulting mixture in a tableting press under pressures of 2·10⁷ Pa to 1.5·10⁸ Pa.
13. A detergent as claimed in claims 3 to 12, characterized in that it is present in the form of a powder or granules and has an apparent density of 750 g/l to 1000 g/l.

Revendications

1. Utilisation de substances organiques à activité redox dans des préparations de nettoyeurs pour la vaisselle comme agents de protection contre la corrosion de l'argent, caractérisée en ce que la substance organique à activité redox est un composé copulateur et/ou développateur, sélectionné parmi le groupe des diaminopyridines, aminohydroxypyridines, dihydroxypyridines, hydrazones hétérocycliques, aminohydroxypyrimidines, dihydroxypyrimidines, tétraaminopyrimidines, triaminohydroxypyrimidines, diaminodihydroxypyrimidines, dihydroxynaphtalènes, naphthols, hydroxyquinoléines et aminoquinoléines, des amines aromatiques primaires, qui possèdent en position ortho, méta ou para un autre groupe hydroxy ou amino libre ou substitué par des groupes alkyle en C₁-C₄ ou hydroxyalkyle en C₂-C₄, et des di- ou des trihydroxybenzènes.
2. Utilisation selon la revendication 1, caractérisée en ce que le composant copulateur et/ou développateur est sélectionné parmi le groupe de substances suivant: p-hydroxyphénylglycine, 2,4-diaminophénol, 5-chloro-2,3-pyridinediol, 1-(p-aminophényl)-morpholine, hydroquinone, pyrocatechine, hydroxyhydroquinone, acide gallique, phloroglucine et pyrogallol.

3. Produit faiblement alcalin pour le lavage de la vaisselle en machine, dont les solutions à 1 % en poids présentent un pH de 8 à 11,5, de préférence de 9 à 10,5, renfermant 15 à 60 % en poids, de préférence 30 à 50 % en poids d'un composant adjuvant soluble dans l'eau, 5 à 25 % en poids, de préférence 10 à 15 % en poids d'un agent de blanchiment à base d'oxygène, 1 à 10 % en poids, de préférence 2 à 6 % en poids, d'un activateur de blanchiment organique, 0,1 à 5 % en poids, de préférence 0,5 à 2,5 % en poids d'une enzyme, dans chaque cas par rapport à la totalité du produit, ainsi que des agents de protection contre la corrosion de l'argent, caractérisé en ce qu'est contenu comme agent de protection contre la corrosion de l'argent, un composé copulateur et/ou développateur sélectionné parmi le groupe des diaminopyridines, aminohydroxypyridines, dihydroxypyridines, hydrazones hétérocycliques, aminohydroxypyrimidines, dihydroxypyrimidines, tétraaminopyrimidines, triaminohydroxypyrimidines, diaminodihydroxypyrimidines, dihydroxynaphtalènes, naphthols, hydroxyquinoléines et aminoquinoléines, des amines aromatiques primaires, qui possèdent en position ortho, méta ou para un autre groupe hydroxy ou amino libre ou substitué par des groupes alkyle en C₁-C₄ ou hydroxyalkyle en C₂-C₄, et des di- ou des trihydroxybenzènes.
4. Produit selon la revendication 3, caractérisé en ce que le composé copulateur ou développateur est sélectionné parmi le groupe de substances suivant: p-hydroxyphénylglycine, 2,4-diaminophénol, 5-chloro-2,3-pyridinediol, 1-(p-aminophényl)-morpholine, hydroquinone, pyrocatechine, hydroxyhydroquinone, acide gallique, phloroglucine et pyrogallol.
5. Produit selon les revendications 3 à 4, caractérisé en ce que les substances organiques à activité redox sont contenues dans une proportion de 0,05 à 6 % en poids, de préférence de 0.2 à 2.5 % en poids par rapport à la totalité du produit.
6. Produit selon les revendications 3 à 5, caractérisé en ce que le composant adjuvant soluble dans l'eau est un sel de l'acide citrique, de préférence le citrate de sodium.
7. Produit selon les revendications 3 à 6, caractérisé en ce que l'agent de blanchiment à base d'oxygène est un sel percarbonate, de préférence le percarbonate de sodium.
8. Produit selon les revendications 3 à 7, caractérisé en ce que l'activateur de blanchiment est la N,N,N',N'-tétraacétyléthylènediamine (TAED).
9. Produit selon les revendications 3 à 8, caractérisé en ce que l'enzyme est une amylase et/ou une protéase.
10. Produit selon les revendications 3 à 9, caractérisé en ce qu'il renferme en plus jusqu'à 60 % en poids, de préférence 10 à 40 % en poids par rapport à la totalité du produit d'un système de matières porteuses de métaux alcalins, constitué essentiellement de carbonate et d'hydrogénocarbonate, de préférence de carbonate et d'hydrogénocarbonate de sodium.
11. Produit selon les revendications 3 à 10, caractérisé en ce qu'il renferme en plus jusqu'à 5 % en poids, de préférence jusqu'à 2 % en poids par rapport à la totalité du produit de tensioactifs, de préférence de surfactifs non ioniques faiblement moussants.
12. Produit selon les revendications 3 à 11, caractérisé en ce qu'il est présent sous forme de comprimés et obtainable par mélange de tous ses ingrédients dans un mélangeur et pressage du mélange à l'aide d'une machine à fabriquer les comprimés ou pastilleuse à des pressions de compression atteignant 200 . 10⁵ à 1 500 . 10⁵ Pa.
13. Produit selon les revendications 3 à 12, caractérisé en ce qu'il est présent sous forme de poudre ou de granulé et possède une densité en vrac de 750 à 1000 g/l.