

(19)



Europäisches Patentamt

European Patent Office

Office européen des brevets



(11)

EP 0 860 496 A2

(12)

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

(43) Veröffentlichungstag:

26.08.1998 Patentblatt 1998/35

(51) Int. Cl.⁶: **C11D 7/34**, C11D 7/06

(21) Anmeldenummer: **98102753.5**

(22) Anmeldetag: **18.02.1998**

(84) Benannte Vertragsstaaten:

**AT BE CH DE DK ES FI FR GB GR IE IT LI LU MC
NL PT SE**

Benannte Erstreckungsstaaten:

AL LT LV MK RO SI

(30) Priorität: **20.02.1997 DE 29703010 U**

26.11.1997 DE 19752375

(71) Anmelder:

Brauns-Heitmann GmbH & Co. KG

34414 Warburg (DE)

(72) Erfinder: **Gibbels, Uwe, Dr.**

34414 Warburg (DE)

(74) Vertreter:

**Langmaack, Jürgen, Dipl.-Ing. et al
Patentanwälte**

Maxton . Maxton . Langmaack

Postfach 51 08 06

50944 Köln (DE)

(54) **Reinigungsmittel für Silberbad**

(57) Die Erfindung betrifft ein Reinigungsmittel für die Entfernung von Verunreinigungen auf Silberoberflächen für die Anwendung im Haushalt, das wenigstens ein reduktives Bleichmittel und wenigstens eine Substanz als Alkalispender enthält, vorzugsweise in der Zusammensetzung von 5 bis 90 % reduktivem Bleichmittel, 95-10 % Alkalispender (Angaben in Gew.-%).

EP 0 860 496 A2

Beschreibung

Die Erfindung betrifft ein Reinigungsmittel zum Reinigen von Silberoberflächen in einer wässrigen Lösung in einem offenen Behälter.

Für die Reinigung von Silbergegenständen, beispielsweise Silberbestecken stehen im Haushalt verschiedene Mittel zur Verfügung, die auf ganz unterschiedlichen Wirkungsmechanismen basieren. Zum einen gibt es elektrolytisch wirkende Systeme, bei denen ein unedles Metall wie beispielsweise eine Aluminiumfolie oder auch eine Aluminiumplatte in eine Elektrolyt enthaltende Lösung gelegt wird. Als Elektrolyt werden beispielsweise Natriumchlorid, Natriumcarbonat oder auch saure Verbindungen wie beispielsweise Citronensäure verwendet. Im Prinzip ist eine Vielzahl Verschiedenster Elektrolyse denkbar. Wichtig ist, daß die Leitfähigkeit der wässrigen Lösung erhöht wurde. Das zu reinigende Silberteil wird in die Elektrolytlösung gegeben und in Kontakt mit dem unedlen Metall gebracht. Hierdurch bildet sich ein Lokalelement aus und die auf dem Silber vorhandenen Anlauffarben, meistens bestehend aus Silbersulfid und Silberoxid, werden auf elektrochemischen Wege zu elementarem Silber reduziert und somit das Silber gereinigt.

Der Nachteil dieser bekannten Verfahren ist die relativ geringe Reinigungsgeschwindigkeit, wodurch der Anwender regelmäßig veranlagt wird das Besteck längere Zeit in dem elektrolytischen Reinigungsbad aufzubewahren, wodurch auch die auf dem Silber vorhandenen gewünschten Anlauffarben in Form eines Zierdekors mit entfernt werden. Dieser Vorgang ist aus Sicht des Anwenders neben der langen Zeitdauer sehr unerwünscht. Das Verfahren arbeitet im übrigen nicht immer ausreichend zuverlässig und schnell genug, was vom Anwender als ausgesprochen lästig gefunden wird.

Weiterhin gibt es sogenannte Silberputzmittel, die im wesentlichen aus Abrasivstoffen gemischt mit Verdickungsmitteln und weiteren Hilfsstoffen wie beispielsweise Parfümölen oder auch Wachsen und Wachsemulsionen bestehen. Diese Reinigungsmittel sind in der Anwendung sehr mühselig, da jedes einzelne Silberteil mit ihnen mechanisch abgerieben werden muß, was eine - verursacht durch den schwarzen Silberabrieb - sehr unangenehme, schmutzige Angelegenheit ist und außerdem dazu führt, daß unnötigerweise von der Silberoberfläche Silber abgetragen wird. Außerdem ist es bei diesem Verfahren notwendig die Silberteile anschließend noch einmal gründlich nachzuwaschen, um Putzmittlrückstände von der Silberoberfläche zu entfernen. Dies ist insbesondere auch bei Eßbesteck wichtig.

Eine dritte Gruppe von Reinigungsmitteln arbeitet schließlich mit organischen und anorganischen Säuren und Thioharnstoff als Reduktionsmittel. Diese Bäder entfernen zwar teilweise sehr schnell die Verunreinigung von Silberoberflächen und wirken auch nicht abra-

siv wie Silberpolierpasten, sind jedoch aufgrund des Säuregehaltes und des damit verbundenen niedrigen pH-Wertes von in der Regel pH 2 bis unter 1 und des Gehaltes an Thioharnstoff für den Gebrauch in Privathaushalt nicht ungefährlich, da insbesondere Thioharnstoff eine Substanz ist, die gesundheitsschädigende Wirkungen haben kann.

Ein weiterer Nachteil dieser Bäder besteht darin, daß jeweils nur einzelne, oder zumindest sehr wenige Besteckteile, und diese meistens noch nicht einmal vollständig in das Bad eingetaucht werden können, wodurch insbesondere die Reinigung von größeren Bestecksätzen auf einmal oder größeren Silbergegenständen eine sehr zeitraubende Angelegenheit werden kann. Überdies ist die Entsorgung derartiger Bäder nicht unproblematisch. Des weiteren tritt bei der Reinigung von Silber mit diesen Bädern in Folge des sehr niedrigen pH-Wertes eine Schwefelwasserstoffentwicklung auf, die zu einer unangenehmen Geruchsbelästigung führt.

Der Erfindung liegt also die Aufgabe zugrunde ein geeignetes Tauchbad zu entwickeln, das auf Silber nicht abrasiv wirkt, eine sehr hohe Reaktionsgeschwindigkeit hat, aus möglichst wenig toxischen Bestandteilen aufgebaut ist, sich leicht entsorgen läßt und einfach anzuwenden ist. Es sollte außerdem eine Anwendungsart möglich sein, bei der schwarze Zierdekore nicht abgetragen werden. Das Verfahren sollte außerdem nicht nur die sehr schnelle Reinigung einzelner kleinerer Silberteile ermöglichen, sondern auch für die Reinigung großer Mengen von massivsilbernen und versilberten Gegenständen, wie beispielsweise größeren Bestecksätzen, aber auch einzelner größerer Gegenstände wie beispielsweise Kerzenleuchtern geeignet sein.

Diese Aufgabenstellung wird gemäß der Erfindung gelöst durch ein Reinigungspulver für die reduktive Reinigung von Silber, das wenigstens ein reduktives Bleichmittel und wenigstens eine Substanz als Alkalispender enthält, vorzugsweise in der Zusammensetzung von ca. 5-90 Gew.-% reduktivem Bleichmittel und 95 bis 10 Gew.-% Alkalispender.

Man gibt das zu reinigende Silber in eine wässrige Lösung des erfindungsgemäßen Reinigungsmittels in Form eines Tauchbades, in welches das Silber vollständig eingetaucht wird, hält das Silber und über einen im wesentlichen durch den Verfärbungsgrad vorgegebenen Zeitraum von wenigstens 10 sec. bis zu 10 min. eingetaucht und bedeckt. Die Reinigungslösung, nachfolgend als Tauchbad bezeichnet, wird dabei hergestellt durch das Auflösen des pulverigen Reinigungsmittels in der notwendigen Menge Wasser.

In bevorzugter Ausgestaltung des erfindungsgemäßen Reinigungsmittels wird eine pulverförmige Zusammensetzung vorgeschlagen, die zusammengesetzt ist aus

20-50 vorzugsweise 25 Gew.-% reduktivem Bleichmittel

5-75 Gew.-% Alkalispender

0-70 Gew.-% Streckmittel

Diese Zusammensetzung ist insbesondere bei der Verwendung von Natriumdithionit als reduzierendem Mittel vorteilhaft, da hierdurch das Gefährdungspotential des Natriumdithionits vermindert wird. Die Gefahr der Bildung von Schwefeldioxid und Schwefelwasserstoff bei Kontakt mit Säuren, was im Haushalt immer geschehen kann, ist vermindert. Auch das toxikologische Potential beim Verschlucken ist bei einem geringen Natriumdithionitgehalt von max. 25 % und einem hohen Gehalt an Alkalispendern ebenfalls erheblich reduziert. Hierbei ist es vorteilhaft wenn der Anteil an Alkalispendern mindestens 50 der Menge des Bleichmittels beträgt. Überraschend hat sich hierbei gezeigt, daß trotz des hohen Schwefelgehaltes von Natriumdithionit die zu reinigenden Silbergegenstände nicht geschwärzt werden.

Auch die Schwefeldioxidentwicklung bei Kontakt mit nur kleinen Mengen Wasser so wie die hierdurch bedingte geringere Wärmeentwicklung und die damit reduzierte Selbstentzündungsgefahr bietet einen erheblichen Vorteil. Die geringen Anteile von max. 25 % Natriumdithionit und entsprechend hohem Anteil Alkalispendern ist besonders vorteilhaft. Als Alkalispender kann in Ausgestaltung der Erfindung Natriumcarbonat und/oder Hydrogencarbonat verwendet werden. Bei dem erfindungsgemäßen Reinigungsmittel reichen bereits 0,1 g Natriumdithionit zusammen mit der vorgesehenen Menge Alkalispender für eine Reinigung aus. In der Praxis ist es vorteilhaft größere Konzentrationen zu wählen, da das Reduktionsmittel nicht nur während des Reinigungsvorganges der Silberoberfläche verbraucht wird, sondern auch durch Luftsauerstoff verbraucht werden kann. Eine praxisgerechte Reinigungslösung soll daher ca. 1-5 g/l reines Natriumdithionit enthalten, damit der Abverbrauch durch Luftsauerstoff praktisch nicht mehr ins Gewicht fällt und außerdem auch sehr große Mengen, beispielsweise kompletter Satz eines Silberbesteckes mit der gleichen Lösung gereinigt werden kann.

Das Reinigungsmittel kann sowohl bei Raumtemperatur, als auch bei Kochtemperatur des Wassers angewendet werden. Je nach der gewählten Temperatur und des Verschmutzungsgrades des Silbers bestimmt sich die notwendige Tauchzeit in der Reinigungslösung. Bei stärkeren Verschmutzungen und Raumtemperatur kann es notwendig sein das Silber für einige Stunden in der Reinigungslösung zu belassen. Bei normalerweise im Haushalt auftretenden Verschmutzungen bzw. Intensitäten der Anlauffarben und einer Reinigungslösungstemperatur von ca. 80-100 °C kann bereits eine Tauchzeit von 10 sec. für einen sehr guten Reinigungseffekt ausreichend sein.

Besonders vorteilhaft ist ein Einsatz von 1 - 5 g Natriumdithionit pro Liter Reinigungslösung bei einer Temperatur von ca. 80-100 °C und einer daraus resul-

tierenden Reinigungszeit von ca. 10-30 sec.

Für die Reinigungslösung wird als reduktives Bleichmittel bevorzugt Natriumdithionit eingesetzt. Es können aber auch Sulfoxylsäurederivate, Thioharnstoffdioxid und andere verwendet werden. Für die Alkalispender kommen Alkalicarbonat und/oder Alkalihydrogencarbonat und/oder Alkaliphosphate und/oder Alkalihydrogenphosphate und/oder Alkalitriborate und/oder Natriumaluminiumsilikate und/oder Alkalisesquicarbonat und/oder Alkalisulfite in Betracht. Als Streckmittel sind vorgesehen Alkalisulfate und/oder Alkalichloride und/oder Kohlenhydrate wie beispielsweise Glycose, Saccharose, Sorbit und andere. Nachstehend werden verschiedene Silberreiniger-Rezepturen angegeben. Die Anteile sind in Gewichtsprozent angegeben:

Rezeptur I

50 % Natriumdithionit
50 % Natriumcarbonat

Rezeptur II

50 % Natriumdithionit
25 % Natriumcarbonat
25 % Natriumhydrogencarbonat

Rezeptur III

25 % Natriumdithionit
20 % Natriumcarbonat
55 % Natriumhydrogencarbonat

Rezeptur IV

25 % Natriumdithionit
20 % Natriumcarbonat
20 % Natriumhydrogencarbonat
35 % Natriumsulfat

Rezeptur V

25 % Natriumdithionit
75 % Natriumcarbonat

Die Rezepturen unterscheiden sich in folgenden Eigenschaften:

Rezeptur I:

Diese Rezeptur enthält besonders viel Wirkstoff bei einem noch vertretbaren Gefahrenpotential. Insbesondere neigt diese Rezeptur durch die Vermischung mit 50 % Natriumcarbonat bereits nicht mehr zur Selbsterhitzung unter normalen Bedingungen.

Rezeptur II:

Besitzt ebenfalls einen sehr hohen Wirkstoffgehalt, wobei aber die daraus erzeugte Lösung etwas weniger alkalisch ist als bei Rezeptur I, das Selbstentzündungsverhalten aber etwa gleich bleibt.

Rezeptur III:

Diese Rezeptur ist aufgrund des geringeren Natriumdithionitgehaltes wesentlich weniger gefährlich als die Rezepturen I und II und besitzt außerdem beim Auflösen im Wasser aufgrund der Pufferungswirkung des Natriumhydrogencarbonates einen deutlich geringeren pH-Wert, so das diese Rezeptur aufgrund Ihrer Ungefährlichkeit besonders geeignet für ein Silberreinigungsbad ist.

Rezeptur IV:

Stellt eine Variation der Rezeptur III dar.

Die Reinigerrezeptur ist in allgemeiner Rezeptur wie folgt angegeben, Anteile in Gew.-%:

5-90 % vorzugsweise 25 % reduktives Bleichmittel
95-10 % Alkalispender
0-80 % Streckmittel
0-10 Hilfsmittel

Als Hilfsmittel können beispielsweise Komplexbildner verwendet werden, die dafür sorgen, daß bei dem hohen pH-Wert in der Reinigungslösung keine Kalk- und Magnesiumsalze ausfallen. Hierfür kommen beispielsweise die üblichen Komplexbildner wie EDTA oder NTA in Frage.

tionsmittels (Angabe in Gew.-%) beträgt.

4. Reinigungsmittel nach einem der Ansprüche 1 bis 3 dadurch gekennzeichnet, daß als reduktives Bleichmittel Natriumdithionit enthalten ist.
5. Reinigungsmittel nach einem der Ansprüche 1 bis 4 dadurch gekennzeichnet, daß als Alkalispender Natriumcarbonat und/oder Natriumhydrogencarbonat verwendet wird.
6. Reinigungsmittel nach einem der Ansprüche 1 bis 5 dadurch gekennzeichnet, daß beim Einsatz in einer wässrigen Lösung diese eine Menge von 0,1 g bis 3 g pro Liter Reduktionsmittel enthält.

Patentansprüche

1. Reinigungsmittel für die Entfernung von Verunreinigungen auf Silberoberflächen für die Anwendung im Haushalt, das wenigstens ein reduktives Bleichmittel und wenigstens eine Substanz als Alkalispender enthält, vorzugsweise in der Zusammensetzung von 5 bis 90 % reduktivem Bleichmittel, 95-10 % Alkalispender (Angaben in Gew.-%).
2. Reinigungsmittel nach Anspruch 1 gekennzeichnet durch die Zusammensetzung von

5-90 % reduktivem Bleichmittel
10-95 % Alkalispender
0-80 % Streckmittel
0-10 % Hilfsmittel
3. Reinigungsmittel nach Anspruch 1 und 2, dadurch gekennzeichnet, daß der Anteil an alkalispendernden Substanzen mind. 50 % der Menge des Reduk-