



SCHWEIZERISCHE EIDGENOSSENSCHAFT
 BUNDESAMT FÜR GEISTIGES EIGENTUM

⑤ Int. Cl.³: C 11 D 3/384
 C 11 D 17/00

Erfindungspatent für die Schweiz und Liechtenstein
 Schweizerisch-liechtensteinischer Patentschutzvertrag vom 22. Dezember 1978



⑫ **PATENTSCHRIFT** A5

⑪ **624 710**

<p>⑳ Gesuchsnummer: 14047/76</p> <p>㉑ Anmeldungsdatum: 08.11.1976</p> <p>㉓ Priorität(en): 07.11.1975 GB 46213/75</p> <p>㉔ Patent erteilt: 14.08.1981</p> <p>④⑤ Patentschrift veröffentlicht: 14.08.1981</p>	<p>⑦③ Inhaber: Unilever N.V., Rotterdam (NL)</p> <p>⑦② Erfinder: Anthony Kinnaird Mills, Wirral/Merseyside (GB) Peter Winterbotham, Wirral/Merseyside (GB)</p> <p>⑦④ Vertreter: E. Blum & Co., Zürich</p>
---	---

⑤④ **Geschirrspülmittelzusammensetzung.**

⑤⑦ Geschirrspülmittelzusammensetzung, enthaltend: 1-40 Gew.-% eines sekundären C₈-C₂₄- Alkylsulfonats oder eines sekundären C₈-C₂₄- Alkylsulfats und 1-40 Gew.-% eines C₈-C₂₄- Alkyläthersulfats mit 1-10 Alkylendioxygruppen oder eines nicht-ionischen Detergens als Aktivdetergenssystem, und 0,25-5 Gew.-% Kasein. Das Geschirrspülmittel zeigt verbesserte Eigenschaften hinsichtlich «Filmablaufens» und des «Trockenablaufens», so dass der Arbeitsvorgang des Abtrocknens mit einem Tuch vermieden werden kann.

PATENTANSPRÜCHE

1. Geschirrspülmittelzusammensetzung, dadurch gekennzeichnet, dass sie enthält:

(a) 1 bis 40 Gew.-% eines sekundären C₈₋₂₄-Alkylsulfonates oder eines sekundären C₈₋₂₄-Alkylsulfates,

(b) 1 bis 40 Gew.-% eines C₈₋₂₄-Alkyläthersulfates mit 1 bis 10 Alkylenoxidgruppen oder einer nicht-ionischen, grenzflächenaktiven Verbindung, und

(c) 0,25 bis 5,0 Gew.-% Kasein.

Geschirrspülmittelzusammensetzung nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass das verwendete Kasein Natriumkaseinat ist.

3. Geschirrspülmittelzusammensetzung nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass sie enthält:

5-40 Gew.-% der Komponente (a)

1-20 Gew.-% der Komponente (b) und

1-3 Gew.-% der Komponente (c).

4. Geschirrspülmittelzusammensetzung nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, dass das Gew.-Verhältnis der Komponente (a) zur Komponente (b) von 5:1 bis 1:2 und insbesondere von 4:1 bis 1:1 beträgt.

5. Geschirrspülmittelzusammensetzung nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, dass das sekundäre Alkylsulfonat oder -sulfat eine Alkylkette von 12 bis 18 Kohlenstoffatomen aufweist.

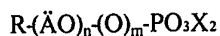
6. Geschirrspülmittelzusammensetzung nach einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, dass das Alkyläthersulfat von einem primären C₁₂-C₁₈-Alkohol abstammt, kondensiert mit 1 bis 5 Mol Äthylenoxid.

7. Geschirrspülmittelzusammensetzung nach einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, dass die nicht-ionische, grenzflächenaktive Verbindung ein Aminoxid der folgenden allgemeinen Formel ist:



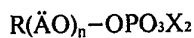
worin R ein gerader oder verzweigt-kettiger, aliphatischer Kohlenwasserstoffrest, der gesättigt oder ungesättigt sein kann, mit 8 bis 20 Kohlenstoffatomen ist und R₁ und R₂ Methyl-, Äthyl-, Hydroxymethyl- oder Hydroxyäthylengruppen sind.

8. Geschirrspülmittelzusammensetzung nach einem der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, dass sie zusätzlich eine Organophosphorverbindung der folgenden allgemeinen Formel:



worin R ein gerader oder verzweigt-kettiger Kohlenwasserstoffrest mit 8 bis 18 Kohlenstoffatomen oder eine Phenylalkylkohlenwasserstoffgruppe, in welcher die Alkylgruppe 10 bis 18 Kohlenstoffatome aufweist, ist, (ÄO) eine Äthylenoxid- oder Propylenoxidgruppe bedeutet, n eine Zahl von 0 bis 10 ist, m = 0-1 bedeutet und X Wasserstoff oder ein Alkalimetall-, Ammonium- oder substituiertes Ammoniumkation ist, in einer Menge von 0,5 bis 5 Gew.-%, bezogen auf die Gesamtzusammensetzung, enthält.

9. Geschirrspülmittelzusammensetzung nach einem der Ansprüche 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, dass die Organophosphorverbindung ein Phosphatester der folgenden allgemeinen Formel ist:



worin R ein geradkettiger oder verzweigt-kettiger Kohlenwasserstoffrest mit 8 bis 18 Kohlenstoffatomen ist, (ÄO) eine Äthylenoxid- oder Propylenoxidgruppe bedeutet, n eine Zahl von 0 bis 10 ist und X ein Wasserstoffatom oder ein Alkalimetall-,

Ammonium- oder substituiertes Ammoniumkation ist.

10. Geschirrspülmittelzusammensetzung nach einem der Ansprüche 1 bis 9, dadurch gekennzeichnet, dass der Phosphatester einen Rest R mit 11 bis 15 Kohlenstoffatomen besitzt und n zwischen 3 und 7 liegt und X ein Natriumkation bedeutet.

Die Erfindung betrifft eine Geschirrspülmittelzusammensetzung, welche zur Anwendung auf dem Gebiet des Geschirrspülens zum Waschen bzw. Spülen von Tassen, Schüsseln, Tellern, Glaswaren, Steingut, Töpfen und Pfannen, glasierten Gegenständen usw. geeignet ist. Die Erfindung betrifft jedoch insbesondere Geschirrspülmittelzusammensetzungen zur Anwendung beim Geschirrspülen von Hand.

Beim Geschirrspülen von Hand werden die zu reinigenden Gegenstände üblicherweise in einer handwarmen, wässrigen Lösung einer geeigneten Geschirrspülmittelzusammensetzung gewaschen bzw. gespült und anschliessend auf ein Gestell gesetzt und mit einem Geschirrtuch abgetrocknet. Während der Zeitspanne zwischen dem Reinigen und dem Abtrocknen mit dem Tuch kann ein geringer Anteil der Waschflüssigkeit auf den Gegenständen antrocknen und Flecken oder streifige Filme zurücklassen. Dies kann durch Abspülen der gereinigten Gegenstände unter fließendem Leitungswasser oder durch Eintauchen hiervon in eine Schüssel mit sauberem Wasser verringert werden, jedoch kann der auf den Gegenständen auf dem Gestell zurückbleibenden Wasserfilm nicht abtropfen und gleichmässig oder rasch trocknen, und die Folge hiervon ist, dass die Notwendigkeit eines Polierens oder Nachtrocknens mit einem Tuch zur Vermeidung von Fleckenbildung gegeben ist. Es wurde bereits vorgeschlagen, die «Abtropf»-Eigenschaften von Geschirrspülmittelzusammensetzungen durch Eingabe von Gelatine, die einen «Filmablauffeffekt» ermöglicht, zu verbessern. Mit solchen Mitteln gespülte Gegenstände können, nachdem sie unter fließendem Leitungswasser abgespült wurden, stehen und abtropfen gelassen werden, so dass der Arbeitsvorgang des Abtrocknens mit einem Tuch vermieden wird.

Aufgabe der Erfindung ist ein Geschirrspülmittel, das verbesserte Eigenschaften hinsichtlich «Filmablaufens» und des «Trockenablaufens» besitzt.

Es wurde nun gefunden, dass die Eingabe einer kleinen Menge von Kasein in Geschirrspülmittelzusammensetzungen, welche als aktives Detergensystem ein sekundäres Alkylsulfonat/sulfat und ein Alkyläthersulfat oder ein nicht-ionisches Detergens enthalten, eine Geschirrspülmittelzusammensetzung mit verbesserten «Filmabfließeeigenschaften» und verbesserten «Trockenablauffeigenschaften» beim Nachspülen ergibt.

Kasein ist ein bekanntes, im Handel erhältliches Protein, das aus Magermilch durch Säure- oder Enzymausfällung erhalten wird. Eine allgemeinere Beschreibung hiervon findet sich in Kirk-Othmer, Encyclopaedia of Chemical Technology (1949), Vol. 3, Seiten 225-237 und in Encyclopaedia of Polymer Science und Technology (1965), Interscience Publishers, Vol. 2, Seiten 859-871. Kasein hat in verschiedenen Industriezweigen eine kommerzielle Anwendung gefunden.

Das in die erfindungsgemässen Geschirrspülmittelzusammensetzungen einzugebende Kasein kann α-Kasein, α_s-Kasein, β-Kasein, γ-Kasein oder Gesamtkasein sein, wobei jedoch aus wirtschaftlichen Gründen Gesamtkasein bevorzugt ist. Sowohl Säurekasein als auch Labkasein kann verwendet werden. Es kann als solches, aufgelöst in einer kleinen Menge von Alkali oder als wässrige Lösung von im Handel erhältlichem Natriumkaseinat zugesetzt werden. Die in die erfindungsgemässe Zusammensetzung einzugebende Kaseinmenge beträgt von 0,25 bis 5 Gew.-%, vorzugsweise von 1 bis 3 Gew.-%.

Die Mengen an sekundärem Alkylsulfonat oder -sulfat und (Alkyläthersulfat + nicht-ionischem Detergens) sind:

allgemein bevorzugt sekundäres Alkylsulfonat/sulfat 1–40% 5–40% Alkyläthersulfat und/oder nicht-ionisches Detergens 1–40% 1–20%. Der aufgefundene Effekt ist überraschend, da

Kasein zu einer ganz anderen Klasse von Proteinen als Gelatine gehört. Kasein ist ein Phosphoprotein, während Gelatine ein Skleroprotein ist.

Sicherlich ist der Trockenablauffeffekt keine Eigenschaft, die Proteinen im allgemeinen zugeschrieben werden kann. Versuche haben gezeigt, dass eine Anzahl von Proteintypen wie Eialbumin, Rinderalbumin, β -Lactoglobulin, Pepsin, Fibrinogen und verschiedene Proteinhydrolysate unwirksam waren.

Ebenso müssen anscheinend im allgemeinen bestimmte Regeln hinsichtlich Verträglichkeit und gemeinsamer Wirkung zwischen Kasein und dem Aktivdetergenssystem erfüllt werden, um einen guten Trockenablauffeffekt in Verbindung mit einem guten Geschirrspülvormögen zu ergeben.

Obwohl andere anionische, organische, grenzflächenaktive Sulfonat- und Sulfatverbindungen, z. B. Alkylbenzolsulfonate, Olefinsulfonate, primäre Alkylsulfate und primäre Alkylsulfonate als Ersatz des sekundären Alkylsulfonates verwendet werden können, sind diese Aktivwirkstoffe alleine ohne Anwesenheit eines sekundären Alkylsulfonates nicht so mit dem Kasein verträglich, um sicher einen guten Trockenablauffeffekt im Vergleich zu ein sekundäres Alkylsulfonat enthaltenden Zusammensetzungen zu ergeben. Der Anteil des sekundären Alkylsulfonates kann einen so niedrigen Wert wie 1 Gew.-%, bezogen auf die Gesamtzusammensetzung, in Anwesenheit von anderen, anionischen, organischen, grenzflächenaktiven Mitteln, wie sie zuvor genannt wurden, betragen. Es wurde jedoch gefunden, dass das sekundäre Alkylsulfonat durch Verbindungen mit ähnlicher Struktur ersetzt werden kann, d. h. sekundäre Alkylsulfate, ohne dass ein Verlust des Leistungsvermögens auftritt.

Das erfindungsgemäss verwendete, sekundäre Alkylsulfonat kann durch Sulfonieren von C_8 - C_{24} -Alkanen und vorzugsweise C_{12} - C_{18} -Alkanen mit einem geeigneten Sulfonierungsmittel und anschliessendes Neutralisieren der Sulfonsäuren zu ihren geeigneten Salzen erhalten werden.

Andere Methoden zur Herstellung von sekundären Alkylsulfonaten sind die Sulfochlorierung oder Sulfoxidation von Alkanen oder die Bisulfidaddition an geeignete Alkane. Die gemäss der Erfindung zu verwendenden, sekundären Alkylsulfonate sind beispielsweise die Alkalimetall-, Ammonium- und substituierten Ammoniumsalze hiervon, wobei die Alkalimetallsalze und insbesondere die Natriumsalze bevorzugt sind. Mischungen von sekundären Alkylsulfonaten mit unterschiedlichen Kettenlängen sind ebenfalls geeignet. Das sekundäre Alkylsulfat, das gemäss der Erfindung verwendet wird, kann durch Umsetzung von C_8 - C_{24} -Olefinen und vorzugsweise C_{12} - C_{18} -Olefinen mit Schwefelsäure oder durch Sulfatierung der entsprechenden sekundären Alkohole sowie anschliessende Neutralisation hergestellt werden. Es kann in Form seiner Alkalimetall-, Ammonium- oder substituierten Ammoniumsalze verwendet werden.

Das Aktivdetergenssystem enthält weiterhin ein C_8 - C_{24} -Alkyläthersulfat oder eine nicht-ionische Detergensverbindung.

Die Alkyläthersulfate sind vorzugsweise Salze der Monoschwefelsäureester von primären oder sekundären, geradkettigen oder verzweigt-kettigen C_8 - C_{24} -Alkoholen, welche mit 1 bis 10 Mol eines Äthylenoxids, z. B. Äthylenoxid und/oder Propylenoxid, kondensiert wurden. Besonders geeignet sind die primären C_{12} - C_{18} -Alkohole, welche mit 1 bis 5 Molen Äthylenoxid kondensiert sind und anschliessend sulfatiert und neutralisiert wurden.

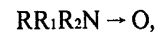
Ein typisches Beispiel hierfür ist Lauryläthersulfat, das 3 Mol Äthylenoxid enthält; ein anderes typisches Beispiel ist ein sekundärer C_{11} - C_{15} -Alkohol, kondensiert mit 3 Mol Äthylenoxid, der anschliessend sulfatiert und neutralisiert wurde.

Die Salze der Alkyläthersulfate sind beispielsweise die Alkalimetall-, Ammonium- und substituierten Ammoniumsalze, wobei wiederum die Alkalimetallsalze und insbesondere die Natriumsalze bevorzugt sind.

Die nicht-ionischen Detergensaktivstoffe, welche gemäss der Erfindung verwendet werden können, sind im allgemeinen die Äthylenoxidkondensationsprodukte von primären oder sekundären, geradkettigen oder verzweigt-kettigen C_8 - C_{24} -Alkoholen, C_8 - C_{18} -Alkyl- oder -Dialkylphenolen, C_8 - C_{24} -Fettsäuremono- und -diamiden und Glykolen. Im allgemeinen enthalten solche Kondensationsprodukte von 1 bis 30 und üblicherweise von 3 bis 25 Mol Äthylenoxid und/oder Propylenoxid.

Typische Beispiele von geeigneten, nicht-ionischen Detergentien der erstgenannten Gruppe sind primäre C_{12} - C_{15} -Alkohole, kondensiert mit 7 bis 12 Mol Äthylenoxid und sekundären C_{11} - C_{15} -Alkohole, kondensiert mit 9 bis 12 Mol Äthylenoxid.

Eine andere Gruppe von anwendbaren, vorteilhaften, nicht-ionischen, grenzflächenaktiven Stoffen sind Aminoxide. Aminoxide sind im allgemeinen Reaktionsprodukte von tertiären Aminen und Wasserstoffperoxid oder Peroxysäuren mit der folgenden allgemeinen Formel:



wovon R aliphatisch, aromatisch, heterocyclisch, alicyclisch oder Kombinationen hiervon sein kann.

Aminoxide von Interesse für die Erfindung besitzen als Restgeraden oder verzweigten, aliphatischen Kohlenwasserstoffrest mit 8 bis 20 Kohlenstoffatomen, wobei dieser gesättigt oder ungesättigt sein kann, und die Reste R_1 und R_2 sind ein Methyl-, Äthyl-, Hydroxymethyl- oder Hydroxyäthylrest. Typische Beispiele sind Dodecyldimethylaminoxid und die verschiedenen von Fettsäure abstammenden Alkyl- R_1R_2 -aminoxide wie Kokosnusssdimethylaminoxid.

Mischungen von verschiedenen der zuvor genannten, nicht-ionischen Detergentien können ebenfalls angewandt werden, einschliesslich eines Gemisches von nicht-ionischen Detergentien mit einer kurzen und einer langen Äthylenoxidkette.

Gegenstand der Erfindung ist somit eine Geschirrspülmittelzusammensetzung, welche dadurch gekennzeichnet ist, dass sie enthält:

(a) 1 bis 40 Gew.-% eines sekundären C_8 - C_{24} -Alkylsulfonates oder eines sekundären C_8 - C_{24} -Alkylsulfates;

(b) 1 bis 40 Gew.-% eines C_8 - C_{24} -Alkyläthersulfates mit 1 bis 10 Äthylenoxidgruppen und/oder einer nicht-ionischen grenzflächenaktiven Verbindung, und

(c) 0,25 bis 5,0 Gew.-% Kasein.

Die erfindungsgemässe Zusammensetzung bzw. das erfindungsgemässe Mittel kann weiterhin beliebige andere aktive Detergensmaterialien enthalten, ohne dass das erfindungsgemässe Prinzip verlassen wird, z. B. die wasserlöslichen Alkylbenzolsulfonate, Olefinsulfonate, primäre Alkylsulfonate und primäre Alkylsulfate.

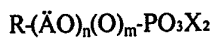
Es sei darauf hingewiesen, dass das Aktivdetergenssystem immer eine Komponente (a), die ein sekundäres Alkylsulfonat/sulfat ist, zusammen mit einer Komponente (b), die entweder ein Alkyläthersulfat oder ein nicht-ionisches Detergens oder beide Substanzen ist, enthält. Das Gewichtsverhältnis zwischen dem sekundären Alkylsulfonat/sulfat und dem Alkyläthersulfat oder nicht-ionischen Detergens beträgt im allgemeinen von 5:1 bis 1:2 und vorzugsweise von 4:1 bis 1:1 bei Abwesenheit von anderen anionischen Detergentien vom Sulfonat- oder Sulfat-typ.

In Anwesenheit von anderen anionischen Sulfonat- oder

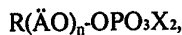
Sulfatdetergentien des zuvor angegebenen Typs können diese Detergentien in die Komponente (a) gruppiert werden, und die oben angegebenen Verhältnisse gelten für die Komponente (a), bezogen auf die Komponente (b).

Die erfindungsgemässen Zusammensetzungen können darüber hinaus die üblichen, häufig in Geschirrspülmittelzusammensetzungen eingegebenen Inhaltsstoffe enthalten. Solche Inhaltsstoffe sind beispielsweise Hydrotrope wie Äthanol, Harnstoff, Natriumxylo- und -toluolsulfonat, Duftstoffe, farbgebende Stoffe, opakmachende Mittel, Konservierungsstoffe usw.

Weiterhin wurde gefunden, dass die zusätzliche Zugabe einer Organophosphorverbindung, wie im folgenden noch definiert, in die erfindungsgemässe Zusammensetzung das Trockenablaufen verbessert und gleichzeitig den weiteren Vorteil ergibt, dass die Abspülbarkeit dieser Zusammensetzungen gefördert wird, so dass der volle Nutzen der Erfindung bei geringerem Abspülen erreicht wird. Die hier verwendete Organophosphorverbindung kann ein Phosphatester oder ein Phosphonat mit der allgemeinen Formel:



sein, worin R ein gerader oder verzweigt-kettiger Alkylrest mit 8 bis 18 Kohlenstoffatomen oder eine Phenylalkylkohlenwasserstoffkette, worin die Alkylgruppe 10 bis 18 Kohlenstoffatome aufweist, ist, ($\ddot{A}O$) eine Äthylenoxid- oder Propylenoxidgruppe ist, n eine Zahl von 0 bis 10 bedeutet, m = 0 - 1 ist und X Wasserstoff oder ein Alkalimetall-, Ammonium- oder substituiertes Ammoniumkation bedeutet. Besonders geeignete Phosphorverbindungen sind Phosphatester der allgemeinen Formel:



worin R ein geradkettiger oder verzweigt-kettiger Kohlenwasserstoffrest mit 8 bis 18 Kohlenstoffatomen und vorzugsweise 11 bis 15 Kohlenstoffatomen ist, ($\ddot{A}O$) eine Äthylenoxid- oder Propylenoxidgruppe bedeutet, n eine Zahl von 0 bis 10 und vorzugsweise 3 bis 7 ist, und X ein Wasserstoffatom oder ein Alkalimetall-, Ammonium- oder substituiertes Ammoniumkation bedeutet. Ein typisches Beispiel ist das Natriumsalz des Monophosphorsäureesters eines sekundären C₁₁-C₁₅-Alkohols, kondensiert mit 3 Mol Äthylenoxid. Die Menge an Organophosphorverbindung, wenn diese zugesetzt wird, ist im allgemeinen gering und liegt in der Grössenordnung von 0,5 bis 5%, und vorzugsweise von 0,5 bis 3,0%, bezogen auf Gewicht der Gesamtzusammensetzung.

Gemäss einer bevorzugten Ausführungsform der Erfindung schliesst eine ein sekundäres Alkylsulfonat, ein Alkyläthersulfat oder eine nicht-ionische, grenzflächenaktive Verbindung enthaltende Zusammensetzung Kasein und den zuvor genannten, bevorzugten Phosphatester in Mengen bis zu 5% der Gesamtzusammensetzung ein.

Die erfindungsgemässe Zusammensetzung kann in jeder geeigneten Form hergestellt werden, z. B. als Pulver, als wässrige Flüssigkeiten oder als konzentrierte, nichtwässrige Flüssigkeiten. Bevorzugt liegen sie jedoch in Form von wässrigen Flüssigkeiten vor.

Wie bereits zuvor beschrieben, sind die erfindungsgemässen Zusammensetzungen bzw. Mittel besonders für das Geschirrspülen von Hand geeignet, bei welchem nach dem Reinigen die gereinigten Gegenstände mit fliessendem Leitungswasser (entweder heiss oder kalt) oder durch Eintauchen hiervon in eine Schüssel mit sauberem, heissem oder kaltem Wasser abgespült und dann zum Trocknen stehengelassen werden. Der anhaftende Wasserfilm tropft im allgemeinen rasch ab oder fliesst ab, und die Gegenstände trocknen, ohne dass sie

signifikante Effekte einer Fleckenbildung oder Streifenbildung zeigen.

Bei dem folgenden Test wurde beispielsweise der Einfluss einer Anzahl von Proteinen, die in die Waschschiessel entweder als vorher aufgelöste Lösung oder Dispersion zugesetzt wurden, auf das Leistungsverhalten des Produktes untersucht. Die Grundproduktzusammensetzung ist:

Natrium-sek.-C ₁₂₋₁₆ -alkylsulfonat	16,7%
C ₁₁₋₁₅ -Alkohol/12 Äthylenoxid	8,3%
10 Wasser	auf 100%

Es wurden sechs Waschlösungen des oben angegebenen Produktes bei einer Konzentration von 0,2% angesetzt. Mit jeder Waschlösung wurde die folgende Testarbeitsweise befolgt:

Drei Teller wurden in der Waschlösung bei Abwesenheit von «Schmutz» gewaschen, abgespült und trocknen gelassen. Drei weitere Teller wurden in der gleichen Waschlösung im Anschluss an die aufeinanderfolgende Zugabe von Protein (3 × 0,2 g auf 5 l Waschlösung) behandelt. Schliesslich wurden drei weitere Platten bei keiner weiteren Zugabe von «Schmutz» behandelt.

Jeder Waschvorgang oder Spülvorgang dauerte 2 Minuten, hieran schloss sich ein Abspülen unter Leitungswasser von 4 25 Sekunden und ein kurzes Eintauchen in eine das gleiche Leitungswasser enthaltende Spülschiessel an. Die Temperatur sowohl der Waschlösung wie des Spülwassers betrug etwa 43°C.

Die Arten von untersuchten Proteinmaterialien waren Eialbumin, Rinderalbumin, β-Lactoglobulin, Pepsin, Fibrinogen und lösliches Kasein.

Alle in der Waschlösung ohne Protein und mit anderen Proteinen als Kasein gespülten Teller zeigten ein langsames Abfliessen des Wasserfilmes und Flecken und Streifen durch die Wasserhärte nach dem Trocknen.

Nur lösliches Kasein zeigte einen ausgeprägten, günstigen Effekt auf das Leistungsverhalten beim Ablaufen-Trocknen, sogar nach der ersten Zugabe in die Waschschiessel.

Die mit der das Kasein enthaltende Waschlösung gewaschenen bzw. gespülten Teller zeigten ein Aussehen, das von demjenigen der in anderer Weise behandelten Teller ausgeprägt verschieden war, nämlich die Teller waren praktisch frei von Flecken und Streifen.

Die Erfindung wird anhand der folgenden Beispiele näher 45 erläutert.

Beispiel 1

Es wurde folgende Zusammensetzung hergestellt:

	Gew.-%
Natrium-C ₁₂ -C ₁₆ -sek.-alkylsulfonat	16,67
sek.-C ₁₁ -C ₁₅ -Alkohol, kondensiert mit 12 Mol Äthylenoxid	8,33
53 lösliches Kasein (Natriumkaseinat)	1,25
Wasser	auf 100

Dunkle Teller und Gläser, welche sowohl verschmutzt 60 (Milch-, Kartoffel-, Reispudding- und Fleischrückstände) als auch nicht verschmutzt waren, wurden in einer Waschschiessel bei einer Temperatur zwischen 40–45°C bei einer Produktkonzentration von 0,05% und 0,2% in Wasser von 40° französische Härte gereinigt. Nach dem Spülen wurden die Gegenstände 65 sofort für wenigstens 4 Sekunden mit Wasser von 40–45°C und 40° französische Härte abgespült.

Die Abfließeffekte ohne Verschmutzung waren gut, insbesondere bei 0,2% und bei Gläsern, und bei Verschmutzung

ergab sich ein guter Gesamteffekt des Abfließens bei beiden Konzentrationen bei praktisch keiner Fleckenbildung und keine streifigen Filmen.

Beispiel 2

Es wurden die folgenden, flüssigen Zusammensetzungen angesetzt:

	Gew.-%	
Natrium-sek.-C ₁₂ -C ₁₆ -alkylsulfonat	20	22,5
Natriumlauryläthersulfat (mit 3 Mol Äthylenoxid)	5	-
sek.-C ₁₁ -C ₁₅ -Alkohol, kondensiert mit 12 Mol Äthylenoxid	-	7,5
Natriumsalz des Monophosphorsäureesters von C ₁₁ -C ₁₅ -Alkohol, kondensiert mit 3 Mol Äthylenoxid	1	1,2
alkalilösliches Kasein	1,5	1,5
Zitronensaft	1,0	1,0
Konservierungsstoff	0,02	0,02
Farbstoff	0,002	0,002
Duftstoff	0,3	0,3
Wasser	auf 100	auf 100
pH-Wert	8,35	8,4

Diese Produkte zeigten ein gutes Leistungsverhalten beim Spülen und gute Trockenablauffeffekte bei geringem Abspülen, im Vergleich zu einem ähnlichen Produkt ohne eine Phosphat-ester.

Beispiel 3

Die folgende Zusammensetzung ist ein Beispiel einer anderen Formulierung gemäss der Erfindung:

Zusammensetzungen, Beispiele	Gew.-%			
	5	6	7	8
Natrium- ₁₀₋₁₂ -alkylbenzolsulfonat	4,3	-	-	-
Natrium-sek.C ₁₂₋₁₈ -alkylsulfonat	21,2	26,4	-	-
Natrium-sek.C _{11-C17} -alkylsulfat	-	-	22,0	26,5
Natriumlauryl-3ÄO-sulfat	10,2	6,6	-	6,5
Kokosnussdimethylaminoxid	-	8,0	-	-
C ₁₁₋₁₅ -sek.-Alkohol/12 Äthylenoxid	-	-	11,0	-
Harnstoff	3,0	9,0	-	-
Äthanol	6,2	7,0	5,0	4,5
Natriumkaseinat	1,5	1,5	1,65	1,65
Wasser	auf 100,0	100,0	100,0	100,0

	Gew.-%
Natrium-sek.-C ₁₂ -C ₁₆ -alkylsulfonat (als 100% aktives Detergens)	26,5
Natriumlauryläthersulfat (mit 3 Mol Äthylenoxid)	6,5
Harnstoff	1,1
denaturierter Äthylalkohol	4,5
Natriumkaseinat	1,6
10 Parfüm, Farbstoff usw. und Wasser	auf 100

Beispiel 4

Die folgende Zusammensetzung wurde in Wasser von 24° französischer Härte bei einer Konzentration von 0,15% an Tellern untersucht. Die Teller wurden 2 Minuten abgewaschen, dann wurde ein Abspülen mit Leitungswasser und ein kurzes Spülen in der Schüssel in Wasser von 24° französischer Härte durchgeführt.

	Gew.-%
Natrium-sek.-alkylsulfonat	22,0
sek.-C ₁₁ -C ₁₅ -Alkohol, kondensiert mit 12 Mol Äthylenoxid	11,0
25 Kasein	1,65
Rest Wasser	

Es wurden gute Trockenablauffeffekte und gute Einstufungen des Endergebnisses erhalten.

Beispiele 5 bis 8

Die folgenden Zusammensetzungen gemäss der Erfindung wurden untersucht, wobei sie bei einer Konzentration von 1,5g/l in Wasser von 40° französischer Härte verwendet wurden. Die Teller wurden in die Waschflüssigkeit (bei 40-45°C) für 30 Sekunden eingetaucht, dann gründlich mit Wasser der gleichen Härte und Temperatur abgespült, entweder unter fließendem Leitungswasser für 4 Sekunden oder in einer getrennten Spülschlüssel (dreimaliges Eintauchen in das saubere Wasser). Alle Proben ergaben einen guten Trockenablauffeffekt.