

(12) **Übersetzung der neuen europäischen
Patentschrift**

(97) Veröffentlichungsnummer: EP 1567289

(96) Anmeldenummer:	2003772309	(51) Int. Cl.:	B08B 3/04	(2006.01)
(96) Anmeldetag:	06.11.2003		A47L 15/00	(2006.01)
(45) Ausgabetag:	31.03.2021		C11D 3/00	(2006.01)
			C11D 7/00	(2006.01)

(30) Priorität: 06.12.2002 DE 10257391 beansprucht.	(73) Patentinhaber: ECOLAB INC. ST. PAUL, MN 55102-1390 (US)
(97) Veröffentlichungstag der Anmeldung: 31.08.2005 Patentblatt 05/35	(72) Erfinder: STROTHOFF, WERNER 48336 SASSENBERG (DE) FAUBEL, HEIKO 42929 WERMELSKIRCHEN (DE) MAIER, HELMUT 55426 MINNESOTA (US) TROLL, WINFRIED 40593 DÜSSELDORF (DE)
(97) Bekanntmachung des Hinweises auf die Patenterteilung: 23.05.2007 Patentblatt 07/21	
(97) Hinweis auf Einspruchsentscheidung: 07.06.2017 Patentblatt 17/23	
(84) Benannte Vertragsstaaten: AT BE BG CH CY CZ DE DK EE ES FI FR GB GR HU IE IT LI LU MC NL PT RO SE SI SK TR	(74) Vertreter: Schwarz & Partner Patentanwälte OG 1010 Wien (ÖSTERREICH)
(56) Entgegenhaltungen: Die Entgegenhaltungen entnehmen Sie bitte der entsprechenden europäischen Druckschrift.	

(54) **SÄUREREINIGUNGSVERFAHREN FÜR GESCHIRRSPÜLEN IN DER MASCHINE**

Säurereinigungsverfahren für Geschirrspülen in der Maschine

Die vorliegende Erfindung betrifft ein maschinelles Geschirrspülverfahren zur
5 Reinigung von Tafelgeschirr- oder anderen Oberflächen, die mit Lebensmittelüberresten verschmutzt sind. Aufgabe der Erfindung ist insbesondere die Verbesserung des kontinuierlichen oder diskontinuierlichen maschinellen Geschirrspülverfahrens, das in Maschinen sowohl mit einem Tank als auch mit mehreren Tanks durchgeführt werden kann.

10

Bei herkömmlichen Geschirrspülverfahren wird mit Lebensmitteln verschmutztes Tafelgeschirr, darunter beispielsweise Teller, Besteck und Gläser, die mit Lippenstiftresten verschmutzt sind, in einer Vorspülzone oder in einem Vorspülgang, d. h., vor dem eigentlichen Waschvorgang mit Wasser besprüht oder bespritzt. Bei diesem Wasser handelt es sich um kaltes oder vorgewärmtes Frischwasser, Kühlwasser aus einem Dampfkondensationsprozess, ist aber im Allgemeinen Überlaufwasser einer Waschflotte, das gewöhnlich unter niedrigem Druck durch relativ große Sprüharmöffnungen auf das Tafelgeschirr gesprüht wird. Nach dieser Vorspülzone bzw. dem Vorspülgang gelangt das Tafelgeschirr 15 in die eigentliche Spülzone oder den eigentlichen Spülgang, wo es mit der Waschflotte besprüht wird.

20

Die Waschflotte besteht normalerweise aus Wasser mit einer Temperatur von etwa 50°C bis 65°C, dem ein Reiniger zugesetzt wird. Um Fett, Stärke, Farbstoffe 25 und Protein mit hinreichender Zuverlässigkeit zu entfernen, werden dem Wasser Reinigungsmittel beispielsweise in Pulver- oder flüssiger Form zugegeben, so dass etwa 0,1 bis 0,3 Gew.-% waschaktive Substanzen in der Reinigungslösung vorhanden sind. Die resultierende Waschflotte wird normalerweise durch unterschiedlich angeordnete Düsen auf die zu reinigenden Gegenstände gesprüht. Der Schmutz auf dem Tafelgeschirr wird so entfernt oder zumindest 30 gequollen oder erweicht und teilweise gelöst. In einer folgenden Klarwaschzone bzw. einem Klarwaschgang werden die eingeweichten oder erweichten

Verschmutzungen und Lebensmittelüberreste mit Wasser entfernt. Gleichzeitig wird die Waschflotte abgespült. Im folgenden Klarspülgang besteht das Abspülwasser normalerweise aus Frischwasser und einem Klarspülmittel, mit dem gewöhnlich sichergestellt wird, dass nur noch ein sehr dünner Film Wasser 5 auf dem Tafelgeschirr verbleibt, der in nachfolgenden Trocknungszonen ablaufen und verdunsten kann.

Es gibt verschiedene Anforderungen, die Geschirrspülmaschinen in Institutionen und Haushalten erfüllen sollten. Je nach spezieller Art und jeweiliger Anwendung 10 umfassen Geschirrspülmaschinen in Institutionen normalerweise mehrere hintereinander angeordnete Tanks, aus denen die Spül- und Waschflotte auf das zu reinigende Tafelgeschirr gesprührt wird, während es die Maschine durchläuft. Die Tanks sind gewöhnlich nach dem Kaskadenprinzip angeordnet, wobei die Spül- und Waschflotte vom Auslass- hin zum Einlassende des Tafelgeschirrs 15 nacheinander durch die Tanks läuft. Frischwasser wird den Maschinen normalerweise am Auslassende zugeführt. Die erforderliche Reinigungsmittelmenge wird in wenigstens einen Waschtank dosiert, der auch als Dosiertank geläufig ist. Die Dosierung des Reinigungsmittels erfolgt normalerweise automatisch in Abhängigkeit von der Leitfähigkeit oder dem pH 20 der Waschflotte oder gegebenenfalls mit Hilfe einer Dosierpumpe, die durch einen Zeitgeber oder eine Uhr gesteuert wird. Es können auch mehrere Bestandteile getrennt dosiert werden. Zum Beispiel kann zunächst eine basische Lauge auf der Grundlage einer wässrigen Alkalimetallhydroxid-Lösung eingeführt 25 werden. Falls erforderlich, kann diese basische Lösung mit einem oder mehreren Additiven versetzt werden. Normalerweise ist die Dosierung dieser Additive entweder proportional zur Zugabe der basischen Lauge oder wird mit Hilfe eines Zeitgebers gesteuert. Falls gewünscht, können die Additive gemäß dem Vortriebszyklus der Kette dosiert werden, die das zu reinigende Tafelgeschirr durch die Maschine trägt. Zudem können die Additive dosiert bzw. kann die 30 Additivkonzentration erhöht werden, indem die Menge des Additivs in der basischen Lauge mittels Sensor erfassung eines im Additiv vorhandenen Indikators bestimmt wird.

Wie in EP 282 214 ausgeführt, bestand ein in der Vergangenheit häufig aufgetretenes Problem darin, dass bei der regulären konventionellen Reinigung selbst bei Einsatz relativ großer Mengen Reinigungsmittel auf regelmäßige 5 gründliche Reinigungsschritte nicht völlig verzichtet werden konnte. Der Zweck dieser gründlichen Reinigung besteht darin, Überzüge insbesondere wasserunlöslicher Stärke zu entfernen, die sich mit der Zeit aufgebaut haben, aber für das Auge nicht unmittelbar sichtbar sind. Bei dieser gründlichen Reinigung werden die Gegenstände, vorzugsweise das Tafelgeschirr, 10 gelegentlich mit einer Waschflotte behandelt, die ein Mehrfaches der üblichen Konzentration an Wirkstoffen enthält. Dies führt zu einer erheblichen Verunreinigung des Abwassers. Wie bereits erwähnt, wurde dieses Problem in der EP 282 214 angegangen. Es wurde der Versuch unternommen, durch Verbesserung der Reinigungsleistung den Arbeitsaufwand, den Verbrauch von 15 Wasser und Chemikalien und damit die Verschmutzung der Umwelt zu verringern und gleichzeitig eine zufriedenstellende Reinigung zu erreichen. Die EP 282 214 versucht, das Problem dadurch zu lösen, dass eine hochkonzentrierte Reinigungsformulierung auf die verschmutzten Gegenstände aufgesprüht wird, gefolgt von einer Kontaktphase, nach der die Reinigungslösung und der Schmutz 20 in einem oder mehreren folgenden Schritten entfernt werden.

Wie schon ausgeführt, erwähnt die EP 282 214 die Verringerung der Belastung des Abwassers als ein wesentliches Ziel der Erfindung. Bei näherer Prüfung des Verfahrens als Ganzes wird jedoch klar, dass ein wesentlicher Aspekt der 25 Belastung des Abwassers nicht berücksichtigt wurde. Bei der Behandlung von Abwasser ist es normalerweise unerlässlich, dass das Abwasser vor oder während der Behandlung in entsprechenden Aufbereitungsanlagen einen bestimmten pH aufweist. Je nach Art der Aufbereitung liegt dieser pH im Allgemeinen nahe am Neutralpunkt des Wassers. Je nach Gesetzeslage gibt es 30 sogar länderspezifische Abwasserbestimmungen, die einen bestimmten pH für das Abwasser festlegen. Aus all dem ergibt sich, dass weitere Chemikalien zugesetzt werden müssen, um stark saure oder stark alkalische Abwässer vor

der weiteren Aufbereitung zu neutralisieren. Mit anderen Worten: zwar wird das Abwasser durch die bei dem Reinigungsverfahren nach EP 282 214 eingesparten Chemikalien nicht mehr verunreinigt, doch müssen in einem späteren Stadium noch mehr Chemikalien eingesetzt werden, um das 5 ablaufende Abwasser vor der Wasseraufbereitung zu neutralisieren. In der EP 282 214 findet dieses Problem keinerlei Berücksichtigung. Im Gegenteil werden in der Offenbarung von EP 282 214 nur alkalische Reinigungsmittel erwähnt und empfohlen. In Spalte 3, von Zeile 15 an, werden die zu 10 verwendenden Reinigungsmittel explizit erörtert. Insbesondere wird in Spalte 3, Zeile 24 offenbart, dass beispielsweise ein abwechselndes Sprühen mit hoher Alkalität und anschließend mit niedriger Alkalität Vorteile haben kann. Anschließend wird ausgeführt, dass ein weiterer Vorteil des Systems darin besteht, dass Chemikalien, die normalerweise miteinander unverträglich sind, zum 15 Beispiel Oxidationsmittel wie etwa Hypochlorit mit Wasseraufbereitungssubstanzen wie zum Beispiel NTA nebeneinander in dem Verfahren verwendet werden können. Weiter unten in Spalte 3, von Zeile 42 an wird angegeben, dass verschiedene Substanzen dafür bekannt sind, dass sie das Eindringen verbessern und bei der Erweichung und Entfernung der Verschmutzungen hilfreich sind. Zudem wird in der EP 282 214 A1 angegeben, 20 dass eine basische Formulierung typischerweise eine Alkalitätsquelle und eine Quelle für ein Maskierungsmittel enthält. Auf der Grundlage von Formulierungen wie dieser ist es möglich, sich auf spezielle Probleme einzustellen wie zum Beispiel Teeflecken oder andere Rückstände, die möglicherweise auf Tafelgeschirr anzutreffen sind. Nach dem Lesen dieser Passagen von EP 282 25 und auch nach dem Lesen des folgenden Beispiels in Spalte 4, Zeile 3ff würde der Fachmann unweigerlich zu dem Schluss kommen, dass es normal sei, Verfahren dieser Art mit alkalischen Zusammensetzungen durchzuführen, wobei noch hinzukommt, dass dies immer das übliche Verfahren war. Wie jedoch ausgeführt, ergibt sich in der Praxis das Problem, dass die anfallenden Abwässer 30 aufgrund der hohen Alkalitätswerte, die – je nach Verfahren – den großen Mengen an alkalischen Reinigungslösungen und/oder den hohen Konzentrationen an alkalischen reinigungsaktiven Substanzen zuzuschreiben

sind, einen hohen pH aufweisen. Demgemäß ist es auch notwendig (und tatsächlich in den Abwasserbestimmungen häufig sogar so festgelegt), insbesondere wenn man der Lehre von EP 282 214 folgt, dass die für den Reinigungsprozess eingesetzte Alkalität entweder vor oder während der 5 Abwasseraufbereitung mit Säuren auf einen bestimmten pH neutralisiert wird.

WO 02/31095 A1 beschreibt eine Reinigungsmittel-Zusammensetzung und ein Verfahren zum Geschirrspülen, bei dem eine saure Spülung in einem maschinellen Geschirrspülverfahren verwendet wird, um eine bessere 10 schmutzablösende Wirkung zu erhalten. Nach WO 02/31095 A1 wird eine saure Komponente in die Spülzone nach der Wäsche bzw. den Spülgang nach der Wäsche eindosiert. Das Beispiel 1 von WO 02/31095 A1 beschreibt eine Vorbehandlung von Keramikgeschirr mit einem sauren Spülprodukt. Nach 15 diesem Prozess wurde das Geschirr abgespült und angeschmutzt. Ein Nachteil dieses Verfahrens besteht darin, dass eine Vorbehandlung des Keramikgeschirrs notwendig ist, die das gesamte Reinigungsverfahren aufwendiger macht.

Das Problem, das mit der vorliegenden Erfindung angegangen wird, besteht 20 demnach darin, ein Verfahren bereitzustellen, das erstens das in der EP 282 214 aufgeworfene Problem mit der Reinigung löst, ohne dass eine gründliche Reinigung erforderlich wäre. Zweitens, und als Einschränkung im Hinblick auf die EP 282 214, besteht das mit der vorliegenden Erfindung angegangene Problem darin, Zeit und Aufwand bei der Neutralisation vor oder während der Aufbereitung 25 in Abwasseraufbereitungsanlagen zu minimieren. Gleichzeitig sollte nach Möglichkeit darauf geachtet werden, sicherzustellen, dass die anwendungstechnischen Anforderungen im Hinblick auf Gerätschaften und andere Faktoren erfüllt werden.

Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zum kontinuierlichen oder 30 diskontinuierlichen maschinellen Geschirrspülen, wobei das Tafelgeschirr in wenigstens einem Verfahrensschritt mit einer sauren Reinigungslösung und in

einem weiteren Verfahrensschritt mit einer alkalischen Reinigungslösung behandelt wird, umfassend die Schritte

- 5 a) Aufbringen einer sauren wässrigen Reinigungslösung vor dem letzten Spülgang oder der letzten Spülzone auf das zumindest teilweise verschmutzte Tafelgeschirr und
- b) Entfernen der sauren wässrigen Reinigungslösung und des Schmutzes in einem oder mehreren folgenden Schritten,

wobei die eine alkalische Behandlung vor und nach der sauren Behandlung erfolgt und die alkalische und die wenigstens eine saure wässrige

10 Reinigungslösung sich zumindest teilweise gegenseitig neutralisieren, und wobei der pH-Wert des bei dem Verfahren produzierten Abwassers kleiner 12 ist.

Bei dem erfindungsgemäßen Verfahren enthält die erwähnte saure Reinigungslösung eine oder mehrere Säuren, die ausgewählt sind aus

15 Mineralsäuren und/oder organischen Säuren. In einer besonders bevorzugten Ausführungsform ist wenigstens eine Säure vorhanden, die ausgewählt ist aus Schwefelsäure, Salpetersäure, Phosphorsäure, Ameisensäure, Essigsäure, Propionsäure, Glycolsäure, Citronensäure, Maleinsäure, Milchsäure, Gluconsäure, Alkansulfonsäure, Amidosulfonsäure, Bernsteinsäure, 20 Glutarsäure, Adipinsäure, Phosphonsäuren, Polyacrylsäuren oder Mischungen derselben und in einer ganz besonders bevorzugten Ausführungsform aus Ameisensäure, Glycolsäure, Gluconsäure, Amidosulfonsäure oder Alkansulfonsäuren, insbesondere Methansulfonsäure oder Mischungen derselben.

25 Vorzugsweise enthält die erfindungsgemäß aufzusprühende wässrige saure Reinigungslösung als weitere Komponenten einen Korrosionshemmer und/oder ein typisches komplexbildendes Mittel, das in einer besonders bevorzugten Ausführungsform ausgewählt ist aus Phosphonsäuren, insbesondere aus 30 Dioctylphosphonsäure.

In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform des Verfahrens gemäß vorliegender Erfindung enthält die saure Reinigungslösung zwischen 0,01 und 10 Gew.-%, bezogen auf die Reinigungslösung, einer oder mehrerer reinigungsaktiver Substanzen. In einer besonders bevorzugten Ausführungsform 5 enthält die erwähnte saure Reinigungslösung weniger als 0,9 Gew.-%, insbesondere weniger als 0,8 Gew.-% und in einer ganz besonders bevorzugten Ausführungsform weniger als 0,5 Gew.-%, bezogen auf die Reinigungslösung, einer oder mehrerer reinigungsaktiver Substanzen.

10 Die genauen Bedingungen richten sich auch nach den genaueren praktischen Umständen und den Leistungsanforderungen, denen das Verfahren genügen soll.

Besteht zum Beispiel Korrosionsgefahr, wenn die Säurekonzentration in der sauren Reinigungslösung aufgrund von anlagenspezifischen Umständen in der 15 Praxis zu hoch ist, so ist es ratsam, schwach saure Reinigungslösungen mit einem Gehalt an aktiver Säure von weniger als 0,9 Gew.-%, vorzugsweise weniger als 0,8 Gew.-% und insbesondere weniger als 0,5 Gew.-% zu verwenden. Je nach den Maschinenparametern können schwach saure Reinigungslösungen auch den Vorteil haben, dass der Verbrauch an 20 Laugenbädern, in die die möglicherweise saure Lösung übertragen wird, nicht zu hoch ist.

Abgesehen von den leistungsbezogenen Anforderungen, führt dieses Verfahren, wenn man den Prozess insgesamt betrachtet, aufgrund der teilweisen 25 Neutralisation - im Gegensatz zur EP 282 214 auch zu einer Verringerung der Abwasserbelastung. Dadurch wird der Aufwand vor der weiteren Aufbereitung des Abwassers geringer.

In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform des erfindungsgemäßen 30 Verfahrens lässt man die saure wässrige Reinigungslösung über eine bestimmte Kontaktzeit (während der das Sprühen eingestellt wird) auf das Tafelgeschirr und den Schmutz einwirken, wobei die Kontaktzeit vorzugsweise 2 bis 100 Sekunden,

mehr bevorzugt 5 bis 100 Sekunden und ganz besonders bevorzugt 8 bis 25 Sekunden beträgt. In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform wird das Tafelgeschirr während der Kontaktzeit nicht absichtlich besprüht.

- 5 In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform wird die saure wässrige Reinigungslösung in Form eines feinen, leichten, dunstartigen flüssigen Sprühnebels auf das Tafelgeschirr aufgesprüht.

- 10 In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform wird die saure Reinigungslösung in Form eines Schaums auf das Tafelgeschirr aufgebracht.

Es sei an dieser Stelle darauf hingewiesen, dass auch andere Formen des Aufbringens in Betracht gezogen werden können, und dass der Erfolg des Verfahrens nicht allein von der Form des Aufbringens abhängt. Zum Beispiel kann die Reinigungslösung auch in Form von Tröpfchen oder mit Hilfe des Ecolab-Verfahrens, das im Handel als Dünnfilmreinigung (TFC) bekannt ist, auf das Tafelgeschirr aufgebracht werden.

Je nach der Form des Aufbringens werden geeignete Düsen oder alternative Hilfsmittel bevorzugt eingesetzt.

Eine weitere bevorzugte erfindungsgemäße Ausführungsform ist dadurch gekennzeichnet, dass vor der Behandlung mit der sauren Reinigungslösung eine alkalische Behandlung des Tafelgeschirrs erfolgt, bei der der pH in einer besonders bevorzugten Ausführungsform über 10 liegt. In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform folgt auf die Behandlung mit der sauren Reinigungslösung eine alkalische Behandlung des Tafelgeschirrs.

Des Weiteren sei ausgeführt, dass bei Vorliegen zweier alkalischer Schritte im erfindungsgemäßen Verfahren in einer besonders bevorzugten Ausführungsform der in der Prozessfolge früher erfolgende alkalische Schritt einen niedrigeren pH aufweist als der später in der Prozessfolge erfolgende alkalische Schritt. Dies ist

von Vorteil zur Minimierung des Verbrauchs in einem sauren Schritt, der zwischen den beiden erwähnten alkalischen Schritten erfolgt.

In einer bevorzugten Ausführungsform der erwähnten alkalischen Behandlung

5 beim erfindungsgemäßen Verfahren kommt das Tafelgeschirr mit einer oder mehreren wässrigen Reinigungslösungen in Kontakt, die zwischen 0,1 und 4 Gew.-% eines Alkaliträgers enthalten, vorzugsweise eines Hydroxids, das ausgewählt ist aus Natriumhydroxid, Kaliumhydroxid oder Mischungen derselben.

10

Neben den Hydroxiden oder an Stelle der Hydroxide, die ausgewählt sind aus Natriumhydroxid und Kaliumhydroxid, zählen zu den weiteren bevorzugten Alkaliträgern zum Beispiel die Alkalimetallsilicate, Ethanolamine wie etwa Triethanolamin, Diethanolamin und Monoethanolamin, wie auch Alkalimetallcarbonate eines Alkaliträgers, vorzugsweise eines Hydroxids, das ausgewählt ist aus Natrium- oder Kaliumhydroxid. Selbstverständlich können auch andere Alkaliträger eingesetzt werden, da es im Prinzip nur um die Erhöhung des pH geht.

20

Beschrieben wie auch eine Geschirrspülmaschine zur Verwendung in Institutionen, die mehrere Tanks umfasst, die in bekannter Weise zueinander benachbart im Kaskadenprinzip angeordnet sind, und aus denen die Spül- oder Waschflotte auf das Tafelgeschirr gesprührt wird und anschließend zurück in die Tanks abläuft, wobei die Tanks, die für einen oder mehrere saure

25 Reinigungsschritte im Gang des erfindungsgemäßen Verfahrens vorgesehen sind, aus säurefestem Material bestehen und/oder mit säurefestem Material ausgekleidet sind.

30

Beschrieben wird des Weiteren eine Geschirrspülmaschine mit nur einem Tank zum Beispiel eine haushaltsübliche Geschirrspülmaschine, die bei einem erfindungsgemäßen Verfahren verwendet werden kann und aus einem

säurefesten Material gefertigt und/oder damit ausgekleidet ist, insbesondere an den Stellen, wo sie mit sauren Reinigungslösungen in Berührung kommt.

Das erfindungsgemäße Verfahren hat den Vorteil, dass mineralische Ablagerungen auf Glas und Geschirr, etwa Kalkablagerungen, die in saurer Lösung löslich sind, entfernt werden.

Referenz-Beispiel 1:

10 Reinigung von Esstellern in einer Krefft®-Geschirrspülmaschine mit einem Tank

Für jeden Test wurden 10 neue, trockene Essteller mit Hilfe eines standardisierten Testverfahrens bei Raumtemperatur mit Stärke angeschmutzt.

15 Dazu wurde eine ca. 6% wässrige, Maisstärke enthaltende Zusammensetzung nach Aufkochen auf 75°C abgekühlt und mit einer Bürste in einer Menge von ca. 4 ml auf jeden Teller aufgetragen. Die so behandelten Teller wurden wenigstens 3 Stunden lang stehengelassen und anschließend 16 Stunden bei ca. 100°C getrocknet. Nachdem die Teller abgekühlt waren, wurden Vergleichstests in einer 20 Krefft®-Geschirrspülmaschine mit einem Tank gemäß folgendem Schema durchgeführt:

- a) 1 Minute Reinigen mit einer 0,3 Gew.-% wässrigen Lösung eines üblichen alkalischen Reinigungsmittels, das konstant bleibt (ca. 17 Gew.-% Alkalimetallhydroxid, 14 Gew.-% Tripolyphosphat, 1,5 Gew.-% Alkalimetallhypochlorit und ca. 1 Gew.% Alkalisilicat, wobei der Rest Wasser ist).
- b) Einsprühen der Tellerfläche auf der gesamten Oberfläche für die verschiedenen Tests mit verschiedenen Arten von Aufsprühlösungen, deren Zusammensetzung ausführlicher in Tabelle 1 beschrieben ist.
- c) 30 Sekunden Einwirkenlassen der aufgebrachten Aufsprühlösung
- d) 2 Minuten Reinigen mit einer Lösung gemäß a).

Die Reinigungslösungen und Aufsprühlösungen wurden mit weichem Wasser hergestellt. Die Reinigungstemperatur in der Krefft®-Eintank-Geschirrspülmaschine war 60°C.

5

Es wurden zunächst 6 Tests gemäß dem beschriebenen Schema durchgeführt, wobei die Zusammensetzung der Reinigungslösungen a) und d) beibehalten und nur die Aufsprühlösung von Test zu Test verändert wurde.

- 10 Die Reinigung wurde mit Noten auf einer Skala von 1 (= keine sichtbaren Anzeichen von Reinigung) bis 10 (= vollständige Entfernung von Schmutz) bewertet. Die Ergebnisse der 6 Tests sind in Tabelle 1 angegeben.

Tabelle 1:

- 15 Reinigungsergebnisse bei den Tests gemäß beschriebenem Schema, wobei nur die Aufsprühlösung von Test zu Test verändert wurde.

Test	Aufsprühlösung	Bewertung der Reinigungsleistung
1 (Vergleich)	1 % NaOH	4.6
2 (Vergleich)	0,3 g/l Perzym (= enzymhaltiges Produkt)	1.2
3	0,4 % Methansulfonsäure	9.0
4	0,7 Gew.-% Methansulfonsäure	9.5
5	1 Gew.-% Methansulfonsäure	9.5
6 (Vergleich)	Wasser	1.2

- 20 Wie aus Tabelle 1 ersichtlich, wurden die weitaus besten Reinigungsergebnisse in den Tests 3 bis 5 erzielt, wobei eine Lösung von Methansulfonsäure als Aufsprühlösung verwendet wurde. Das Reinigungsprinzip bestand demnach in diesem sehr vorteilhaften Fall darin, zunächst mit alkalischer Lösung,

anschließend mit saurer Lösung und danach noch einmal mit alkalischer Lösung zu reinigen.

Weitere Untersuchungen zeigten, dass ähnliche Ergebnisse auch mit anderen

5 Säuren erhalten werden konnten. Besondere Beachtung verdienen in dieser Hinsicht die organischen Säuren Ameisensäure, Glycolsäure, Gluconsäure, Amidosulfonsäure oder andere Alkansulfonsäuren, insbesondere mit einer Alkan-Kette von 1 bis 4 C-Atomen.

10 Wie aus dieser einfachen Testanordnung ersichtlich, können durch wechselnden pH selbst bei Säurekonzentrationen von weniger als 0,5 Gew.-% ausgezeichnete Reinigungsergebnisse in der Praxis erzielt werden. Auch wird deutlich, dass sich durch die Anwendung niedrigerer Säurekonzentrationen eine Verringerung der unerwünschten teilweisen Neutralisation im Reinigungsprozess ergibt, die zum 15 Beispiel von Rückständen der am Tafelgeschirr anhaftenden Reinigungslösung herröhrt, die im nächsten Schritt mit einer Reinigungslösung mit entgegengesetztem pH behandelt werden.

Referenz-Beispiel 2:

20 Test in einer Transportband-Geschirrspülmaschine Meiko GSM

Der folgende Test erfolgte in einer Transportband-Geschirrspülmaschine Meiko

GSM®. Die Tests wurden mit verschmutztem Geschirr aus einer Kantine

durchgeführt. Die Bedingungen in der Meiko GSM-Geschirrspülmaschine waren

25 wie folgt: Als Reiniger wurde Perclin® Intensiv Flüssig verwendet (1,5 g/l; 3,2 mS/cm). In der Maschine wurde weiches Wasser in einer Menge von 500 l/h verwendet. Der Säuregehalt belief sich auf 1,4 bis 1,5% Phosphorsäure. Die Maschine hatte ein eingebautes Sprühsystem mit einer Sprühmenge von 36 l/h und einem Druck von 4 bar.

30

Tabelle 2 zeigt die Reinigungsergebnisse in Abhängigkeit von den unterschiedlichen pH-Werten in den verschiedenen Flotten.

Tabelle 2:

Zeit	pH-Wert			Reinigungs- ergebnis
	Flotte 1	Flotte 2	Flotte 3	
Beginn	10,7	10,6	10,7	6
10	10,2	10,4	10,6	6
20	9,8	10,3	10,5	5,5
30	9,7	10,2	10,4	5,5
40	9,6	9,9	10,3	3,5
50	9,5	9,5	10,3	2
60	9,4	9,5	10,3	-

5

Bei den weiteren Tests wurde eine Tropfplatte in die Arme mit Sprühsystem eingebaut, um zu verhindern, dass Säure in die alkalischen Waschtanks läuft. Weiterhin wurde die Konzentration der Säure auf 1% Phosphorsäure verringert. Alle anderen Parameter blieben unverändert. Die Ergebnisse sind in Tabelle 3
10 gezeigt.

Tabelle 3:

Zeit	pH-Wert			Reinigungs-ergebnis
	Tank 1	Tank 2	Tank 3	
Beginn (ohne Säure)	10,5	10,5	10,6	0,5
Beginn (mit Säure)	10,5	10,5	10,6	9
10 min	10,5	10,5	10,6	9
20 min	10,4	10,4	10,7	7
30 min	10,1	10,4	10,5	3,5
40 min	10,0	10,4	10,4	4
50 min	10,4	10,4	10,8	5,5
60 min	10,0	10,3	10,5	5
70 min	10,2	10,5	10,8	5
90 min	9,9	10,2	10,4	6
120 min	9,8	10,3	10,4	5,5
120 min (ohne Säure)	9,8	10,3	10,4	0

- 5 Aus den Tabellen 2 und 3 ist ersichtlich, dass ein sehr gutes Reinigungsergebnis nur dann erreicht wird, wenn der pH-Wert im ersten Schritt mindestens 10 oder höher ist. Die Reinigungsleistung mit dem Säureschritt ist stets höher als die ohne den Säureschritt. Dies wird zu Beginn und am Ende des Tests sichtbar. Deutlich wird auch, dass eine höhere Konzentration an Phosphorsäure zu einer besseren
- 10 Reinigungsleistung führt.

Referenz-Beispiel 3:

pH-Beziehung zwischen dem ersten und dritten Tank der Meiko GSM

- 5 Um die beste pH-Beziehung von erstem und drittem Tank für die Meiko GSM zu finden, wurde ein Test mit zwei Krefft®-Geschirrspülmaschinen mit einem Tank durchgeführt. In der ersten Maschine wurde ein pH mit NaOH eingestellt, und ein zweiter pH wurde in der zweiten Krefft®-Geschirrspülmaschine eingestellt. Das Wasser war mit einem pH von 9,8 weichgemacht, und die Temperatur belief sich
10 in beiden Maschinen auf 60°C. Der erste Schritt war eine einminütige Reinigung, gefolgt von einem Sprühschritt mit einer 1% Phosphorsäure und einer Kontaktzeit von 30 Sekunden und ein weiterer Reinigungsschritt von zwei Minuten. Die Ergebnisse sind in der folgenden Tabelle 4 gezeigt.

15

Tabelle 4:

pH Krefft 1	pH Krefft 2	Reinigungsergebnis
9,8	12	8
12	9,8	6
11	12	10
12	11	7
11	11	6,5

- 20 Aus der Tabelle ist ersichtlich, dass es das Beste zu sein scheint, mit einem pH-Wert von etwa 11 und dem Säureschritt zu beginnen und anschließend einen alkalischen Schritt folgen zu lassen, dessen Alkalität höher ist als die des ersten.

Patentansprüche

1. Verfahren zum kontinuierlichen oder diskontinuierlichen maschinellen
5 Geschirrspülen, wobei das Tafelgeschirr in wenigstens einem Verfahrensschritt mit einer sauren Reinigungslösung und in einem weiteren Verfahrensschritt mit einer alkalischen Reinigungslösung behandelt wird, umfassend die Schritte
 - a) Aufbringen einer sauren wässrigen Reinigungslösung vor dem letzten
10 Spülgang oder der letzten Spülzone auf das zumindest teilweise verschmutzte Tafelgeschirr und
 - b) Entfernen der sauren wässrigen Reinigungslösung und des Schmutzes in einem oder mehreren folgenden Schritten,
wobei die alkalische Behandlung vor und nach der sauren Behandlung
15 erfolgt und die alkalische und die wenigstens eine saure wässrige Reinigungslösung sich zumindest teilweise gegenseitig neutralisieren und der pH-Wert des bei dem Verfahren anfallenden Abwassers unter 12 liegt.
- 20 2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass die saure wässrige Reinigungslösung eine oder mehrere Säuren enthält, die ausgewählt sind aus Mineralsäuren und/oder organischen Säuren.
- 25 3. Verfahren nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, dass wenigstens eine Säure vorhanden ist, die ausgewählt ist aus Schwefelsäure, Salpetersäure, Phosphorsäure, Ameisensäure, Essigsäure, Propionsäure, Glycolsäure, Citronensäure, Maleinsäure, Milchsäure, Gluconsäure, Alkansulfonsäure, Amidosulfonsäure, Bernsteinsäure, Glutarsäure, Adipinsäure, Oxalsäure, Benzoesäure, Phosphonsäuren, 30 Polyacrylsäuren oder Mischungen derselben.

4. Verfahren nach Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet, dass wenigstens eine Säure vorhanden ist, die ausgewählt ist aus Ameisensäure, Glycolsäure, Gluconsäure, Amidosulfonsäure oder Alkansulfonsäuren, insbesondere Methansulfonsäure oder Mischungen derselben.
5. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, dass die saure wässrige Reinigungslösung zwischen 0,01 und 10 Gew.-%, bezogen auf die Reinigungslösung, einer oder mehrere reinigungsaktiver Substanzen enthält.
- 10 6. Verfahren nach Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, dass die saure wässrige Reinigungslösung weniger als 0,9 Gew.-%, vorzugsweise weniger als 0,8 Gew.-% und besonders bevorzugt weniger als 0,5 Gew.-%, bezogen auf die Reinigungslösung, einer oder mehrerer reinigungsaktiver Substanzen enthält.
- 15 7. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, dass man die saure wässrige Reinigungslösung über eine bestimmte Kontaktzeit (während der das Sprühen eingestellt wird) auf das Tafelgeschirr und den Schmutz einwirken lässt, wobei die Kontaktzeit dieser wässrigen Reinigungslösung mit dem Tafelgeschirr vorzugsweise 2 bis 100 Sekunden, mehr bevorzugt 5 bis 100 Sekunden und besonders bevorzugt 8 bis 25 Sekunden beträgt.
- 20 8. Verfahren nach Anspruch 7, dadurch gekennzeichnet, dass das Tafelgeschirr während der Kontaktzeit nicht absichtlich besprüht wird.

9. Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, dass die saure wässrige Reinigungslösung in Form eines feinen, leichten, dunstartigen flüssigen Sprühnebels auf das Tafelgeschirr aufgesprüht wird.

5

10. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, dass die saure wässrige Reinigungslösung in Form eines Schaums auf das Tafelgeschirr aufgebracht wird.

- 10 11. Verfahren nach Anspruch 9 oder 10, dadurch gekennzeichnet, dass die saure wässrige Reinigungslösung durch geeignete Düsen aufgebracht wird.

- 15 12. Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 11, dadurch gekennzeichnet, dass eine wässrige Reinigungslösung mit einem pH von über 10 für die alkalische Behandlung des Tafelgeschirrs vor dem sauren Behandlungsschritt eingesetzt wird.

- 20 13. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 12, dadurch gekennzeichnet, dass das Tafelgeschirr bei der alkalischen Behandlung mit einer oder mehreren wässrigen Reinigungslösungen in Kontakt gebracht wird, die zwischen 0,1 und 4 Gew.-% eines Alkaliträgers enthalten, vorzugsweise eines Hydroxids, das ausgewählt ist aus Natriumhydroxid, Kaliumhydroxid oder Mischungen derselben.

25

14. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 13, dadurch gekennzeichnet, dass der pH des bei dem Verfahren anfallenden Abwassers unter 11 liegt.