



SCHWEIZERISCHE EIDGENOSSENSCHAFT
EIDGENÖSSISCHES INSTITUT FÜR GEISTIGES EIGENTUM

(11) CH

706 874 A2

Patentanmeldung für die Schweiz und Liechtenstein

Schweizerisch-liechtensteinischer Patentschutzvertrag vom 22. Dezember 1978

(51) Int. Cl.: **C11D** 3/386 (2006.01)
C11D 1/66 (2006.01)
B08B 3/08 (2006.01)
C11D 1/72 (2006.01)

(12) **PATENTANMELDUNG**

(21) Anmeldenummer: 01439/13

(71) Anmelder:
Witty-Chemie GmbH & Co. KG, Herrenrothstrasse 12-16
86424 Dinkelscherben (DE)

(22) Anmeldedatum: 20.08.2013

(72) Erfinder:
Regina Messner, 86179 Augsburg (DE)
Dr. Gregor Golz, 85157 Augsburg (DE)

(43) Anmeldung veröffentlicht: 28.02.2014

(30) Priorität: 22.08.2012
DE 10 2012 107 728.2

(74) Vertreter:
LUCHS & PARTNER AG PATENTANWÄLTE,
Schulhausstrasse 12
8002 Zürich (CH)

(54) **Phosphorfrees Reinigungsmittel für Geschirrspülanlagen und Verfahren dafür.**

(57) Bereitgestellt wird ein Reinigungsmittel für Geschirrspülanlagen, umfassend: ein Enzym oder mehrere Enzyme; Komplexbildner in einer Menge von 1,9 bis 19 Gew.-%; nichtionogene Tenside in einer Menge von 2 bis 10 Gew.-%; Propylenglykol in einer Menge von 10 bis 20 Gew.-%, und als Rest Wasser, Enzymstabilisator, Lösungsvermittler und ggf. Farbstoff und/oder Reduktionsmittel, wobei das Reinigungsmittel im Wesentlichen keine phosphorhaltigen Komplexbildner enthält. Dieses Reinigungsmittel wird in einem einstufigen Reinigungsschritt ohne weitere Vorreinigung mit einem gesonderten Mittel verwendet.

Beschreibung

[0001] Die vorliegende Erfindung betrifft das Gebiet des maschinellen Waschens von Geschirr. Insbesondere betrifft die Erfindung ein enzymatisch wirkendes Reinigungsmittel zum maschinellen Geschirrwaschen bzw. Geschirrspülen, welches im Wesentlichen keinen phosphorhaltigen Komplexbildner enthält, und ein Reinigungs-Verfahren unter Verwendung desselben. Insbesondere betrifft die Erfindung die Verwendung der erfindungsgemässen Reinigungsmittel in industriellen bzw. gewerblichen Geschirrspülanlagen.

[0002] Das Waschen von Gegenständen in einer gewerblichen Geschirrspülmaschine erfordert die Verwendung von leistungsstarken Reinigungsmitteln. Der Einsatz von Enzymen erleichtert das Ablösen von am Spülgut haftenden Speiseresten, welche in der Regel hydrophobe Stoffe darstellen und vor allem Protein, Stärke, Fett und Zellulose enthalten. Durch ihre Verwendung kann auf scharfe chemische Mittel weitgehend verzichtet werden und sowohl die Umwelt als auch das Spülgut werden geschont.

[0003] Hohe Halogenmengen in Form von halogenhaltigen Bleichmitteln oder hohe Phosphormengen in Form von Phosphaten oder anderen phosphorhaltigen Stoffen haben sich auf dem Gebiet der Reinigungsmittel als umweltrelevant erwiesen. Der Einsatz von phosphorhaltigen Komplexbildnern wurde aber für Spezialreinigungszwecke lange Zeit toleriert. Das Umweltbewusstsein wächst jedoch und so werden immer stärker auch für Spezialreinigungszwecke Reinigungsmittel gefordert, die umweltfreundlicher sind.

[0004] W093/21299 (Procter & Gamble) beschreibt ein thixotropes, flüssiges Mittel für das Spülen von Geschirr in Geschirrspülautomaten unter der Verwendung von Enzymen. Das Mittel enthält 0,001% bis 5% deterstive Enzyme, 0,1% bis 10% eines Verdickers, 0,001% bis 10% Propylenglycol, 0,01% bis 40% Tensid, sowie ausreichend pH-Einstellmittel, u.a. Borax, wobei das Mittel im Wesentlichen frei von Chlorbleichmittel und Silikat ist.

[0005] Es hat sich gezeigt, dass herkömmliche Geschirrspülverfahren mit enzymhaltigen Reinigungsmittelsystemen, insbesondere für gewerbliche Anlagen, in der Regel aus mehreren Spülschritten bestehen, wobei für jeden dieser Spülschritte eine gesonderte Reinigungsmittelkomponente eingesetzt wird. So kann das Reinigungsenzym vor schädigenden Komponenten bei der Lagerung geschützt werden. Der Verzicht auf ein mehrstufiges Spülverfahren stellt einen Fortschritt auf dem Gebiet der gewerblichen Geschirrspültechnik unter Einsatz enzymhaltiger Reinigungsmittel dar, weil weniger Dosierungsvorrichtungen erforderlich sind und der gesamte Ablauf vereinfacht und besser steuerbar wird. Ausserdem ist es erwünscht, dass die Zusammensetzung der Formulierung eines Reinigungsmittels nicht nur umweltschonend, sondern auch einfach und übersichtlich, also aus möglichst wenigen Bestandteilen zusammengesetzt ist. Bislang existieren kaum Spülverfahren, insbesondere gewerbliche Geschirrspülverfahren, bei denen in einem einzigen Schritt das Spülgut behandelt und gesäubert wird, weil es schwierig war, ein enzymhaltiges Reinigungsmittel zu formulieren, das diesen und den vorgenannten Ansprüchen genügt. Bislang notwendige extreme pH-Werte für Reinigungsflotten mit starker Reinigungskraft sind mit den meisten Enzymen unvereinbar. Es ist selbstverständlich, dass ein solches, bereits Enzym enthaltendes Reinigungsmittel im Wesentlichen neutral (pH etwa 7) vorliegen muss, d.h. bei einem pH-Wert von 6–8. Doch das bedarf einer sorgfältigen Formulierung aller Komponenten unter Berücksichtigung zahlreicher Faktoren, damit ein praxistaugliches enzymhaltiges Reinigungsmittel bereitgestellt werden kann.

[0006] Die Aufgabe der vorliegenden Erfindung besteht daher unter anderem in der Bereitstellung eines umweltschonenden einstufigen Geschirrspülverfahrens für gewerbliche Geschirrspülmaschinen und des zugehörigen Reinigungsmittels.

[0007] Die vorliegende Aufgabe wurde durch das Reinigungsmittel nach Anspruch 1 und das Verfahren nach Anspruch 11 gelöst. Bevorzugte Ausführungsformen sind in den abhängigen Ansprüchen beschrieben.

[0008] Die vorliegende Erfindung betrifft daher ein Reinigungsmittel für Geschirrspülanlagen, umfassend:
ein Enzym oder mehrere Enzyme;

Komplexbildner in einer Menge von 1,9 bis 19 Gew.-%;

nichtionogene Tenside in einer Menge von 2 bis 10 Gew.-%;

Propylenglykol in einer Menge von 10 bis 20 Gew.-%, und

als Rest Wasser, Enzymstabilisator, Lösungsvermittler und ggf. Farbstoff und/oder Reduktionsmittel, wobei das Reinigungsmittel im Wesentlichen phosphorfreie Komplexbildner enthält.

[0009] Die vorliegende Erfindung betrifft ausserdem ein einstufiges Verfahren zum maschinellen Reinigen von Geschirr, insbesondere in gewerblichen Geschirrspülanlagen, umfassend die Schritte

a) Dosieren eines wie vorstehend beschriebenen Reinigungsmittels in den Hauptreinigertank der Geschirrspülanlage mittels Dosiergerät, und

b) Aufspülen der erhaltenen Lösung auf das Spülgut, wobei dem Verfahren kein Vorreinigungsschritt vorausgeht.

[0010] Das erfindungsgemässe Reinigungsmittel zeigt insbesondere im Einsatz gegen Tee- oder Kaffee-Verschmutzungen Überlegenheit gegenüber herkömmlichen und bekannten Reinigungsmitteln. Ausserdem werden erhebliche wirtschaftliche Vorteile durch das einstufige Geschirrspülverfahren erzielt. Zudem erfordert die Formulierung nur wenige funktionale Komponenten. Das erfindungsgemässe Reinigungsmittel ist neutral, weist also einen pH-Wert von ca. 6 bis weniger als 9, vorzugsweise 7 bis 8 auf. Es enthält kein Bleichmittel und ist vorzugsweise flüssig.

[0011] Nachstehend werden die Komponenten des erfindungsgemässen Reinigungsmittels erläutert.

Enzyme

[0012] Enzyme werden seit langem als Waschhilfsmittel eingesetzt. Enzyme sind Biokatalysatoren, welche in einer für sie optimalen Umgebung insbesondere organische Stoffe hydrolysieren und damit einem Solubilisierungsvorgang zugänglich machen können. Den zu hydrolysierenden Stoff nennt man Substrat. Für den Fall der Geschirrrreinigung sind dies die Speisereste, welche an dem Spülgut haften. Speisereste enthalten im Wesentlichen proteinhaltige, stärkehaltige und fette Stoffe. Ist z.B. der Gemüseanteil in den Speiseresten hoch, kann auch ein Zelluloseanteil festgestellt werden. Je nach Substrat können spezielle Enzyme eingesetzt werden. Proteine lassen sich durch Protease hydrolysieren und damit einer einfacheren Ablösung vom Spülgut und einer Solubilisierung zugänglich machen. Dabei soll in erster Linie die Haftung am Spülgut aufgehoben werden. Stärkehaltige Speisereste können durch Amylasen angelöst und dann vom Spülgut abgelöst werden. Vermehrt werden, insbesondere im Textilsektor, auch Lipasen eingesetzt, welche die Fette anhydrolysieren und einer Emulgierung, verbunden mit Ablösung vom Spülgut, besser zugänglich machen. Letztlich können auch Zellulosen eingesetzt werden, welche insbesondere zellulosereiche Speisereste hydrolysieren und vom Spülgut ablösen können. Ein weiterer Effekt des Einsatzes dieser Enzyme besteht darin, dass durch die fortschreitende enzymatische Hydrolyse von Protein, Stärke, Fett und/oder Zellulose auch eine fortschreitende «Verflüssigung» der dispergierten Speisereste stattfindet, wodurch die Teile einer Geschirrspülanlage vor zunehmenden Ablagerungen und schliesslich vor Verstopfung bewahrt werden, vorausgesetzt, die Enzyme können weiterwirken.

[0013] In der vorliegenden Erfindung können Proteasen, Amylase, Lipasen und Zellulosen zum Einsatz kommen. Vorzugsweise werden Proteasen und/oder Amylasen eingesetzt. Bevorzugt ist ein Gemisch aus Proteasen und Amylasen.

Proteasen

[0014] Enzyme, die die Amidbindungen in Proteinsubstraten spalten, werden als Proteasen oder (austauschbar) als Peptidasen klassifiziert. Bakterien der Bacillus-Spezies scheiden zwei extrazelluläre Proteasenspezies aus, eine neutrale oder Metalloprotease, und eine alkalische Protease, die funktionell eine Serin-Endopeptidase ist, welche als Subtilisin bezeichnet wird. Eine Serinprotease ist ein Enzym, das die Hydrolyse von Peptidbindungen katalysiert, und das an der aktiven Stelle einen essenziellen Serinrest aufweist. Die bakteriellen Serinproteasen weisen Molekulargewichte im Bereich von 20 000 bis 45 000 auf. Sie werden durch Diiso-propylfluorophosphat gehemmt, aber im Gegensatz zu Metalloproteasen sind sie gegenüber Ethylendiamintetraessigsäure (EDTA) resistent (wobei sie bei hohen Temperaturen durch Calciumionen stabilisiert werden). Sie hydrolysieren einfache endständige Ester und ihre Aktivität ist der von eukaryotischem Chymotrypsin, das auch eine Serinprotease ist, ähnlich.

[0015] Kommerzielle Proteasepräparate für den gewerblichen Gebrauch sind Alcalase®, Alcalase®Ultra, Bioprase® (Nagase Biochemicals), Durazym®, Esperase®, Everlase®, Godo-Bap® (Godo Shusei), Liquease®, Liquease®Ultra, Maxacal®, Maxapem® (Solvay Enzymes), Maxatase® (Gist-Brocades), Novozym® (Novo Industri A/S), Opticlean®, Optimase®, Ovozyme®, Polazyme®, Protosol® (Advance Biochemicals), Properase®, Properase® L, Protease A-01, Protease S-02 (ASA Spezialenzyme GmbH), Purafect® (Genencor Int.), Purafect® OX, Purafect® L, Purafect® OX L, Purafect® OX P, Savinase®, Savinase®Ultra, Subtilisin® oder Wuxi® (Wuxi Snyder).

[0016] Die Menge der eingesetzten Proteasen hängt von der enzymatischen Aktivität ab. Es gibt verschiedene Bestimmungsverfahren, die Aktivitätseinheiten/g definieren. Diese sind wie folgt konvertierbar: 440000 DU/g (Delft Units) = 1466 GU/g (Glycine Units) = 4 KNPU/g (Kilo Novo Proteinase Units) = 2 AU/g (Anson Units). In der vorliegenden Erfindung können Protease-Aktivitäten von 1 bis 50 KNPU-S/g, vorzugsweise mit 3,2 bis 12,8 KNPU-S bevorzugter mit 4,8 bis 11,2 KNPU-S, insbesondere 6 bis 10,4, vor allem etwa 6,4 bis 8 KNPU-S pro 100 g fertiges Reinigungsmittel eingesetzt werden. Bevorzugt ist das Enzym Savinase® Ultra 16 L von Novozymes, das eine Aktivität von 16 KNPU-S/g aufweist und demgemäss in einer Menge von 0,06 bis 3,1, vorzugsweise 0,2 bis 0,8, bevorzugter 0,3 bis 0,7, insbesondere 0,38 bis 0,65, vor allem 0,4 bis 0,5 g pro 100 g fertiges Reinigungsmittel, d.h. Gew.-%, vorliegt.

Amylasen

[0017] Amylasen auch als Diastasen bezeichnet, sind zu den Hydrolasen gehörende Enzyme, die Stärke (Amylopektin und Amylose) direkt oder über Dextrine zu Maltose und Glucose abzubauen vermögen. Man unterscheidet zwischen α -, β - und γ -Amylasen; die beiden letzteren bezeichnet man gemeinsam auch als Saccharogene, d.h. verzuckernde Amylasen. Die durch Chlorid-Ionen aktivierbaren α -Amylasen spalten Stärke zunächst in grössere Bruchstücke (Dextrine), dann in Oligosaccharide. Sie senken die Viskosität von einer Stärkelösung. Ein Jod-Stärke-Komplex wird durch ihre Wirkung aufgehellt. Die α -Amylasen haben je nach Herkunft verschiedene Molekulargewichte (15 000–97 000), pH-Wirkungsbereiche (3,5–9), Temperaturoptima (45 bis 90°), Inaktivierungstemperatur (60–100°) und unterschiedliche Spaltprodukte. Die technischen aus Bakterien, Pilzen, Pankreasdrüsen und gekeimtem Getreide (Malz) gewonnenen α -Amylasen werden industriell in Waschmitteln eingesetzt.

[0018] Kommerzielle Amylasepräparate für den gewerblichen Gebrauch sind Amylase FL, Amylase Thermo, Amylase TXL (ASA Spezialenzyme GmbH), BAN®, Duramyl®, Natalase® (Novo Industri A/S), Powerase®, Purastar® HP Am, Purastar®OxAm, Purastar®ST 15000L, Purastar®ST L, Purastar®ST, Stainzyme® Plus, Stainzyme®, Termamyl® oder Termamyl®Ultra.

[0019] Die Menge der eingesetzten Amylasen hängt von der enzymatischen Aktivität ab. Es gibt verschiedene Bestimmungungsverfahren, die Aktivitätseinheiten/g definieren. Im vorliegenden Fall wird für die Aktivitätsbewertung der eingesetzten Amylase die Einheit KNU-T verwendet. Eine KNU(T) ist die Menge an Alpha-Amylase, die unter Standardbedingungen (pH 7,1, T = 37 °C) 5,26 g Stärke Trockenmasse pro Stunde dextrinisiert. Eine KNU(T) entspricht der Menge an Alpha-Amylase, die 672 Mikromol Ethylen-G7-PNP pro Minute unter Standard-Bedingungen (pH 7,1, T = 37 °C) hydrolysiert. Oder 1 KNU (Kilo Novo Unit) ist die Menge Enzyme, welche 4870 mg (auf Trockenbasis) von löslicher Merck-Stärke (Erg. B 6, lot number 6380528) pro Stunde unter den Standard-Bedingungen, pH 5,6, 37 °C, and Ca²⁺-Konzentration 0.0003 M, hydrolysiert. In der vorliegenden Erfindung wird vorzugsweise Termamyl[®] Ultra 300 L von Novozymes A/S verwendet, welches eine Aktivität von 300 KNU-T/g aufweist. In dem erfindungsgemässen Reinigungsmittel wird Amylase in einer Menge von 60 bis 1200, vorzugsweise von 80 bis 1000 KNU-T, bevorzugter von 90 bis 900, insbesondere von 120 bis 600 KNU-T pro 100 g fertiges Reinigungsmittel verwendet. Dementsprechend werden von 0,2 bis 4, vorzugsweise von 0,27 bis 3,3, bevorzugter von 0,3 bis 3, insbesondere von 0,4 bis 2 g Termamyl[®] Ultra 300 L pro 100 g fertiges Reinigungsmittel, d.h. Gew.-%, verwendet.

Enzymstabilisator

[0020] Borverbindungen dienen häufig als Enzymstabilisator. Bekannt ist z.B. Formylphenylboronsäure als Enzymstabilisator. In der vorliegenden Erfindung wird vorzugsweise Borax eingesetzt. Borax, die chemische Bezeichnung ist Natrium-tetraborat-Dekahydrat bzw. Dinatriumtetraborat, Na₂B₄O₇ · 10 xH₂O, ist ein kristalliner Stoff, der mit schwach alkalischer Reaktion in kaltem Wasser mässig, in siedendem Wasser gut löslich ist und in Ethanol unlöslich ist. Die Stabilität der enzymatischen Bestandteile von Waschmittelformulierungen, insbesondere von flüssigen, bei denen die Bestandteile im engen Kontakt miteinander sind, ist ein grosses Problem bei der Herstellung von Reinigerzusammensetzungen. Borax inhibiert den Aktivitätsverlust von zahlreichen nützlichen Waschmittelkomponenten. Beispielsweise haben Proteasen in flüssigen Formulierungen Stabilitätsprobleme aufgrund des Selbstverdaus, d.h. «Kannibalismus». Dieser Effekt kann aber durch den Einsatz von geringen Mengen an Borax (< 2 Gew.-%) beherrscht werden. Beim Waschvorgang wird das mit dem Enzym einen schützenden Komplex bildende Borax wieder freigesetzt, sodass das Enzym seine Funktion wieder ausüben kann. Borat-Polyol-Komplexe dienen auch als Enzymstabilisierungssysteme und wurden als wirksam gefunden, Amylasen, Lipasen und Zellulosen vor dem Angriff von Proteasen zu schützen.

[0021] Anstelle von Borax können auch andere Salze stabilisierend oder auch (z.B. Ca⁺⁺ bei Amylasen) aktivierend für das Enzym wirken. Beispiele hierfür sind Calciumchlorid, Natrium-Calcium-Formiat, Calcium-Laktat, Calciumacetat, Peptidaldehyde oder Glucoamide (z.B. Fettsäure-N-glycosyl-N-methyl-amide).

[0022] In der vorliegenden Erfindung werden 0,1 bis 2 Gew.-%, vorzugsweise 0,2 bis 1 Gew.-%, besonders bevorzugt 0,3 bis 0,5 Gew.-% Enzymstabilisator, bezogen auf das Trockengewicht, verwendet.

Komplexbildner

[0023] Komplexbildner haben die Aufgabe, Wasserhärte und darüber hinaus ggf. Nebengruppenmetallionen zu binden, die für andere Bestandteile des Reinigungsmittels negative Auswirkungen haben.

[0024] Beispiele für Komplexbildner sind Polyacrylate, Zeolithe, Polyaminocarboxylate, wie EDTA, GLDA (L-Glutaminsäure-N,N-diessigsäure) oder MGDA (Methylglycindiessigsäure, z.B. Trilon M[®]).

[0025] In der vorliegenden Erfindung wird gegenüber anderen Komplexbildnern vorteilhafterweise insbesondere GLDA 4Na⁺, d.h. L-Glutaminsäure-N,N-diessigsäure Tetranatriumsalz (Akzo-Nobel), verwendet. GLDA 4Na⁺ wird vorzugsweise als 38%ige wässrige Lösung eingesetzt. Die Handelsbezeichnung ist Dissolvine GL-38.

[0026] In der vorliegenden Erfindung werden, bezogen auf das Trockengewicht, 2 bis 15 Gew.-%, bevorzugter 4 bis 12 Gew.-%, besonders bevorzugt 5 bis 9 Gew.-% Komplexbildner eingesetzt.

Komplexbildner und pH-Regulator

[0027] Komplexbildner, die gleichzeitig auch pH-Regulatoren darstellen, sind z.B. Salze von komplexierenden Säuren, wie z.B. von Zitronensäure. In der vorliegenden Erfindung wird vorzugsweise Trinatriumcitrat in Kombination mit Zitronensäure als pH-regulierender Komplexbildner eingesetzt. Essigsäure und/oder Natriumacetat können ergänzend als pH-Regulatoren eingesetzt werden.

[0028] Trinatriumcitrat wird in der Regel als 87,8%iges Produkt gehandelt, da es ein Dihydrat darstellt. Zitronensäure wird zumeist als 50%ige wässrige Lösung bezogen.

[0029] Bezogen auf das Trockengewicht werden in der vorliegenden Erfindung 1 bis 10 Gew.-%, vorzugsweise 2 bis 8 Gew.-%, bevorzugter 3 bis 7 Gew.-%, insbesondere 4 bis 6 Gew.-% Trinatriumcitrat verwendet.

[0030] Zitronensäure wird bezogen auf das Trockengewicht in der vorliegenden Erfindung in einer Menge von 0,7 bis 7 Gew.-%, vorzugsweise 1 bis 5,6 Gew.-%, bevorzugter 1,2 bis 4 Gew.-%, insbesondere 1,5 bis 2,1 Gew.-% Trinatriumcitrat verwendet.

[0031] Vorzugsweise wird ein Gemisch von Trinatriumcitrat und Zitronensäure im Gewichtsverhältnis von 5:1 bis 1:5, vorzugsweise 4:1 bis 1:4, insbesondere 3:1 bis 1:3, bezogen auf das Trockengewicht, verwendet.

Lösungsvermittler

[0032] Lösungsvermittler werden in tensidischen Formulierungen, wie z.B. dem vorliegenden Reinigungsmittel, für Stoffe, die sonst nicht miteinander kompatibel sind, eingesetzt. Sie werden auch Solubilisierer oder Solubilisator genannt und erniedrigen den Trübungspunkt.

[0033] Als Lösungsvermittler eignen sich insbesondere die Alkalisalze von sulfonierten Aromaten, wie Cumolsulfonat oder Xylolsulfonat. Als Alkalisalze kommen das Natrium oder Kaliumsalz sowie Gemische davon in Frage.

[0034] In der vorliegenden Erfindung wird vorzugsweise Natriumcumolsulfonat verwendet. Ein Handelsprodukt ist beispielsweise Stepanate® SCS-40-E (flüssig) oder Stepanate® SCS-93 (kristallin) oder Natriumcumolsulfonat (40% Trockenmasse).

[0035] In der vorliegenden Erfindung wird ein Lösungsvermittler der vorstehend definierten Form in einer Menge von 2 bis 12 Gew.-%, vorzugsweise 4 bis 10 Gew.-% und besonders bevorzugt in einer Menge von 3 bis 9 Gew.-%, bezogen auf das Trockengewicht, eingesetzt.

Tensid

[0036] Ein wichtiger wirksamer Bestandteil eines Reinigungsmittels für Geschirr ist ein Tensid. Tenside setzen die Oberflächenspannung einer Flüssigkeit oder die Grenzflächenspannung zwischen zwei Phasen herab und ermöglichen so die Bildung von Dispersionen. Daher bewirken sie, dass eigentlich nicht miteinander mischbare Stoffe fein vermenzt werden können und rufen daher den Wascheffekt hervor, indem sie im vorliegenden Fall die in der Regel hydrophoben Speisereste in der wässrigen Waschlauge dispergieren und/oder emulgieren.

[0037] Es gibt eine Vielzahl von verschiedensten Tensiden. Allgemein werden sie gemäss ihrer chemischen Beschaffenheit in ionogene, nichtionogene und amphotere Tenside eingeteilt. Für die vorliegende Erfindung werden nichtionogene Tenside eingesetzt, insbesondere solche der Gruppe der alkoxylierten, insbesondere ethoxylierten Fettalkohole. Diese Verbindungen werden in der Regel durch Addition eines Alkylendioxyds, wie Ethylenoxyd oder Propylenoxyd, an die OH-Gruppe eines Fettalkohols, d.h. eines Alkohols mit in der Regel 8 bis 22 Kohlenstoffatomen, erhalten. In der vorliegenden Erfindung sind Fettalkoholethoxylate bevorzugt, d.h. Verbindungen, die durch Addition einer bis mehrerer $-CH_2CH_2-O$ -Einheiten (entweder durch Addition mit Ethylenoxyd oder durch Veretherung mit Glykol) an einen Fettalkohol erhalten wurden.

[0038] In der vorliegenden Erfindung werden vorzugsweise Plurafac®-Typen eingesetzt, insbesondere Plurafac® LF 120, LF 221, LF 231, LF 303 und/oder LF 403.

[0039] Plurafac® LF 120 ist ein Fettalkoholalkoxylat. Das Produkt ist flüssig. Der pH-Wert ist 6–7 (50 g/l, 23 °C). Das Produkt hat eine Dichte von 0,99 g/cm³ und eine dynamische Viskosität von ca. 45–60 mPas bei 23 °C. Der Trübungspunkt gemäss (EN 1890) liegt für Methode A bei ca. 28 °C, für Methode D bei ca. 48 °C und für Methode E bei etwa 43 °C. Das Produkt hat eine Wasserzahl von ca. 20 ml. Der Stockpunkt beträgt ca. 5 °C. Die Oberflächenspannung ist ca. 28 mN/m.

[0040] Plurafac® LF 221 ist eine Flüssigkeit mit einem Tensidanteil von ca. 95% und einem Wasseranteil von ca. 5%. Die Trübungspunkte nach DIN EN 1890 sind für die Methode A ca. 34°, Methode B ca. 24°, Methode D ca. 48° und Methode E ca. 44 °C.

[0041] Die Wasserzahl gemäss DIN EN 12836 beträgt ca. 17. Der pH-Wert ist neutral. Die Dichte bei 23 °C ist 1. Der Stockpunkt ist ca. 5 °C. Die Brookfield-Viskosität (EN 12092, Brookfield LVT) beträgt bei 23 °C ca. 100, bei 10 °C ca. 5000 und bei 0 °C >10⁵. Die Netzwirkung (nach EN 1772, dest. Wasser, 2 g Natriumcarbonat/l) beträgt bei 23°C mit 0,5 g Tensid ca. 75, bei 23 °C mit 1 g Tensid ca. 30, bei 23 °C mit 2 g Tensid ca. 15, bei 70 °C mit 0,5 g Tensid > 300, bei 70 °C mit 1 g Tensid > 300, und bei 70 °C mit 2 g Tensid ca. 100. Die Oberflächenspannung (nach EN 14370, 1 g/l dest. Wasser, 23 °C) beträgt ca. 30.

[0042] Plurafac® LF 231 ist eine Flüssigkeit mit einem Tensidanteil von 100%. Die Trübungspunkte nach DIN EN 1890 sind für die Methode D ca. 35°, und Methode E ca. 28 °C.

[0043] Die Wasserzahl gemäss EN 12836 beträgt ca. 12. Der pH-Wert ist etwa 6. Die Dichte bei 23 °C ist etwa 0,96. Der Stockpunkt ist ca. -5 °C. Die Brookfield-Viskosität (EN 12092, Brookfield LVT) beträgt bei 23 °C ca. 45, bei 10°C ca. 100 und bei 0 °C ca. 400. Die Netzwirkung (nach EN 1772, dest. Wasser, 2 g Natriumcarbonat/l) beträgt bei 23 °C mit 0,5 g Tensid ca. 100, bei 23 °C mit 1 g Tensid ca. 40, bei 23 °C mit 2 g Tensid ca. 20, bei 70 °C mit 0,5 g Tensid > 300, bei 70 °C mit 1 g Tensid > 300, und bei 70 °C mit 2 g Tensid > 300. Die Oberflächenspannung (nach EN 14370, 1 g/l dest. Wasser, 23 °C) beträgt ca. 29.

[0044] Plurafac® LF 303 ist eine Flüssigkeit mit einem pH-Wert von ca. 7 (50 g/l, 23 °C) einem Erstarrungspunkt von < -20 °C und einem Siedepunkt von >149 °C. Die Dichte ist etwa 1 g/cm³ bei 23 °C. Der Trübungspunkt gemäss (EN 1890) liegt für Methode D bei ca. 35 °C, und für Methode E bei etwa 29 °C. Das Produkt hat eine Wasserzahl von ca. 19 ml. Die Oberflächenspannung ist ca. 36 mN/m.

[0045] Plurafac® LF 403 ist eine Flüssigkeit mit einem pH-Wert von ca. 7 (50 g/l, 23 °C) einem Erstarrungspunkt von ca. -25 °C und einem Siedepunkt von > 250 °C. Die Dichte ist etwa 0,94 g/cm³ bei 23 °C. Der Trübungspunkt gemäss (EN 1890) liegt für Methode D bei ca. 51 °C, und für Methode E bei etwa 41 °C. Das Produkt hat eine Wasserzahl von ca. 13 ml. Die Oberflächenspannung ist ca. 30 mN/m.

[0046] Der Trübungspunkt wird gemäss DIN EN 1890 wie nachstehend ermittelt:

Methode A: 1 g Tensid + 100 g dest. Wasser

Methode B: 1 g Tensid + 100 g NaCl-Lösung (c = 50 g/l)

Methode D: 5 g Tensid + 45 g Butyldiglykol-Lösung (c = 250 g/l)

Methode E: 5 g Tensid + 25 g Butyldiglykol-Lösung (c = 250 g/l)

[0047] Ethylan 1005 (Akzo) ist ein Tensid auf der Basis eines synthetischen primären Alkohols, d.h. Propylheptanolethoxylat (CAS 160875-66-1). Der Trübungspunkt (5 g Produkt in 25 ml 25% Butyldiglykol) beträgt 47–53 °C (Verfahren AB-46-1426). Die Dichte beträgt 0,968 g/cm³ und der Stockpunkt -9 °C. Die Viskosität bei 20 °C beträgt 30 mPas. Die Oberflächenspannung gemäss Du Noüy bei 25 °C, 0,1% (DIN 53914) beträgt 27,0 mN/m.

[0048] Es eignen sich mithin insbesondere Fettalkoholethoxylate mit einer Oberflächenspannung (EN 14370) gemessen bei 1 g/l dest. Wasser 23 °C (korrigiert nach Harkins-Jordan) von ca. 25 bis 32 mN/m, vorzugsweise ca. 27 bis 30 mN/m.

[0049] In der vorliegenden Erfindung werden insgesamt 2 bis 10 Gew.-%, bevorzugter 3 bis 9 Gew.-% und besonders bevorzugt 4 bis 8 Gew.-% Tensid insgesamt eingesetzt. Liegt das Tensid als Gemisch von verschiedenen Fettalkoholethoxylaten vor, so ist das Verhältnis 9:1 bis 1:9 oder 1:5 bis 5:1, bevorzugt 8:3 bis 3:8, oder 3:4 bis 4:3 besonders bevorzugt 2:1 bis 1:2 von dem Fettalkoholethoxylat mit dem höheren Trübungspunkt zu dem Fettalkoholethoxylat mit dem geringeren Trübungspunkt. Besonders bevorzugt ist das Verhältnis 2:1 bis 1:2, vor allem 2:1.

Propylenglykol

[0050] Propylenglykol, auch 1,2-Propandiol genannt, ist eine chirale Verbindung in Form einer klaren farblosen Flüssigkeit, die in der Regel als Racemat gehandelt wird. Propylenglykol ist mit Wasser und Ethanol mischbar. Es wird als Lösungsmittel sowie Füllstoff eingesetzt und hat damit auch eine gewisse Reinigungswirkung. Darüber hinaus kann es zur Stabilisierung von Enzymsystemen beitragen.

[0051] In der vorliegenden Erfindung beträgt die Menge an Propylenglykol 9 bis 20 Gew.-%, vorzugsweise 15 bis 19 Gew.-%.

Entschäumer

[0052] Das erfindungsgemässe Reinigungsmittel kann auch einen Entschäumer enthalten. Beispiele für derartige Entschäumer sind z.B. Alkylpolyalkylenglykolether, beispielsweise Dehydum® Supra. Das Produkt Dehydum® Supra hat einen Trübungspunkt von 20–25 °C nach DIN-EN 1890 und einen pH-Wert in Wasser (10%) von 6,5 bis 7,5 ISO 4316. Die Dichte beträgt 0,996–0,999 g/cm³ nach DIN 51757. Ladiper® 167 ist eine flüssige Zubereitung aus quartärer Ammoniumverbindung in Fettalkohol-ethylenglykol-polypropylenglykol-ether und Wasser. Der Siedebereich ist > 100 °C, der Stockpunkt liegt bei – 38 °C. Die Dichte liegt bei 0,96 g/cm³ und der pH-Wert (10 g/l bei 20 °C) liegt bei ca. 7. Die dynamische Viskosität bei 23 °C beträgt ca. 60 mPas (DIN 53015).

[0053] Die erfindungsgemässen Reinigungsmittel enthalten gegebenenfalls einen Farbstoff. Geeignet sind beliebige, ungiftige, wasserlösliche Farbstoffe. Es eignet sich insbesondere 312507 Eurocert Brilliant Blue FCF (CI No.: 42090, CI-Name: Food Blue 2). Der Farbstoff ist ein Feststoff mit einem Anteil an Natriumsulfat von etwa 15% und hat Lebensmittelqualität.

[0054] In die erfindungsgemässen Reinigungsmittel können auch Reduktionsmittel eingemischt werden. Hierfür eignet sich z.B. Natriumsulfit. Das Natriumsulfit hat vorzugsweise eine Schüttdichte von 1,3 bis 1,5 kg/dm³. Alternativen zu Natriumsulfit sind Natriumthiosulfat oder Natriumascorbat.

[0055] Als Wasser zum Auffüllen der Komponenten auf 100 Gew.-% wird vorzugsweise gereinigtes Wasser, insbesondere enthärtetes Wasser verwendet.

[0056] Die Bereichswerte der vorstehend angegebenen Mengenangaben für die jeweiligen Komponenten können für die Zusammenstellung eines erfindungsgemässen Reinigungsmittels untereinander beliebig kombiniert werden, sofern alle Komponenten des Reinigungsmittels insgesamt eine Menge von 100 Gew.-% oder weniger ausmachen und eine gewünschte Wirkung erhalten wird. Alle diese Kombinationen sind ausdrücklich offenbart.

[0057] Der Begriff «im Wesentlichen phosphorfrei» ist so aufzufassen, dass durchaus geringe Mengen an phosphorhaltigen Stoffen vorliegen können, welche aber auf die so bezeichnete Reinigungsmittelkomponente keine wesentliche Funktion ausüben oder welche unvermeidbare Verunreinigungen darstellen. In der gleichen Weise ist z.B. der Begriff «im Wesentlichen keine phosphorhaltigen Komplexbildner» zu interpretieren. Dies gilt auch für die anderen in dieser Weise bezeichneten Komponenten.

[0058] Die Erfindung betrifft auch ein einstufiges Geschirrspülverfahren, welches insbesondere in gewerblichen Geschirrspülanlagen durchgeführt wird, umfassend die Schritte

- a) Dosieren eines wie vorstehend beschriebenen Reinigungsmittels in den Hauptreinigertank der Geschirrspülanlage mittels Dosiergerät, und
- b) Aufspülen der erhaltenen Lösung auf das Spülgut, wobei dem Verfahren kein Vorreinigungsschritt mit einem gesonderten Reinigungsmittel vorausgeht.

[0059] Das erfindungsgemässe Verfahren ist daher, was die Anzahl der stattfindenden Verfahrensschritte zum Zuführen von Reinigungsmitteln oder Komponenten solcher Mittel beim Geschirrspülen anbelangt, ein einstufiges Verfahren, d.h. es gibt keinen vorgelagerten Vorreinigungsschritt mit einem gesonderten Reinigungsmittel. Das Verfahren ermöglicht eine rasche und effiziente Reinigung des Geschirrs in einer gewerblichen Geschirrspülanlage, wobei die Dauer eines Spüldurchgangs (also eines Ablaufs des einstufigen Spülverfahrens) typischerweise zwischen 1 und 5 Minuten und zweckmässig zwischen 2 und 3 Minuten liegt. Während des Spülverfahrens werden Temperaturen von 50 °C bis ca. 95 °C, typischerweise von 60 °C bis 80 °C in der gewerblichen Geschirrspülanlage eingehalten bei einem Wasserverbrauch von ca. 150 bis ca. 600 l/h (je nach Maschinentyp) l/h oder ca. 300 bis 500 l/h, um ein konstantes und hygienisch einwandfreies Spülergebnis über mehrere Stunden hinweg zu gewährleisten.

Beispiele

[0060] Die nachstehenden Beispiele erläutern die Erfindung. Alle Prozentangaben sind auf das Gewicht bezogen, sofern nicht anders ausgewiesen.

[0061] Beispiel 1

Ein Reinigungsmittel wurde durch Vermischen in herkömmlicher und an sich bekannter Weise hergestellt.

Bestandteil	Gew.-%	Funktion
Wasser perm.	51,73	Enthärtetes Wasser
1,2-Propylenglykol	16,07	Lösungsmittel
Na-Cumolsulfonat	8,0	Lösungsvermittler
GLDA-Na4	7,6	Komplexbildner
Trinatriumcitrat	5,27	Komplexbildner, pH-Regulator
Zitronensäure 50%ig	3,70	Komplexbildner, pH-Regulator
Plurafac® LF 403	3,30	Nichtionogenes Tensid
Plurafac® LF 221	2,50	Nichtionogenes Tensid
Enzym Termamyl® Ultra 300 L	0,80	Amylase
Natriumtetraborat-Dekahydrat (Borax techn. Gran.)	0,40	Enzymstabilisator
Enzym Savinase® Ultra 16 L	0,40	Protease
Brilliantblau E 133 FCF 0,01 %ige Lösung	0,13	Farbstoff
Natriumsulfit	0,10	Reduktionsmittel, Stabilisator

Das Mittel wurde in einer handelsüblichen gewerblichen Geschirrspülanlage eingesetzt, wobei auf einen Vorspülvorgang mit separatem Reinigungsmittel verzichtet werden konnte. Die Ergebnisse waren herausragend, insbesondere Verschmutzungen durch Kaffee und Tee waren wesentlich besser beseitigt worden als in bekannter Weise.

[0062] Auch die wirtschaftlichen Einsparungseffekte waren deutlich.

[0063] Beispiel 2

In ähnlicher Weise wie für Beispiel 1 wurde eine weitere Reinigerlösung formuliert, wobei in diesem Fall auch ein Entschäumer eingesetzt wurde.

Bestandteil	Gew.-%	Funktion
Wasser perm.	51,70	Enthärtetes Wasser
1,2-Propylenglykol	15,60	Lösungsmittel
Na-Cumolsulfonat	9,20	Lösungsvermittler
GLDA-Na4	7,69	Komplexbildner
Trinatriumcitrat	5,27	Komplexbildner, pH-Regulator
Zitronensäure 50%ig	3,80	Komplexbildner, pH-Regulator
Plurafac® LF 303	2,00	Nichtionogenes Tensid
Ethylan 1005	2,00	Nichtionogenes Tensid
Ladiper 167	1,00	Entschäumer
Enzym Termamyl® Ultra 300 L	0,80	Amylase
Natriumtetraborat-Dekahydrat (Borax techn. Gran.)	0,40	Enzymstabilisator
Enzym Savinase® Ultra 16 L	0,40	Protease
Brilliantblau E 133 FCF 0,01 %ige Lösung	0,13	Farbstoff
Natriumsulfit	0,10	Reduktionsmittel, Stabilisator

Es konnten ähnliche herausragende Ergebnisse, wie für Beispiel 1 erzielt werden. Insbesondere die Entfernung von Tee- und Kaffee-Flecken war hervorragend.

[0064] Bei der Ausführung der Erfindung hat sich gezeigt, dass bei der industriellen Geschirrrreinigung die erfindungsgemässen Zubereitungen überraschenderweise noch bessere Waschergebnisse liefern als phosphorhaltige Reinigungsmittel mit ansonsten gleicher oder ähnlicher Zusammensetzung.

Patentansprüche

- Reinigungsmittel für Geschirrspülanlagen, umfassend:
ein Enzym oder mehrere Enzyme;
Komplexbildner in einer Menge von 1,9 bis 19 Gew.-%;
nichtionogene Tenside in einer Menge von 2 bis 10 Gew.-%;
Propylenglykol in einer Menge von 10 bis 20 Gew.-%, und
als Rest Wasser, Enzymstabilisator, Lösungsvermittler und ggf. Farbstoff und/oder Reduktionsmittel,
dadurch gekennzeichnet, dass der oder die Komplexbildner zumindest im Wesentlichen phosphorfrei sind.
- Reinigungsmittel nach Anspruch 1, wobei das Reinigungsmittel im Wesentlichen keine phosphorhaltigen Korrosionsinhibitoren enthält.
- Reinigungsmittel nach Anspruch 1 oder 2, wobei das Reinigungsmittel im Wesentlichen phosphorfreie Lösungsvermittler und/oder phosphorfreie Tenside enthält.
- Reinigungsmittel nach einem der vorangehenden Ansprüche, wobei das Enzym eine Protease ist und mit einer Aktivität äquivalent 3,2 bis 12,8 KNPU-S vorliegt.
- Reinigungsmittel nach einem der vorangehenden Ansprüche, wobei das Enzym eine Amylase ist und mit einer Aktivität äquivalent 120 bis 600 KNU-T vorliegt.
- Reinigungsmittel nach einem der vorangehenden Ansprüche, wobei Lösungsvermittler in einer Menge von 1 bis 20 Gew.-% vorliegt.
- Reinigungsmittel nach einem der vorangehenden Ansprüche, wobei der Komplexbildner aus 2 bis 15 Gew.-%, bezogen auf das Trockengewicht, GLDA 4Na⁺ und als pH-einstellender Komplexbildner einem Gemisch von Trinatriumcitrat und Zitronensäure im Gewichtsverhältnis von 5:1 bis 1:5, bezogen auf das Trockengewicht, besteht.
- Reinigungsmittel nach einem der vorangehenden Ansprüche, wobei von dem gesamten Komplexbildner 40–70-Gew.-% gleichzeitig einen pH-einstellenden Komplexbildner darstellen.
- Reinigungsmittel nach einem der vorangehenden Ansprüche, wobei das nichtionogene Tensid ein Gemisch aus zwei oder mehr nichtionogenen Tensiden ist.
- Reinigungsmittel nach einem der vorangehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass das Reinigungsmittel insgesamt im Wesentlichen phosphorfrei ist.

11. Reinigungsmittel nach einem der voranstehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass es flüssig ist.
12. Verfahren zum maschinellen Reinigen von Geschirr, umfassend
 - a) Dosieren eines Reinigungsmittels nach einem der vorangehenden Ansprüche in den Hauptreinigertank der Geschirrspülanlage mittels Dosiergerät, und
 - b) Aufspülen der erhaltenen Lösung auf das Spülgut, wobei das Verfahren in einem einstufigen Spüldurchgang ohne Vorreinigungsschritt mit einem gesonderten Reinigungsmittel durchgeführt wird.
13. Verfahren zum maschinellen Reinigen von Geschirr nach Anspruch 12, dadurch gekennzeichnet, dass das Verfahren in einer gewerblichen Geschirrspülmaschine durchgeführt wird und die Dauer eines Spüldurchgangs zwischen 1 und 5 Minuten und insbesondere zwischen 2 und 3 Minuten liegt.