

①⑫ **EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG**

②① Anmeldenummer: 86115738.6

⑤① Int. Cl. 4: **C11D 3/08**, C11D 3/06 ,  
C11D 17/00 , C11D 3/395

②② Anmeldetag: 12.11.86

③③ Priorität: 21.11.85 DE 3541146

④③ Veröffentlichungstag der Anmeldung:  
03.06.87 Patentblatt 87/23

⑥④ Benannte Vertragsstaaten:  
AT BE CH DE FR GB IT LI NL

⑦① Anmelder: **Henkel Kommanditgesellschaft auf Aktien**  
Postfach 1100 Henkelstrasse 67  
D-4000 Düsseldorf-Holthausen(DE)

⑦② Erfinder: **Kruse, Hans**  
Am Hallenbad 44  
D-4052 Korschenbroich 2(DE)  
Erfinder: **Jacobs, Jochen, Dr.**  
Am Acker 20  
D-5600 Wuppertal 1(DE)  
Erfinder: **Altenschöpper, Theodor, Dr.**  
Einsteinstrasse 3  
D-4000 Düsseldorf 13(DE)  
Erfinder: **Jeschke, Peter, Dr.**  
Macherscheiderstrasse 43  
D-4040 Neuss(DE)

⑤④ **Mehrschichtige Reinigungsmitteltabletten für das maschinelle Geschirrspülen.**

⑤⑦ Die Reinigungsmitteltabletten für maschinelles Geschirrspülen enthalten in einer ersten, bereits im Vorspülgang wirksamen Schicht Alkalimetasilikatnonahydrat, das vorteilhaft durch ein Farbstoff enthaltendes - schwachschäumendes nichtionisches Tensid angefärbt ist, und 15 -18 Gew.-% Kristallwasser enthaltendes Pentaalkalitriphosphat im Gew.-Verhältnis 0,35 : 1 bis 1 : 1, bezogen auf wasserfreie Substanzen. Die zweite, bei ansteigenden Temperaturen schnell lösliche Schicht besteht aus wasserfreiem Alkalimetasilikat oder einem Gemisch aus wasserfreier Verbindung und dem Nonahydrat sowie wasserfreiem Pentaalkalitriphosphat. Anwendung der Tabletten offen in einer freien Maschinenzone, die dem Wasserzustrom des Vorspülganges ausgesetzt ist.

**EP 0 224 128 A2**

"Mehrschichtige Reinigungsmitteltabletten für das maschinelle Geschirrspülen"

Maschinelles Geschirrspülen besteht im allgemeinen aus einem Vorspülgang, einem Reinigungsgang, ein oder mehreren Zwischenspülgängen, einem Klarspülgang und einem Trocknungsgang. Dies gilt sowohl für das maschinelle Spülen im Haushalt als auch im Gewerbe.

Bisher ist es üblich, in Haushaltsgeschirrspülmaschinen, im folgenden als HGSM bezeichnet, das  
 5 Reinigungsmittel in einem Dosierkästchen zu bevorraten, das sich meist in der Tür der Maschine befindet und sich zu Beginn des Reinigungsganges automatisch öffnet. Der zuvor ablaufende Vorspülgang wird ausschließlich mit dem zulaufenden kalten Leitungswasser betrieben.

Bei einer gewerblichen Geschirrspülmaschine, im folgenden als GGSM bezeichnet, entspricht die Vorabräumzone im Prinzip dem Vorspülgang einer HGSM. Beim maschinellen Spülen in Großküchen wird  
 10 durch Überlauf das der Reinigungszone zudosierte Reinigungsmittel schon in der sogenannten Vorabräumzone zur unterstützenden, vorweichenden Reinigung der zu reinigenden Oberflächen von den anhaftenden Speiseresten eingesetzt. Es gibt zwar auch GGSM, bei denen die Vorabräumzone nur mit Frischwasser betrieben wird, eine Vorabräumzone mit Reinigungsmittellösung ist aber effektiver als eine Vorabräumung allein mit Frischwasser.

Es war das Ziel der vorliegenden Erfindung, das breite Wirkungsprinzip der Vorabräumzonenreinigung von GGSM auch auf HGSM zu übertragen. Als Möglichkeit wurde zunächst die Zudosierung von Reini-  
 15 gungsmitteln bereits zum Vorspülgang angesehen. Bei Versuchen unter Verwendung üblicher HGSM-Reinigungsmittel hatte dies jedoch zur Folge, daß neben der üblichen Dosierung des Reinigungsmittels über das Dosierkästchen in der Tür zusätzlich Anteile davon in die Maschine gegeben werden mußten. Nun  
 20 besteht aber das Problem, daß auf dem Boden und im Laugensumpf der Maschine strömungsarme Bereiche existieren. Dadurch ist das Produkt nur unzureichend aufgelöst und nach Beendigung des Vorspülganges praktisch unverbraucht abgepumpt worden.

Ein Einstreuen von Reinigungsmittel in den Besteckkorb über das darin befindliche Spülgut ist nicht sinnvoll, da an Silber- und Edelstahlteilen irreversible Schädigungen auftreten können.

25 Überraschenderweise wurde nun gefunden, daß diese oben genannten Nachteile bei Verwendung von Reinigungsmitteltabletten nicht auftreten. Die Dosierung von einer oder mehreren Tabletten kann beispielsweise in einem freien Teil des Besteckkorbes, aber auch an anderer Stelle in der Maschine erfolgen.

Der Einsatz von tablettenförmigen Reinigungsmitteln ist in der Patentliteratur hinreichend beschrieben. So kennt man aus der DE-OS 16 17 088 Tabletten für das maschinelle Geschirrspülen, die durch  
 30 Verpressen eines pulverförmigen Gemisches aus Natriumsilikat mit einem Verhältnis von  $\text{Na}_2\text{O} : \text{SiO}_2$  wie 1 : 3,25 bis 2 : 1 und einem Wassergehalt von 0 bis 20 %, polymeren Alkaliphosphaten, Aktivchlorverbindungen, schwachschäumenden, mit den Aktivchlorverbindungen verträglichen nichtionischen Tensiden, Füllstoffen wie Alkalicarbonaten, -chloriden oder -sulfaten, weißem Paraffinöl und Tablettenbindemitteln erhalten werden können und die lager- und transportstabil sein sollen.

35 Auch aus der DE-OS 28 57 001 sind derartige Tabletten bekannt, die im wesentlichen die gleichen Bestandteile enthalten, aber eine besonders hohe Alkalität aufweisen sollen, was unter anderem durch einen Zusatz an Alkalihydroxid erreicht werden kann. Eine hohe Alkalität ist aber für die Verwendung der Mittel im Haushalt ungeeignet, weil sie bei unsachgemäßer Handhabung der Mittel zu Hautirritationen führen und außerdem dekorschädigend wirken kann.

40 Besonders vorteilhaft für die geforderte mechanische Festigkeit von Reinigungsmitteltabletten und deren hohe Auflösungsgeschwindigkeit ist es nach der Lehre der DE-OS 33 15 950, wenn man nicht nur die bloßen Mischungen der Bestandteile verpreßt, sondern aus deren alkalisch reagierenden Substanzen zunächst ein Cogrulat herstellt und dieses dann nach Zusatz weiterer Substanzen und Tablettierhilfsmittel unter hohem Druck verpreßt.

45 Alle diese Tabletten wurden bei marktüblichen HGSM in die auch für die Zugabe von pulver- oder granulatförmigen Reinigungsmitteln vorgesehene Einspülkammer eingefüllt, deren automatisches Öffnen erst nach Beendigung des Vorspülganges mit kaltem Leitungswasser vorgesehen ist. Sie entfalten dann bei ansteigender Wassertemperatur während des etwa 20 bis 30 Minuten lang dauernden Reinigungsganges nach etwa 5 bis 7 Minuten ihre volle Wirksamkeit, wenn ihre Gesamtmenge durch die Wasserbewegung  
 50 aus der Einspülkammer in die Reinigungsflotte gespült ist. Beim Einbringen der Tabletten, z. B. über den Besteckkorb, gelangten sie zwar schon in den Vorspülgang der Maschine, führten jedoch entweder wegen zu hoher Alkalität zu erhöhter Dekorschädigung und/oder lösten sich zu schnell auf und/oder zerfielen zu - schnell und sanken ungelöst in den Laugensumpf der Maschine ab. Damit standen für den Reinigungsgang nicht mehr ausreichende Mengen an Reinigungsmittel zur Verfügung.

Der vorliegenden Erfindung lag daher die Aufgabe zugrunde, mehrschichtige, insbesondere zweischichtige Reinigungsmitteltabletten bereitzustellen, deren erste Schicht sich durch den Zulauf kalten Leitungswassers innerhalb kürzester Zeit im Vorspülgang der HGSM weitestgehend auflöst und dort eine möglichst hohe Alkalität in Kombination mit guter Netz Wirkung entwickelt. Eine zweite Schicht sollte in üblicher Weise den aktuellen Reinigungsmittelformulierungen für das maschinelle Geschirrspülen entsprechen und daher mit einem Aktivchlorträger ausgerüstet sein. Sie soll durch das kalte Leitungswasser im Vorspülgang allenfalls etwas angelöst werden, sich jedoch im Reinigungsgang der HGSM vollständig lösen.

Die Erfindung betrifft somit mehrschichtige, insbesondere zweischichtige Reinigungsmitteltabletten für das maschinelle Geschirrspülen, enthaltend insgesamt übliche alkalisch reagierende Komponenten, insbesondere aus der Gruppe der Alkalimetasilikate und Pentaalkalitrphosphate, schwachschäumende nichtionische Tenside, Aktivchlorverbindungen und Tablettierhilfsmittel, die dadurch gekennzeichnet sind, daß sie in einer ersten, kaltwasserlöslichen Schicht Alkalimetasilikatnonahydrat und 7 bis 22,4, vorzugsweise 15 bis 18 Gew.-% Kristallwasser enthaltendes Pentaalkalitrphosphat im Verhältnis von 0 : 1 bis 1 : 0, vorzugsweise 0,35 : 1 bis 1 : 1, bezogen auf die wasserfreien Substanzen, und schwachschäumende nichtionische Tenside und in einer zweiten, bei ansteigenden Temperaturen schnell löslichen Schicht Alkalimetasilikat und Pentaalkalitrphosphat im Gewichtsverhältnis von 2 : 1 bis 1 : 2, vorzugsweise 1 : 1 bis 1,7 : 1, bezogen auf wasserfreie Substanzen und aktivchlorhaltige Verbindungen.

Bei dem in der zweiten Schicht eingesetzten Alkalimetasilikat handelt es sich vorzugsweise um das wasserfreie Produkt. Es kann jedoch auch ein Gemisch aus wasserfreiem Metasilikat und seinem Nonahydrat im Gewichtsverhältnis von maximal 1,2 : 1 zur Anwendung kommen.

Zur Ermittlung der optimalen Zusammensetzung der unterschiedlich löslichen Schichten wurden die Löse- bzw. Zerfalleigenschaften von verpreßten Reinigungsmittelgemischen untersucht, um anschließend durch Kombination einer in kaltem Wasser gut löslichen Zusammensetzung mit einer erst bei ansteigenden Temperaturen gut löslichen Zusammensetzung eine mehrschichtige Tablette mit erwünschtem Löseprofil zu erhalten.

Unter dem erwünschten Löseprofil einer zweischichtigen Tablette ist eine annähernd vollständige Auflösung der 1. Schicht bei allenfalls geringfügiger Ablösung der 2. Schicht im Vorspülgang und eine bei ansteigenden Wassertemperaturen schnelle und vollständige Ablösung der restlichen Tablette im Reinigungsgang aller handelsüblichen HGSM zu verstehen.

Die Löslichkeit (Zerfall) der Tabletten wurde mit einem universellen Testgerät Typ E 70 der Fa. Engelsmann wie folgt durchgeführt:

Auf einem Siebgewebe mit der Maschenweite 2 mm liegend wurden die Tabletten so in 20 °C warmem Wasser auf und ab bewegt, daß sie sich im höchsten Punkt mit der Grundfläche gerade in Höhe der Wasseroberfläche befanden. Die Wassermenge betrug 800 g, die Hubzahl 25 pro Minute. Es wurde die zum Zerfall bzw. zur Auflösung der einzelnen Tablette benötigte Zeit gemessen bzw. bei Lösezeiten von mehr als 5 Minuten nach 5 bzw. 10 Minuten die auf dem Sieb verbliebenen Reste zurückgewogen.

Die Ergebnisse der Untersuchungen sind in Tabelle 1 a) und b) festgehalten. Es wird daraus ersichtlich, daß für die sich schnell in kaltem Wasser lösende Schicht die in granulierter Form vorliegenden Rohstoffe Natriummetasilikatnonahydrat und Pentanatriumtriphosphat mit einem Kristallwassergehalt von vorzugsweise 15 bis 18 Gew.-% eingesetzt werden können. Es war vorzugsweise eine Kombination aus dem Nonahydrat und dem teilhydratisierten Triphosphat geeignet. Bei der Anwendung dieser Tabletten kam es bei genau abgestimmter Zusammensetzung und entsprechender Verdichtung zum Zerfall dieser Schicht unter gleichzeitig stattfindender Auflösung der abfallenden Partikeln (teilhydratisierte Triphosphate und das Metasilikatnonahydrat sind sehr gut wasserlöslich). Im abgepumpten Laugensumpf des Vorspülganges waren keine ungelösten Partikeln mehr festzustellen.

Eine Verbesserung der Benetzung der zu reinigenden Oberflächen durch die alkalischen Reinigungsmittelkomponenten im Vorspülgang kann durch Zusatz von Tensiden erfolgen. Tenside sind meist unverträglich mit aktivchlorabspaltenden Verbindungen. Ihr gleichzeitiger Einsatz ist aber in einer Zweischichttablette ohne Beeinträchtigung des Chlorträgers dann möglich, wenn beide Verbindungen von einander getrennt jeweils in einer anderen Schicht vorliegen. Der sich in der für den Vorspülgang vorgesehenen Schicht befindliche Tensidanteil beträgt 0,5 bis 10, vorzugsweise 1 bis 5 Gew.-%, bezogen auf die Vorspülgangsschicht. Als Tensidkomponente eignen sich die bekannten schwachschäumenden nichtionischen Tenside wie die Ethoxylierungsprodukte von langkettigen Alkoholen und Alkylphenolen, wobei zur Verminderung der Schaumneigung die freien Hydroxylgruppen des Polyethylenglykoetherrestes durch Ether- oder Acetalgruppen bzw. durch Polypropylynglykoetherreste substituiert sein können. Geeignet sind ferner die Blockpolymeren des Ethylenoxids mit Polypropylenoxid.

Als Tablettierhilfsmittel werden bevorzugt 0,5 bis 2,5, vorzugsweise 1 bis 2 Gew.-% Calciumhydrogenphosphatdihydrat (zur Verminderung von Entmischungen) sowie 1 bis 5, vorzugsweise 2 bis 3 Gew.-% Natriumacetat, wasserfrei, (zur Verhinderung von Anklebungen an Werkzeugteilen) eingesetzt.

Die Anteile dieser Tablettierhilfsmittel, die bezüglich der Reinigungsleistung anwendungstechnisch unbedenklich sind, können über die genannten Bereiche hinaus variiert werden, um Rezepturvarianten jeweils optimal verpressen zu können. Der Natriumacetat-Anteil beeinflusst außerdem die Löslichkeit der Tablette. Höhere Natriumacetat-Mengen führen zu verbesserter Kaltwasserlöslichkeit im Vorspülgang.

Eine weitere Verbesserung der Löslichkeit kann unter anderem auch durch Zusätze von anderen gut wasserlöslichen Salzen wie z. B. Natriumchlorid erzielt werden, ist aber zumeist bei entsprechender Wahl der Einsatzstoffe nicht nötig. Auch andere übliche Tablettierhilfsmittel wie z. B. Schmiermittel zur Verbesserung der Verpreßbarkeit (z. B. Stearate, Talkum, Glyceride, etc.), Sprengmittel (z. B. Cellulosederivate, Attapulgit (Mg-Al-silikat) etc.) und weitere Hilfsmittel sind zwar prinzipiell einsetzbar, sie sind aber aus anwendungstechnischer Sicht unerwünscht und belasten darüber hinaus die Rezeptur (Kosten und zusätzliche inerte Füllstoffe). Auf diese sonst üblichen Hilfsmittel kann bei Herstellung von Tabletten entsprechend der vorliegenden Erfindung verzichtet werden.

Um dem Anwender die Wirkungsweise der Zweischichttablette zu verdeutlichen, besteht die Möglichkeit der Anfärbung einer vorzugsweise für den Vorspülgang vorgesehenen Schicht, wobei allerdings überraschenderweise festgestellt wurde, das verpreßte angefärbte Rohstoffe schlechter löslich sein können als verpreßte unangefärbte Rohstoffe. Den geringsten Einfluß auf die Löslichkeit hatte die Anfärbung von Natriummetasilikatnonahydrat. Man kann den Farbstoff im Tensid lösen oder suspendieren und mit diesem gemeinsam auf das Nonahydrat aufsprühen, z. B. in einem Lödige-Mischer. Man kann auch eine wäßrige Farbstofflösung unter gleichzeitiger Trocknung über ein Wirbelschichtverfahren einbringen. Das angefärbte Nonahydrat wird dann gegebenenfalls mit weiteren Komponenten vermischt und führt nach dem Verpressen zu einer gleichmäßig gefärbten Tablettenschicht. Aus ästhetischen Gründen kann man die Tabletten auch in farbigen Schichten verpressen.

Für den Reinigungsgang in der HGSM eignen sich Tabletten, bestehend aus einem Gemisch von wasserfreiem Natriummetasilikat mit einer Kornfraktion kleiner als 0,8 mm und wasserfreiem Pentanatriumtriphosphat, wobei durch einen Zusatz von Natriummetasilikatnonahydrat das Löseprofil der Tabletten beeinflusst werden kann.

Die Verpreßbarkeit von Rohstoffgemischen mit einem Gehalt an nahezu wasserfreiem Natriummetasilikat hängt von dessen Kornverteilung ab. Mit einer feinen Kornfraktion (kleiner als 0,8 mm) werden gute Tablettierungseigenschaften des Rohstoffgemisches erhalten, während Staub (kleiner als 0,2 mm) und ungesiebt Material (zu 20 bis 100 % größer als 0,8 mm) zu schlecht tablettierbaren Gemischen führen. Bei Einsatz vollständig wasserfreier Metasilikate (z. B. hergestellt nach einem Sinter- oder Schmelzprozeß) sind die Tabletten auch nach Lagerung mechanisch stabil. Bei Einsatz von hydrothermal hergestelltem Metasilikat mit einem Restfeuchtegehalt von ca. 2 % spielte die Korngrößenverteilung keine entscheidende Rolle. Es war jedoch nach Lagerung der Tabletten unter Raumklimabedingungen eine Verwitterung der Oberfläche festzustellen. Große Tabletten neigen dann zusätzlich zur Rissebildung. Ein Restfeuchtegehalt von größer als 2 % im Metasilikat ist also unerwünscht.

Neben der Qualität der eingesetzten Metasilikate beeinflusst auch die des Triphosphats die Verpreßbarkeit. Staubbörmige Produkte führen gegenüber etwas grober eingestellten Sorten zu schlechterer Verpreßbarkeit.

Metasilikate in wasserfreier Form sowie als Nonahydrat und auch das wasserfreie Triphosphat werden bevorzugt in Form ihrer Natriumsalze eingesetzt. Ihre Gesamtmenge im zu verpressenden Gemisch für den Reinigungsgang lag bei 88 bis 98, vorzugsweise bei 95 bis 97 Gew.-%.

Weiterhin sind Aktivchlorträger übliche Bestandteile von Reinigungsmitteln für HGSM. Als Aktivchlorträger wurde Trichlorisocyanursäure bevorzugt, aber auch andere bekannte feste Verbindungen wie z. B. Natriumdichlorisocyanurat, dessen Dihydrat und Kaliumdichlorisocyanurat können ohne Beeinträchtigung der Tablettierbarkeit in marktüblicher Form eingesetzt werden. Ihre Mengen betragen 0,5 bis 5,0, vorzugsweise 1,0 bis 2,5 Gew.-%, bezogen auf die gesamte Tablettiermischung.

Schließlich werden auch in der Reinigungsgangtablettenschicht noch die im wesentlichen gleichen Tablettierhilfsmittel zugesetzt, wie für die Vorspülgangsschicht beschrieben, deren Mengen ebenfalls variiert werden können.

Den Tablettiermischungen für den Reinigungsgang können auch übliche chlorstabile Farb- und Duftstoffe zugefügt werden.

Anhand der Ergebnisse der in Tabelle 1 a) und b) beschriebenen Versuche war es möglich, Mehrschicht-, insbesondere Zweischichttabletten herzustellen, bei denen sich eine Tablettenschicht vollständig oder nahezu vollständig im Vorspülgang und die andere Schicht zu nur geringeren Teilen im Vorspülgang und dann vollständig im Reinigungsgang der HGSM auflöste.

- 5 Die Verpressung von Tabletten in zwei Schichten erfolgt auf Rundläuferpressen, die mit zwei Dosier- und zwei Preßstationen versehen sind (z. B. Fette/Perfecta 3002, Fette/P3, Kilian/-RU-ZS). Die erste Dosierstation enthält die Mischung der von der Masse her kleineren Reinigungsmittelschicht, im allgemeinen für den Vorspülgang. Man befüllt damit die sich in der rundlaufenden Matrizenscheibe befindlichen Matrizen. An der ersten Preßstation erfolgt eine Vorverpressung dieses Materials. Im Anschluß erfolgt an  
10 der zweiten Dosierstation eine Überlagerung der vorverpreßten 1. Schicht mit der zweiten, dann für den Reinigungsgang vorgesehenen Reinigungsmittelmischung. An der zweiten Preßstation wird die Zweischichttablette verpreßt und anschließend mit dem Unterstempel aus der Matrize herausgestoßen.

Bei den durchgeführten und in Folge beschriebenen Versuchen wurde diese Herstellungsweise auf einer Excenterpresse der Fa. Fette, Typ Exacta manuell, wie folgend beschrieben, nachvollzogen. Die dabei  
15 gefundenen Preßbedingungen entsprechen in etwa denen der Rundläuferpresse.

Die von der Masse her kleinere Reinigungsmittelschicht für den Vorspülgang wurde in die Matrize der Presse eingefüllt und vorverdichtet.

- Durch Rückwärtsdrehen des Handrades wurde der Oberstempel wieder aus der Matrize herausgezogen. Der Unterstempel verblieb samt vorverdichteter Masse in der tiefsten Stellung in der Matrize. Nun  
20 wurde die für den Reinigungsgang vorgesehene Reinigungsmittelschicht in die Matrize gefüllt und zusammen mit der schon vorliegenden Vorspülgangreinigungsmittelschicht zur Tablette mit der für das erwünschte Löseprofil benötigten Biegefestigkeit verpreßt. Beispiele der so erhaltenen Preßlinge und deren Eigenschaften sind in Tabelle 2 aufgeführt. Die für den Vorspülgang vorgesehene Schicht wurde in der Tabelle als Schicht 1 und die für den Reinigungsgang vorgesehene Schicht als Schicht 2 bezeichnet.

- 25 Die Verpressung kann unter Matrizenschmierung erfolgen, wobei übliche Schmiermittel, wie z. B. Paraffinöl, Mandelöl oder auch Wasser bzw. wäßrige Lösungen, zum Einsatz kommen können. Die Schmierung erfolgte je nach Bauart der Maschine direkt über Bohrungen in der Matrize, durch Besprühung des Unterstempels oder durch mit Schmiermittel getränkte Filzringe an den Unterstempeln. Bei Rohstoffgemischen mit besonders günstigen Preßeigenschaften kann unter Umständen auch auf eine  
30 Schmierung verzichtet werden.

Um Probleme durch Anklebungen an den Stempeln zu vermeiden, ist eine Beschichtung der Stempel mit Kunststoffen zu empfehlen. Als besonders günstig erwiesen sich hierbei Plexiglas- oder Vulkolan-Beschichtungen. Aber auch mit anderen üblichen Materialien wurden gute Ergebnisse erzielt.

- Die Preßbedingungen wurden im Hinblick auf die Einstellung des gewünschten Löseprofils bei gleichzeitig ausreichender Tablettenhärte optimiert. Als Maß für die Tablettenhärte diente die Biegefestigkeit -  
35 (Methode: vergleiche Ritschel, "Die Tablette", C. Contor, 1966, Seite 313). Ausreichend stabil unter simulierten Transportbedingungen waren Tabletten mit einer Biegefestigkeit von größer als 12 kp, vorzugsweise von größer 15 kp.

- Entsprechende Tablettenhärten wurden bei Preßdrücken von 500 bis zu 5 000 kp/cm<sup>2</sup>, vorzugsweise 1  
40 000 bis 1 500 kp/cm<sup>2</sup> erreicht. Höhere Preßdrücke vermindern die Lösegeschwindigkeit. Löslichkeitsdifferenzen bei unterschiedlichen Zusammensetzungen können durch Wahl des Preßdruckes in Grenzen ausgeglichen werden (vergleiche Tabelle 2/Beispiele 3 und 4).

- Das spezifische Gewicht der Tabletten ist rezepturbedingt in den Schichten unterschiedlich; es liegt zwischen 1 bis 2 g/cm<sup>3</sup>, wobei es bei der Vorspülgangreinigungsmittelschicht vorzugsweise zwischen 1,2  
45 und 1,4 g/cm<sup>3</sup> und bei der Hauptspülgangreinigungsmittelschicht vorzugsweise zwischen 1,4 und 1,7 g/cm<sup>3</sup> liegt. Das spezifische Gewicht des Gesamtpreßlings liegt vorzugsweise zwischen 1,35 und 1,55 g/cm<sup>3</sup>.

Auch die Form der Tablette kann die Lösegeschwindigkeit über die dem H<sub>2</sub>O-Angriff ausgesetzte äußere Oberfläche beeinflussen. Aus Stabilitätsgründen wurden Preßlinge mit einem Durchmesser zur  
Höhe-Verhältnis von 0,6 bis 1,5 : 1, vorzugsweise 1 : 1 hergestellt.

- 50 Das Gewicht der Einzeltablette kann in technisch sinnvollen Grenzen beliebig variiert werden. Je nach Größe der Tabletten kommen 1, 2 oder mehrere zur Anwendung. Bevorzugt werden Tabletten von 20 bis 30 g Gewicht, von denen jeweils zwei eingesetzt werden müssen. Größere Tabletten sind in der Regel bruchempfindlicher und darüber hinaus mit geringerer Geschwindigkeit zu verpressen, was zu Leistungseinbußen bei deren Herstellung führt. Bei kleineren Tabletten würde der Handhabungsvorteil gegenüber  
55 pulverförmigen Reinigungsmitteln (einfache Dosierung) verringert.

Beispiel (Tabelle 2/Beispiel 1)

|    | Rohstoff                                                    | Schicht 1 | Schicht 2 |
|----|-------------------------------------------------------------|-----------|-----------|
| 5  | Natriummetasilikat, wasserfrei,<br>größer als 0,8 mm        | -         | 53,4      |
|    | Pentanatriumtriphosphat,<br>wasserfrei                      | -         | 41,6      |
| 10 | Trichlorisocyanursäure                                      | -         | 1,0       |
|    | Natriumacetat, wasserfrei                                   | 2,0       | 3,0       |
|    | $\text{CaHPO}_4 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$                 | 1,0       | 1,0       |
| 15 | Natriummetasilikatnonahydrat                                | 38,4      | -         |
|    | $\text{C}_{12}\text{-C}_{14}$ -Fettalkohol +<br>5 E0 + 4 PO | 1,52      | -         |
| 20 | Alizarinbrillant, rein-blau, GLW                            | 0,08      | -         |
|    | Natriumtriphosphathydrat<br>(18 % $\text{H}_2\text{O}$ )    | 57,0      | -         |
| 25 | <hr/>                                                       |           |           |
|    | Gewicht/Schicht in g                                        | 6,3       | 18,7      |
| 30 | <hr/>                                                       |           |           |
|    | Dichte der Mischung $\text{g/cm}^3$                         | 0,89      | 0,8       |
|    | Tablettendurchmesser mm                                     |           | 35,0      |
|    | Tablettengewicht g                                          |           | 25,0      |

35 EO = Mol Ethylenoxid, PO = Mol Propylenoxid

Zunächst erfolgte die Herstellung der beiden Reinigungsmittelgemische in einem herkömmlichen Mischer (Lödige, Forberg), wobei bei Schicht 1 (für den Vorspülgang) das Nonahydrat vor der Abmischung mit dem das Alizarinbrillant, rein-blau, GLW enthaltenden Nonionic besprüht wurde.

Die Verpressung des Gemisches erfolgte auf einer Excenterpresse der Fa. Fette, Typ "Exacta 31" mit  
40 Preßwerkzeugen, die mit Vulkolan beschichtet waren. Hierzu wurde zunächst der Unterstempel der Preße in die tiefste Stelle der Matrize gefahren und das Gemisch der Schicht 1 in die Matrize eingefüllt. Nun wurde durch Betätigung des Handrades der Oberstempel soweit in die Bohrung der Matrize eingefahren, daß eine Vorverdichtung des eingefüllten Materials von 8,2 mm Schütthöhe auf 6 mm erfolgte. Durch Rückwärtsdrehen des Handrades wurde der Oberstempel wieder aus der Matrize gezogen, ohne daß die  
45 vorverpreßte Masse durch den Unterstempel ausgestoßen wurde. Nun wurde in der Matrize das Gemisch der Schicht 2 überlagert. Entsprechend der Dichte der Mischung von  $0,89 \text{ g/cm}^3$  betrug die Füllhöhe der 2. Schicht 21,8 mm. Nach Veränderung der Eintauchtiefe (durch Veränderung der Excentereinstellung) erfolgte maschinell die Verpressung der Tablette auf eine Höhe von 17,3 mm. Die Höhe der Schicht 2 im Preßling betrug 12,3 mm (Dichte =  $1,58 \text{ g/cm}^3$ ), die der 1. Schicht 2 mm (Dichte =  $1,31 \text{ g/cm}^3$ ). Das  
50 Verdichtungsverhältnis der Gesamtablette betrug 1 : 1,73.

Der zur Verpressung benötigte Preßdruck betrug  $1\,400 \text{ kp/cm}^2$ . Die erhaltenen Tabletten hatten eine Biegefestigkeit größer als 15 kp. Von der gesamten Tablette lösten sich bei der Anwendung im Vorspülgang ca. 22 %. Schicht 1 war nach dem Vorspülprogramm so gut wie voll abgelöst. Nach dem  
55 Reinigungsgang war die Tablette vollständig gelöst. Nach Lagerung wurden keine Risse in der Tablette oder Verwitterung der Oberfläche festgestellt.

Zahlreiche weitere Tabletten können durch Kombination der Zusammensetzungen 1 bis 6 und 7 bis 10 aus Tabelle 1 a) und b) hergestellt werden. Beispiele daraus finden sich in Tabelle 2.

Da es bisher für diese Art der Verwendung von Geschirreinigungsmitteln in den marktüblichen Maschinen noch keine geeigneten Dosiervorrichtungen gibt, können die mehrschichtigen Reinigungsmitteltabletten schon vor Beginn des Vorspülganges offen in eine Zone, die die Tabletten der Auflösungskraft des Leitungswasserstroms aussetzt, z. B. in den Besteckkorb einer Haushaltsgeschirrspülmaschine, gegeben und der automatisch gesteuerte Reinigungsprozeß in Gang gesetzt werden.

Die Erfindung betrifft daher auch die Verwendung der mehrschichtigen Reinigungsmitteltabletten zum Reinigen von Geschirr in automatischen Haushaltsgeschirrspülmaschinen, die dadurch gekennzeichnet ist, daß man die Tabletten schon vor Beginn des Vorspülganges in der Maschine offen in eine Zone, die die Tabletten der Auflösungskraft des Leitungswasserzustroms des Vorspülganges aussetzt, beispielsweise durch Platzierung im Besteckkorb, einbringt und dann den automatisch gesteuerten Reinigungsprozeß in Gang setzt.

15

20

25

30

35

40

45

50

55

5

Tabelle 1 a): Zerfalleigenschaften von Tabletten unterschiedlicher Zusammensetzung (in Gew.-%) für den Vorspülgang

| 10 | Zusammensetzung                                                                                                        | 1           | 2          | 3          | 4           | 5           | 6           |
|----|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-------------|------------|------------|-------------|-------------|-------------|
| 15 | Na-Metasilikat,<br>wasserfrei, kleiner<br>als 0,8 mm                                                                   | -           | -          | -          | -           | -           | -           |
| 20 | Na-Metasilikatnona-<br>hydrat<br>C <sub>12</sub> -C <sub>18</sub> -Fettalkohol<br>+ 3E0 + 6P0                          | -           | 61,7       | 55,4       | -           | 10          | -           |
| 25 | Na-Metasilikatnona-<br>hydrat, blau                                                                                    | -           | -          | -          | 41,6        | -           | 38,4        |
| 30 | Na-Triphosphat,<br>wasserfrei<br>Na-Triphosphathydrat<br>(15 % H <sub>2</sub> O)                                       | -           | 35,3       | -          | -           | -           | -           |
| 35 | Na-Triphosphathydrat<br>(18 % H <sub>2</sub> O)<br>Na-acetat,<br>wasserfrei<br>CaHP0 <sub>4</sub> × 2 H <sub>2</sub> O | 97          | -          | 41,6       | -           | -           | -           |
| 40 | Attapulгите                                                                                                            | -           | -          | -          | -           | -           | -           |
| 45 | NaCl                                                                                                                   | -           | -          | -          | -           | -           | -           |
| 50 | Dichte<br>Härte                                                                                                        | 1,34<br>>15 | 1,28<br>13 | 1,21<br>12 | 1,26<br>>15 | 1,22<br>>15 | 1,27<br>>15 |
| 55 | gelöst nach Minuten<br>bei 15 °C                                                                                       | 2,5         | 3,5        | 1          | 3           | 4           | 3           |
| 60 | Rest nach 5 Minuten<br>bei 15 °C                                                                                       | -           | -          | -          | -           | -           | -           |
| 65 | Rest nach 10 Minuten<br>bei 15 °C                                                                                      | -           | -          | -          | -           | -           | -           |

> = größer als

55

5

Fortsetzung

Tabelle 1 b): Zerfalleigenschaften von Tabletten unterschiedlicher Zusammensetzung (in Gew.-%) für den Reinigungsgang

10

| Zusammensetzung                                      | 7    | 8    | 9    | 10   |
|------------------------------------------------------|------|------|------|------|
| Na-Metasilikat,<br>wasserfrei, kleiner<br>als 0,8 mm | 33   | 58,4 | 61   | 45   |
| Na-Metasilikatnona-<br>hydrat                        | 28   | -    | -    | 51   |
| Na-Metasilikatnona-<br>hydrat, blau                  | -    | -    | -    | -    |
| Na-Triphosphat,<br>wasserfrei                        | 35   | 41,6 | 35   | -    |
| Na-Triphosphathydrat<br>(15 % H <sub>2</sub> O)      | -    | -    | -    | -    |
| Na-Triphosphathydrat<br>(18 % H <sub>2</sub> O)      | -    | -    | -    | -    |
| Trichlorisocyanur-<br>säure                          | 1    | 1    | 1    | 1    |
| Na-acetat,<br>wasserfrei                             | 2    | 3    | 2    | 2    |
| CaHPO <sub>4</sub> × 2 H <sub>2</sub> O              | 1    | 1    | 1    | 1    |
| Attapulгите                                          | -    | -    | -    | -    |
| NaCl                                                 | -    | -    | -    | -    |
| Dichte                                               | 1,63 | 1,58 | 1,57 | 1,52 |
| Härte                                                | > 15 | > 15 | 13   | 12   |
| gelöst nach Minuten<br>bei 15 °C                     | > 20 | > 20 | > 20 | > 20 |
| Rest nach 5 Minuten<br>bei 15 °C                     | 90   | 94   | 88   | 95   |
| Rest nach 10 Minuten<br>bei 15 °C                    | 85   | 90   | 81   | 90   |

50

&gt; = größer als

55

Tabelle 2: Beispiele für Zweischichttabletten  
(Mengen in Gew.-%)

| 5  | Beispiel<br>Schicht                                        | 1    |      | 2    |    | 3    |      | 4    |      |
|----|------------------------------------------------------------|------|------|------|----|------|------|------|------|
|    |                                                            | 1    | 2    | 1    | 2  | 1    | 2    | 1    | 2    |
| 10 | Na-Metasilikat,<br>wasserfrei,<br>kleiner al 8 mm          | -    | 53,4 | -    | 33 | -    | 53,4 | -    | 53,4 |
|    | Na-Metasilikat-<br>nonahydrat                              | -    | -    | -    | 28 | -    | -    | -    | -    |
| 15 | C <sub>12</sub> -C <sub>18</sub> -Fettal-<br>kohol+3EO+6PO | 1,6  | -    | -    | -  | -    | -    | -    | -    |
|    | Metasilikatnona-<br>hydrat, blau                           | 38,4 | -    | 40   | -  | 40   | -    | 40   | -    |
|    | Na-Triphosphat,<br>wasserfrei                              | -    | 41,6 | -    | 35 | -    | 41,6 | -    | 41,6 |
| 20 | Na-Triphosphat-<br>hydrat(18% H <sub>2</sub> O)            | 57,0 | -    | 57   | -  | 57   | -    | 57   | -    |
|    | Trichlorisocy-<br>anursäure                                | -    | 1    | -    | 1  | -    | 1    | -    | 1    |
| 25 | Na-acetat,<br>wasserfrei                                   | 2    | 3    | 2    | 2  | 2    | 3    | 2    | 3    |
|    | CaHPO <sub>4</sub> x 2 H <sub>2</sub> O                    | 1    | 1    | 1    | 1  | 1    | 1    | 1    | 1    |
|    | Gewicht/Schicht g                                          | 6,3  | 18,7 | 5    | 20 | 6,3  | 15,8 | 6,3  | 18,7 |
| 30 | Tablettenhöhe mm                                           | 17,3 |      | 17,5 |    | 16,8 |      | 18,5 |      |
|    | Tablettendurch-<br>messer mm                               | 35   |      | 35   |    | 35   |      | 35   |      |
|    | Dichte g/cm <sup>3</sup>                                   | 1,50 |      | 1,49 |    | 1,37 |      | 1,41 |      |
| 35 | Biegefestigkeit kp                                         | >15  |      | >15  |    | >15  |      | >15  |      |
|    | gelöst nach Vor-<br>spülen von Ge-<br>samtablette          | 22   |      | 25   |    | 39   |      | 26   |      |
| 40 | gelöst von<br>Schicht 1                                    | 98   |      | 95   |    | 95   |      | 95   |      |
| 45 | gelöst nach Ab-<br>lauf des Gesamtrei-<br>nigungsprogramms | 100  |      | 100  |    | 100  |      | 100  |      |

50

&gt; = größer als

#### Ansprüche

55

1. Mehrschichtige, insbesondere zweischichtige, Reinigungsmitteltabletten für das maschinelle Geschirrspülen, enthaltend übliche alkalisch reagierende Komponenten, insbesondere aus der Gruppe der Alkalimetasilikate und Pentaalkalitrphosphate, schwachschäumende nichtionische Tenside, Aktivchlorverbin-

- dungen und Tablettierhilfsmittel, dadurch gekennzeichnet, daß sie in einer ersten kaltwasserlöslichen Schicht Alkalimetasilikatnonahydrat und 7 bis 22,4, vorzugsweise 15 bis 18 Gew.-% Kristallwasser enthaltendes Pentaalkalitrifosphat im Verhältnis von 0 : 1 bis 1 : 0, vorzugsweise 0,35 : 1 bis 1 : 1, bezogen auf die wasserfreien Substanzen, und schwachschäumende, nichtionische Tenside und in einer zweiten, bei
- 5 ansteigenden Temperaturen schnell löslichen Schicht Alkalimetasilikat und Pentaalkalitrifosphat im Gewichtsverhältnis 2 : 1 bis 1 : 2, vorzugsweise 1 : 1 bis 1,7 : 1, bezogen auf wasserfreie Substanzen und aktivchlorabspaltende Verbindungen.
2. Mittel nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die erste Schicht angefärbt ist.
3. Mittel nach den Ansprüchen 1 und 2, dadurch gekennzeichnet, daß das Alkalimetasilikatnonahydrat
- 10 angefärbt ist.
4. Mittel nach den Ansprüchen 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß das Alkalimetasilikatnonahydrat durch ein farbstoffhaltiges schwachschäumendes, nichtionisches Tensid angefärbt ist.
5. Mittel nach den Ansprüchen 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß das Alkalimetasilikat der zweiten Schicht wasserfrei ist.
- 15 6. Mittel nach den Ansprüchen 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß das Alkalimetasilikat der zweiten Schicht ein Gemisch aus wasserfreier Verbindung und dem Nonahydrat ist.
7. Mittel nach den Ansprüchen 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß das Pentaalkalitrifosphat der zweiten Schicht wasserfrei ist.
8. Verwendung von mehrschichtigen Reinigungsmitteltabletten nach den Ansprüchen 1 bis 7 zum
- 20 Reinigen von Geschirr in automatischen Haushaltsgeschirrspülmaschinen, dadurch gekennzeichnet, daß man die Tabletten schon vor Beginn des Vorspülganges in der Maschine offen in eine Zone, die die Tabletten der Auflösungskraft des kalten Leitungswasserzustroms des Vorspülganges aussetzt, einbringt und dann den automatisch gesteuerten Reinigungsprozeß in Gang setzt.

25

30

35

40

45

50

55