

19



Europäisches Patentamt  
European Patent Office  
Office européen des brevets

11

Veröffentlichungsnummer: **0 224 129  
A2**

12

## EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

21 Anmeldenummer: 86115739.4

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

22 Anmeldetag: 12.11.86

30 Priorität: 21.11.85 DE 3541145

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: **Altenschöpfer, Theodor, Dr.**  
Einsteinstrasse 3  
D-4000 Düsseldorf 13(DE)  
Erfinder: **Jeschke, Peter, Dr.**  
Macherschelderstrasse 43  
D-4040 Neuss(DE)

54 **Einheitlich zusammengesetzte Reinigungsmitteltabletten für das maschinelle Geschirrspülen.**

57 Tabletten mit breitem Lösungsprofil; enthaltend ein Gemisch aus Natriummetasilikatnonahydrat und wasserfreiem Natriummetasilikat der Korngröße 0,2 - 0,8 mm im Gew.-Verhältnis 1 : 0,75 bis 1 : 1,2, wasserfreies Pentanatriumtriphosphat - (Korndurchmesser 0,2 - 0,3 mm), 1,0 - 2,5 Gew.-% Aktivchlorträger. Gewichtsverhältnis Pentanatriumtriphosphat : Metasilikaten = 1 : 1 bis 1 : 1,7, bezogen auf wasserfreie Substanzen.

Anwendung in Geschirrspülautomaten unter Zugabe der Tabletten vor Beginn des Vorspülganges in eine freie Zone der Maschine, wobei mindestens 10 % der Tabletten durch Kaltwasserzustrom aufgelöst werden und mindestens weitere 70 % im Reinigungsgang zur Verfügung stehen.

EP 0 224 129 A2

**"Einheitlich zusammengesetzte 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 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 durch Überlauf das der Reinigungszone zudosierte Reinigungsmittel schon in der sogenannten Vorabräumzone zur unterstützenden Reinigung der anhaftenden Speisereste 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 Wirkungsprinzip der Vorabräumzonenreinigung von GGSM auch auf HGSM zu übertragen. Als Möglichkeit wurde die Dosierung von Reinigungsmitteln bereits im Vorspülgang angesehen.

Bei Versuchen unter Verwendung üblicher HGSM-Reinigungsmittel hatte dies zur Folge, daß neben der Dosierung des Reinigungsmittels über das Dosierkästchen in der Tür zusätzliche Anteile davon in die Maschine gegeben werden mußten. Nun besteht aber das Problem, daß auf dem Boden und im Laugensumpf der Maschine strömungsarme Bereiche existieren. Dadurch ist das Produkt nur unzureichend aufgelöst worden und wurde nach Beendigung des Vorspülganges praktisch unverbraucht abgepumpt.

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

Überraschenderweise wurde nun gefunden, daß diese oben genannten Nachteile bei Einsatz der erfindungsgemäßen 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 Verpressen eines pulverförmigen Gemisches aus Natriumsilikat mit einem Verhältnis an  $\text{Na}_2\text{O} : \text{SiO}_2$  von 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.

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 von 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 kann und außerdem dekorschädigend wirkt.

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 Tablettierhilfsmitteln unter hohem Druck verpreßt.

Alle diese Tabletten wurden bei marktüblichen HGSM in die auch für die Zugabe von pulver- oder granulatförmigen Reinigungsmitteln vorgesehenen 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 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 sanken in den Laugensumpf der Maschine ab. Damit standen sie für den Reinigungsgang nicht mehr in ausreichendem Maße zur Verfügung.

Der vorliegenden Erfindung lag daher die Aufgabe zugrunde, eine Tablette mit breitem Löseprofil zu entwickeln, die bereits im Vorspülgang einer HGSM vom zulaufenden kalten Leitungswasser zu mindestens 10 Gew.-% aufgelöst wird, dabei in der Spülflotte einen pH-Wert von mindestens 10,0 entwickelt und bei guter Warmwasserlöslichkeit zu noch mindestens 65 Gew.-%, vorzugsweise mindestens 70 Gew.-%, für den Reinigungsgang zur Verfügung steht.

Unter Löseprofil ist hier das Verhältnis von unter den Bedingungen des Vorspülganges von üblichen HGSM gelösten Anteilen der Tablette zur gesamten Tablette zu verstehen.

Die Aufgabe wurde gelöst durch einheitlich zusammengesetzte Reinigungsmitteltabletten mit breitem Löseprofil für das maschinelle Geschirrspülen, enthaltend übliche alkalisch reagierende Komponenten, insbesondere aus der Gruppe der Alkalimetasilikate und Pentaalkalitriphosphate, Aktivchlorverbindungen und Tablettierhilfsmittel, die dadurch gekennzeichnet sind, daß die Alkalimetasilikate aus einem Gemisch aus Natriummetasilikatnonahydrat und wasserfreiem Natriummetasilikat und das Pentaalkalitriphosphat aus wasserfreiem Pentanatriumtriphosphat besteht, wobei das Gewichtsverhältnis von wasserfreiem Natriummetasilikat zum Nonahydrat zwischen 1 : 0,3 bis 1 : 1,5 liegt.

Durch Variation des Verhältnisses Natriummetasilikat, wasserfrei zu Nonahydrat kann das Löseprofil in weiten Grenzen variiert werden. Das Gewichtsverhältnis von wasserfreiem Natriummetasilikat zum Nonahydrat liegt vorzugsweise zwischen 1 : 0,75 bis 1 : 1,2.

Zur Erzielung guter Reinigungsleistungen ist eine in bezug auf den Alkalimetasilikat- und den Pentaalkalitriphosphatgehalt ausgewogene Rahmenrezeptur einzuhalten. Die Mengen an Pentanatriumtriphosphat zu Natriummetasilikat, jeweils wasserfrei, sollen im Verhältnis 2 : 1 bis 1 : 2, vorzugsweise von 1 : 1 bis 1 : 1,7 enthalten sein.

Weiterhin sind Aktivchlorträger übliche Bestandteile von Reinigungsmitteln für HGSM. Schließlich werden noch Tablettierhilfsmittel zugeetzt, deren Mengen variiert werden können.

Während die Beschaffenheit des Natriummetasilikatnonahydrats im wesentlichen problemlos ist, hängt die Verpreßbarkeit von Rohstoffgemischen mit einem Gehalt an wasserfreiem Natriummetasilikat von dessen Korngrößenverteilung, dessen Herstellungsverfahren, seinem Gewichtsverhältnis zum gleichzeitig anwesenden Nonahydrat und von der mittleren Korngröße des Pentanatriumtriphosphats ab. Mit einer Kornfraktion des nahezu wasserfreien Natriummetasilikates (z. B. aus einem Sinter- oder Schmelzprozeß) von kleiner als 0,8 mm lassen sich auch ohne oder nur mit geringen Zusätzen an

Nonahydrat (zur Einstellung des Löseprofils) gute Tablettiereigenschaften des Rohstoffgemisches erhalten. Bei Einsatz von Staub (kleiner als 0,2 mm) oder ungesiebttem Material mit 20 bis 100 % Anteilen größer 0,8 mm ist das Nonahydrat mindestens in der 1,2fachen Menge, bezogen auf das wasserfreie Metasilikat einzusetzen um zu vergleichbar guten Tablettiereigenschaften zu kommen.

Bei Einsatz von staubförmigem Pentanatriumtriphosphat mit einem mittleren Korndurchmesser von kleiner als 0,1 mm tritt eine Verschlechterung der Verpreßbarkeit ein. Vorzugsweise ist daher ein Triphosphat mit einem mittleren Korndurchmesser von 0,2 bis 0,3 mm einzusetzen.

Der Einsatz von hydrothermal hergestelltem Metasilikat mit einem Restwassergehalt von ca. 2 % führt zu sehr gut verpreßbaren Rohstoffgemischen. Im Gegensatz zu den mit nahezu wasserfreiem Metasilikat hergestellten Tabletten waren diese jedoch nicht lagerstabil. Die Oberfläche der Tabletten wurde rau, bei größeren Tabletten trat sogar Ribbildung auf. Deshalb ist der Einsatz von diesem, Restfeuchte enthaltendem Metasilikat unerwünscht.

Alkalimetasilikat in wasserfreier Form sowie als Nonahydrat und auch das vorzugsweise wasserfreie Pentaalkalitriphosphat wurden in Form ihrer Natriumsalze eingesetzt. Ihre Gesamtmenge im zu verpressenden Gemisch lag bei 88 bis 98, vorzugsweise bei 95 bis 97 Gew.-%.

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 den Aktivchlorgehalt und die gesamte Tablettiermischung.

Als Tablettierhilfsmittel wurde ein Gemisch aus 0,5 bis 2,0, vorzugsweise 1,0 Gew.-%, bezogen auf die gesamte Tablettiermischung, an Calciumhydrogenphosphat-dihydrat (zur Verminderung von Entmischungen) und 1,0 bis 5,0, vorzugsweise 2,0 bis 3,0 Gew.-%, bezogen auf die gesamte Tablettiermischung, an wasserfreiem Natriumacetat (zur Verminderung von Anklebungen an Werkzeugteilen) zugegeben. Die Anteile dieser Tablettierhilfsmittel, die bezüglich ihrer 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 insbesondere zu verbesserter Kaltwasserlöslichkeit im Vorspülgang. Andere übliche Tablettierhilfsmittel wie Schmiermittel zur Verbesserung der Ver-

preßbarkeit (Stearate, Talkum, Glyceride etc.) und weitere Hilfsmittel sind zwar prinzipiell ebenfalls einsetzbar, sie sind aber aus anwendungstechnischer Sicht unerwünscht und belasten darüber hinaus die Rezeptur durch Kosten und stellen lediglich inerte Füllstoffe dar. Die Anwendung dieser sonst üblichen Hilfsmittel sind bei der Herstellung von Tabletten entsprechend der vorliegenden Erfindung nicht erforderlich.

Den Tablettiermischungen können auch übliche chlorstabile Farb- und Duftstoffe zugefügt werden. Aus ästhetischen Gründen kann man die Tabletten bei sonst gleicher Zusammensetzung auch in farbigen Schichten verpressen.

Die Verpressung des Gemisches aus den feinkörnigen wasserfreien Metasilikaten, den entsprechenden Nonhydraten, den Triphosphaten, Aktivchlorträgern und Tablettierhilfsmitteln kann unter Matrizenschmierung erfolgen, wobei übliche Schmiermittel zum Einsatz kommen. Die Schmierung erfolgt 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 den erfindungsgemäßen Rohstoffgemischen mit ihren besonders günstigen Verpreßbarkeitseigenschaften kann aber meist auch auf die Schmierung verzichtet werden.

Um Probleme durch Ankleben 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 sind im Hinblick auf die Einstellung des gewünschten Löseprofils bei gleichzeitig ausreichender Tablettenhärte zu optimieren. Als Maß für die Tablettenhärte kann die Biegefestigkeit dienen (Methode: vergleiche Ritschel, Die Tablette, Ed. Cantor, 1966, S. 313). Ausreichend stabil sind unter simulierten Transportbedingungen Tabletten mit einer Biegefestigkeit größer als 12 kp, vorzugsweise größer als 15 kp.

Entsprechende Tablettenhärten wurden bei Preßdrücken von 500 bis 5 000 kp/cm<sup>2</sup>, vorzugsweise 1 000 bis 1 500 kp/cm<sup>2</sup> erreicht. Höhere Preßdrücke vermindern die Lösegeschwindigkeit. Löslichkeitsdifferenzen können bei unterschiedlichen Zusammensetzungen durch Wahl des Preßdrucks in Grenzen ausgeglichen werden.

Das spezifische Gewicht der Preßlinge lag dabei zwischen 1,2 und 2 g/cm<sup>3</sup>, vorzugsweise zwischen 1,4 bis 1,7 g/cm<sup>3</sup>. Die Verdichtung beim Preßvorgang bewirkte Änderungen im spezifischen Volumen, das von 0,8 bis 1,8 cm<sup>3</sup>/g, vorzugsweise 1,0 bis 1,4 cm<sup>3</sup>/g auf 0,5 bis 0,8 cm<sup>3</sup>/g, vorzugsweise 0,6 bis 0,7 cm<sup>3</sup>/g sank.

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

Die Mengen des zu verpressenden Substanzgemisches für die Einzeltabletten können in technisch sinnvollen Grenzen beliebig variiert werden. Je nach ihrer Größe kommen 1, 2 oder mehr Tabletten pro Maschinenfüllung zur Anwendung, um den gesamten Reinigungsprozeß mit dem notwendigen Aktivsubstanzegehalt an Reinigungsmittel zu versehen. 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 beim Produktionsverfahren zu Leistungseinbußen führt. Bei kleineren Tabletten würde der Handhabungsvorteil gegenüber granulierten oder pulverförmigen Reinigungsmitteln verringert.

Die Verpressung der beschriebenen Zusammensetzungen kann in bekannter Weise mit Hilfe von handelsüblichen Excenterpressen oder Rundläuferpressen erfolgen.

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

Die Erfindung betrifft daher auch die Verwendung der 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 kalten Leitungswasserzustroms aussetzt, beispielsweise durch Platzierung im Besteckkorb, einbringt und dann den automatisch gesteuerten Reinigungsprozeß in Gang setzt.

Das auf diese Weise gereinigte Geschirr weist bei schwierigen Anschmutzungen wie beispielsweise angebrannter Milch oder angebackenen Haferflocken bessere Reinigungsergebnisse auf als das auf herkömmliche Weise behandelte.

## Beispiele

Zur besseren Vergleichbarkeit der Rezepturvarianten wurden einmal Tabletten mit gleichem Durchmesser und gleichem Gehalt an Wirkstoffen Natriumtriphosphat, Trichlorisocyanursäure und Natriummetasilikat, wasserfrei, hergestellt, die im Gewicht zwischen ca. 20 g und 27 g lagen. Die unterschiedlichen Gewichte sind auf den variierenden Gehalt an Kristallwasser und Tablettierhilfsmitteln zurückzuführen. Mit ausgewählten Rezepturen wurde auch das Tablettenformat variiert.

### Beispiel 1

28,8 Gew.-% Natriummetasilikat, wasserfrei, nicht abgiesbt

33,6 Gew.-% Natriummetasilikat-nonahydrat

33,6 Gew.-% Natriumtriphosphat, wasserfrei

1,0 Gew.-% Trichlorisocyanursäure

3,0 Gew.-% Natriumacetat, wasserfrei

25 mm Tablettendurchmesser

20 g Tablettengewicht

Die Verpressung des Gemisches erfolgte auf einer Excenterpresse der Fa. Fette, Typ "Exacta 31". Die Preßwerkzeuge waren mit Vulkolan beschichtet. Bei der Verpressung auf eine Dichte von 1,58 g/cm<sup>3</sup> wurden Tabletten mit einer Biegefestigkeit größer als 15 kp erhalten, die sich im Vorspülgang zu 25 Gew.-% und im Reinigungsgang vollständig auflösten.

### Beispiel 2

33,7 Gew.-% Natriummetasilikat, wasserfrei - (kleiner als 0,8 mm)

26,3 Gew.-% Natriummetasilikatnonahydrat

35,0 Gew.-% Natriumtriphosphat, wasserfrei

1,0 Gew.-% Trichlorisocyanursäure

1,0 Gew.-% Calciumhydrogenphosphat-Dihydrat

3,0 Gew.-% Natriumacetat, wasserfrei

35 mm Tablettendurchmesser

25 g Tablettengewicht

Die Verpressung des Gemisches erfolgte auf einer Excenterpresse der Fa. Fette, "Exacta 31". Die Preßwerkzeuge waren mit Vulkolan beschichtet. Um 25 g schwere Tabletten herstellen zu können, war bei einem Lochdurchmesser der Matrize von 35 mm eine Füllhöhe von 30,8 mm erforderlich. Dies entsprach einem spezifischen Volumen von 1,18 cm<sup>3</sup>/g. Zur Herstellung der Tablette war eine Eintauchtiefe des Oberstempels von 14,5 mm nötig. Das entsprach dann einer Tablettenhöhe von 16,3 mm oder einem spezifischen Volumen von 0,62 cm<sup>3</sup>/g. Das Verdichtungsverhältnis betrug somit 1 : 1,9. Die tatsächliche Tablettenhöhe be-

trug nach Herstellung jedoch 17,7 mm. Dies ist damit zu erklären, daß allgemein ein geringes Anwachsen der Tabletten nach der Entspannung zu erwarten ist.

Das spezifische Volumen der erhaltenen Tablette betrug somit 0,68 cm<sup>3</sup>/g (Dichte = 1,47 g/cm<sup>3</sup>). Dies entspricht einem Verdichtungsverhältnis von 1 : 1,74. Der zur Verpressung benötigte Preßdruck betrug 1 300 kp/cm<sup>2</sup>. Die erhaltenen Tabletten hatten eine Biegefestigkeit von größer als 15 kp und lösten sich im Vorspülgang zu 14 Gew.-% und im Reinigungsgang vollständig auf.

Nach 8-monatiger Lagerung im verschlossenen Gebinde bei Raumtemperatur wurden hier keine Risse in der Tablette und keine Verwitterung der Tablettenoberfläche festgestellt.

### Beispiel 3

Das Weglassen von Tablettierungshilfsmitteln und entsprechender Variierung der Metasilikatannteile mit wasserfreiem Produkt auf 30,7 Gew.-% und Nonahydrat auf 33,3 Gew.-% führte bei einer Verarbeitung analog Beispiel 2 zu einer Auflösung von 40 Gew.-% der Tablette im Vorspülgang bei insgesamt vollständiger Auflösung im Reinigungsgang. Bei der Herstellung dieser Tabletten kam es jedoch zu leichten Verklebungerscheinungen in der Matrize.

Die Beispiele lassen sich im Rahmen der Erfindung beliebig variieren. Die vorstehend ausgewählten sind nicht abschließend zu verstehen.

### Beispiel 4

33,0 Gew.-% Natriummetasilikat mit 2 % Restfeuchte

28,0 Gew.-% Natriummetasilikatnonahydrat

35,0 Gew.-% Natriumtriphosphat, wasserfrei

1,0 Gew.-% Trichlorisocyanursäure

2,0 Gew.-% Natriumacetat, wasserfrei

1,0 Gew.-% Calciumhydrogenphosphat-Dihydrat

25 mm Tablettendurchmesser

20,3 g Tablettengewicht

Die Bestandteile wurden in einem Lödige-Mischer gemischt.

Die Verpressung des Gemisches erfolgte auf einer Excenterpresse der Fa. Fette, Typ "Exacta". Die Preßwerkzeuge waren mit Vulkolan beschichtet. Bei Verpressung auf eine Dichte von 1,56 g/cm<sup>3</sup> wurden Tabletten mit einer Biegefestigkeit (Ritschel, "Die Tablette, Seite 313) von 13,5 kp erhal-

ten, die sich durch die Leitungswasserzugabe im Vorspülgang einer HGSM zu ca. 20 Gew.-% und im 40 °C-Reinigungsprogramm vollständig auflösten.

Eine Paraffinölschmierung der Werkzeuge war nicht erforderlich. Das Weglassen von Calciumhydrogenphosphat-Dihydrat führte zu einer Auflösung von 25 Gew.-% der Tablette im Vorspülgang und zu einer 97 gew.-%igen Gesamtauflösung. Der Restfeuchtgehalt führte jedoch bei der Lagerung der Tabletten zu Verwitterungerscheinungen an ihrer Oberfläche.

#### Beispiel 5

Die Gemischzusammensetzung, das Tablettengewicht und der Tablettendurchmesser wurden wie in Beispiel 4 gewählt, jedoch im Unterschied zu Beispiel 4 wurde auf eine Dichte von 1,63 g/cm<sup>3</sup> verdichtet. Die Biegefestigkeit lag hier bei größer als 15 kp. Bei vollständiger Auflösung im 40 °C-Reinigungsgang waren nach dem Vorspülgang 12 % der Tablette gelöst. Bei hervorragenden Herstellungs- und Anwendungseigenschaften war auch hier bei der Lagerung eine Verwitterung der Tablettensoberfläche festzustellen.

#### Beispiel 6

Zusammensetzung wie bei Beispiel 4.  
40 mm Tablettendurchmesser  
50 g Tablettengewicht

Die Verpressung des Gewichtes erfolgte auf einer Excenterpresse der Fa. Fette, Typ "Exacta 31", bei der die Preßwerkzeuge mit Vulkolan beschichtet waren. Bei Verpressung auf eine Dichte von 1,53 g/cm<sup>3</sup> wurden Tabletten mit einer Biegefestigkeit größer als 15 kp erhalten, die sich im Vorspülgang zu 14 Gew.-% und im Reinigungsprogramm zu 97 Gew.-% auflösten.

Nach 8-monatiger Lagerung in verschlossenen Gebinden bei Raumtemperatur kam es hierbei zu unerwünschter Rissebildung und Verwitterung der Oberfläche.

#### Beispiel 7

33,0 Gew.-% Natriummetasilikat, wasserfrei - (kleiner als 0,8 mm)  
28,0 Gew.-% Natriummetasilikatnonahydrat  
35,0 Gew.-% Natriumtriphosphat, wasserfrei  
3,0 Gew.-% Natriumacetat, wasserfrei  
1,0 Gew.-% Calciumhydrogenphosphat-Dihydrat  
25 mm Tablettendurchmesser  
6,7 g Tablettengewicht

Die Verpressung des Gemisches erfolgte auf einer Rundläuferpresse der Fa. Fette, Typ "Perfecta 2" mit Plexiglas beschichteten Werkzeugen. Die Herstellung des Gemisches erfolgte kontinuierlich über Bandwaagen in einem Gerickemischer, Typ "GAC 350". Die Matrizenfüllung erfolgte durch eine "Fil-o-Matic" der Fa. Fette. Anbackungen des Materials wurden durch Paraffinölschmierung (getränkte Filzringe an den Unterstempeln) vermieden. Bei Verpressung auf eine Dichte von 1,52 wurden Tabletten mit einer Biegefestigkeit von größer als 15 kp erhalten.

#### 15 **Ansprüche**

1. Einheitlich zusammengesetzte Reinigungsmitteltabletten mit breitem Löseprofil für das maschinelle Geschirrspülen, enthaltend übliche alkalisch reagierende Komponenten, insbesondere aus der Gruppe der Alkalimetasilikate und Pentaalkalitriphosphate, Aktivchlorverbindungen und Tabletterhilfsmittel, dadurch gekennzeichnet, daß die Alkalimetasilikate aus einem Gemisch aus Natriummetasilikatnonahydrat und wasserfreiem Natriummetasilikat und das Pentaalkalitriphosphat aus wasserfreiem Pentanatriumtriphosphat besteht, wobei das Gewichtsverhältnis von wasserfreiem Natriummetasilikat : Natriummetasilikatnonahydrat zwischen 1 : 0,3 und 1 : 1,5 liegt.

2. Tabletten nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß das Mischungsverhältnis von wasserfreiem Natriummetasilikat zu Natriummetasilikatnonahydrat zwischen 1 : 0,75 und 1 : 1,2 liegt.

3. Tabletten nach den Ansprüchen 1 und 2, dadurch gekennzeichnet, daß das Gewichtsverhältnis von Pentanatriumtriphosphat zu Metasilikat, jeweils wasserfrei, 2 : 1 bis 1 : 2, vorzugsweise 1 : 1 bis 1 : 1,7 beträgt.

4. Tabletten nach den Ansprüchen 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß die Korngrößenverteilung des wasserfreien Natriummetasilikats zwischen 0,01 und 2,0 vorzugsweise zwischen 0,2 und 0,8 mm liegt.

5. Tabletten nach den Ansprüchen 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß der mittlere Korndurchmesser des wasserfreien Pentanatriumtriphosphats größer als 0,1 mm ist und vorzugsweise zwischen 0,2 und 0,3 mm liegt.

6. Tabletten nach den Ansprüchen 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß sie 0,5 bis 5,0, vorzugsweise 1,0 bis 2,5 Gew.-%, bezogen auf den Aktivchlorgehalt und die gesamte Tablettiermischung an Aktivchlorträgern enthalten.

7. Verwendung der Reinigungsmitteltabletten nach den Ansprüchen 1 bis 6 zum Reinigen von Geschirr in automatischen Haushaltsgeschirrspülmaschinen, dadurch gekennzeichnet, daß man die Ta-

bletten schon vor Beginn des Vorspülganges in der Maschine offen in eine Zone, die die Tabletten der Auflösungskraft des kalten Leitungswasserzustroms aussetzt, einbringt und dann den automatisch gesteuerten Reinigungsprozeß in Gang setzt.

5

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55

7