

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

Anmeldenummer: **86115766.7**

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

Anmeldetag: **13.11.86**

Priorität: **21.11.85 DE 3541153**

Veröffentlichungstag der Anmeldung:
03.06.87 Patentblatt 87/23

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

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

Erfinder: **Jeschke, Peter, Dr.**
Macherscheiderstrasse 43
D-4040 Neuss(DE)
Erfinder: **Altenschöpfer, Theodor, Dr.**
Einsteinstrasse 3
D-4000 Düsseldorf 13(DE)
Erfinder: **Jacobs, Jochen, Dr.**
Am Acker 20
D-5600 Wuppertal 35(DE)

Mehrschichtige Reinigungsmittel in Schmelzblockform.

Bei Verwendung sowohl im Vorspül-als auch Reinigungsgang einer Geschirrspülmaschine weist der Schmelzblock während unterschiedlicher Zeiten und Wassertemperaturen insgesamt unterschiedliche Löslichkeiten auf. Er ist aus mindestens zwei Schichten aufgebaut, wovon wenigstens eine aus verschiedenen hydratisierten Alkalimetasilikaten besteht mit einer Lösegeschwindigkeit von 25-40 g/h. Eine weitere Schicht enthält 5 -45 Gew.-% wasserfreies Pentanatriumtriphosphat und 10-50 Gew.-% Natriummetasilikate, berechnet auf wasserfreie Substanzen (Gew.-Verhältnis 1 : 1 bis 1 : 1,7), 0,5 -2 Gew.-% Aktivchlorverbindungen, 18 -30 Gew.-% Wasser, einschließlich Kristallwasser, und weitere reinigungswirksame Substanzen. Diese Schicht besitzt eine Lösegeschwindigkeit unterhalb von 25 g/h. Die Silikate der ersten Schicht setzen sich zusammen aus

- 30 -80 Gew.-% Natriummetasilikatnonahydrat,
- 10 -50 Gew.-% Natriummetasilikatpentahydrat und
- 10 -58 Gew.-% wasserfreiem Natriummetasilikat.

Anwendung: Einbringen eines oder mehrerer Schmelzblöcke offen in eine Zone der Maschine, die bereits im Vorspülgang von kaltem Wasser gespült wird, z.B. im Besteckkasten.

Vorteil: Energieeinsparung durch reinigungsverstärkten Vorspülgang.

EP 0 224 136 A2

"Mehrschichtige Reinigungsmittel in Schmelzblockform"

Die Erfindung betrifft mehrschichtige Reinigungsmittel in Schmelzblockform, insbesondere für die maschinelle Reinigung von Geschirr, ein Verfahren zur Herstellung der Reinigungsmittel und die Verwendung der Reinigungsmittel im automatisch ablaufenden Vorspül- und Reinigungsprozeß von Haushaltsgeschirrspülmaschinen (HGSM).

5 Bisher ist es üblich, die für das maschinelle Reinigen von Geschirr in HGSM verwendeten Reinigungsmittel unabhängig von ihrem Aggregatzustand und/oder ihrer Form über eine meist in der Tür der Maschine untergebrachte Dosiervorrichtung, die sich bei Erreichen des Hauptreinigungsganges nach dem Vorspülgang automatisch öffnet, zu geben, so daß das einströmende, sich erwärmende Leitungswasser das
10 Reinigungsmittel mitreißen und auflösen kann. Das Reinigungsmittel soll sich so rasch wie möglich lösen, um während des gesamten Reinigungsganges zur Verfügung zu stehen. Der Vorspülgang wird nur insofern zur Reinigung genutzt, als an Geschirr lose anhaftender Schmutz durch die Mechanik der Wasserrumwälzung erfernt wird. Ein Reinigungsmittel wird hier nicht eingesetzt.

Vom maschinellen Geschirrspülen im gewerblichen Sektor, z. B. in Großküchen, her ist bekannt, daß das zu der Reinigungszone zudosierte Reinigungsmittel, das durch die kontinuierliche Arbeitsweise nach
15 dem Gegenstromprinzip in die sogenannte Vorabräumzone, die einem Vorspülgang entspricht, verschleppt wird, dort zur unterstützenden Reinigung von anhaftenden Speiseresten genutzt wird. Eine Vorabräumzone mit Reinigungsmittelanteil ist effektiver als eine lediglich mit Frischwasser versorgte Vorabräumung. Die auf diesem Sektor eingesetzten Reinigungsmittel sind allerdings sehr stark alkalisch. Sie enthalten vor allem Alkalihydroxide. Der pH-Wert liegt bei üblichen Anwendungskonzentrationen oberhalb von etwa 12.

20 Es war nun, vor allem unter dem Aspekt der zunehmenden Herstellung energiesparender Spülmaschinen, das Ziel der vorliegenden Erfindung, ein Reinigungsmittel zu entwickeln, das auch im Vorspülgang einer Haushaltsgeschirrspülmaschine der Unterstützung der Reinigung dient. Da der Vorspülgang, der bei Leitungswasserzulaufemperaturen arbeitet, nur wenige Minuten dauert, muß das Reinigungsmittel dabei möglichst schnell löslich sein. Es darf auch nicht zu stark alkalisch sein, da das im Haushaltssektor sowohl
25 aus gesundheitlichen als auch aus dekorschädigenden Gründen nicht zulässig ist. Der pH-Wert soll deshalb 12 möglichst nicht überschreiten. Gehalte an freiem Ätzalkali sind auszuschließen.

Man könnte zwar ein bekanntes Geschirreinigungsmittel in die Dosiervorrichtung der Maschine für den Reinigungsgang geben und ein zweites, schnell kaltwasserlösliches Mittel in irgendeiner Weise zum
30 Vorspülgang zusetzen. Dann aber benötigte man zwei unterschiedlich zusammengesetzte Mittel, was nicht nur un bequem wäre, sondern bei der Verwendung auch zu Verwechslungen Anlaß geben könnte.

Es wurde nun gefunden, daß sich schmelzblockförmige Reinigungsmittel für die gleichzeitige Verwendung im Vorspül- und Hauptreinigungsgang eignen, die im Vorspül- und im Reinigungsgang während unterschiedlicher Zeiten und Wassertemperaturen insgesamt unterschiedliche Löslichkeiten aufweisen, was durch zwei oder mehr unterschiedlich wirkende Schichten gewährleistet wird.

35 In der US-PS 2,412,819 sind schmelzblockförmige Reinigungsmittel für das maschinelle Geschirrspülen beschrieben worden, die durch bloßes Zusammenmischen aller alkalisch reagierenden Aktivsubstanzen wie z. B. bis zu 65 Gew.-%, bezogen auf das gesamte Mittel, an Natriumsilikaten und Pentanatriumtriphosphat sowie gegebenenfalls Wasser, falls das bevorzugte Hydratwasser der genannten Verbindungen nicht
40 ausreicht, und anschließendes mildes Erwärmen der Mischung unter Rühren auf 90 bis 100 °C bis zum Erreichen einer einheitlich geschmolzenen Masse sowie deren Vergießen in Formen und Erstarrenlassen zu einem dichten Kristallaggregat hergestellt wurden. Zusätze an aktivchlorabspaltenden Verbindungen sind dort nicht genannt worden. Das ist verständlich, weil die Mittel selbst stark alkalisch sind und zu erwarten war, daß sie wie viele Substanzen, deren Zusatz erwünscht wäre, die aber alkaliempfindlich sind, bereits beim Schmelzprozeß unwirksam gemacht werden würden. Unabhängig von ihrem Lösungsverhalten sind
45 derartige Mittel daher für den Einsatz in Haushaltsgeschirrspülmaschinen nicht geeignet.

Schmelzblockförmige Mittel für die maschinelle Geschirreinigung werden auch in der EP-PS 3 769 beschrieben. Sie enthalten überwiegend hohe Anteile an Alkalihydroxiden. Beispiel 8 gibt aber auch eine Zusammensetzung an, die alkalihydroxidfrei ist. Dort wird der Aktivchlorträger zwar in die später erstarrende wäßrige Lösung der Bestandteile direkt eingerührt, meist aber wird der Aktivchlorträger in Form eines
50 gesonderten Kerns zugegeben. Der Gehalt an reinigungsaktiven Substanzen liegt bei diesem Beispiel nur bei 60 Gew.-%, bezogen auf das gesamte Mittel, was für den Einsatz in Haushaltsgeschirrspülmaschinen zu gering ist. Da in der Patentschrift, wiederholt, auch in Vergleichsversuchen, auf die bekannte Alkaliempfindlichkeit der Aktivchlorträger hingewiesen wird, war auch nicht davon auszugehen, daß sich Aktivchlorträger in zwar alkalihydroxidfreie, aber dennoch stark alkalische Schmelzblockreiniger direkt einarbeiten lassen würden.

In der älteren deutschen Patentanmeldung P 35 19 354.9 sind dagegen bereits schmelzblockförmige, alkalihydroxidfreie Mittel für das maschinelle Reinigen von Geschirr mit einem Gehalt an 65 bis 85 Gew.-%, bezogen auf das ganze Mittel eines Gemisches aus Alkalisilikaten und Pentaalkalitrifosphaten und einem homogen verteilten Gehalt an aktivchlorabspaltenden Verbindungen bekannt; sie weisen jedoch nicht das für den erfindungsgemäßen Verwendungszweck optimale Löslichkeitsverhalten auf.

Die Erfindung betrifft daher einmal Reinigungsmittel in Schmelzblockform, insbesondere für die maschinelle Reinigung von Geschirr, enthaltend übliche alkalische Komponenten, insbesondere aus der Gruppe der Alkalimetasilikate und Pentaalkalitrifosphate, sowie übliche Zusätze vom Typ der Aktivchlorverbindungen, Tenside und/oder Elektrolyte, die dadurch gekennzeichnet sind, daß sie als mehrschichtige, vorzugsweise zweischichtige Gebilde vorliegen und daß die Schichten bei dem maschinell vorgegebenen Zeit-Temperatur-Verlauf eine unterschiedliche Lösegeschwindigkeit besitzen.

Die Zusammensetzung der Reinigungsschicht für den Vorspülgang besteht aus kaltwasserlöslichen Alkalispändern, insbesondere aus verschiedenen hydratisierten Alkalimetasilikaten, die ein Anquellen und Durchnetzen von angetrockneten Speiseresten bewirken, welche sich durch die Wassermechanik allein nicht vom Geschirr entfernen lassen. Diese Schicht besitzt bei 15 °C eine Lösegeschwindigkeit in strömendem Wasser von 25 bis 40, vorzugsweise von 28 bis 38, Gramm pro Stunde.

Die Alkalimetasilikate, vorzugsweise Natriummetasilikate, der für den Vorspülgang vorgesehenen Schicht werden in der wasserfreien und daher am stärksten alkalischen Form und des Nonahydrats, der am leichtesten löslichen Form, eingesetzt. Das Gemisch kann auch Anteile an Pentahydrat enthalten. Die Zusammensetzung der Vorspülgangreinigungsmittelschicht besteht aus 20 bis 100, vorzugsweise 30 bis 80 Gew.-% Natriummetasilikatnonahydrat, 0 bis 60, vorzugsweise 10 bis 50 Gew.-% Natriummetasilikatpentahydrat und zur Erzielung höherer Alkalität 0 bis 60, vorzugsweise 10 bis 58 Gew.-% an wasserfreiem Natriummetasilikat.

Der für den Vorspülgang vorgesehenen Schicht können zur weiteren Verbesserung der Löslichkeit, aber auch zur Kostenoptimierung noch Elektrolyte zugesetzt werden. Unter Elektrolyten sind Alkalisalze anorganischer oder organischer Säuren wie beispielsweise Pentanatriumtriphosphat, Natriumsulfat, Natriumacetat und Natriumcitrat zu verstehen. Ihr Anteil am Gesamtgewicht der für den Vorspülgang vorgesehenen Reinigungsmittelschicht kann 2 bis 10, vorzugsweise 2 bis 5 Gew.-% betragen.

Die Schicht für den eigentlichen Reinigungsgang enthält vorzugsweise einen wesentlichen Gehalt an Natriummetasilikaten und wasserfreiem Pentanatriumtriphosphat und zusätzlich weitere reinigungswirksame Substanzen wie zum Beispiel eine Aktivchlorverbindung. Ihre Lösegeschwindigkeit in strömendem Wasser bei 15 °C liegt vorzugsweise unterhalb von 25 Gramm pro Stunde, insbesondere im Bereich von 24,5 bis 15 Gramm pro Stunde.

Als wasserfreies Pentaalkalitrifosphat, vorzugsweise Pentanatriumtriphosphat, für die für den Reinigungsgang vorgesehene Schicht dient ein Zusatz von 5 bis 50 Gew.-%, vorzugsweise 5 bis 45 Gew.-%, bezogen auf diese Schicht.

Die Alkalimetasilikate werden in der für den Reinigungsgang vorgesehenen Schicht mit der geringeren Lösegeschwindigkeit vorteilhaft in Form von Natriummetasilikatnonahydrat, Natriummetasilikathexahydrat und Natriummetasilikatpentahydrat eingesetzt. Die Einsatzmengen betragen 5 bis 60, vorzugsweise 10 bis 50 Gew.-%, berechnet auf wasserfreie Verbindungen und bezogen auf die für den Reinigungsgang vorgesehene Schicht. Man kann aber auch wasserfreie Verbindung zusetzen, wodurch der Gehalt an reinigungsaktiven Substanzen erhöht wird.

Das optimale Gewichtsverhältnis von Pentanatriumtriphosphat zu Natriummetasilikat, jeweils wasserfrei berechnet, für die Schicht für den Reinigungsgang, beträgt 2 : 1 bis 1 : 2, vorzugsweise 1 : 1 bis 1 : 1,7.

Als organische aktivchlorabspaltende Verbindungen können in der für den Reinigungsgang vorgesehenen Schicht die verschiedenen chlorierten Verbindungen der Isocyanursäure, wie vorzugsweise Trichlorisocyanursäure (TICA), aber auch Na/K-Dichlorisocyanurat, Na-Dichlorisocyanurat-dihydrat (Na-DCC-2 H₂O), Na-monochloramid-sulfonat (= N-Chlorosulfamat) und N-Chlor-p-toluolsulfonsäureamid-Natrium ("Chloramin T") eingesetzt werden. Auch anorganische Aktivchlorträger wie beispielsweise Chlorkalk, Lithium- oder Calciumhypochlorit können Anwendung finden. Sie werden in Mengen von 0,2 bis 4, vorzugsweise von 0,5 bis 2 Gew.-%, bezogen auf den Aktivchlorgehalt, der z. B. durch jodometrische Titration zu bestimmen ist, und die gesamte Schicht, eingesetzt.

Der gesamte Wassergehalt der schmelzblockförmigen Reinigungsmittelschicht beträgt 11 bis 35, vorzugsweise 18 bis 30 Gew.-%. Er wird bevorzugt durch den Kristallwassergehalt der alkalisch reagierenden Substanzen eingebracht. Die Berechnungen des Wassergehaltes haben daher von diesen Verbindungen auszugehen.

Bekanntlich gehen aktivchlorabspaltende Verbindungen mit verschiedenen organischen Verbindungen wie den meisten Tensiden Zersetzungsreaktionen ein, während anorganische Salze kaum Einfluß auf die Beständigkeit der Aktivchlorverbindungen ausüben. Man kann die erfindungsgemäße Schichtenbildung daher besonders vorteilhaft auch zur Trennung untereinander unverträglicher Komponenten benutzen. So kann neben der in der für den Reinigungsgang vorgesehenen Schicht enthaltenen Aktivchlorverbindung in der für den Vorspülgang vorgesehenen Schicht vorteilhaft eine Tensidkomponente untergebracht werden. Hierdurch wird die Netzwirkung im Vorspülgang erhöht und der durch die Alkalien angelöste Schmutz besser durchdrungen.

Als Tensidkomponente eignen sich die bekannten schwachschäumenden nichtionischen Tenside wie die Ethoxylierungsprodukte von langkettigen Alkoholen und Alkylphenolen, wobei zur Verminderung der Schaumneigung die freien Hydroxygruppen des Polyethylenglykoletherrestes durch Ether-oder Acetalgruppen bzw. durch Polypropylenglykoletherreste substituiert sein können. Geeignet sind ferner die Blockpolymeren des Ethylenoxids mit Polypropylenoxid. Der Anteil der Tenside am Gesamtgewicht der für den Vorspülgang vorgesehenen Schicht kann 1 bis 5, vorzugsweise 1 bis 4 Gew.-% betragen.

Gegebenenfalls können der für den Vorspülgang vorgesehenen Reinigungsmittelschicht noch geringe Mengen an Farbstoffen zugesetzt werden.

Die Bestimmung der Lösegeschwindigkeit der Substanzen für die einzelnen Schichten der -schmelzblockförmigen Reinigungsmittel erfolgte nach Erstarrung der Rohstoffschmelzen in einer Laborapparatur. Hierzu wurden 15 g des zu prüfenden Reinigungsmittels, das als feste, kompakte Masse in Form einer Quaders vorlag (ca. 25 x 95 x 15 mm), in eine 250 ml Waschflasche nach DIN 12596 aus Borosilikatglas gegeben. Die Waschflasche wurde danach mit einem Waschflascheneinsatz nach Drechsel verschlossen und mit einer Schliffhalterung gesichert. Mit einer Geschwindigkeit von 20 l/h wurde Wasser mit einer dem Vorspülgang entsprechenden durchschnittlichen Temperatur von 15 °C durch die Flasche hindurchgeleitet und nach 15 Minuten durch Wägung die Menge bestimmt, die sich unter diesen Bedingungen gelöst hatte. Das Löseverhalten wurde definiert als Lösegeschwindigkeit in g/h (vergleiche Tabelle, Mengenangaben in Gew.-%)

Die Ergebnisse zeigen, daß das Löseverhalten durch die gezielte Auswahl der Rohstoffe in breitem Bereich variiert werden kann. Die Zugabe von Tensiden, die eine verbesserte Benetzung bewirken, hat nur einen untergeordneten Einfluß auf die Löslichkeit. Das gilt auch für den Zusatz geringer Mengen an Elektrolyten.

35

40

45

50

55

Tabelle (Angaben in Gew.-%)

Rezeptur	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15
<u>Inhaltsstoffe</u>															
Na-metasilikat • 9 H ₂ O	36	44	50	100	70	70	45,9	40,3	40,3	45,9	40,3	40,3	40,3	40,3	40,3
Na-metasilikat, wasserfrei	14	-	-	-	30	28	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Na-metasilikat • 5 H ₂ O	18	20	-	-	-	-	45,9	52,4	56,5	45,9	52,4	56,3	52,4	52,4	52,4
Na-triphosphat	31	35	49	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Natriumsulfat	-	-	-	-	-	-	4,6	4,0	-	4,6	4,0	-	4,0	-	-
Natriumacetat	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	4,0
Natriumcitrat	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	4,0	-
C ₁₂ -C ₁₄ -Fettalko- hol + 5EO + 4PO	-	-	-	-	-	2	3,6	3,3	3,2	-	-	-	-	3,3	-
C ₁₂ -C ₁₈ -Fettalko- hol + 2EO + 4PO	-	-	-	-	-	-	-	-	-	3,6	3,3	-	-	-	3,3
C ₁₂ -C ₁₈ -Fettalko- hol + 3EO + 6PO	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	3,2	3,3	-	-
Trichlorisocyanur- säure (91 % Aktiv- chlor)	1	1	1	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-

Lösegeschwindigkeit
bei 15°C in g/h

22,5 23 20
Hauptspülgang-
schicht

Vorspülgang

Henkel KGaA
TFP/Patente

EO = Mol Ethylenoxid, PO = Mol Propylenoxid

Bei der Herstellung der Schmelze für die Vorspülgangreinigungsmittelschicht erwärmt man zuerst das Natriummetasilikatnonahydrat auf etwa 55 °C und fügt zur Kenntlichmachung gegebenenfalls Farbstoff zu. Anschließend wird innerhalb möglichst kurzer Zeit unter intensivem Rühren gegebenenfalls Natriummetasilikatpentahydrat und/oder Elektrolyt und/oder wasserfreies Natriummetasilikat und/oder nichtionisches Tensid
 5 zugegeben und solange gerührt, bis die Schmelze und die darin verteilten Feststoffteilchen im wesentlichen homogen sind. Vorzugsweise enthält die Schmelze für die Vorspülgangreinigungsmittelschicht außer dem Nonahydrat noch wenigstens eine der weiteren angegebenen Verbindungen.

Auch bei der Herstellung der Schmelze für die Reinigungsmittelschicht erwärmt man zuerst Natriummetasilikatnonahydrat auf 55 °C, gibt unter Rühren oder Kneten alle weiteren hydratwasserhaltigen Bestandteile, insbesondere Natriummetasilikatpentahydrat, dann wasserfreies Pentanatriumtriphosphat, wasserfreies
 10 Natriummetasilikat und zuletzt die aktivchlorabspaltenden Verbindungen zu und homogenisiert. Gut vergießbare Schmelzen weisen bevorzugt Viskositäten von ca. 500 bis 1 500 mPas auf, aber auch höhere und niedrigere Viskositäten können noch verarbeitet werden.

Bei der Herstellung von zweischichtigen Blöcken sind entsprechend zwei aufeinander folgende
 15 Gießvorgänge erforderlich.

Die Schmelzen werden in den zu dosierenden Mengen über eine Spritzdüse in die vorgesehene Form abgefüllt und verlaufen dort nacheinander zu einem Formkörper mit glatter Oberfläche. In einer bevorzugten Variante besteht die Form aus einem z. B. aus Polyethylen, Polypropylen oder Polyvinylchlorid gefertigten Tiefziehteil, das gleichzeitig auch als Verpackung dient. Bei handelsüblichen Maschinen können in einem
 20 Arbeitsvorgang mehrere Gießformen aus Folienbahnen gezogen werden, die dann gleichzeitig über entsprechende Dosiervorrichtungen befüllt werden können.

Vorzugsweise wird die Schicht, die dem kleineren Anteil des Gesamtschmelzblockes entspricht, im allgemeinen die Schicht für den Vorspülgang, zuerst gegossen. Dies ist günstig, da die erste Schicht erstarrt bzw. so viskos sein muß, daß beim Gießen der zweiten Schicht keine Durchmischung der beiden
 25 Schichten eintritt. Es reicht aus, wenn die erste Schicht durch Abkühlung nur oberflächlich erstarrt ist bzw. eine feste Haut gebildet hat. Die Abkühlung kann durch übliche Maßnahmen (Kühlkanal, Luftkonvektion etc.) beschleunigt werden.

Nach Aufgießen der zweiten Schicht wird nach Erstarren des Gesamtschmelzblockes unabhängig von Temperatur und Zustand der ersten Schicht in jedem Fall eine gute Haftung der beiden Schichten
 30 aufeinander erzielt.

Nach Aufgießen der zweiten Schicht kann die Form mit einer Folie, bevorzugt mit einer Abziehfolie, verschlossen werden.

Die Erfindung betrifft daher zum anderen auch ein Verfahren zur Herstellung mehrschichtiger, insbesondere zweischichtiger, Reinigungsmittel in Schmelzblockform, insbesondere für die maschinelle Reinigung
 35 von Geschirr, das dadurch gekennzeichnet ist, daß man für die Schmelze für die Reinigungsgang-Reinigungsmittelschicht zuerst Natriummetasilikatnonahydrat auf 55 °C erwärmt und unter Rühren oder Kneten alle weiteren hydratwasserhaltigen Bestandteile, insbesondere Natriummetasilikatpentahydrat, dann wasserfreies Pentanatriumtriphosphat und wasserfreies Natriummetasilikat und zuletzt die aktivchlorabspaltende Verbindung zugibt und homogenisiert, dann für die Schmelze für die Vorspülgangreinigungsmittelschicht ebenfalls zuerst das Natriummetasilikatnonahydrat auf etwa 55 °C erwärmt, zur Kenntlichmachung
 40 gegebenenfalls Farbstoff zufügt, anschließend innerhalb möglichst kurzer Zeit unter intensivem Rühren Natriummetasilikatpentahydrat, gegebenenfalls Elektrolyt, wasserfreies Natriummetasilikat und nichtionisches Tensid zugibt und solange rührt bis die Schmelze und die darin enthaltenen Feststoffteilchen im wesentlichen homogen sind, vorzugsweise zuerst die Schmelze, die dem kleineren Anteil des Gesamtschmelzblockes entspricht, in eine beliebige, vorzugsweise quadratische Form vergießt, die Masse durch
 45 Abkühlen wenigstens an der Oberfläche erstarren läßt, danach die zweite Schicht aufgießt und schließlich die gesamte Masse zu einem zweischichtigen Schmelzblock erstarren läßt.

Da es bisher für diese Art der Verwendung von Geschirreinigungsmitteln in den marktüblichen Maschinen noch keine geeigneten Dosiervorrichtungen gibt, können die Schmelzblöcke schon vor Beginn des
 50 Vorspülganges offen in eine Zone, die den Schmelzblock 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 Reinigungsmittel in Schmelzblockform zum Reinigen von Geschirr in automatischen Haushaltsgeschirrspülmaschinen, die dadurch gekennzeichnet ist, daß man den Schmelzblock schon vor Beginn des Vorspülganges in der Maschine offen
 55 in einer Zone, die den Schmelzblock der Auflösungskraft des 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.

5

Beispiele

	Gew.-%	
10	Zusammensetzung 1. Schicht (ca. 25 % des gesamten Schmelzblocks)	45,9 45,9
15	Vorreinigung	4,45 3,6
20		0,15
		Natriummetasilikat · 9H ₂ O Natriummetasilikat, wasserfrei Natriumsulfat Addukt von 2 Mol Ethylenoxid und 4 Mol Propylenoxid an 1 Mol C ₁₂ -C ₁₈ -Fettalkohol blauer Farbstoff

25

Diese Zusammensetzung entspricht Beispiel 10 der Tabelle.

	Gew.-%	
30	Zusammensetzung 2. Schicht (ca. 75 % des gesamten Schmelzblockes)	36 14
35	Hauptreinigung	31 18
40		1
		Natriummetasilikat · 9H ₂ O Natriummetasilikat · 5H ₂ O Pentatriumtriphosphat, wasserfrei Natriummetasilikat, wasserfrei Trichlorisocyanursäure

45

Die Zusammensetzung entspricht Beispiel 1 der Tabelle.

Die beiden Schmelzen wurden jeweils in beheizten Rührbehältern unter intensivem Rühren angesetzt. Bei Zusammensetzung 1 wurde zunächst das Nonahydrat aufgeschmolzen und auf ca. 55 °C temperiert und dann der Farbstoff eingerührt. Anschließend wurden unter weiterem intensivem Rühren das wasserfreie Metasilikat und Natriumsulfat eingerührt. Zuletzt wurde das Tensid zugegeben und die erhaltene Schmelze bei 55 bis 60 °C homogenisiert. Bei Zusammensetzung 2 wurde das Nonahydrat auf 57 °C temperiert. In möglichst kurzer zeitlicher Folge wurden dann das Metasilikatpentahydrat, das wasserfreie Triphosphat sowie das wasserfreie Metasilikat eingerührt und die Temperatur auf 57 bis 60 °C eingestellt. Zur Erzielung homogener, gut gießbarer feststoffhaltiger Schmelzen war eine intensive Bearbeitung der Schmelzmassen mit einem kräftigen Rührer erforderlich. Kurz vor Beginn des Gießvorganges wurde die Trichlorisocyanursäure eingerührt.

55

In ein Tiefziehteil aus Polyethylenfolie mit einer Grundfläche von 37 × 34 mm² und einer Tiefe von 22 mm sowie einem Neigungswinkel der Seitenwände von ca. 5 ° gegenüber der Senkrechten (Form nach oben erweitert) wurden 12,5 g der 1. Schicht bei einer Temperatur von 57 bis 60 °C abgegossen. Während 1,5 bis 2 Minuten bildete sich auf der Oberfläche eine dünne verfestigte Haut, so daß die 2. Schicht (57 °C) aufgegossen werden konnte (37,5 g). Nach dem Erstarren wurde ein Schmelzblock mit zwei optisch deutlich getrennten, aber fest verbundenen Schichten erhalten. Es war keine Vermischung eingetreten.

In analoger Weise können beliebige schmelzblockförmige mehrschichtige Reinigungsmittel hergestellt werden, z. B. mit gleichbleibender Zusammensetzung 2 gemäß dem vorstehenden Beispiel und je einer der in der Tabelle angegebenen Zusammensetzungen 4 bis 15 für die 1. Schicht. Man kann auf diese Weise mehrschichtige schmelzblockförmige Reinigungsmittel herstellen, deren einzelne Schichten sich bei unterschiedlichen Temperaturen unterschiedlich schnell lösen und/oder die jeweils miteinander unverträgliche Bestandteile voneinander trennen, z. B. Tenside und Aktivchlorträger. Für Schicht 2 kann auch jede Zusammensetzung nach der deutschen Anmeldung P 35 19 354.9 eingesetzt werden. Die Stärke der einzelnen Schichten kann mit der ermittelten Lösegeschwindigkeit der Zusammensetzung für die 1. Schicht leicht variiert werden.

Ansprüche

1. Reinigungsmittel in Schmelzblockform, insbesondere für die maschinelle Reinigung von Geschirr, enthaltend übliche alkalische Komponenten, insbesondere aus der Gruppe der Alkalimetasilikate und Pentaalkalipolyphosphate, sowie übliche Zusätze vom Typ der Aktivchlorverbindungen, Tenside und/oder Elektrolyte, dadurch gekennzeichnet, daß sie als mehrschichtige, insbesondere zweischichtige, Gebilde vorliegen und daß die Schichten bei dem maschinell vorgegebenen Zeit-Temperatur-Verlauf eine unterschiedliche Lösegeschwindigkeit besitzen.

2. Mittel nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß wenigstens eine der Schichten ganz oder überwiegend aus verschiedenen hydratisierten Alkalimetasilikaten besteht und diese Schicht eine Lösegeschwindigkeit von 25 bis 40, vorzugsweise von 28 bis 38 Gramm pro Stunde besitzt, und daß wenigstens eine weitere Schicht einen wesentlichen Gehalt an Natriummetasilikaten und wasserfreiem Pentanatriumtriphosphat und zusätzlich weitere reinigungswirksame Substanzen aufweist und daß diese Schicht eine Lösegeschwindigkeit unterhalb von 25 Gramm pro Stunde, insbesondere im Bereich von 24,5 bis 15 Gramm pro Stunde besitzt.

3. Reinigungsmittel nach Anspruch 1 und 2, dadurch gekennzeichnet, daß die Schicht mit der höheren Lösegeschwindigkeit aus 20 bis 100, vorzugsweise 30 bis 80 Gew.-% Natriummetasilikatnonahydrat, 0 bis 60, vorzugsweise 10 bis 50 Gew.-% Natriummetasilikatpentahydrat und 0 bis 60, vorzugsweise 10 bis 58 Gew.-% an wasserfreiem Natriummetasilikat besteht.

4. Reinigungsmittel nach Anspruch 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß die Schicht mit der höheren Lösegeschwindigkeit zusätzlich 1 bis 5, vorzugsweise 1 bis 4 Gew.-% an schwachschäumenden nichtionischen Tensiden enthält.

5. Mittel nach Anspruch 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß die Schicht mit der geringeren Lösegeschwindigkeit gemäß Anspruch 2 neben Natriummetasilikatnonahydrat und wasserfreiem Pentanatriumtriphosphat wenigstens eine weitere Komponente aus der Gruppe der hydratisierten und wasserfreien Natriummetasilikate sowie eine Aktivchlorverbindung enthält.

6. Mittel nach Anspruch 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß die Schicht mit der geringeren Lösegeschwindigkeit 5 bis 50, vorzugsweise 5 bis 45 Gew.-% wasserfreies Pentanatriumtriphosphat und 5 bis 60, vorzugsweise 10 bis 50 Gew.-% Natriummetasilikate, berechnet auf wasserfreie Verbindungen, 0,2 bis 4, vorzugsweise 0,5 bis 2 Gew.-%, bezogen auf den Aktivchlorgehalt, an Aktivchlorverbindungen und 11 bis 35, vorzugsweise 18 bis 30 Gew.-% Wasser, einschließlich Kristallwasser enthält.

7. Reinigungsmittel nach Anspruch 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß das Gewichtsverhältnis von Pentanatriumtriphosphat zu Natriummetasilikat, jeweils wasserfrei berechnet, in der Schicht mit der geringeren Lösegeschwindigkeit für den Reinigungsgang 2 : 1 bis 1 : 2, vorzugsweise 1 : 1 bis 1 : 1,7 beträgt.

8. Verfahren zur Herstellung der Reinigungsmittel in Schmelzblockform gemäß Anspruch 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, daß man für die Schmelze für die Reinigungsgang-Reinigungsmittelschicht zuerst Natriummetasilikatnonahydrat auf 55 °C erwärmt und unter Rühren oder Kneten alle weiteren hydratwasserhaltigen Bestandteile, insbesondere Natriummetasilikatpentahydrat, dann wasserfreies Pentanatriumtriphosphat und wasserfreies Natriummetasilikat und zuletzt die aktivchlorabspaltenden Verbindungen zugibt und homogenisiert, dann für die Schmelze für die Vorspülgangreinigungsmittelschicht ebenfalls zuerst das Natriummetasilikatnonahydrat auf etwa 55 °C erwärmt, zur Kenntlichmachung gegebenenfalls Farbstoff

zufügt, anschließend innerhalb möglichst kurzer Zeit unter intensivem Rühren Natriummetasilikatpentahydrat, gegebenenfalls Elektrolyt, wasserfreies Natriummetasilikat und nichtionisches Tensid zugibt und solange rührt bis die Schmelze und die darin enthaltenen Feststoffteilchen im wesentlichen homogen sind, vorzugsweise zuerst die Schmelze, die dem kleineren Anteil des Gesamtschmelzblockes entspricht, in eine beliebige, vorzugsweise quadratische Form vergießt, die Masse durch Abkühlen wenigstens an der Oberfläche erstarren läßt, danach die zweite Schicht aufgießt und schließlich die gesamte Masse zu einem zweischichtigen Schmelzblock erstarren läßt.

9. Verwendung der Reinigungsmittel in Schmelzblockform gemäß Anspruch 1 bis 7 zum Reinigen von Geschirr in automatischen Haushaltsreinigungsmaschinen, dadurch gekennzeichnet, daß man einen oder mehrere Schmelzblock/-blöcke schon vor Beginn des Vorspülganges in der Maschine offen in einer Zone, die den/die Schmelzblock/-blöcke der Auflösungskraft des Leitungswasserzustroms aussetzt, beispielsweise durch Plazierung im Besteckkorb einbringt, und dann den automatisch gesteuerten Reinigungsprozeß der Maschine in Gang setzt.

15

20

25

30

35

40

45

50

55