

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES  
PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum  
Internationales Büro



(43) Internationales Veröffentlichungsdatum  
3. Juli 2003 (03.07.2003)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer  
**WO 03/053212 A2**

(51) Internationale Patentklassifikation<sup>7</sup>: **A47L 15/44**

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP02/14100

(22) Internationales Anmeldedatum:  
12. Dezember 2002 (12.12.2002)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:  
101 63 668.7 21. Dezember 2001 (21.12.2001) DE

(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von  
US): **HENKEL KOMMANDITGESELLSCHAFT AUF  
AKTIEN** [DE/DE]; Henkelstrasse 67, 40589 Düsseldorf  
(DE).

(72) Erfinder; und

(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): **SCHMIEDEL, Peter**  
[DE/DE]; Graudenzer Strasse 27, 40599 Düsseldorf (DE).

**GASSENMEIER, Thomas** [DE/DE]; Mannheimer Weg  
16, 40229 Düsseldorf (DE). **BAYERSDÖRFER, Rolf**  
[DE/DE]; Am Nettesfeld 17, 40589 Düsseldorf (DE).  
**RYBINSKI, Wolfgang, Von** [DE/DE]; Leinenweberweg  
12, 40593 Düsseldorf (DE).

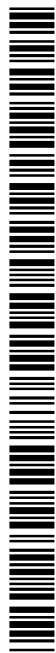
(81) Bestimmungsstaaten (*national*): AU, BR, BY, CA, CN,  
DZ, HU, ID, IL, IN, JP, KR, MX, NO, NZ, PL, RO, RU,  
SG, UA, US, UZ, VN, YU, ZA.

(84) Bestimmungsstaaten (*regional*): europäisches Patent (AT,  
BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR,  
IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, SI, SK, TR).

**Veröffentlicht:**

— ohne internationalen Recherchenbericht und erneut zu  
veröffentlichen nach Erhalt des Berichts

Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes und der anderen  
Abkürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on  
Codes and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe  
der PCT-Gazette verwiesen.



**WO 03/053212 A2**

(54) Title: DEVICE FOR IMPROVING THE RINSE EFFECT OF DISHWASHERS

(54) Bezeichnung: VORRICHTUNG ZUR VERBESSERUNG DES KLARSPÜLEFFEKTES IN GESCHIRRSPÜLMASCHINEN

(57) Abstract: The invention relates to a novel device for improving the rinse effect of dishwashers.

(57) Zusammenfassung: Die vorliegende Erfindung betrifft eine neue Vorrichtung zur Verbesserung des Klarspüleffektes in Geschirrspülmaschinen.

## **Vorrichtung zur Verbesserung des Klarspüleffektes in Geschirrspülmaschinen**

Die vorliegende Erfindung betrifft eine neue Vorrichtung zur Verbesserung des Klarspüleffektes in Geschirrspülmaschinen

In der Vergangenheit wurden erhebliche Anstrengungen unternommen, um Reinigungsmittel für Geschirrspülmaschinen zu entwickeln, die eine gezielte und definierte Freisetzungskinetik von Wirkstoffen aufweisen, insbesondere von solchen, die erst in einem späteren Stadium des Spülzyklus wirksam werden sollen, z.B. Klarspüler.

Aus dem Stand der Technik ist bekannt, die freizusetzenden Stoffe mit Hüllmaterialien zu versehen, die sich in der Reinigungsflotte mit einer definierten Kinetik auflösen. Bevorzugte Hüllmaterialien sind beispielsweise Fettalkohole oder Fettsäuren, die gegebenenfalls in Mischung mit anderen Hüllstoffen gemischt sein können.

Außerdem ist als „physikalische“ Methode zur Freisetzungverzögerung bekannt, den freizusetzenden Stoff in gegenüber den anderen Inhaltsstoffen in schlechter löslicher Form bereitzustellen. Dies kann beispielsweise durch die Variation der Teilchengröße erreicht werden, da sich feinteilige Reinigungsmittel-Inhaltsstoffe aufgrund der größeren Oberfläche schneller auflösen. Auch die Kombination von unterschiedlich stark verdichteten Inhaltsstoffen ist ein bevorzugter Weg, unterschiedliche Löslichkeiten zu realisieren. So können beispielsweise pulverförmige Inhaltsstoffe mit stärker verdichteten, beispielsweise extrudierten, und damit langsamer löslichen Alkalisierungsmitteln kombiniert werden.

Die „physikalische Löseverzögerung“ kann auch innerhalb eines Formkörpers realisiert werden. Hierzu können Reinigungsmittelformkörper hergestellt werden, die aus mehreren Phasen bestehen, wobei eine Phase weniger stark verpreßt ist als eine andere Phase. Die leichter verpreßte Phase zerfällt im Reinigungsgang schneller in das vorher verpreßte Vorgemisch, wodurch die Löslichkeit gegenüber

einer härter verpreßten Phase erhöht wird. Häufig verwendet werden Zweischichttabletten, bei denen eine Schicht weicher verpreßt ist als die andere, wobei die härter verpreßte Schicht das/die später freizusetzende Mittel enthält. Alternativ kann die Retardierung einer Phase auch über einen niedrigeren Gehalt an einem in ihr enthaltenen Deintegrationshilfsmittel erreicht werden.

Es wurde auch versucht, in Reinigungsmitteln für maschinelles Geschirrspülen einen Klarspüler zu integrieren, der durch einen physikalischen oder chemischen Schaltermechanismus über den Hauptspülgang der Geschirrspülmaschine hinweg in den Klarspülgang transportiert wird. Ein solcher Schaltermechanismus ist technologisch allerdings sehr aufwendig und daher kostenintensiv.

Im Handel erhältlich sind auch sogenannte „2 in 1-Tabletten“, die im Klarspülgang hinreichend viel Klarspültensid bereitstellen, indem sie so große Mengen (typischerweise über 2 Gramm pro Tablette) Klarspültensid in den Hauptreinigungsgang einbringen, daß nach Haupt- und Zwischenreinigung noch genug Klarspüler in der Geschirrspülmaschine verbleibt, um einen Klarspüleffekt zu bewirken. Solche Formulierungen sind jedoch, schon aus ökonomischen Gründen, nachteilig.

Üblicherweise wird daher immer noch Klarspültensid nach erfolgter Hauptreinigung in einem separaten Klarspülgang durch die Spülmaschine in die Reinigungsflotte dosiert. Dies ist ebenfalls nicht befriedigend, da der Vorrat an Klarspüler in der Geschirrspülmaschine regelmäßig wiederaufgefüllt werden muß.

Der vorliegenden Erfindung liegt daher die Aufgabe zugrunde, einen Weg zu finden, einen Klarspüleffekt auch ohne Überdosierung von Klarspültensiden, ohne nachträgliches Zudosieren von Klarspüler und ohne aufwendige Schaltermechanismen zu realisieren.

Überraschenderweise wurde gefunden, daß in einer Spülmaschine ein Klarspüleffekt erzielt werden kann, wenn das Klarspültensid bereits im Hauptspülgang

zugegeben und freigesetzt wird und durch eine geeignete Vorrichtung eine Verschleppung in den Klarspülgang erreicht wird.

Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist daher eine Vorrichtung zur Erzielung oder zur Verbesserung des Klarspüleffektes in Geschirrspülmaschinen, die eine ausreichende Menge an Klarspültensid enthaltender Lauge des Hauptspülganges fixiert, so daß diese nicht abgepumpt, sondern in den jeweils nachfolgenden Spülgang transportiert wird.

Fixierung und Transport erfolgen, indem im Hauptspülgang Klarspültensid von der erfindungsgemäßen Vorrichtung aufgenommen wird, bis sich ein Gleichgewicht mit der umgebenden Reinigungsflotte eingestellt hat. Im (relativ kurzen) Zwischenspülgang wird nur wenig Klarspültensid ausgespült. Im Kontakt mit dem tensidarmen Spülwasser des Klarspülganges wird das verschleppte Tensid dann wieder freigesetzt, bis sich erneut ein Gleichgewicht eingestellt hat.

Die erfindungsgemäße Vorrichtung kann im einfachsten Fall ein Gefäß mit einer Öffnung oder mit mehreren Öffnungen sein. Dies ist jedoch nicht bevorzugt, da hierbei auch Verunreinigungen mit verschleppt werden können, die das Klarspülergebnis beeinträchtigen können.

Vorzugsweise ist die Vorrichtung aber ein poröser Körper, insbesondere ein schwammartiger Körper, beispielsweise ein Naturschwamm, ein Schwamm aus Polyethylen oder Polypropylen oder ein fester offenporiger Schaum, wie Polyurethanschaum oder Polystyrolschaum.

In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform der vorliegenden Erfindung ist der poröse Körper ein Sinterkörper, insbesondere ein poröser keramischer Sinterkörper oder ein Sintermetall.

Die Verwendung eines porösen Körpers hat den Vorteil, daß im Gegensatz zu einer Verschleppung durch ein Gefäß die verschleppte Lauge durch den Körper gefiltert wird. Es wird also nur Lauge aber kein Schmutz oder in der Spülflotte enthaltenes Präzipitat in den Klarspülgang verschleppt.

An bzw. in einem porösen Körper adsorbiert das Klarspültensid an dessen großer Oberfläche. Es kann also mehr Klarspültensid transportiert werden als nur durch die Verschleppung reiner Lauge. Die verschleppte Lauge ist in einem porösen Körper relativ fest gebunden. Daher wird sie im Zwischenspülgang nicht vollständig freigesetzt und effizient in den Klarspülgang transportiert.

Die Porendurchmesser der bevorzugten porösen Körper können in einem weiten Bereich variieren. Geeignete poröse Körper weisen beispielsweise durchschnittliche Porendurchmesser im Bereich von etwa 0,001 mm bis etwa 1 mm, vorzugsweise 0,005 mm bis 0,5 mm, insbesondere 0,01 mm bis 0,3 mm, besonders bevorzugt 0,01 mm bis 0,1 mm auf.

Kleine Porendurchmesser sind bevorzugt, weil sie eine gute Filterwirkung gewährleisten, so daß keine Verschleppung von Rückständen und Präzipitaten in den Klarspülgang stattfindet. Außerdem bewirkt die größere innere Oberfläche einen effizienteren Tensidtransport. Die sinnvolle Untergrenze für den Porendurchmesser ergibt sich für den Fachmann aus den Austauschzeiten der Lauge. Dauert dieser Austausch länger als der Klarspülgang, funktioniert die Vorrichtung nicht mehr.

Die Größe bzw. das Volumen der bevorzugten porösen Körper kann durch den Fachmann in einem weiten Bereich variiert werden. Die erforderliche Größe des porösen Körpers hängt von der Menge an Klarspültensid ab, die im Hauptspülgang freigesetzt wird sowie von dem Rückhaltevermögen der porösen Struktur, das seinerseits wiederum von der Porengröße und der Hydrophobizität des Strukturmaterials bestimmt wird.

Je größer die durch den poröse Körper in den Klarspülgang transportierte Menge ist, umso geringer ist die erforderliche Tensideinsatzmenge im Hauptspülgang. Dies würde für den Einsatz eines möglichst großen porösen Körpers sprechen. Allerdings wird die sinnvolle Größe des porösen Körpers nach oben hin dadurch begrenzt, daß die Effizienz der Spülung unter der Laugenverschleppung leidet und daß die Vorrichtung im Spülraum zu voluminös wird.

In der Praxis sollte daher die Größe (Volumen) des erfindungsgemäßen porösen Körpers im Bereich von 10 ml bis 750 ml, insbesondere 50 ml bis 500 ml, bevorzugt 75 ml bis 400 ml und besonders bevorzugt 100 ml bis 250 ml liegen.

Eine ebenfalls erfindungsgemäß mögliche Ausführungsform ist ein durch einen porösen Körper abgegrenzter Hohlraum, in dem sich gefilterte Lauge ansammeln kann.

In einer weiteren Ausführungsform der Erfindung ist dieser durch einen porösen Körper mit Filterwirkung abgegrenzte Hohlraum in die Maschine integriert. Diese Ausführungsform hat den Vorteil, daß die Vorrichtung keinen Platz im Spülraum einnimmt.

In einem weiteren Gegenstand der vorliegenden Erfindung befindet sich der erfindungsgemäße poröse Körper in einem Kunststoffgehäuse, z.B. einem "spülmaschinenfesten" Kunststoffgehäuse, insbesondere einem Kunststoffgehäuse aus Polyethylen (PE), Polypropylen (PP), Polystyrol (PS) oder Acrylnitril-Butadien-Styrol-Copolymer (ABS). Dieses Gehäuse besitzt mindestens eine Öffnung, durch die der Austausch der Lauge mit der Spülflotte erfolgen kann. Das Gehäuse kann beispielsweise mit einem Clip am Besteckkorb befestigt werden.

Ein weiterer Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist ein Reiniger für maschinelles Geschirrspülen, der Klarspültensid enthält, wobei der Klarspüler bereits im Hauptspülgang freigesetzt wird, in Verbindung mit einer erfindungsgemäßen Vorrichtung, die eine Verschleppung von gefilterter Lauge und insbesondere von Klarspültensid in den Klarspülgang bewirkt, d. h. ein „Kit“, umfassend den Reiniger und die erfindungsgemäße Vorrichtung.

Gegenüber bisherigen 2- oder 3-Phasen Spülmaschinen-Tabletten zeichnet sich das erfindungsgemäße System durch eine hohe technische Einfachheit aus, da kein aufwendiger Schaltermechanismus erforderlich ist, um das Klarspültensid in den Klarspülgang zu transportieren. Dennoch wird kein Übermaß an einzusetzendem Klarspültensid benötigt. Auch ein regelmäßiges Überwachen und Wieder-

auffüllen eines separaten Klarspülvorratsbehälters in der Spülmaschine entfällt durch den Einsatz der erfindungsgemäßen Vorrichtung.

Ein weiterer Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist ein Klarspülverbesserungs-Kit, enthaltend eine erfindungsgemäße Vorrichtung und einen Reiniger für maschinelles Geschirrspülen, der Klarspültensid enthält, wobei der Klarspüler bereits im Hauptspülgang freigesetzt wird.

Ein weiterer Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist die Verwendung einer Vorrichtung nach einer erfindungsgemäße Vorrichtung oder eines erfindungsgemäßen Klarspülverbesserungs-Kits zur Erzielung eines Klarspüleffektes in Geschirrspülmaschinen.

Ein weiterer Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist ein Verfahren zur Erzielung eines Klarspüleffektes in Geschirrspülmaschinen, dadurch gekennzeichnet, daß man

- a) in eine Spülmaschine einen Reiniger für maschinelles Geschirrspülen gibt, der Klarspültensid enthält, wobei der Klarspüler bereits im Hauptspülgang freigesetzt wird,
- b) eine erfindungsgemäße Vorrichtung in die Spülmaschine gibt und
- c) den Spülvorgang ablaufen läßt.

Die folgenden Beispiele erläutern die Erfindung, ohne sie jedoch darauf einzuschränken:

Beispiel 1 (Erfindungsgemäß):

In einer Spülmaschine Miele GS 683 SC wurde ein Spülversuch durchgeführt mit einer Somat Profi-Reinigertablette. Ferner wurden in den Hauptspülgang 500 mg des Klarspültensids Polytergent SLF 18B 45 sowie 100 mg des Tensids Texapon ALS IS dosiert.

Am Besteckkorb wurde ein Schaumstoffschwamm mit einem Volumen von ca. 150 ml angebracht.

Es wurden die Oberflächenspannungen der Laugen des Reinigungsganges (HSG) und des Klarspülganges (KSG) gemessen. Folgende Werte wurden bei Raumtemperatur erhalten und in  $10^{-3}$  Newton/Meter (mN/m) angegeben:

HSG: 31,3 mN/m

KSG: 31,7 mN/m

Beispiel 2 (Vergleichsbeispiel):

Es wurde der gleiche Versuch wie im erfindungsgemäßen Beispiel durchgeführt, nur ohne den Schwamm. Folgende Werte für die Oberflächenspannungen wurden gemessen:

HSG: 31,3 mN/m

KSG:40,3 mN/m

Beim Vergleich der Werte erkennt man, daß im erfindungsgemäßen Fall (Beispiel 1) eine solche Menge an Klarspültensid in den Klarspülgang transportiert wird, daß die kritische Mizellbildungskonzentration erreicht ist. Somit findet man einen Klarspüleffekt.

Im Vergleichsbeispiel ist die Oberflächenspannung bereits erheblich angestiegen, so daß kein Klarspüleffekt mehr auftritt.



**Patentansprüche:**

1. Vorrichtung zur Verbesserung des Klarspüleffektes in Geschirrspülmaschinen, die eine zur Bewirkung eines Klarspüleffektes ausreichende Menge an Klarspültensid enthaltender Lauge des Hauptspülganges fixiert, so daß diese nicht abgepumpt, sondern in den nachfolgenden Klarspülgang transportiert wird.
2. Vorrichtung nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß sie ein poröser Körper ist, insbesondere ein schwammartiger Körper, beispielsweise ein Naturschwamm, ein Schwamm aus Polyethylen oder Polypropylen oder ein fester offenporiger Schaum, wie Polyurethanschaum oder Polystyrolschaum.
3. Vorrichtung nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, daß der poröse Körper ein Sinterkörper, insbesondere ein poröser keramischer Sinterkörper oder ein Sintermetall ist.
4. Vorrichtung nach Anspruch 2 oder 3, dadurch gekennzeichnet, daß der Porendurchmesser des porösen Körpers von etwa 0,001 mm bis etwa 1 mm, vorzugsweise 0,005 mm bis 0,5 mm, insbesondere 0,01 mm bis 0,3 mm, besonders bevorzugt 0,01 mm bis 0,1 mm beträgt.
5. Vorrichtung nach einem der Ansprüche 2 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß das Volumen des erfindungsgemäßen porösen Körpers im Bereich von 10 ml bis 750 ml, insbesondere 50 ml bis 500 ml, bevorzugt 75 ml bis 400 ml und besonders bevorzugt 100 ml bis 250 ml liegt.
6. Vorrichtung nach einem der Ansprüche 2 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß der poröse Körper einen Hohlraum abgrenzt, in dem sich gefilterte Lauge ansammeln kann.
7. Vorrichtung nach einem der Ansprüche 2 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß sie sich in einem Kunststoffgehäuse befindet, z.B. einem "spülmaschinenfes-

ten" Kunststoffgehäuse, insbesondere einem Kunststoffgehäuse aus Polyethylen (PE), Polypropylen (PP), Polystyrol (PS) oder Acrylnitril-Butadien-Styrol-Copolymer (ABS).

8. Klarspülverbesserungs-Kit, enthaltend eine Vorrichtung nach einem der Ansprüche 1 bis 7 und einen Reiniger für maschinelles Geschirrspülen, der Klarspültensid enthält, wobei der Klarspüler bereits im Hauptspülgang freigesetzt wird.
9. Verwendung einer Vorrichtung nach einem der Ansprüche 1 bis 7 oder eines Klarspülverbesserungs-Kits nach Anspruch 8 zur Erzielung eines Klarspüleffektes in Geschirrspülmaschinen.
10. Verfahren zur Erzielung eines Klarspüleffektes in Geschirrspülmaschinen, dadurch gekennzeichnet, daß man
  - a) in eine Spülmaschine einen Reiniger für maschinelles Geschirrspülen gibt, der Klarspültensid enthält, wobei der Klarspüler bereits im Hauptspülgang freigesetzt wird,
  - b) eine Vorrichtung, beschrieben durch einen der Ansprüche 1 bis 7, in die Spülmaschine gibt und
  - c) den Spülvorgang ablaufen läßt.