

(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
30. Juli 2020 (30.07.2020)



(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 2020/152005 A1

(51) Internationale Patentklassifikation:

C11D 11/00 (2006.01) *C11D 3/20* (2006.01)
C11D 17/04 (2006.01) *C11D 3/37* (2006.01)
C11D 3/33 (2006.01) *C11D 3/386* (2006.01)
C11D 3/10 (2006.01) *C11D 3/395* (2006.01)
C11D 3/08 (2006.01)

(71) Anmelder: **HENKEL AG & CO. KGAA** [DE/DE]; Henkelstrasse 67, 40589 Düsseldorf (DE).

(72) Erfinder: **DOERING, Thomas**; Alexander-Schmoll-Weg 6, 41540 Dormagen (DE). **KEMPEN, Brigitte**; Pfitznerstr. 2 b, 40593 Düsseldorf (DE). **KESSLER, Arnd**; Schellberg 17, 40789 Monheim am Rhein (DE).

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP2020/050893

(22) Internationales Anmeldedatum:
15. Januar 2020 (15.01.2020)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

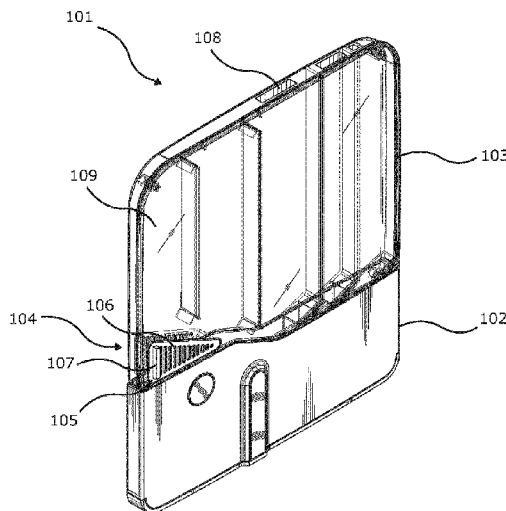
(30) Angaben zur Priorität:
10 2019 200 701.5
21. Januar 2019 (21.01.2019) DE

(81) Bestimmungsstaaten (soweit nicht anders angegeben, für jede verfügbare nationale Schutzrechtsart): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW,

(54) Title: CLEANING FORMULATION COMPRISING A BLEACHING AGENT, FOR AUTOMATIC DISHWASHING

(54) Bezeichnung: REINIGERFORMULIERUNGEN ZUM AUTOMATISCHEN GESCHIRRSPÜLEN MIT BLEICHMITTEL

Figur 1:



(57) Abstract: The invention relates to a cleaning agent form comprising a) a liquid, cleaning agent preparation A, containing a1) a builder; a2) complexing agents, b) a liquid cleaning agent preparation B, containing b1) at least one cleaning-active enzyme preparation and b2) optionally at least one non-ionic surfactant, and c) optionally a liquid cleaning agent preparation C, containing c1) an acidifying agent and d) a packaging, characterized in that it comprises a bleaching agent E, separated from the other cleaning agent preparations. The invention also relates to the use of the cleaning agent form as a cleaning agent reservoir for i) a dosing device non-movably integrated into the interior of a dishwasher or ii) a movable dosing device intended for positioning in the interior of a dishwasher. The invention further relates to a cleaning agent dosing system, comprising a) the cleaning agent form, and b) a dosing device removably connected to the cleaning agent form. The invention finally relates to a machine dishwashing method.

(57) Zusammenfassung: Reinigungsmittelangebotsform, umfassend a) eine flüssige Reinigungsmittelzubereitung A, enthaltend a1) Gerüststoff; a2) Komplexbildner b) eine flüssige Reinigungsmittelzubereitung B, enthaltend b1) mindestens eine reinigungsaktiven Enzymzubereitung sowie b2) optional mindestens ein nichtionisches Tensid sowie c) gegebenenfalls eine flüssige Reinigungsmittelzubereitung C, enthaltend c1) ein Acidifizierungsmittel, und d) ein Verpackungsmittel, dass es eine von den anderen Reinigungsmittelzubereitungen räumlich getrennte Bleichmittelzubereitung E umfasst. Verwendung der Reinigungsmittelangebotsform als Reinigungsmittelreservoir für i) ein unbeweglich in den Innenraum einer Geschirrspülmaschine integriertes Dosiergerät oder ii) ein für die Positionierung im Innenraum einer Geschirrspülmaschine vorgesehenes bewegliches



WO 2020/152005 A1

SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN,
TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, WS, ZA, ZM, ZW.

- (84) Bestimmungsstaaten** (soweit nicht anders angegeben, für jede verfügbare regionale Schutzrechtsart): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), eurasisches (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), europäisches (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Veröffentlicht:

- mit internationalem Recherchenbericht (Artikel 21 Absatz 3)

„Reinigerformulierungen zum automatischen Geschirrspülen mit Bleichmittel“

Die Erfindung betrifft Reinigungsmittelangebotsformen zum automatischen Geschirrspülen, welche verschiedene Reinigungsmittelzubereitungen sowie eine räumlich getrennte Bleichmittelzubereitung enthalten.

Die Konfektions- und Angebotsformen von Reinigungsmitteln unterliegen immer neuen Änderungen. Ein Hauptaugenmerk liegt dabei seit geraumer Zeit auf der bequemen Dosierung von Reinigungsmitteln und der Vereinfachung der zur Durchführung eines Reinigungsverfahrens notwendigen Arbeitsschritte.

Insbesondere Vorrichtungen zur Mehrfachdosierung von Reinigungsmitteln werden vom Verbraucher gewünscht. Dabei können Vorrichtungen inzwischen in die Geschirrspülmaschine integrierten Dosierbehältern einerseits und eigenständigen, von der Geschirrspülmaschine unabhängigen Vorrichtungen andererseits unterschieden werden. Mittels dieser Vorrichtungen, welche die mehrfache der für die Durchführung eines Reinigungsverfahrens notwendigen Reinigungsmittelmenge enthalten, werden Reinigungsmittelportionen in automatischer oder halbautomatischer Weise im Verlauf mehrerer aufeinander folgender Reinigungsverfahren in den Innenraum der Reinigungsmaschine dosiert. Für den Verbraucher entfällt damit die Notwendigkeit der Dosierung des Reinigungsmittels vor Beginn jedes einzelnen Reinigungsgangs. Beispiele für derartige Vorrichtungen werden in der europäischen Patentanmeldung EP 1 759 624 A2 (Reckitt Benckiser) oder in der deutschen Patentanmeldung DE 10 2005 062 479 A1 (BSH Bosch und Siemens Hausgeräte GmbH) beschrieben.

Insbesondere wünschen Verbraucher mit eher geringem Spül-/Wäscheaufkommen eine Lösung, die unkompliziert und einfach zu bedienen ist. Insbesondere Geschirrspülmaschinen, die über mehrere Tage mit Geschirr beladen werden und bei denen das verschmutzte Spülgut einige Zeit ungereinigt im Inneren der Geschirrspülmaschine verbleibt, bevor ein Spülzyklus durchgeführt wird, haben das Problem, dass sich unangenehme Gerüche, z.B. durch sauer werdende Milch, etc. entwickeln.

Die WO2012126536 A1 beschreibt ein Dosiersystem für eine Geschirrspülmaschine, welches wenigstens ein Mittel zur im wesentlichen kontinuierlichen, durch Wasser bewirkten Freisetzung mindestens eines Additivstoffes in das Spülwasser während eines Spülprogramms der Geschirrspülmaschine insbesondere bevorzugt aus der Gruppe der Bleichkatalysatoren, Bleichaktivatoren, Bleichen, Glaskorrosionsinhibitoren, Tenside und/oder Desinfektionszubereitungen.

Unabhängig von der exakten Bauart der im Innenraum von Geschirrspülmaschinen eingesetzten Dosiervorrichtungen sind die in diesen Vorrichtungen zur Mehrfachdosierung enthaltenen Reinigungsmittel darüber hinaus über eine längere Zeitdauer insbesondere wechselnden Temperaturen ausgesetzt, wobei diese Temperaturen in erster Näherung den zur Durchführung der Reinigungsverfahren eingesetzten Wassertemperaturen gleichen. Diese Temperaturen können bis zu 95°C betragen, wobei im Bereich der maschinellen Geschirreinigung üblicherweise nur Temperaturen zwischen 50 und 75°C erreicht werden. Ein in einer zur Mehrfachdosierung vorgesehenen Vorrichtung enthaltenes Reinigungsmittel wird demnach im Verlaufe mehrerer Reinigungsverfahren wiederholt auf Temperaturen deutlich oberhalb der zum Transport und zur Lagerung üblichen Temperaturen erwärmt, wobei insbesondere temperaturempfindliche Aktivsubstanzen in Mitleidenschaft gezogen werden.

Um die Reinigungsleistung bei der maschinellen Geschirreinigung zu steigern werden den Reinigungsmitteln seit längerer Zeit Enzyme zugesetzt. Insbesondere hydrolytische Enzyme wie Proteasen und Amylasen sind Bestandteile zahlreicher Geschirreinigungsmittel. Es ist allerdings auch bekannt, dass Reinigungsmittel, die nur auf enzymhaltigen Zusammensetzungen basieren, z.B. Kaffee- und Teanschmutzungen auf den zu reinigenden Gegenständen nur unzureichend entfernen.

Bleichehaltige Reinigungszusammensetzungen können diese Art von Anschmutzung sehr gut entfernen. Diese Zusammensetzungen weisen jedoch Schwächen in der Entfernung von Anschmutzungen wie Hackfleisch, Eigelb oder Spaghetti auf. Deshalb ist eine Kombination von Enzymen und bleichehaltigen Reinigungszusammensetzungen in Reinigungsmitteln erstrebenswert, um diese Anschmutzungen mit unterschiedlichen Anforderungen in einem einzigen Spülgang einer maschinellen Geschirrspülmaschine zu entfernen.

Allerdings sind Enzyme in Gegenwart von Oxidationsmitteln instabil und verlieren ihre Aktivität. Das gilt besonders für flüssige Reinigungszusammensetzungen. Deshalb ist die Reinigungsleistung von herkömmlichen Reinigungszusammensetzungen, die Enzyme und Bleichmittel in einer Zusammensetzung kombinieren, stark reduziert.

Daher wird nach Möglichkeiten gesucht, sowohl Enzyme als auch starke Oxidationsmittel, insbesondere chlorhaltige Oxidationsmittel, auf den zu reinigenden Gegenständen in einem Spülgang einer automatischen Geschirrspülmaschine anzuwenden, ohne die Reinigungsleistung, insbesondere die der Enzyme zu reduzieren.

Die Aufgabe der vorliegenden Anmeldung besteht demnach in der Bereitstellung einer Reinigungsmittelangebotsform, welche eine gute Reinigungsleistung auch gegenüber bleichbaren Anschmutzungen liefert und dabei gegenüber Temperaturänderungen stabile Zusammensetzungen enthält.

Die Aufgabe wird gelöst durch eine Reinigungsmittelangebotsform, umfassend

- a) eine flüssige (20°C) Reinigungsmittelzubereitung A, enthaltend
 - a1) Gerüststoff;
 - a2) Komplexbildnerund/oder
- b) eine flüssige (20°C) von der Reinigungsmittelzubereitung A verschiedene Reinigungsmittelzubereitung B, enthaltend
 - b1) mindestens eine reinigungsaktiven Enzymzubereitung sowie
 - b2) optional mindestens ein nichtionisches Tensidsowie
- c) gegebenenfalls eine flüssige (20°C) von der Reinigungsmittelzubereitung A und B verschiedene Reinigungsmittelzubereitung C, enthaltend
 - c1) ein Acidifizierungsmittel, sowie optional weniger als 1 Gew.-%, bevorzugt weniger als 0,5 Gew.-%, insbesondere weniger als 0,1 Gew.-% Enzymzubereitung, und
- d) ein Verpackungsmittel, in welchem die Reinigungsmittelzubereitungen A und/oder B sowie ggf. C getrennt voneinander vorliegen, dadurch gekennzeichnet, dass es eine von den anderen Reinigungsmittelzubereitungen räumlich getrennte Bleichmittelzubereitung E umfasst.

Alle Prozentangaben, die im Zusammenhang mit den hierin beschriebenen Zusammensetzungen gemacht werden, beziehen sich, sofern nicht explizit anders angegeben auf Gew.-%, jeweils bezogen auf die betreffende Mischung. Werden in der vorliegenden Anmeldung Aggregatzustände (fest, flüssig) genannt, so beziehen diese sich, wenn nicht anders angegeben, auf Raumtemperatur (20°C) bei Normaldruck von 1bar.

Die Reinigungsmittelangebotsform ist dadurch gekennzeichnet, dass die Reinigungsmittelzubereitungen phosphatfrei sind, d.h. dass sie weniger als 1 Gew.-% Phosphat, vorzugsweise weniger als 0,5 Gew.-% Phosphat, besonders bevorzugt weniger als 0,1 Gew.-% Phosphat und insbesondere kein Phosphat enthalten.

Die Reinigungsmittelzubereitung A enthält als ersten wesentlichen Bestandteil einen oder mehrere Gerüststoffe. Zu den Gerüststoffen zählen insbesondere Carbonate, organische Cobuilder und Silikate. Erfindungsgemäße Reinigungsmittelangebotsformen sind vorzugsweise dadurch gekennzeichnet, dass der Gerüststoff a1) ausgewählt ist aus der Gruppe der Carbonate, der Hydrogencarbonate, der Citrate, der Silikate, der polymeren Carboxylate und der Sulfonsäuregruppenhaltigen Polymeren oder Mischungen davon.

Bevorzugte Reinigungsmittelangebotsformen umfassen eine Reinigungsmittelzubereitung A, die, bezogen auf ihr Gesamtgewicht, 2 bis 50 Gew.-%, vorzugsweise 6 bis 45 Gew.-% und insbesondere 10 bis 40 Gew.-% Gerüststoff enthält.

Besonders bevorzugt ist der Einsatz von Gerüststoffen a1) aus der Gruppe der Carbonate und/oder Hydrogencarbonate, vorzugsweise Alkalicarbonate, besonders bevorzugt Natriumcarbonat, in Mengen von 2 bis 30 Gew.-%, vorzugsweise von 3 bis 20 Gew.-% und insbesondere von 4 bis 15 Gew.-%, jeweils bezogen auf das Gewicht der Reinigungsmittelzubereitung A.

Als organische Cobuilder sind insbesondere Polycarboxylate / Polycarbonsäuren, polymere Carboxylate, (Poly-)Asparaginsäure, Polyacetale, Dextrine und organische Cobuilder zu nennen. Diese Stoffklassen werden nachfolgend beschrieben.

Brauchbare organische Gerüstsubstanzen sind beispielsweise die in Form der freien Säure und/oder ihrer Natriumsalze einsetzbaren Polycarbonsäuren, wobei unter Polycarbonsäuren solche Carbonsäuren verstanden werden, die mehr als eine Säurefunktion tragen. Beispielsweise sind dies Citronensäure, Adipinsäure, Bernsteinsäure, Glutarsäure, Äpfelsäure, Weinsäure, Maleinsäure, Fumarsäure, Zuckersäuren, sofern ein derartiger Einsatz aus ökologischen Gründen nicht zu beanstanden ist, sowie Mischungen aus diesen. Bevorzugt sind unter Polycarbonsäuren nicht polymere Polycarboxylate zu verstehen. Solche polymeren Polycarboxylate weisen eine größere Zahl, bevorzugt 4 und mehr carbonsäurehaltige Monomere auf. Die freien Säuren besitzen neben ihrer Builderwirkung typischerweise auch die Eigenschaft einer Säuerungskomponente und dienen somit auch zur Einstellung eines niedrigeren und mildereren pH-Wertes von Reinigungsmitteln. Insbesondere sind hierbei Citronensäure, Bernsteinsäure, Glutarsäure, Adipinsäure, Gluconsäure und beliebige Mischungen aus diesen zu nennen.

Besonders bevorzugte erfindungsgemäße Reinigungsmittelzubereitungen A enthalten als einen ihrer wesentlichen Gerüststoffe Citrat. Reinigungsmittelangebotsformen, dadurch gekennzeichnet, dass die Reinigungsmittelzubereitung A, bezogen auf ihr Gesamtgewicht 2 bis 40 Gew.-%, vorzugsweise 5 bis 30 Gew.-% und insbesondere 7 bis 20 Gew.-% Citrat enthalten, sind erfindungsgemäß bevorzugt. Citrat bzw. Citronensäure haben sich insbesondere in Kombination mit Phosphonat, insbesondere 1-Hydroxyethan-1,1-diphosphonsäure, und/oder den Sulfonsäuregruppen-haltigen Polymeren als die in Bezug auf die Reinigungsleistung wie die Klarspülleistung und insbesondere Belagsinhibierung wirksamsten Gerüststoffe erwiesen.

Als Gerüststoffe sind weiterhin polymere Polycarboxylate geeignet, dies sind beispielsweise die Alkalimetallsalze der Polyacrylsäure oder der Polymethacrylsäure, beispielsweise solche mit einer relativen Molekülmasse von 500 bis 70000 g/mol.

Geeignete Polymere sind insbesondere Polyacrylate, die bevorzugt eine Molekülmasse von 2000 bis 20000 g/mol aufweisen. Aufgrund ihrer überlegenen Löslichkeit können aus dieser Gruppe wiederum die kurzkettigen Polyacrylate, die Molmassen von 2000 bis 10000 g/mol, und besonders bevorzugt von 3000 bis 5000 g/mol, aufweisen, bevorzugt sein.

Geeignet sind weiterhin copolymeren Polycarboxylate, insbesondere solche der Acrylsäure mit Methacrylsäure und der Acrylsäure oder Methacrylsäure mit Maleinsäure. Als besonders geeignet haben sich Copolymere der Acrylsäure mit Maleinsäure erwiesen, die 50 bis 90 Gew.-% Acrylsäure und 50 bis 10 Gew.-% Maleinsäure enthalten. Ihre relative Molekülmasse, bezogen auf freie Säuren, beträgt im allgemeinen 2000 bis 70000 g/mol, vorzugsweise 20000 bis 50000 g/mol und insbesondere 30000 bis 40000 g/mol.

Der Gehalt der maschinellen Geschirrspülmittel an (co-)polymeren Polycarboxylaten beträgt vorzugsweise 0,5 bis 20 Gew.-% und insbesondere 3 bis 10 Gew.-%.

Erfindungsgemäße maschinelle Geschirrspülmittel können als Gerüststoff kristalline schichtförmige Silikate der allgemeinen Formel $\text{NaMSi}_x\text{O}_{2x+1} \cdot y \text{H}_2\text{O}$, worin M Natrium oder Wasserstoff darstellt, x eine Zahl von 1,9 bis 22, vorzugsweise von 1,9 bis 4, wobei besonders bevorzugte Werte für x 2, 3 oder 4 sind, und y für eine Zahl von 0 bis 33, vorzugsweise von 0 bis 20 steht.

Einsetzbar sind auch amorphe Natriumsilikate mit einem Modul $\text{Na}_2\text{O} : \text{SiO}_2$ von 1:2 bis 1:3,3, vorzugsweise von 1:2 bis 1:2,8 und insbesondere von 1:2 bis 1:2,6, welche vorzugsweise löseverzögert sind und Sekundärwascheigenschaften aufweisen.

In bevorzugten erfindungsgemäßen maschinellen Geschirrspülmitteln wird der Gehalt an Silikaten, bezogen auf das Gesamtgewicht des maschinellen Geschirrspülmittels, auf Mengen unterhalb 10 Gew.-%, vorzugsweise unterhalb 5 Gew.-% und insbesondere unterhalb 2 Gew.-% begrenzt. Besonders bevorzugte erfindungsgemäße maschinelle Geschirrspülmittel sind Silikat-frei.

Selbstverständlich können die erfindungsgemäßen maschinellen Geschirrspülmittel die vorgenannten Gerüststoffe sowohl in Form einzelner Substanzen als auch in Form von Substanzgemischen aus zwei, drei, vier oder mehr Gerüststoffen enthalten.

Besonders bevorzugte flüssige maschinelle Geschirrspülmittel sind dadurch gekennzeichnet, dass das Geschirrspülmittel mindestens zwei Gerüststoffe aus der Gruppe der Carbonate und Citrate, und der Sulfonsäuregruppen-haltigen Polymeren enthält, wobei der Gewichtsanteil dieser Gerüststoffe, bezogen auf sein Gesamtgewicht des maschinellen Geschirrspülmittels, bevorzugt 2 bis 50 Gew.-%, vorzugsweise 5 bis 45 Gew.-% und insbesondere 10 bis 40 Gew.-% beträgt. Die Kombination von zwei oder mehr Gerüststoffen aus der oben genannten Gruppe hat sich für die

Reinigungs- und Klarspüleistung erfindungsgemäßer maschineller Geschirrspülmittel als vorteilhaft erwiesen.

Als Sulfongruppenhaltiges Polymer, wird vorzugsweise ein Sulfopolymer vorzugsweise ein copolymeres Polysulfonat, vorzugsweise ein hydrophob modifiziertes copolymeres Polysulfonat eingesetzt. Die Copolymere können zwei, drei, vier oder mehr unterschiedliche Monomereinheiten aufweisen. Bevorzugte copolymeres Polysulfonate enthalten neben Sulfonsäuregruppen-haltigem(n) Monomer(en) wenigstens ein Monomer aus der Gruppe der ungesättigten Carbonsäuren.

Als ungesättigte Carbonsäure(n) wird/werden mit besonderem Vorzug ungesättigte Carbonsäuren der Formel $R^1(R^2)C=C(R^3)COOH$ eingesetzt, in der R^1 bis R^3 unabhängig voneinander für -H, -CH₃, einen geradkettigen oder verzweigten gesättigten Alkylrest mit 2 bis 12 Kohlenstoffatomen, einen geradkettigen oder verzweigten, ein- oder mehrfach ungesättigten Alkenylrest mit 2 bis 12 Kohlenstoffatomen, mit -NH₂, -OH oder -COOH substituierte Alkyl- oder Alkenylreste wie vorstehend definiert oder für -COOH oder -COOR⁴ steht, wobei R⁴ ein gesättigter oder ungesättigter, geradkettiger oder verzweigter Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis 12 Kohlenstoffatomen ist.

Besonders bevorzugte ungesättigte Carbonsäuren sind Acrylsäure, Methacrylsäure, Ethacrylsäure, α -Chloroacrylsäure, α -Cyanoacrylsäure, Crotonsäure, α -Phenyl-Acrylsäure, Maleinsäure, Maleinsäureanhydrid, Fumarsäure, Itaconsäure, Citraconsäure, Methylenmalonsäure, Sorbinsäure, Zimtsäure oder deren Mischungen. Einsetzbar sind selbstverständlich auch die ungesättigten Dicarbonsäuren.

Bei den Sulfonsäuregruppen-haltigen Monomeren sind solche der Formel $R^5(R^6)C=C(R^7)-X-SO_3H$ bevorzugt, in der R^5 bis R^7 unabhängig voneinander für -H, -CH₃, einen geradkettigen oder verzweigten gesättigten Alkylrest mit 2 bis 12 Kohlenstoffatomen, einen geradkettigen oder verzweigten, ein- oder mehrfach ungesättigten Alkenylrest mit 2 bis 12 Kohlenstoffatomen, mit -NH₂, -OH oder -COOH substituierte Alkyl- oder Alkenylreste oder für -COOH oder -COOR⁴ steht, wobei R⁴ ein gesättigter oder ungesättigter, geradkettiger oder verzweigter Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis 12 Kohlenstoffatomen ist, und X für eine optional vorhandene Spacergruppe steht, die ausgewählt ist aus -(CH₂)_n- mit n = 0 bis 4, -COO-(CH₂)_k- mit k = 1 bis 6, -C(O)-NH-C(CH₃)₂-, -C(O)-NH-C(CH₃)₂-CH₂- und -C(O)-NH-CH(CH₃)-CH₂-.

Unter diesen Monomeren bevorzugt sind solche der Formeln

$H_2C=CH-X-SO_3H$, $H_2C=C(CH_3)-X-SO_3H$ oder $HO_3S-X-(R^6)C=C(R^7)-X-SO_3H$,

in denen R⁶ und R⁷ unabhängig voneinander ausgewählt sind aus -H, -CH₃, -CH₂CH₃, -CH₂CH₂CH₃ und -CH(CH₃)₂ und X für eine optional vorhandene Spacergruppe steht, die ausgewählt ist aus -(CH₂)_n- mit n = 0 bis 4, -COO-(CH₂)_k- mit k = 1 bis 6, -C(O)-NH-C(CH₃)₂-, -C(O)-NH-C(CH₃)₂-CH₂- und -C(O)-NH-CH(CH₃)-CH₂-.

Gemäß einer besonders bevorzugten Ausführungsform enthält die Reinigungsmittelzubereitung, insbesondere Reinigungsmittelzubereitung A, ein Polymer umfassend als sulfonsäuregruppenhaltiges Monomer Acrylamidopropansulfonsäuren, Methacrylamidomethylpropansulfonsäuren oder Acrylamidomethylpropansulfonsäure.

Besonders bevorzugte Sulfonsäuregruppen-haltige Monomere sind dabei 1-Acrylamido-1-propansulfonsäure, 2-Acrylamido-2-propansulfonsäure, 2-Acrylamido-2-methyl-1-propansulfonsäure, 2-Methacrylamido-2-methyl-1-propansulfonsäure, 3-Methacrylamido-2-hydroxy-propansulfonsäure, Allylsulfonsäure, Methallylsulfonsäure, Allyloxybenzolsulfonsäure, Methallyloxybenzolsulfonsäure, 2-Hydroxy-3-(2-propenyloxy)propansulfonsäure, 2-Methyl-2-propenyl-sulfonsäure, Styrolsulfonsäure, Vinylsulfonsäure, 3-Sulfopropylacrylat, 3-Sulfopropylmethacrylat, Sulfomethacrylamid, Sulfomethylmethacrylamid sowie Mischungen der genannten Säuren oder deren wasserlösliche Salze. In den Polymeren können die Sulfonsäuregruppen ganz oder teilweise in neutralisierter Form vorliegen, das heißt dass das acide Wasserstoffatom der Sulfonsäuregruppe in einigen oder allen Sulfonsäuregruppen gegen Metallionen, vorzugsweise Alkalimetallionen und insbesondere gegen Natriumionen, ausgetauscht sein kann. Der Einsatz von teil- oder vollneutralisierten Sulfonsäuregruppen-haltigen Copolymeren ist erfindungsgemäß bevorzugt.

Die Monomerenverteilung der erfindungsgemäß bevorzugt eingesetzten Copolymere beträgt bei Copolymeren, die nur Carbonsäuregruppen-haltige Monomere und Sulfonsäuregruppen-haltige Monomere enthalten, vorzugsweise jeweils 5 bis 95 Gew.-%, besonders bevorzugt beträgt der Anteil des Sulfonsäuregruppen-haltigen Monomers 50 bis 90 Gew.-% und der Anteil des Carbonsäuregruppen-haltigen Monomers 10 bis 50 Gew.-%, die Monomere sind hierbei vorzugsweise ausgewählt aus den zuvor genannten. Die Molmasse der erfindungsgemäß bevorzugt eingesetzten Sulfo-Copolymere kann variiert werden, um die Eigenschaften der Polymere dem gewünschten Verwendungszweck anzupassen. Bevorzugte Reinigungsmittel sind dadurch gekennzeichnet, dass die Copolymere Molmassen von 2000 bis 200.000 g·mol⁻¹, vorzugsweise von 4000 bis 25.000 g·mol⁻¹ und insbesondere von 5000 bis 15.000 g·mol⁻¹ aufweisen.

In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform umfassen die Copolymere neben Carboxylgruppen-haltigem Monomer und Sulfonsäuregruppen-haltigem Monomer weiterhin wenigstens ein nichtionisches, vorzugsweise hydrophobes Monomer. Durch den Einsatz dieser hydrophob modifizierten Polymere konnte insbesondere die Klarspülleistung erfindungsgemäßer Geschirrspülmittel verbessert werden.

Besonders bevorzugt umfassen die Reinigungsmittelzubereitungen, insbesondere Reinigungsmittelzubereitung A, ein Copolymer, umfassend

- i) Carbonsäuregruppen-haltige Monomere
- ii) Sulfonsäuregruppen-haltige Monomere
- iii) optional nichtionische Monomere, insbesondere hydrophobe Monomere.

Als nichtionische Monomere werden vorzugsweise Monomere der allgemeinen Formel $R^1(R^2)C=C(R^3)-X-R^4$ eingesetzt, in der R^1 bis R^3 unabhängig voneinander für -H, -CH₃ oder -C₂H₅ steht, X für eine optional vorhandene Spacergruppe steht, die ausgewählt ist aus -CH₂-, -C(O)O- und -C(O)-NH-, und R^4 für einen geradkettigen oder verzweigten gesättigten Alkylrest mit 2 bis 22 Kohlenstoffatomen oder für einen ungesättigten, vorzugsweise aromatischen Rest mit 6 bis 22 Kohlenstoffatomen steht.

Besonders bevorzugte nichtionische Monomere sind Buten, Isobuten, Penten, 3-Methylbuten, 2-Methylbuten, Cyclopenten, Hexen, Hexen-1, 2-Methylpenten-1, 3-Methylpenten-1, Cyclohexen, Methylcyclopenten, Cyclohepten, Methylcyclohexen, 2,4,4-Trimethylpenten-1, 2,4,4-Trimethylpenten-2,2,3-Dimethylhexen-1, 2,4-Dimethylhexen-1, 2,5-Dimethylhexen-1, 3,5-Dimethylhexen-1, 4,4-Dimethylhexan-1, Ethylcyclohexyn, 1-Octen, α -Olefine mit 10 oder mehr Kohlenstoffatomen wie beispielsweise 1-Decen, 1-Dodecen, 1-Hexadecen, 1-Oktadecen und C₂₂- α -Olefin, 2-Styrol, α -Methylstyrol, 3-Methylstyrol, 4-Propylstyrol, 4-Cyclohexylstyrol, 4-Dodecylstyrol, 2-Ethyl-4-Benzylstyrol, 1-Vinylnaphthalin, 2-Vinylnaphthalin, Acrylsäuremethylester, Acrylsäureethylester, Acrylsäurepropylester, Acrylsäurebutylester, Acrylsäurepentylester, Acrylsäurehexylester, Methacrylsäuremethylester, *N*-(Methyl)acrylamid, Acrylsäure-2-Ethylhexylester, Methacrylsäure-2-Ethylhexylester, *N*-(2-Ethylhexyl)acrylamid, Acrylsäureoctylester, Methacrylsäureoctylester, *N*-(Octyl)acrylamid, Acrylsäurelaurylester, Methacrylsäurelaurylester, *N*-(Lauryl)acrylamid, Acrylsäurestearylester, Methacrylsäurestearylester, *N*-(Stearyl)acrylamid, Acrylsäurebehenylester, Methacrylsäurebehenylester und *N*-(Behenyl)acrylamid oder deren Mischungen, insbesondere Acrylsäure, Ethylacrylat, 2-Acrylamido-2-methylpropan sulfonsäure (AMPS) sowie deren Mischungen.

Als optional einzusetzenden zweiten Bestandteil enthält die Reinigungsmittelzubereitung A einen Komplexbildner, der von den vorstehend genannten Gerüststoffen verschieden ist. Der Gewichtsanteil des Komplexbildners am Gesamtgewicht der Reinigungsmittelzubereitung A beträgt dabei vorzugsweise 2 bis 60 Gew.-%, bevorzugt 3 bis 55 Gew.-%, vorzugsweise 4 bis 55 Gew.-% und insbesondere 8 bis 50 Gew.-%.

Eine erste Gruppe bevorzugter Komplexbildner bilden die Phosphonate. Die komplexbildenden Phosphonate umfassen neben der 1-Hydroxyethan-1,1-diphosphonsäure eine Reihe unterschiedlicher Verbindungen wie beispielsweise Diethylentriaminpenta(methylenphosphonsäure) (DTPMP). In dieser Anmeldung bevorzugt sind insbesondere Hydroxyalkan- bzw. Aminoalkanphosphonate. Unter den Hydroxyalkanphosphonaten ist das 1-Hydroxyethan-1,1-diphosphonat (HEDP) von besonderer Bedeutung als Cobuilder. Es wird

vorzugsweise als Natriumsalz eingesetzt, wobei das Dinatriumsalz neutral und das Tetranatriumsalz alkalisch (pH 9) reagiert. Als Aminoalkanphosphonate kommen vorzugsweise Ethylendiamintetramethylenphosphonat (EDTMP), Diethylentriaminpentamethylenphosphonat (DTPMP) sowie deren höhere Homologe in Frage. Sie werden vorzugsweise in Form der neutral reagierenden Natriumsalze, z. B. als Hexanatriumsalz der EDTMP bzw. als Hepta- und Octa-Natriumsalz der DTPMP, eingesetzt. Als Builder wird dabei aus der Klasse der Phosphonate bevorzugt HEDP verwendet. Die Aminoalkanphosphonate besitzen zudem ein ausgeprägtes Schwermetallbindevermögen. Dementsprechend kann es, insbesondere wenn die Mittel auch Bleiche enthalten, bevorzugt sein, Aminoalkanphosphonate, insbesondere DTPMP, einzusetzen, oder Mischungen aus den genannten Phosphonaten zu verwenden.

Eine im Rahmen dieser Anmeldung bevorzugte Reinigungsmittelzusammensetzung A enthält ein oder mehrere Phosphonat(e) aus der Gruppe

- a) Aminotrimethylenphosphonsäure (ATMP) und/oder deren Salze;
- b) Ethylendiamintetra(methylenphosphonsäure) (EDTMP) und/oder deren Salze;
- c) Diethylentriaminpenta(methylenphosphonsäure) (DTPMP) und/oder deren Salze;
- d) 1-Hydroxyethan-1,1-diphosphonsäure (HEDP) und/oder deren Salze;
- e) 2-Phosphonobutan-1,2,4-tricarbonsäure (PBTC) und/oder deren Salze;
- f) Hexamethylendiamintetra(methylenphosphonsäure) (HDTMP) und/oder deren Salze;
- g) Nitrilotri(methylenphosphonsäure) (NTMP) und/oder deren Salze.

Besonders bevorzugt werden Reinigungsmittelzusammensetzungen A, welche als Phosphonate 1-Hydroxyethan-1,1-diphosphonsäure (HEDP) oder Diethylentriaminpenta(methylenphosphonsäure) (DTPMP) enthalten.

Selbstverständlich können die erfindungsgemäßen maschinellen Geschirrspülmittel zwei oder mehr unterschiedliche Phosphonate enthalten. Der Gewichtsanteil der Phosphonate am Gesamtgewicht erfindungsgemäßer Reinigungsmittelzusammensetzungen A beträgt vorzugsweise 1 bis 8 Gew.-%, vorzugsweise 1,2 bis 6 Gew.-%, bevorzugt 1,3 bis 5 Gew.-%; besonders bevorzugt 1,4 bis 4,5 Gew.-% und insbesondere 1,5 bis 4 Gew.-%.

Besonders bevorzugte Reinigungsmittelangebotsformen sind dadurch gekennzeichnet, dass der Komplexbildner a2) ausgewählt ist aus der Gruppe Hydroxyethylethylendiamintriessigsäure, Ethylendiamintetraessigsäure, Diethylentriaminpentaessigsäure, Glutaminsäurediessigsäure, insbesondere L-Glutaminsäure-*N,N*-diessigsäure, Iminodibernsteinsäure, Hydroxyimino-dibernsteinsäure, Methylglycindiessigsäure, Asparaginsäurediessigsäure, Hydroxyethan-1,1-diphosphonsäure oder Diethylentriaminpenta(methylenphosphonsäure) sowie deren Salzen oder deren Mischungen, bevorzugt L-Glutaminsäure-*N,N*-diessigsäure und/oder Methylglycindiessigsäure sowie deren Salze. Die Bezeichnung Methylglycindiessigsäure bzw. L-

Glutaminsäure-*N,N*-diessigsäure umfasst neben den freien Säuren auch deren Salze, beispielsweise deren Natrium- oder Kaliumsalze.

Als besonders bevorzugte Komplexbildner können die erfindungsgemäßen Reinigungsmittelzubereitungen A insbesondere L-Glutaminsäure-*N,N*-diessigsäure und/oder das entsprechende Alkalisalz (GLDA), bevorzugt das Tetranatriumsalz, und/oder Methylglycindiessigsäure und/oder das entsprechende Alkalisalz, bevorzugt das Trinatriumsalz, enthalten. Ganz besonders bevorzugt ist das Trinatriumsalz der Methylglycindiessigsäure (MGDA) bzw. die entsprechenden Natriumsalze enthalten, wobei dabei bevorzugte Reinigungsmittelzubereitungen A dadurch gekennzeichnet sind, dass diese, bezogen auf das Gesamtgewicht der Reinigungsmittelzubereitungen A, 3,0 bis 35 Gew.-%, vorzugsweise 4,0 bis 30 Gew.-% und insbesondere 8,0 bis 25 Gew.-% Methylglycindiessigsäure enthält.

Gemäß einer besonders bevorzugten Ausführungsform enthält die Reinigungsmittelzubereitung A die Komplexbildner ausgewählt aus Phosphonaten, sofern aus regulatorischen Gründen zulässig, und/oder MGDA und deren jeweiligen Salzen. Insbesondere umfassen dann die Gerüststoffe Citrat sowie Carbonat und/oder Hydrogencarbonat.

Gemäß einer besonders bevorzugt Ausführungsform der Reinigungsmittelangebotsform, enthält die Reinigungsmittelzubereitung A, jeweils bezogen auf ihr Gesamtgewicht, MGDA und/oder deren Salze in Mengen von 5 bis 30 Gew.-%, insbesondere 8 bis 25 Gew.-%, beispielsweise 10 bis 15 Gew.-%, Citrat in Mengen von 3 bis 20 Gew%, insbesondere von 4 bis 15 Gew.-% sowie Carbonat in Mengen von 5 bis 30 Gew.-%, insbesondere 7 bis 20 Gew.-%. Ebenfalls bevorzugt ist neben diesen genannten Aktivstoffen, sofern dies aus regulatorischen Gründen zulässig ist, Phosphonat und/oder dessen Salz, in Mengen von 1,2 bis 6 Gew.-%, insbesondere 1,5 bis 4 Gew.-% enthalten.

Ebenfalls besonders bevorzugt ist in einer anderen Ausführungsform neben Citrat in Mengen von 3 bis 20 Gew%, insbesondere von 4 bis 15 Gew.-% sowie Carbonat in Mengen von 5 bis 30 Gew.-%, insbesondere 7 bis 20 Gew.-%, sofern dies aus regulatorischen Gründen zulässig ist, Phosphonat und/oder dessen Salz, in Mengen von 1,2 bis 6 Gew.-%, besonders bevorzugt 1,4 bis 4,5 Gew.-% insbesondere 1,5 bis 4 Gew.-% enthalten. In dieser Ausführungsform kann die Zubereitung A auch frei von MGDA und/oder GLDA sein, d.h. dass sie weniger als 1 Gew.-% MGDA und/oder GLDA, vorzugsweise weniger als 0,5 Gew.-% MGDA und/oder GLDA, besonders bevorzugt weniger als 0,1 Gew.-% MGDA und/oder GLDA und insbesondere kein MGDA und/oder GLDA enthält.

In einer bevorzugten erfindungsgemäßen Ausführungsform enthält eine der Reinigungsmittelzubereitung, bevorzugt Reinigungsmittelzubereitung B, weiterhin mindestens ein Tensid, insbesondere ausgewählt aus anionischen, nichtionischen, zwitterionischen und amphoteren Tensiden. Alternativ können die Tenside auch in einer von den Reinigungsmittelzubereitungen A und B verschiedenen Reinigungsmittelzubereitung enthalten sein. Tenside sind in einer

erfindungsgemäßen Reinigungsmittelzubereitung B, soweit eingesetzt, vorzugsweise in einer Menge bis zu 40 Gew.-%, insbesondere 2 bis 40 Gew.-% oder 4 bis 40 Gew.-%, besonders bevorzugt in einer Menge von 5 bis 35 Gew.-%, insbesondere 10 bis 30 Gew.-%, enthalten.

Bevorzugt enthält Reinigungsmittelzubereitung A weniger als 2 Gew.-% Tensid, bevorzugt weniger als 1 Gew.-% Tensid, besonders bevorzugt weniger als 1 Gew.-% Tensid, insbesondere kein Tensid, jeweils bezogen auf das Gesamtgewicht der Reinigungsmittelzubereitung A.

Als nichtionische Tenside werden vorzugsweise alkoxylierte, vorteilhafterweise ethoxylierte, insbesondere primäre Alkohole mit vorzugsweise 8 bis 18 C-Atomen und durchschnittlich 1 bis 12 Mol Ethylenoxid (EO) pro Mol Alkohol eingesetzt, in denen der Alkoholrest linear oder bevorzugt in 2-Stellung methylverzweigt sein kann bzw. lineare und methylverzweigte Reste im Gemisch enthalten kann, so wie sie üblicherweise in Oxoalkoholresten vorliegen. Insbesondere sind jedoch Alkoholethoxylate mit linearen Resten aus Alkoholen nativen Ursprungs mit 12 bis 18 C-Atomen, zum Beispiel aus Kokos-, Palm-, Talgfett- oder Oleylalkohol, und durchschnittlich 2 bis 8 EO pro Mol Alkohol bevorzugt. Zu den bevorzugten ethoxylierten Alkoholen gehören beispielsweise C₁₂₋₁₄-Alkohole mit 3 EO, 4 EO oder 7 EO, C₉₋₁₁-Alkohol mit 7 EO, C₁₃₋₁₅-Alkohole mit 3 EO, 5 EO, 7 EO oder 8 EO, C₁₂₋₁₈-Alkohole mit 3 EO, 5 EO oder 7 EO und Mischungen aus diesen, wie Mischungen aus C₁₂₋₁₄-Alkohol mit 3 EO und C₁₂₋₁₈-Alkohol mit 7 EO. Die angegebenen Ethoxylierungsgrade stellen statistische Mittelwerte dar, die für ein spezielles Produkt eine ganze oder eine gebrochene Zahl sein können. Bevorzugte Alkoholethoxylate weisen eine eingeeengte Homologenverteilung auf (narrow range ethoxylates, NRE). Zusätzlich zu diesen nichtionischen Tensiden können auch Fettalkohole mit mehr als 12 EO eingesetzt werden. Beispiele hierfür sind Talgfettalkohol mit 14 EO, 25 EO, 30 EO oder 40 EO. Auch nichtionische Tenside, die EO- und PO-Gruppen zusammen im Molekül enthalten, sind erfindungsgemäß einsetzbar. Hierbei können Blockcopolymer mit EO-PO-Blockeinheiten bzw. PO-EO-Blockeinheiten eingesetzt werden, aber auch EO-PO-EO-Copolymere bzw. PO-EO-PO-Copolymere. Selbstverständlich sind auch gemischt alkoxylierte Niotenside einsetzbar, in denen EO- und PO-Einheiten nicht blockweise, sondern statistisch verteilt sind. Solche Produkte sind durch gleichzeitige Einwirkung von Ethylen- und Propylenoxid auf Fettalkohole erhältlich.

Der Gehalt an nichtionischen Tensiden in der Reinigungszubereitung B beträgt in einer bevorzugten Ausführungsform 5 bis 30 Gew.-%, vorzugsweise 7 bis 20 Gew.-% und insbesondere 9 bis 15 Gew.-%, bezogen auf die Gesamtmenge der Reinigungszubereitung B.

Neben den nichtionischen Tensiden kann die Reinigungszubereitung B auch anionische Tenside enthalten. Als anionische Tenside werden beispielsweise solche vom Typ der Sulfonate und

Sulfate eingesetzt. Als Tenside vom Sulfonat-Typ kommen dabei vorzugsweise C₉₋₁₃-Alkylbenzolsulfonate, Olefinsulfonate, d.h. Gemische aus Alken- und Hydroxyalkansulfonaten sowie Disulfonaten, wie man sie beispielsweise aus C₁₂₋₁₈-Monoolefinen mit end- oder innenständiger Doppelbindung durch Sulfonieren mit gasförmigem Schwefeltrioxid und anschließende alkalische oder saure Hydrolyse der Sulfonierungsprodukte erhält, in Betracht. Geeignet sind auch Alkansulfonate, die aus C₁₂₋₁₈-Alkanen beispielsweise durch Sulfochlorierung oder Sulfoxidation mit anschließender Hydrolyse bzw. Neutralisation gewonnen werden. Ebenso sind auch die Ester von α -Sulfofettsäuren (Estersulfonate), zum Beispiel die α -sulfonierten Methylester der hydrierten Kokos-, Palmkern- oder Talgfettsäuren geeignet. Die anionischen Tenside einschließlich der Seifen können in Form ihrer Natrium-, Kalium- oder Ammoniumsalze sowie als lösliche Salze organischer Basen, wie Mono-, Di- oder Triethanolamin, vorliegen. Vorzugsweise liegen die anionischen Tenside in Form ihrer Natrium- oder Kaliumsalze, insbesondere in Form der Natriumsalze vor.

Der Gehalt der Reinigungszubereitung B an anionischen Tensiden beträgt in einer bevorzugten Ausführungsform 0,1 bis 30 Gew.-%, vorzugsweise 2 bis 20 Gew.-%, bezogen auf die Gesamtmenge der Reinigungszubereitung B.

Ein bevorzugter pH-Wert erfindungsgemäßer Reinigungszubereitungen A liegt zwischen 9 und 14, insbesondere 9 und 12. Die Einstellung des pH-Wertes kann, falls erforderlich, durch entsprechende pH-Stellmittel, insbesondere Natriumhydroxid oder Kaliumhydroxid, erfolgen.

Die erfindungsgemäßen Reinigungsmittelzubereitungen B enthalten als ihren ersten wesentlichen Bestandteil mindestens ein reinigungsaktives Enzym. Der Gewichtsanteil der reinigungsaktiven Enzymzubereitung am Gesamtgewicht der Reinigungsmittelzubereitung B beträgt vorzugsweise zwischen 5 und 80 Gew.-%, bevorzugt zwischen 5 und 60 Gew.-%, besonders bevorzugt zwischen 10 und 50 Gew.-% und insbesondere zwischen 10 und 30 Gew.-%. Dabei enthalten die so eingesetzten Enzym-Zubereitungen jeweils von 0,1 bis 40 Gew.-%, bevorzugt von 0,2 bis 30 Gew.-% und besonders bevorzugt von 0,4 bis 20 Gew.-% und insbesondere von 0,8 bis 10 Gew.-% aktives Enzymprotein.

Zu den mit besonderem Vorzug eingesetzten Enzymen zählen dabei insbesondere Proteasen, Amylasen, Lipasen, Hemicellulasen, Cellulasen, Perhydrolasen oder Oxidoreduktasen, sowie vorzugsweise deren Gemische. Diese Enzyme sind im Prinzip natürlichen Ursprungs; ausgehend von den natürlichen Molekülen stehen für den Einsatz in Reinigungsmitteln verbesserte Varianten zur Verfügung, die entsprechend bevorzugt eingesetzt werden. Reinigungsmittel enthalten Enzyme vorzugsweise in Gesamtmengen von 1×10^{-6} bis 5 Gew.-% bezogen auf aktives Protein. Die Proteinkonzentration kann mit Hilfe bekannter Methoden, zum Beispiel dem BCA-Verfahren oder dem Biuret-Verfahren bestimmt werden.

Die erfindungsgemäße stabilisierende Wirkung wurde in besonderem Maße bei den Amylasen, Proteasen, Cellulasen und Mannanasen beobachtet, weshalb erfindungsgemäße flüssige Reinigungsmittelzubereitungen B, dadurch gekennzeichnet, dass diese mindestens ein reinigungsaktives Enzym aus der Gruppe der Amylasen und/oder Proteasen und/oder Cellulasen und/oder Mannanasen, insbesondere aus der Gruppe der Amylasen und/oder Proteasen, enthalten, bevorzugt werden.

Unter den Proteasen sind solche vom Subtilisin-Typ bevorzugt. Beispiele hierfür sind die Subtilisine BPN¹ und Carlsberg sowie deren weiterentwickelte Formen, die Protease PB92, die Subtilisine 147 und 309, die Alkalische Protease aus *Bacillus lentus*, Subtilisin DY und die den Subtilisinen, nicht mehr jedoch den Subtilisinen im engeren Sinne zuzuordnenden Enzyme Thermitase, Proteinase K und die Proteasen TW3 und TW7.

Erfindungsgemäß bevorzugte flüssige Reinigungsmittelzubereitungen B enthalten, bezogen auf das Gesamtgewicht der Reinigungsmittelzubereitung, 5 bis 50 Gew.-%, vorzugsweise 7 bis 40 Gew.-% und insbesondere 10 bis 30 Gew.-% Protease-Zubereitungen. Besonders bevorzugt werden Reinigungsmittelzubereitungen B, die bezogen auf ihr Gesamtgewicht, 15 bis 25 Gew.-% Protease-Zubereitungen enthalten.

Beispiele für erfindungsgemäß einsetzbare Amylasen sind die α -Amylasen aus *Bacillus licheniformis*, aus *B. amyloliquefaciens*, aus *B. stearothermophilus*, aus *Aspergillus niger* und *A. oryzae* sowie die für den Einsatz in Reinigungsmitteln verbesserten Weiterentwicklungen der vorgenannten Amylasen. Desweiteren sind für diesen Zweck die α -Amylase aus *Bacillus sp. A 7-7* (DSM 12368) und die Cyclodextrin-Glucanotransferase (CGTase) aus *B. agaradherens* (DSM 9948) hervorzuheben.

Erfindungsgemäß bevorzugte flüssige Reinigungsmittelzubereitungen B enthalten, bezogen auf das Gesamtgewicht der Reinigungsmittelzubereitung, 0,1 bis 30 Gew.-%, vorzugsweise 1,0 bis 25 Gew.-% und insbesondere 2,0 bis 20 Gew.-% Amylase-Zubereitungen. Besonders bevorzugt werden Reinigungsmittelzubereitungen B, die bezogen auf ihr Gesamtgewicht, 4,0 bis 16 Gew.-% Amylase-Zubereitungen enthalten.

Weitere erfindungsgemäß bevorzugte flüssige Reinigungszubereitungen B enthalten, bezogen auf das Gesamtgewicht der Reinigungsmittelzubereitung, 0,1 bis 30 Gew.-%, vorzugsweise 1,0 bis 25 Gew.-% und insbesondere 2,0 bis 20 Gew.-% Cellulase-Zubereitungen.

Weitere erfindungsgemäß bevorzugte flüssige Reinigungszubereitungen B enthalten, bezogen auf das Gesamtgewicht der Reinigungsmittelzubereitung, 0,1 bis 30 Gew.-%, vorzugsweise 1,0 bis 25 Gew.-% und insbesondere 2,0 bis 20 Gew.-% Mannanase-Zubereitungen.

Erfindungsgemäß einsetzbar sind weiterhin Lipasen oder Cutinasen, insbesondere wegen ihrer Triglycerid-spaltenden Aktivitäten, aber auch, um aus geeigneten Vorstufen *in situ* Persäuren zu erzeugen. Hierzu gehören beispielsweise die ursprünglich aus *Humicola lanuginosa* (*Thermomyces lanuginosus*) erhältlichen, beziehungsweise weiterentwickelten Lipasen, insbesondere solche mit dem Aminosäureaustausch D96L. Des Weiteren sind beispielsweise die Cutinasen einsetzbar, die ursprünglich aus *Fusarium solani pisi* und *Humicola insolens* isoliert worden sind. Einsetzbar sind weiterhin Lipasen, beziehungsweise Cutinasen, deren Ausgangsenzyme ursprünglich aus *Pseudomonas mendocina* und *Fusarium solanii* isoliert worden sind.

Weitere erfindungsgemäß bevorzugte flüssige Reinigungszubereitungen B enthalten, bezogen auf das Gesamtgewicht der Reinigungsmittelzubereitung, 0,1 bis 30 Gew.-%, vorzugsweise 1,0 bis 25 Gew.-% und insbesondere 2,0 bis 20 Gew.-% Lipase-Zubereitungen.

Weiterhin können Enzyme eingesetzt werden, die unter dem Begriff Hemicellulasen zusammengefaßt werden. Neben der bereits zuvor genannten Mannanase gehören hierzu beispielsweise Xanthanlyasen, Pektinlyasen (=Pektinasen), Pektinesterasen, Pektatlyasen, Xyloglucanasen (=Xylanasen), Pullulanasen und β -Glucanasen.

Zur Erhöhung der bleichenden Wirkung können erfindungsgemäß Oxidoreduktasen, beispielsweise Oxidasen, Oxygenasen, Katalasen, Peroxidasen, wie Halo-, Chloro-, Bromo-, Lignin-, Glucose- oder Mangan-peroxidasen, Dioxygenasen oder Laccasen (Phenoxidasen, Polyphenoxidasen) eingesetzt werden. Vorteilhafterweise werden zusätzlich vorzugsweise organische, besonders bevorzugt aromatische, mit den Enzymen wechselwirkende Verbindungen zugegeben, um die Aktivität der betreffenden Oxidoreduktasen zu verstärken (Enhancer) oder um bei stark unterschiedlichen Redoxpotentialen zwischen den oxidierenden Enzymen und den Anschmutzungen den Elektronenfluss zu gewährleisten (Mediatoren).

Reinigungsaktive Enzyme, insbesondere Proteasen und Amylasen, werden in der Regel nicht in Form des reinen Proteins sondern vielmehr in Form stabilisierter, lager- und transportfähiger Zubereitungen bereitgestellt. Zu diesen vorkonfektionierten Zubereitungen zählen beispielsweise die durch Granulation, Extrusion oder Lyophilisierung erhaltenen festen Präparationen oder, insbesondere bei flüssigen oder gelförmigen Mitteln, Lösungen der Enzyme, vorteilhafterweise möglichst konzentriert, wasserarm und/oder mit Stabilisatoren oder weiteren Hilfsmitteln versetzt.

Alternativ können die Enzyme sowohl für die feste als auch für die flüssige Darreichungsform verkapselt werden, beispielsweise durch Sprühtrocknung oder Extrusion der Enzymlösung zusammen mit einem vorzugsweise natürlichen Polymer oder in Form von Kapseln, beispielsweise solchen, bei denen die Enzyme wie in einem erstarrten Gel eingeschlossen sind oder in solchen

vom Kern-Schale-Typ, bei dem ein enzymhaltiger Kern mit einer Wasser-, Luft- und/oder Chemikalien-undurchlässigen Schutzschicht überzogen ist. In aufgelagerten Schichten können zusätzlich weitere Wirkstoffe, beispielsweise Stabilisatoren, Emulgatoren, Pigmente, Bleich- oder Farbstoffe aufgebracht werden. Derartige Kapseln werden nach an sich bekannten Methoden, beispielsweise durch Schüttel- oder Rollgranulation oder in Fluid-bed-Prozessen aufgebracht. Vorteilhafterweise sind derartige Granulate, beispielsweise durch Aufbringen polymerer Filmbildner, staubarm und aufgrund der Beschichtung lagerstabil.

Weiterhin ist es möglich, zwei oder mehrere Enzyme zusammen zu konfektionieren, so dass ein einzelnes Granulat mehrere Enzymaktivitäten aufweist.

Wie aus den vorherigen Ausführungen ersichtlich, bildet das Enzym-Protein nur einen Bruchteil des Gesamtgewichts üblicher Enzym-Zubereitungen. Erfindungsgemäß bevorzugt eingesetzte Protease- und Amylase-Zubereitungen enthalten von 0,1 bis 40 Gew.-%, bevorzugt von 0,2 bis 30 Gew.-%, besonders bevorzugt von 0,4 bis 20 Gew.-% und insbesondere von 0,8 bis 10 Gew.-% des Enzymproteins.

Erfindungsgemäß besonders bevorzugte flüssige Reinigungsmittelzubereitungen B enthalten daher, bezogen auf das Gesamtgewicht der Reinigungsmittelzubereitung, 7 bis 40 Gew.-%, insbesondere 10 bis 30 Gew.-% Protease-Zubereitungen und 2 bis 20 Gew.-%, insbesondere 4,0 bis 16 Gew.-% Amylase-Zubereitungen eingesetzt, welche jeweils 0,4 bis 20 Gew.-%, insbesondere von 0,8 bis 10 Gew.-% aktives Protein enthalten.

Gemäß einer bevorzugten Ausführungsform umfassen die flüssige Reinigungsmittelzubereitungen B Amylasen und/oder Proteasen und/oder Cellulasen und/oder Hemicellulasen und/oder Lipasen, insbesondere Amylasen und/oder Proteasen, bevorzugt in einer Menge von 0,01 bis 5 Gew.-%, bevorzugt 0,05 bis 2,5 Gew.-%, , insbesondere 0,1 bis 1,5 Gew.-% an aktivem Enzymprotein bezogen auf das Gesamtgewicht von Reinigungsmittelzubereitung B, enthält.

Bevorzugt werden mehrere Enzyme und/oder Enzymzubereitungen, vorzugsweise flüssige Protease-Zubereitungen und/oder Amylase-Zubereitungen, sowie optional Cellulase-Zubereitungen und/oder Mannanase-Zubereitungen eingesetzt.

Ein bevorzugter pH-Wert erfindungsgemäßer Reinigungsmittelzubereitungen B liegt zwischen 6 und 9.

Die Reinigungsmittelzubereitungen B der erfindungsgemäßen Reinigungsmittelangebotsformen enthalten bevorzugt weniger als 2,5 Gew.-% Komplexbildner. Dabei enthalten sie bevorzugt weniger als 2,5 Gew.-% Komplexbildner und/oder Gerüststoffe. Die Absenkung des Komplexbildner-Gehalts unter diese Obergrenzen hat sich als für die Reinigungsleistung als

vorteilhaft erwiesen. Durch eine weitere Absenkung des Gehaltes an Komplexbildner deutlich unterhalb die Obergrenzen ist überraschenderweise eine weitere Steigerung der Reinigungsleistung erfindungsgemäßer Reinigungsmittelangebotsformen realisierbar.

Entsprechend sind erfindungsgemäß bevorzugte Reinigungsmittelangebotsformen dadurch gekennzeichnet, dass die Reinigungsmittelzubereitung B weniger als 2,0 Gew.-% Komplexbildner, vorzugsweise weniger als 1,0 Gew.-% Komplexbildner, besonders bevorzugt weniger als 0,5 Gew.-% Komplexbildner und insbesondere keine Komplexbildner enthält.

Die Gesamtmenge des in der Reinigungsmittelzubereitung B enthaltenen Komplexbildners und/oder Gerüststoffe beträgt bevorzugt weniger als 10 Gew.-%, vorzugsweise weniger als 6 Gew.-%, besonders bevorzugt weniger als 2 Gew.-% und insbesondere 0 Gew.-%.

Ein optionaler Bestandteil der erfindungsgemäßen Reinigungsmittelzubereitungen, insbesondere der Reinigungsmittelzubereitung B, sind organische Lösungsmittel. Bevorzugte organische Lösungsmittel stammen aus der Gruppe der ein- oder mehrwertigen Alkohole, Alkanolamine oder Glykolether. Vorzugsweise sind die Lösungsmittel ausgewählt aus Ethanol, n- oder i-Propanol, Butanol, Glykol, Propan- oder Butandiol, Glycerin, Monoethanolamin, Diglykol, Propyl- oder Butyldiglykol, Hexylenglycol, Ethylenglykolmethylether, Ethylenglykolethylether, Ethylenglykol-propylether, Ethylenglykolmono-n-butylether, Diethylenglykolmethylether, Diethylenglykolethylether, Propylenglykolmethyl-, -ethyl- oder -propylether, Dipropylenglykolmethyl-, oder -ethylether, Methoxy-, Ethoxy- oder Butoxytriglykol, 1-Butoxyethoxy-2-propanol, 3-Methyl-3-methoxybutanol, Propylen-glykol-t-butylether sowie Mischungen dieser Lösungsmittel. Bevorzugte Lösungsmittel sind vorzugsweise ausgewählt aus Glycerin, 1,2-Propylenglycol, 1,3-Propylenglycol, Dipropylenglycol sowie Polyethylenglycolen, insbesondere solchen Polyethylenglycolen, welche mittleres Molekulargewicht zwischen 100 und 800, bevorzugt 200 und 600 g/mol aufweisen. Der Gewichtsanteil dieser organischen Lösungsmittel am Gesamtgewicht der jeweiligen erfindungsgemäßen Reinigungsmittelzubereitungen beträgt vorzugsweise 5 bis 80 Gew.-%, bevorzugt 10 bis 60 Gew.-% und insbesondere 20 bis 50 Gew.-%.

Ein besonders bevorzugtes und in Bezug auf die Stabilisierung der Reinigungsmittelzubereitung, insbesondere der Reinigungsmittelzubereitung B, besonders wirksames organisches Lösungsmittel ist das 1,2-Propylenglykol. Der Gewichtsanteil des 1,2-Propylenglykols am Gesamtgewicht der erfindungsgemäßen Reinigungsmittelzubereitungen B kann in weiten Grenzen variieren, jedoch haben sich solche Zubereitungen als besonders stabil erwiesen, die, bezogen auf das Gesamtgewicht der jeweiligen Reinigungsmittelzubereitung B, 5 bis 80 Gew.-%, vorzugsweise 10 bis 60 Gew.-% und insbesondere 20 bis 50 Gew.-% 1,2-Propylenglykol enthalten. Entsprechende Zubereitungen werden daher erfindungsgemäß bevorzugt.

Ein weiterer optionaler Bestandteil der erfindungsgemäßen Reinigungsmittelzubereitungen B ist eine Borsäure bzw. ein Borsäurederivat. Neben der Borsäure werden dabei vorzugsweise insbesondere die Boronsäuren oder deren Salze oder Ester eingesetzt, darunter vor allem Derivate mit aromatischen Gruppen, etwa ortho-, meta- oder para-substituierte Phenylboronsäuren, insbesondere 4-Formylphenyl-Boronsäure (4-FPBA), beziehungsweise die Salze oder Ester der genannten Verbindungen. Der Gewichtsanteil der Borsäure bzw. der Borsäurederivate am Gesamtgewicht erfindungsgemäßer Reinigungsmittelzubereitungen B beträgt vorzugsweise zwischen 0,001 bis 10 Gew.-%, bevorzugt 0,002 bis 6 Gew.-% und insbesondere 0,05 bis 3 Gew.-%.

Ein besonders bevorzugtes und in Bezug auf die Stabilisierung der Reinigungsmittelzubereitung besonders wirksames Borsäurederivat ist 4-Formylphenyl-Boronsäure. Der Gewichtsanteil der 4-Formylphenyl-Boronsäure am Gesamtgewicht der erfindungsgemäßen Reinigungsmittelzubereitungen kann in weiten Grenzen variieren, jedoch haben sich solche Zubereitungen als besonders stabil erwiesen, die, bezogen auf das Gesamtgewicht der Reinigungsmittelzubereitung B, 0,001 bis 10 Gew.-%, bevorzugt 0,002 bis 6 Gew.-% und insbesondere 0,05 bis 3 Gew.-% enthalten. Entsprechende Zubereitungen werden daher erfindungsgemäß bevorzugt.

Ein weiterer optionaler Bestandteil der erfindungsgemäßen Reinigungsmittelzubereitungen ist eine Ca- oder Mg-Ionenquelle. Der Gewichtsanteil der Ca- oder Mg-Ionenquelle am Gesamtgewicht erfindungsgemäßer Reinigungsmittelzubereitungen B beträgt vorzugsweise zwischen 0,01 bis 10 Gew.-%, bevorzugt 0,2 bis 8 Gew.-% und insbesondere 0,5 bis 5 Gew.-%.

Als besonders bevorzugte und in Bezug auf die Stabilisierung der Reinigungsmittelzubereitung B besonders wirksame Ca-Ionenquellen haben sich die organischen Calciumsalze erwiesen.

Der Gewichtsanteil der organischen Calciumsalze am Gesamtgewicht der erfindungsgemäßen Reinigungsmittelzubereitungen kann in weiten Grenzen variieren, jedoch haben sich solche Zubereitungen als besonders stabil erwiesen, die, bezogen auf das Gesamtgewicht der Reinigungsmittelzubereitung, 0,01 bis 10 Gew.-%, bevorzugt 0,2 bis 8 Gew.-% und insbesondere 0,5 bis 5 Gew.-% enthalten. Entsprechende Zubereitungen werden daher erfindungsgemäß bevorzugt.

Zur Enzymstabilisierung können in erfindungsgemäßen Reinigungsmittelzubereitungen B weiterhin auch Polyole enthalten sein, insbesondere Sorbitol.

Die flüssigen Reinigungsmittelzubereitungen B enthalten bezogen auf ihr Gesamtgewicht vorzugsweise 30 Gew.-% und weniger, vorzugsweise 25 Gew.-% und weniger, insbesondere 15 Gew.-% und weniger Wasser. In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform enthalten die

Reinigungsmittelzubereitungen B bezogen auf ihr Gesamtgewicht 0,5 bis 30 Gew.-%, bevorzugt 1,0 bis 25 Gew.-% und insbesondere 1,5 bis 30 Gew.-% Wasser.

In einer bevorzugten Ausführungsform umfasst die Reinigungsmittelangebotsform weiterhin eine flüssige Reinigungsmittelzubereitung C, wobei die Reinigungsmittelzubereitung C von den Reinigungsmittelzubereitungen A und B verschieden ist.

In dem erfindungsgemäßen maschinellen Geschirrspülverfahren werden die Reinigungsmittelzubereitungen A und B und die Wirkstoffzusammensetzung D in einer bevorzugten Ausführungsform in Kombination mit mindestens einer weiteren Reinigungsmittelzubereitung C eingesetzt. Bei Einsatz in einem Geschirrspülverfahren ist diese Reinigungsmittelzubereitung C flüssig (20°C), bevorzugt phosphatfrei, vorzugsweise Tensid- und/oder Säure-haltig, bevorzugt Tensid- und Säurehaltig.

Durch den Einsatz einer Tensid- und/oder Säure-haltigen Reinigungsmittelzubereitung C kann die in den erfindungsgemäßen Geschirrspülverfahren erzielte Klarspüleleistung verbessert werden. Dies gilt insbesondere für solche bevorzugten Verfahrensvarianten, bei denen die Dosierung der Reinigungsmittelzubereitungen A, B und C zeitversetzt erfolgt. Als tensidische Zusatzstoffe für die Reinigungsmittelzubereitung C eignen sich insbesondere die weiter oben beschriebenen nichtionischen Tenside. Vorzugsweise werden jedoch nichtionische Tenside der allgemeinen Formel $R^1-CH(OH)CH_2O-(AO)_w-(A'O)_x-(A''O)_y-(A'''O)_z-R^2$, in der

- R^1 für einen geradkettigen oder verzweigten, gesättigten oder ein- bzw. mehrfach ungesättigten C_{6-24} -Alkyl- oder -Alkenylrest steht;
- R^2 für einen linearen oder verzweigten Kohlenwasserstoffrest mit 2 bis 26 Kohlenstoffatomen steht;
- A, A', A'' und A''' unabhängig voneinander für einen Rest aus der Gruppe $-CH_2CH_2$, $-CH_2CH_2-CH_2$, $-CH_2-CH(CH_3)$, $-CH_2-CH_2-CH_2-CH_2$, $-CH_2-CH(CH_3)-CH_2-$, $-CH_2-CH(CH_2-CH_3)$ stehen,
- w, x, y und z für Werte zwischen 0,5 und 120 stehen, wobei x, y und/oder z auch 0 sein können

eingesetzt. Als besonders wirkungsvoll haben sich hierbei die nichtionischen Tenside der allgemeine Formel $R^1-CH(OH)CH_2O-(AO)_w-R^2$ erwiesen, in der

- R^1 für einen geradkettigen oder verzweigten, gesättigten oder ein- bzw. mehrfach ungesättigten C_{6-24} -Alkyl- oder -Alkenylrest steht;
- R^2 für einen linearen oder verzweigten Kohlenwasserstoffrest mit 2 bis 26 Kohlenstoffatomen steht;
- A für einen Rest aus der Gruppe CH_2CH_2 , $-CH_2CH_2-CH_2$, $-CH_2-CH(CH_3)$ steht, und
- w für Werte zwischen 1 und 120, vorzugsweise 10 bis 80, insbesondere 20 bis 40 steht.

Zur Gruppe dieser nichtionischen Tenside zählen beispielsweise die C₄₋₂₂ Fettalkohol-(EO)₁₀₋₈₀-2-hydroxyalkylether, insbesondere auch die C₈₋₁₂ Fettalkohol-(EO)₂₂-2-hydroxydecylether und die C₄₋₂₂ Fettalkohol-(EO)₄₀₋₈₀-2-hydroxyalkylether.

Der Gewichtsanteil des nichtionischen Tensids am Gesamtgewicht der Reinigungsmittelzubereitung C beträgt vorzugsweise von 1,0 bis 20 Gew.-%, bevorzugt von 2,0 bis 18, besonders bevorzugt von 4,0 bis 15 Gew.-% und insbesondere von 6,0 bis 12 Gew.-%.

In einer weiteren besonders bevorzugten Ausführungsform enthält mindestens eine Reinigungsmittelzubereitung, insbesondere mindestens eine Reinigungsmittelzubereitung umfassend weiterhin ein nichtionisches Tensid, besonders bevorzugt zumindest die Reinigungsmittelzubereitung B und/oder D mindestens ein Hydrotrop (im weiteren auch als Lösevermittler bezeichnet). Bevorzugte Hydrotrope sind Xylolsulfonat, Cumolsulfonat, Harnstoff und/oder *N*-Methylacetamid, besonders bevorzugt Cumolsulfonat und/oder Xylolsulfonat, insbesondere Cumolsulfonat. Es wurde festgestellt, dass der Einsatz von Hydrotropen, insbesondere von Cumolsulfonat, die Phasenstabilität hinsichtlich der Temperaturschwankungen enorm verbessert. Insbesondere ist dies für solche Zubereitungen zu beobachten, welche mindestens ein nichtionisches Tensid enthalten. Insbesondere bevorzugt ist es, dass zumindest die Reinigungsmittelzubereitung C, insbesondere die Reinigungsmittelzubereitungen C und B mindestens ein Hydrotrop, bevorzugt Xylolsulfonat, Cumolsulfonat, Harnstoff und/oder *N*-Methylacetamid, besonders bevorzugt Cumolsulfonat und/oder Xylolsulfonat, insbesondere Cumolsulfonat., bevorzugt in einer Menge von 2 bis 25 Gew.-%, insbesondere von 4 bis 20 Gew.-% und besonders bevorzugt in einer Menge von 6 bis 15, beispielsweise von 7 bis 12 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der jeweiligen Reinigungsmittelzubereitung, enthält. Bevorzugt beträgt das Gewichtsverhältnis des mindestens einen nichtionischen Tensids zu dem mindestens einen Hydrotrop, bevorzugt Xylolsulfonat, Cumolsulfonat, Harnstoff und/oder *N*-Methylacetamid, besonders bevorzugt Cumolsulfonat und/oder Xylolsulfonat, insbesondere Cumolsulfonat. 2:1 bis 1:2, insbesondere 1,6:1 bis 1:1.

In Ergänzung oder alternativ zu den nichtionischen Tensiden enthalten die erfindungsgemäßen Reinigungsmittelzubereitungen C bei Einsatz in einem Geschirrspülverfahren vorzugsweise mindestens ein Acidifizierungsmittel c1). Acidifizierungsmittel können den erfindungsgemäßen Reinigungsmittelzubereitungen C zugesetzt werden, um den pH-Wert der Flotte im Klarspülgang zu erniedrigen. Hier bieten sich sowohl anorganische Säuren als auch organische Säuren an, sofern diese mit den übrigen Inhaltsstoffen verträglich sind. Aus Gründen des Verbraucherschutzes und der Handhabungssicherheit sind insbesondere die festen Mono-, Oligo- und Polycarbonsäuren einsetzbar. Aus dieser Gruppe wiederum bevorzugt sind Ameisensäure, Citronensäure, Weinsäure, Bernsteinsäure, Malonsäure, Adipinsäure, Maleinsäure, Fumarsäure, Oxalsäure sowie Polyacrylsäure. Organische Sulfonsäuren wie Amidosulfonsäure sind ebenfalls einsetzbar. Kommerziell erhältlich und als Acidifizierungsmittel im Rahmen der vorliegenden Erfindung

ebenfalls bevorzugt einsetzbar ist Sokalan® DCS (Warenzeichen der BASF), ein Gemisch aus Bernsteinsäure (max. 31 Gew.-%), Glutarsäure (max. 50 Gew.-%) und Adipinsäure (max. 33 Gew.-%). Reinigungsmittelzubereitungen C, die bezogen auf das Gesamtgewicht der Reinigungsmittelzubereitung C ein oder mehrere Acidifizierungsmittel, vorzugsweise Mono-, Oligo- und Polycarbonsäuren, besonders bevorzugt Ameisensäure, Weinsäure, Bernsteinsäure, Malonsäure, Adipinsäure, Maleinsäure, Fumarsäure, Oxalsäure sowie Polyacrylsäure und insbesondere Ameisensäure, Essigsäure und/oder Citronensäure in Mengen von 0,1 bis 12 Gew.-%, bevorzugt 0,2 bis 10 Gew.-% und insbesondere 0,3 bis 8,0 Gew.-% sind bevorzugte Ausführungsformen der vorliegenden Erfindung.

Der Einsatz von Ameisensäure ist bevorzugt, da sie neben der Säurefunktion zur Verbesserung des Klarspülergebnisses auch positiven Einfluss auf die Lagerstabilität der Reinigungszubereitung C hat, welche aufgrund der Lagerung im Innenraum der Spülmaschine, wie oben ausgeführt, starken Temperaturschwankungen unterworfen ist. Weiterhin weist sie eine desinfizierende Wirkung auf, so dass bei Anwendung von Ameisensäure im Klarspülgang, sowohl die Anzahl der Bakterien reduziert wird. Das gilt sowohl für solche Bakterien, welche sich in der Spülflotte des Klarspülgangs befinden als auch für solche, die während und nach dem Spülvorgang im Sumpf der Spülmaschine verbleibende Spülflotte als auch der Innenraum der Spülmaschine befinden, reduziert wird. Auch kann dadurch die Anzahl von Restkeimen auf dem gespülten Geschirr vermindert werden.

Besonders von Vorteil ist es, wenn eine Wirkstoffzusammensetzung D, insbesondere umfassend Duftstoffe und/oder Duftfänger, und gleichzeitig Ameisensäure als Acidifizierungsmittel in der Zubereitung C eingesetzt wird. Die Ameisensäure hat selbst einen leicht stechenden Geruch, der empfindlichen Verbrauchern unangenehm auffällt. Durch die abgetrennte Lagerung der Wirkstoffzusammensetzung und die Freisetzung des mindestens einen Wirkstoffs D, insbesondere wenn es sich dabei um ein oder mehrere Duftstoffe, insbesondere die vorstehend bevorzugten, und/oder ein oder mehrere Duftfänger, insbesondere z.B. Zinkricinoleat, handelt, entsteht weder während des Geschirrspülprozesses noch in der Zeit zwischen den Reinigungszyklen ein unangenehmer Geruch im Inneren der Spülmaschine.

Die zuvor beschriebenen Reinigungsmittelzubereitungen A, B und C unterscheiden sich hinsichtlich ihrer Zusammensetzung, sind also nicht identisch.

Weiterhin enthalten die erfindungsgemäßen Reinigungsmittelzubereitungen A, B und/oder C bei Einsatz in einem Geschirrspülverfahren vorzugsweise mindestens einen Glaskorrosionsinhibitor. Besonders bevorzugt enthalten die Zubereitung(en) A und/oder die Zubereitung(en) C eine entsprechende Menge an Glaskorrosionsinhibitor(en). Bevorzugt sind diese Glaskorrosionsinhibitoren ausgewählt aus wasserlöslichen Zinksalzen, bevorzugt Zinkchlorid,

Zinksulfat und/oder Zinkacetat, besonders bevorzugt Zinkacetat, Polyalkyleniminien, insbesondere Polyethyleniminien.

Die erfindungsgemäßen Zubereitungen, insbesondere Zubereitungen A und/oder C, enthalten in einer bevorzugten Ausführungsform als weiteren Bestandteil mindestens ein Zinksalz, insbesondere anorganisch oder organisch, als Glaskorrosionsinhibitor. Das anorganische Zinksalz ist vorzugsweise ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Zinkbromid, Zinkchlorid, Zinkiodid, Zinknitrat und Zinksulfat. Das organische Zinksalz ist vorzugsweise ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Zinksalzen monomerer oder polymerer organischer Säuren, insbesondere aus der Gruppe Zinkacetat, Zinkacetylacetonat, Zinkbenzoat, Zinkformiat, Zinklactat, Zinkgluconat, Zinkricinoleat, Zinkabietat, Zinkvalerat und Zink-p-toluolsulfonat. In einer erfindungsgemäß besonders bevorzugten Ausführungsform wird als Zinksalz Zinkacetat eingesetzt.

Das Zinksalz ist in erfindungsgemäßen Reinigungsmittelzubereitungen vorzugsweise in einer Menge von 0,01 Gew.-% bis 5 Gew.-%, besonders bevorzugt in einer Menge von 0,05 Gew.-% bis 3 Gew.-%, insbesondere in einer Menge von 0,1 Gew.-% bis 2 Gew.-%, enthalten, bezogen auf das Gesamtgewicht der jeweiligen Reinigungsmittelzubereitung, insbesondere der jeweiligen Reinigungsmittelzubereitung A oder C.

Polyethylenimine, wie sie beispielsweise unter dem Namen Lupasol® (BASF) erhältlich sind, werden vorzugsweise in einer Menge von 0 bis 5 Gew.-%, insbesondere 0,01 bis 2 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der jeweiligen Zubereitung, als Glaskorrosionsinhibitoren eingesetzt werden.

Gemäß einer besonders bevorzugten Ausführungsform enthält die Bleichmittelzubereitung E mindestens ein Oxidationsmittel.

Geeignete Reinigungsmittelzubereitung E enthalten ein Sauerstoffbleichmittel ausgewählt aus Wasserstoffperoxid, Peroxomonosulfat-Salzen, Peroxodisulfatsalzen und PAP enthält, wobei der Gewichtsanteil des Sauerstoffbleichmittels am Gesamtgewicht der Bleichmittelzubereitung E vorzugsweise zwischen 0,1 und 50 Gew.-%, bevorzugt zwischen 0,2 und 35 Gew.-%, besonders bevorzugt zwischen 0,5 und 20 Gew.-% und insbesondere zwischen 1,0 und 10 Gew.-% beträgt.

Gemäß einer bevorzugten Ausführungsform ist das Oxidationsmittel bevorzugt ausgewählt aus Chlordioxid, Calciumhypochlorit, Kaliumhypochlorit, Natriumhypochlorit. Gemäß einer besonders bevorzugten Ausführungsform umfasst die Bleichmittelzubereitung als Oxidationsmittel Natriumhypochlorid.

Gemäß einer weiteren bevorzugten Ausführungsform enthält die Bleichmittelzusammensetzung E das mindestens eine Oxidationsmittel, bevorzugt das Alkalimetallhypochlorit, insbesondere das

Natriumhypochlorit, in Mengen von 0,1 bis 8,0 Gew.-%, bevorzugt in 0,15 bis 3,0 Gew.-%, und stärker bevorzugt in 0,2 bis 1,0 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht von Bleichmittelzubereitung.

Gemäß einer besonders bevorzugten Ausführungsform umfasst die Bleichmittelzubereitung E, insbesondere die Bleichmittelzubereitung E, umfassend Alkalimetallhypochlorit, besonders bevorzugt Natriumhypochlorit, weiterhin ein Phosphonat. Dazu eignen sich die bereits vorstehend beschriebenen (bevorzugt organischen) Phosphonate, insbesondere die vorstehend beschriebenen komplexbildenden Phosphonate.

Besonders bevorzugt werden die 1-Hydroxyethan-1,1-diphosphonsäure (HEDP) und/oder deren Salze bzw. die 2-Phosphonobutan-1,2,4-tricarbonsäure (PBTC) und/oder deren Salze in Bleichmittelzubereitung E eingesetzt. Der Gewichtsanteil der Phosphonate, vorzugsweise des HEDP oder des PBTC, am Gesamtgewicht erfindungsgemäßer Bleichmittelzubereitungen E beträgt vorzugsweise 0,01 bis 15 Gew.-%, vorzugsweise 0,05 bis 12 Gew.-% und insbesondere 1,0 bis 10 Gew.-%.

Gemäß einer weiteren besonders bevorzugten Ausführungsform umfasst mindestens eine der Reinigungsmittelzubereitung A und/oder B wenigstens einen Bleichaktivator aus der Gruppe der Übergangsmetallkatalysatoren.

Bevorzugt beträgt der Gewichtsanteil des Bleichaktivators am Gesamtgewicht der Reinigungsmittelzubereitung B vorzugsweise 0,001 bis 2,0 Gew.-%, bevorzugt 0,001 bis 1,0 Gew.-% und insbesondere 0,001 bis 0,5 Gew.-%.

Bevorzugt ist die Bleichmittelzusammensetzung wässrig, d.h. sie hat einen Wasseranteil von 10 bis 98 Gew.-%, insbesondere 15 bis 96 Gew.-%, besonders bevorzugt 20 bis 95 Gew.-%, jeweils bezogen auf die Gesamtmenge der Bleichmittelzusammensetzung E.

Bevorzugt ist der pH-Wert der Bleichmittelzusammensetzung E alkalisch, d.h. sie hat einen pH-Wert bei 20 °C (unverdünnt) von pH 8 und größer, bevorzugt pH 9 und höher, insbesondere pH 10 und höher. Dies wird bevorzugt durch die Anwesenheit von Alkalisierungsmitteln in der Bleichmittelzusammensetzung E erreicht.

Als Alkalisierungsmittel eignen sich besonders die Hydroxide, vorzugsweise Alkalimetallhydroxide, die Carbonate, Hydrogencarbonate oder Sesquicarbonat, vorzugsweise Alkalimetallcarbonate bzw. Alkalimetallhydrogencarbonate oder Alkalimetallsesquicarbonat, wobei im Sinne dieser Erfindung bevorzugt die Alkalimetallhydroxide und Alkalicarbonate, insbesondere Natriumhydroxid, Kaliumhydroxide, Natriumcarbonat, Natriumhydrogencarbonat oder Natriumsesquicarbonat, weiter bevorzugt Natriumhydroxid, Kaliumhydroxide, eingesetzt werden. Bevorzugt werden Natrium-

und/oder Kaliumhydroxid in Mengen von 0,1 bis 25 Gew.-%, insbesondere von 0,15 bis 20 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der Bleichmittelzusammensetzung E eingesetzt.

Möglich, jedoch nicht bevorzugt, ist beispielsweise auch der Einsatz von Carbonat(en) und/oder Hydrogencarbonat(en), vorzugsweise Alkalicarbonat(en), besonders bevorzugt Natriumcarbonat. Alkalicarbonate, insbesondere Natriumcarbonat, können auch als pH-Stellmittel verwendet werden.

Erfindungsgemäß sind die Reinigungsmittelzubereitungen A und/oder B sowie ggf. C bevorzugt im Wesentlichen frei von Bleiche, wobei „im Wesentlichen frei von Bleiche“ bedeutet, dass bevorzugt unter 0,1 Gew.-%, insbesondere unter 0,01 Gew.-%, und am stärksten bevorzugt überhaupt keine Bleiche in der jeweiligen Reinigungsmittelzubereitung enthalten ist. Insbesondere bevorzugt ist es, wenn keine der Reinigungsmittelzubereitungen A, B und C Bleiche enthält.

Die Zusammensetzung einiger beispielhafter erfindungsgemäßer Reinigungsmittelangebotsformen, umfassend die Reinigungsmittelzubereitungen A, B, C und E kann den folgenden Tabellen entnommen werden.

	Rezeptur 1	Rezeptur 2	Rezeptur 3	Rezeptur 4	Rezeptur 5
Inhaltsstoffe					
W.-u.R.-Zubereitung A	[Gew.-%]	[Gew.-%]	[Gew.-%]	[Gew.-%]	[Gew.-%]
Gerüststoff	2 bis 50	2 bis 50	2 bis 30	4 bis 30	4 bis 30
MGDA	2 bis 60	8 bis 30	10 bis 20	12 bis 15	0
Phosphonate, sofern regulatorisch zulässig	0 bis 10	1 bis 8	1,2 bis 6	1,5 bis 4	1,5 bis 4,5
Misc	ad 100	ad 100	ad 100	ad 100	ad 100
Inhaltsstoffe					
W.-u.R.-Zubereitung B					
Enzymzubereitung, bevorzugt Protease- und/oder Amylasezubereitung	mindestens 5	mindestens 5	mindestens 5	mindestens 5	mindestens 5
Komplexbildner	< 2,5	< 2,5	< 2,5	< 2,5	0
Tenside	2 bis 40	4 bis 40	5 bis 35	5 bis 35	5 bis 35
Misc	ad 100	ad 100	ad 100	ad 100	ad 100
Inhaltsstoffe					
W.-u.R.-Zubereitung C					
Tenside, bevorzugt nichtionische Tenside	0-40	2,0-35	5,0-30	6,0-12,0	6,0-12,0
Säure, bevorzugt Ameisensäure	0,1-12	0,2-10	0,3-8,0	0,3-8,0	0,3-8,0

Zinksalz	0,01-5,0	0,05-3,0	0,05-3,0	0,1-2,0	0,1-2,0
Hydrotrop, insbesondere Cumolsulfonat	2-25	4-20	6-15	6-15	6-15
Misc	ad 100	ad 100	ad 100	ad 100	ad 100
Inhaltsstoffe Bleichmittelzubereitung E					
NaOH oder KOH	0,1-25	0,1-25	0,15-20	0,15-20	0,15-20
Hypochlorit	0,1-8	0,15-3,0	0,15-3,0	0,2-1,0	0,2-1,0
Wasserglas	0-10	0-5	0-4	0-4	0-4
Polyacrylat, Natriumsalz, Homopolymer	0-10	0-5	1-4	1,5-3,5	1,5-3,5
Phosphonate (sofern regulatorisch zulässig)	0-15	0,01-15	0,05-12,0	0,1-10,0	0,1-10,0
Wasser/Misc.	ad 100	ad 100	ad 100	ad 100	ad 100

Die Konfektionierung der zuvor beschriebenen Kombination von Reinigungsmitteln erfolgt mittels eines Verpackungsmittels, in dem die Reinigungsmittelzubereitungen A und/oder B sowie E, bzw. A und B sowie E, bzw. A, B und C sowie E getrennt voneinander vorliegen. Diese Trennung kann beispielsweise durch voneinander getrennte Aufnahmekammern erreicht werden, wobei jede dieser Aufnahmekammern eines der miteinander kombinierten Reinigungsmittel enthält. Beispiele für derartige Konfektionsformen sind Kartuschen mit zwei, drei, vier oder mehr voneinander getrennten Aufnahmekammern, beispielsweise Zwei-, Drei-, Vier- oder Mehrkammerflaschen. Durch die Trennung der Reinigungsmittel unterschiedlicher Zusammensetzung können unerwünschte Reaktionen aufgrund chemischer Unverträglichkeit ausgeschlossen werden.

Neben den Zubereitungen A und/oder B, bevorzugt A und B, befindet sich gemäß einer bevorzugten Ausführungsform in dem Verpackungsmittel zusätzlich mindestens eine, bevorzugt von den Reinigungsmittel-zubereitungen, insbesondere von den Reinigungsmittelzubereitungen A und B, getrennt vorliegende Wirkstoffzusammensetzung befindet, die wenigstens einen Duftstoff D enthält.

In einer besonders bevorzugten Ausführungsform der vorliegenden Erfindung besteht das polymere Trägermaterial der Partikel wenigstens anteilsweise aus Ethylen/Vinylacetat-Copolymer. Ein weiterer bevorzugter Gegenstand der vorliegenden Anmeldung ist daher eine Reinigungsmittelangebotsform wie vorstehend beschrieben, dadurch gekennzeichnet, dass ein polymeres Trägermaterial mindestens 10 Gew.-%, vorzugsweise mindestens 30 Gew.-%, besonders bevorzugt mindestens 70 Gew.-% Ethylen/Vinylacetat-Copolymer enthält, vorzugsweise vollständig aus Ethylen/Vinylacetat-Copolymer hergestellt ist.

Ethylen/Vinylacetat-Copolymere ist die Bezeichnung für Copolymere aus Ethylen und Vinylacetat. Die Herstellung dieses Polymers erfolgt grundsätzlich in einem der Herstellung von Polyethylen mit niedriger Dichte (LDPE; low density polyethylene) vergleichbaren Verfahren. Mit einem

zunehmenden Anteil an Vinylacetat wird die Kristallinität des Polyethylens unterbrochen und auf diese Weise die Schmelz- und Erweichungspunkte bzw. die Härte der resultierenden Produkte herabgesetzt. Das Vinylacetat macht das Copolymer zudem polarer und verbessert damit dessen Adhäsion an polare Substrate.

Die vorstehend beschriebenen Ethylen/Vinylacetat-Copolymere sind kommerziell breit verfügbar, beispielsweise unter dem Warenzeichen Elvax® (Dupont). Im Rahmen der vorliegenden Erfindung besonders geeignete Polyvinylalkohole sind beispielsweise Elvax® 265, Elvax® 240, Elvax® 205 W, Elvax® 200 W sowie Elvax® 360. Weiter geeignet sind beispielsweise Produkte verfügbar unter dem Warenzeichen Evatane® (Arkema).

Im Rahmen der vorliegenden Erfindung, insbesondere im Bereich der Beduftung der Innenräume von maschinellen Geschirrspülmaschinen sind Wirkstoffzusammensetzungen besonders bevorzugt, in welchen als polymeres Trägermaterial Ethylen/Vinylacetat-Copolymer eingesetzt wird und dieses Copolymer 5 bis 50 Gew.-% Vinylacetat, vorzugsweise 10 bis 40 Gew.-% Vinylacetat und insbesondere 20 bis 30 Gew.-% Vinylacetat, jeweils bezogen auf das Gesamtgewicht des Copolymers, enthält.

Weitere geeignete Trägermaterialien sind die Cyclodextrine.

Alternativ oder in Ergänzung zu den vorgenannten Trägermaterialien werden mit Vorzug weiterhin anorganische Trägermaterialien eingesetzt. Insbesondere bevorzugt werden Reinigungsmittelangebotsformen, dadurch gekennzeichnet, dass es sich bei mindestens einem der Trägermaterialien um ein anorganisches Trägermaterial, vorzugsweise um ein Silikat, Phosphat oder Borat handelt.

Die Silikate, Phosphate oder Borate liegen dabei vorzugsweise in Form eines Glases, besonders bevorzugt in Form eines wasserlöslichen Glases vor. Besonders bevorzugtes Gläser sind Zink- und/oder bismuthhaltige Gläser, insbesondere Bismuthphosphathaltige und/oder Zinkphosphathaltige Gläser. In einem solchen Fall ist das Trägermaterial wasserlöslich und enthält in seiner Substanz bereits direkt den Wirkstoff, insbesondere die Glaskorrosionsinhibitoren Zink und/oder Bismuth) im Trägermaterial.

In einer bevorzugten Ausführungsform können die Reinigungsmittelangebotsformen solche Zink- oder Bismuthhaltigen Gläser, besonders bevorzugt Zinkphosphat-haltiges Glas, neben einer weiteren Wirkstoffzusammensetzung, umfassend ein Trägermaterial, bevorzugt ein wasserunlösliches Trägermaterial und mindestens einen Wirkstoff D enthalten. Diese können dann in einer gemeinsamen Kammer oder in getrennten Kammern, insbesondere in einer oder mehreren Kammern, welche Öffnungen aufweist, insbesondere solche Öffnungen, so dass die Spülflotte und/oder die Luft diese durchströmen können, enthalten sein. Bevorzugt sind solche Reinigungsmittelangebotsformen, die ein Zinkphosphat- oder Bismuthphosphathaltiges Glas

enthalten und weiterhin mindestens eine, bevorzugt zwei, drei, oder mehrere Wirkstoffzusammensetzungen enthalten, die ein oder mehrere Duftstoffe und/oder ein oder mehrere Duftfänger als Wirkstoffe umfassen.

Im Rahmen der vorliegenden Anmeldung werden insbesondere thermoplastische Trägermaterialien bzw. Trägermaterialien, die sich unter Einwirkung der bei Gebrauch auftretenden Umgebungstemperaturen plastisch verformen, besonders bevorzugt. Durch die plastische Verformung der Trägermaterialien im Verlaufe einer oder mehrerer Anwendungen wird eine Änderung der Trägermaterialoberfläche, insbesondere eine Änderung der Größe der Trägermaterialoberfläche, erreicht, welche sich wiederum vorteilhaft auf das Freisetzungsprofil und die Freisetzungskinetik der in den Wirkstoffzusammensetzungen enthaltenen reinigungsaktiven Wirkstoffe auswirkt. Dosiervorrichtungen, dadurch gekennzeichnet, dass mindestens ein polymeres Trägermaterial einen Schmelz- oder Erweichungspunkt zwischen 40 und 125°C, vorzugsweise zwischen 60 und 100°C, besonders bevorzugt einen Schmelzpunkt von 70 bis 90°C und insbesondere zwischen 73 und 80°C aufweist (bevorzugte Bestimmungsmethode für den Schmelzpunkt gemäß ISO 11357-3), sind erfindungsgemäß bevorzugt.

Die erfindungsgemäßen Reinigungsmittelangebotsformen eignen sich insbesondere zur Mehrfachdosierung der in ihnen umfassten Wirkstoffe. Um eine solche Mehrfachdosierung über eine Vielzahl von Reinigungsverfahren zu gewährleisten, hat es sich als vorteilhaft erwiesen, ausschließlich wasserunlösliche Trägermaterialien einzusetzen. Diese wasserunlöslichen Trägermaterialien vereinfachen zudem die Herstellung erfindungsgemäßer Angebotsformen. Bevorzugte Angebotsformen sind daher dadurch gekennzeichnet, dass alle eingesetzten Trägermaterialien wasserunlöslich sind.

Die Wirkstoffzusammensetzungen können grundsätzlich alle, in Abhängigkeit von den chemischen und physikalischen Eigenschaften der Trägermaterialien realisierbaren Aggregatzustände und/oder Raumformen einnehmen. In einer weiteren Ausführungsform liegt mindestens eine der Wirkstoffzusammensetzungen als Gel vor.

In einer weiteren Ausführungsform liegt mindestens eine der Wirkstoffzusammensetzungen als Feststoff vor. Mit besonderem Vorzug werden Wirkstoffzusammensetzungen in Form einzelner, eine gesamte Wirkstoffzusammensetzungen umfassender Blöcke eingesetzt. Bevorzugt können die Wirkstoffzusammensetzungen in partikulärer Form vorliegen, wobei die Wirkstoffzusammensetzungen, bei denen das Trägermaterial mindestens einer der Wirkstoffzusammensetzungen in Partikelform vorliegt, wobei diese Partikel vorzugsweise einen mittleren Durchmesser von 0,5 bis 20 mm, bevorzugt von 1 bis 10 mm und insbesondere von 3 bis 6 mm aufweisen, besonders bevorzugt werden.

Besonders bevorzugt werden Wirkstoffzusammensetzungen eingesetzt, die mindestens eine gefärbte Wirkstoffzusammensetzung umfassen. Durch die Einfärbung mindestens einer der Wirkstoffzusammensetzungen kann eine optische Differenzierung dieser Zusammensetzungen erreicht und der Mehrfachnutzen dieser unterschiedlichen Zusammensetzungen in einfacher Weise verdeutlicht werden. Weiterhin eignen sich die Farbstoffe aber auch als Indikator, insbesondere als Verbrauchsindikator für die eingefärbten Wirkstoffzusammensetzungen.

Bevorzugte Farbstoffe, deren Auswahl dem Fachmann keinerlei Schwierigkeit bereitet, besitzen eine hohe Lagerstabilität und Unempfindlichkeit gegenüber den übrigen Inhaltsstoffen der Mittel und gegen Licht sowie keine ausgeprägte Substantivität gegenüber den mit den farbstoffhaltigen Mitteln zu behandelnden Substraten wie beispielsweise Glas, Keramik oder Kunststoffgeschirr, um diese nicht anzufärben.

Bei der Wahl des Färbemittels muss beachtet werden, dass die Färbemittel eine hohe Lagerstabilität und Unempfindlichkeit gegenüber Licht sowie keine zu starke Affinität gegenüber Glas, Keramik oder Kunststoffgeschirr aufweisen. Gleichzeitig ist auch bei der Wahl geeigneter Färbemittel zu berücksichtigen, dass Färbemittel unterschiedliche Stabilitäten gegenüber der Oxidation aufweisen. Im allgemeinen gilt, dass wasserunlösliche Färbemittel gegen Oxidation stabiler sind als wasserlösliche Färbemittel. Abhängig von der Löslichkeit und damit auch von der Oxidationsempfindlichkeit variiert die Konzentration des Färbemittels in den Reinigungsmitteln. Bei gut wasserlöslichen Färbemitteln werden typischerweise Färbemittel-Konzentrationen im Bereich von einigen 10^{-2} bis 10^{-3} Gew.-% gewählt. Bei den auf Grund ihrer Brillanz insbesondere bevorzugten, allerdings weniger gut wasserlöslichen Pigmentfarbstoffen liegt die geeignete Konzentration des Färbemittels in Reinigungsmitteln dagegen typischerweise bei einigen 10^{-3} bis 10^{-4} Gew.-%.

Gemäß einer bevorzugten Ausführungsform ist die Reinigungsmittelangebotsform dadurch gekennzeichnet, dass der mindestens eine Wirkstoff D ausgewählt ist aus der Gruppe der Duftstoffe, bevorzugt Linalylacetat, Dihydromyrcenol, Citronellonitril, Menthylacetat, Methylphenylbutanol, Eucalyptol und deren Mischungen, Duftfänger, wie z.B. Zinkricinoleat, Cyclodextrine, 2-menthyl-5-cyclohexylpentanol und 1-Cyclohexylethanol, insbesondere Zinkricinoleat; Farbstoffe, Glaskorrosionsinhibitoren, antimikrobiellen Wirkstoffe, Germizide oder Fungizide sowie Mischungen davon, bevorzugt Mischungen aus mindestens einem Duftfänger, bevorzugt mit einem, zwei, drei oder mehr Duftstoffen und/oder mindestens einem Farbstoff. Weiter bevorzugt sind Mischungen aus mindestens einem Duftstoff, bevorzugt zwei, drei oder mehr Duftstoffen und mindestens einem Farbstoff.

Als Parfümöle bzw. Duftstoffe können im Rahmen der vorliegenden Erfindung einzelne Riechstoffverbindungen, z.B. die synthetischen Produkte vom Typ der Ester, Ether, Aldehyde, Ketone, Alkohole und Kohlenwasserstoffe verwendet werden. Bevorzugt werden jedoch

Mischungen verschiedener Riechstoffe verwendet, die gemeinsam eine ansprechende Duftnote erzeugen. Solche Parfümöle können auch natürliche Riechstoffgemische enthalten, wie sie aus pflanzlichen Quellen zugänglich sind, z.B. Pine-, Citrus-, Jasmin-, Patchouly-, Rosen- oder Ylang-Ylang-Öl.

Um wahrnehmbar zu sein, muss ein Riechstoff flüchtig sein, wobei neben der Natur der funktionellen Gruppen und der Struktur der chemischen Verbindung auch die Molmasse eine wichtige Rolle spielt. So besitzen die meisten Riechstoffe Molmassen bis etwa 200 Dalton, während Molmassen von 300 Dalton und darüber eher eine Ausnahme darstellen. Auf Grund der unterschiedlichen Flüchtigkeit von Riechstoffen verändert sich der Geruch eines aus mehreren Riechstoffen zusammengesetzten Parfüms bzw. Duftstoffs während des Verdampfens, wobei man die Geruchseindrücke in "Kopfnote" (top note), "Herz- bzw. Mittelnote" (middle note bzw. body) sowie "Basisnote" (end note bzw. dry out) unterteilt. Da die Geruchswahrnehmung zu einem großen Teil auch auf der Geruchsintensität beruht, besteht die Kopfnote eines Parfüms bzw. Duftstoffs nicht allein aus leichtflüchtigen Verbindungen, während die Basisnote zum größten Teil aus weniger flüchtigen, d.h. hafteren Riechstoffen besteht. Bei der Komposition von Parfüms können leichter flüchtige Riechstoffe beispielsweise an bestimmte Fixative gebunden werden, wodurch ihr zu schnelles Verdampfen verhindert wird. Bei der nachfolgenden Einteilung der Riechstoffe in "leichter flüchtige" bzw. "hafteste" Riechstoffe ist also über den Geruchseindruck und darüber, ob der entsprechende Riechstoff als Kopf- oder Herznote wahrgenommen wird, nichts ausgesagt.

Die Duftstoffe können direkt verarbeitet werden, es kann aber auch vorteilhaft sein, die Duftstoffe auf Träger aufzubringen, die durch eine langsamere Duftfreisetzung für langanhaltenden Duft sorgen. Als solche Trägermaterialien haben sich beispielsweise Cyclodextrine bewährt, wobei die Cyclodextrin-Parfüm-Komplexe zusätzlich noch mit weiteren Hilfsstoffen beschichtet werden können.

Besonders bevorzugte Duftstoffe sind erfindungsgemäß Linalylacetat, Dihydromyrcenol, Citronellonitril, Menthylacetat, Methylphenylbutanol und/oder Eucalyptol sowie deren Mischungen.

Als Duftfänger (oder wie im weiteren auch synonym verwendet Geruchsneutralisatoren oder Duftneutralisatoren, Agentien gegen Malodour oder Schlechtgerüche) sind beispielsweise die bekannten Ricenolate, insbesondere die Zinkricenoleate einsetzbar. Ebenfalls bevorzugt sind als Duftfänger 2-menthyl-5-cyclohexylpentanol und 1-Cyclohexylethanol. Mit besonderem Vorzug können weiterhin Aktivkohle und/oder Cyclodextrine und/oder Zeolithe, vorzugsweise sauer modifizierte Zeolithe, eingesetzt werden. Zinkricenoleat allein oder in Kombination mit einem oder mehreren der vorstehend bevorzugt genannten Duftstoffe und/oder Duftfänger, ist dabei besonders

bevorzugt, da es sich auch positiv auf die Inhibierung der Glaskorrosion beim Spülprozess auswirkt.

Zur Bekämpfung von Mikroorganismen können alternativ oder zusätzlich zu den o.g. Duftstoffen und/oder Duftfängern antimikrobielle Wirkstoffe eingesetzt werden. Hierbei unterscheidet man je nach antimikrobiellem Spektrum und Wirkungsmechanismus zwischen Bakteriostatika und Bakteriziden, Fungistatika und Fungiziden usw. Wichtige Stoffe aus diesen Gruppen sind beispielsweise Benzalkoniumchloride, Alkylarlylsulfonate, Halogenphenole und Phenolmercuriacetat, wobei auch gänzlich auf diese Verbindungen verzichtet werden kann.

Die Wirkstoffe können in den Wirkstoffzubereitungen grundsätzlich in beliebigen Mengen enthalten sein. Besonders bevorzugt werden jedoch Dosiervorrichtungen, bei denen der Gewichtsanteil des/der Wirkstoffe 1 bis 70 Gew.-%, vorzugsweise 10 bis 60 Gew.-%, besonders bevorzugt 20 bis 50 Gew.-%, insbesondere 30 bis 40 Gew.-%, jeweils bezogen auf das Gesamtgewicht des/der Wirkstoffzusammensetzung(en) beträgt.

Wenn mehr als eine Wirkstoffzusammensetzung in der Reinigungsmittelangebotsform vorhanden ist, können diese getrennt voneinander oder nebeneinander in dem Verpackungsmittel der Reinigungsmittelangebotsform vorliegen. Die unterschiedlichen Wirkstoffzusammensetzungen können bevorzugt nebeneinander, das heißt in unmittelbarem Kontakt miteinander, in dem Verpackungsmittel der Reinigungsmittelangebotsform vorliegen.

Gemäß einer besonders bevorzugten Ausführungsform der vorliegenden Erfindung beträgt die Viskosität aller Reinigungsmittelzubereitungen A und B bzw. A, B und C die Viskosität der Reinigungsmittelzubereitungen A und B bzw. A, B und C weniger als 120 mPas (gemessen bei 20 °C mit einem Brookfield Instrument LVDV II+, Spindel 31, 100 rpm). Insbesondere bevorzugt beträgt die Viskosität aller Reinigungsmittelzubereitungen von 1 bis 100 mPas, insbesondere 10 bis 80 mPas, bevorzugt 20 bis 60 mPas (gemessen bei 20 °C mit einem Brookfield Instrument LVDV II+, Spindel 31, 100 rpm).

Ein weiterer Gegenstand der vorliegenden Anmeldung ist eine Reinigungsmittelangebotsform, umfassend

- a) eine erfindungsgemäße Reinigungsmittelzubereitung A in einer für die mindestens zweimalige, vorzugsweise mindestens viermalige und insbesondere mindestens achtmalige Durchführung eines maschinellen Geschirrspülverfahrens ausreichenden Menge;
- b) mindestens eine weitere von A verschiedene Reinigungsmittelzubereitung B in einer für die mindestens zweimalige, vorzugsweise mindestens viermalige und insbesondere mindestens achtmalige Durchführung eines maschinellen Geschirrspülverfahrens ausreichenden Menge;

- c) gegebenenfalls eine weitere von A und B verschiedene Reinigungsmittelzubereitung C in einer für die mindestens zweimalige, vorzugsweise mindestens viermalige und insbesondere mindestens achtmalige Durchführung eines maschinellen Geschirrspülverfahrens ausreichenden Menge;
- d) gegebenenfalls mindestens eine weitere von A und B verschiedene Wirkstoffzusammensetzung in einer für die mindestens zweimalige, vorzugsweise mindestens viermalige und insbesondere mindestens achtmalige Durchführung eines maschinellen Geschirrspülverfahrens ausreichenden Menge, die mindestens ein Trägermaterial, bevorzugt ein wasserunlösliches Trägermaterial, und mindestens einen Wirkstoff D enthält;
- e) mindestens eine weitere von A und B verschiedene Bleichmittelzubereitung E in einer für die mindestens zweimalige, vorzugsweise mindestens viermalige und insbesondere mindestens achtmalige Durchführung eines maschinellen Geschirrspülverfahrens ausreichenden Menge;
- f) eine Kartusche für die Reinigungsmittelzubereitungen A und B, bzw. A, B und C bzw. A, B, C und D, in welcher die Reinigungsmittelzubereitungen A und B, bzw. A, B, C bzw. A, B, C und D in voneinander getrennten Aufnahmekammern vorliegen.

Ein weiterer Gegenstand der vorliegenden Anmeldung ist ein Reinigungsmitteldosiersystem, umfassend

- a) eine erfindungsgemäße Reinigungsmittelzubereitung A in einer für die mindestens zweimalige, vorzugsweise mindestens viermalige und insbesondere mindestens achtmalige Durchführung eines maschinellen Geschirrspülverfahrens ausreichenden Menge;
- b) mindestens eine weitere von A verschiedene Reinigungsmittelzubereitung B in einer für die mindestens zweimalige, vorzugsweise mindestens viermalige und insbesondere mindestens achtmalige Durchführung eines maschinellen Geschirrspülverfahrens ausreichenden Menge;
- c) gegebenenfalls eine weitere von A und B und E verschiedene Reinigungsmittelzubereitung C in einer für die mindestens zweimalige, vorzugsweise mindestens viermalige und insbesondere mindestens achtmalige Durchführung eines maschinellen Geschirrspülverfahrens ausreichenden Menge;
- d) gegebenenfalls mindestens eine weitere von A und B verschiedene Wirkstoffzusammensetzung in einer für die mindestens zweimalige, vorzugsweise mindestens viermalige und insbesondere mindestens achtmalige Durchführung eines maschinellen Geschirrspülverfahrens ausreichenden Menge, die mindestens ein Trägermaterial, bevorzugt ein wasserunlösliches Trägermaterial, und mindestens einen Wirkstoff D enthält
- e) mindestens eine weitere von A und B verschiedene Bleichmittelzubereitung E in einer für die mindestens zweimalige, vorzugsweise mindestens viermalige und insbesondere mindestens achtmalige Durchführung eines maschinellen Geschirrspülverfahrens ausreichenden Menge;
- f) eine Kartusche für die Zubereitungen A und E bzw. B und E, bzw. A, B und E bzw. A, B, E, und C bzw. A, B, E und D bzw. A, B, C, E und D, in welcher die Zubereitungen A und E, bzw. B und E, bzw. A, B und E, bzw. A, B, E und C, bzw. A, B, E und D, bzw. A, B, E, C und D in voneinander getrennten Aufnahmekammern vorliegen;
- g) ein mit der Kartusche lösbar verbundenes Dosiergerät.

In einer bevorzugten Ausführungsform werden die zuvor beschriebenen Kartuschen der Reinigungsmittelangebotsformen mit einer von der Kartusche lösbaren Dosiergerät versehen. Ein solches Dosiergerät kann mit der Kartusche beispielsweise mittels einer Haft-, Rast-, Schnapp- oder Steckverbindung verbunden sein. Durch die Trennung von Kartusche und Dosiergerät wird beispielsweise die Befüllung der Kartusche vereinfacht. Alternativ ermöglicht die lösbare Verbindung von Kartusche und Dosiergerät den Austausch der Kartuschen an dem Dosiergerät. Ein solcher Austausch kann beispielsweise bei einer Änderung des Reinigungsprogramms oder nach der vollständigen Leerung der Kartusche angezeigt sein.

Ein besonders bevorzugter Gegenstand dieser Anmeldung ist ein Reinigungsmitteldosiersystem, umfassend

- a) eine Reinigungsmittelangebotsform nach einem der vorherigen Ansprüche, umfassend eine für die mindestens zweimalige, vorzugsweise mindestens viermalige und insbesondere mindestens achtmalige Durchführung eines maschinellen Geschirrspülverfahrens ausreichende Menge an Bleichmittelzubereitung E sowie an Reinigungsmittelzubereitungen A und/oder B und/oder C;
- b) ein mit der Reinigungsmittelangebotsform lösbar verbundenes Dosiergerät.

Selbstverständlich sind auch Reinigungsmittelangebotsformen denkbar, bei denen die Kartusche und das Dosiergerät unlösbar miteinander verbunden sind.

Die vorgenannten Reinigungsmitteldosiersysteme, umfassend die erfindungsgemäße Reinigungsmittelangebotsform umfassend Bleichmittelzubereitung E (sowie optional ein oder zwei weitere, von dem erfindungsgemäßen Reinigungsmittelzubereitungen A und B bzw. A, B und C bzw. A, B, C sowie D verschiedene Zusammensetzungen, eine Kartusche und ein lösbar mit der Kartusche verbundenes Dosiergerät liegen in einer bevorzugten Ausführungsform in einer gemeinsamen Umverpackung vor, wobei die befüllte Kartusche und das Dosiergerät besonders bevorzugt getrennt voneinander in der Umverpackung enthalten sind. Die Umverpackung dient der Lagerung, dem Transport und der Präsentation der erfindungsgemäßen Reinigungsmittelangebotsform und schützt diese vor Verschmutzung, Schlag und Stoß. Insbesondere zum Zweck der Präsentation sollte die Umverpackung wenigstens anteilsweise transparent ausgestaltet sein.

Alternativ oder in Ergänzung zu einer Umverpackung besteht selbstverständlich die Möglichkeit, die erfindungsgemäße Reinigungsmittelangebotsform in Verbindung mit einer Geschirrspülmaschine zu vermarkten. Eine solche Kombination ist insbesondere in den Fällen vorteilhaft, in denen der Verlauf des maschinellen Geschirrspülverfahrens (z.B. Dauer, Temperaturverlauf, Wasserzufuhr) und die Reinigungsmittelrezeptur bzw. die Steuerelektronik des Dosiergeräts aufeinander abgestimmt sind.

Das erfindungsgemäße Dosiersystem besteht aus den Grundbauelementen einer mit dem erfindungsgemäßen Reinigungsmittel befüllten Kartusche und einem mit der Kartusche kuppelbarem Dosiergerät, welches wiederum aus weiteren Baugruppen, wie beispielsweise Bauelementträger, Aktuator, Verschlusselement, Sensor, Energiequelle und/oder Steuereinheit, gebildet ist.

Es ist bevorzugt, dass das erfindungsgemäße Dosiersystem beweglich ist. Beweglich im Sinne dieser Anmeldung bedeutet, dass das Dosiersystem nicht unlösbar mit einer wasserführenden Vorrichtung wie beispielsweise einer Geschirrspülmaschine, oder dergleichen verbunden ist, sondern beispielsweise aus einer Geschirrspülmaschine durch den Benutzer entnehmbar oder in einer Geschirrspülmaschine positionierbar, also eigenständig handhabbar, ist

Gemäß einer alternativen Ausgestaltung der Erfindung ist es auch denkbar, dass das Dosiergerät für den Benutzer nicht lösbar mit einer wasserführenden Vorrichtung wie beispielsweise einer Geschirrspülmaschine oder dergleichen verbunden ist und lediglich die Kartusche beweglich ist.

Da die zu dosierenden Zubereitungen je nach beabsichtigtem Verwendungszweck einen pH-Wert zwischen 2 und 14, insbesondere 2 und 12, aufweisen können, sollten alle Komponenten des Dosiersystems, die in Kontakt mit den Zubereitungen kommen, eine entsprechende Säure- und/oder Alkali-resistenz aufweisen. Ferner sollten diese Komponenten durch eine geeignete Materialauswahl weitestgehend chemisch inert, beispielsweise gegen nichtionische Tenside, Enzyme und/oder Duftstoffe sein.

Unter einer Kartusche im Sinne dieser Anmeldung wird ein Packmittel verstanden, das dazu geeignet ist, fließfähige oder streufähige Zubereitungen zu umhüllen oder zusammenzuhalten und das zur Abgabe der Zubereitung an ein Dosiergerät koppelbar ist. Insbesondere kann eine Kartusche auch mehrere Kammern umfassen, die mit voneinander verschiedenen Zusammensetzungen befüllbar sind. Auch ist es denkbar, dass eine Behältermehrzahl zu einer Kartuscheneinheit angeordnet wird.

Es ist vorteilhaft, dass die Kartusche wenigstens eine Auslassöffnung aufweist, die derart angeordnet ist, dass eine schwerkraftbewirkte Zubereitungsfreisetzung aus dem Behälter in der Gebrauchsstellung des Dosiergeräts bewirkt werden kann. Hierdurch werden keine weiteren Fördermittel zur Freisetzung von Zubereitung aus dem Behälter benötigt, wodurch der Aufbau des Dosiergeräts einfach und die Herstellungskosten niedrig gehalten werden können.

In einer bevorzugten Ausgestaltungsform der Erfindung ist wenigstens eine zweite Kammer zur Aufnahme wenigstens einer zweiten fließ- oder streufähigen Zubereitung vorgesehen, wobei die zweite Kammer wenigstens eine Auslassöffnung aufweist, die derart angeordnet ist, dass eine schwerkraftbewirkte Produktfreisetzung aus der zweiten Kammer in der Gebrauchsstellung des Dosiergeräts bewirkt wird. Die Anordnung einer zweiten Kammer ist insbesondere dann vorteilhaft,

wenn in den voneinander getrennten Behältern Zubereitungen bevorratet sind, die üblicherweise nicht miteinander lagerstabil sind, wie beispielsweise Bleichmittel und Enzyme.

Des Weiteren ist es erfindungsmäßig notwendig, dass mehr als zwei, insbesondere drei, vier oder fünf Kammern in bzw. an einer Kartusche vorgesehen sind. Insbesondere ist mindestens eine der Kammern zur Abgabe von Wirkstoff(en) D, wie etwa eines Glaskorrosionsinhibitors, eines Duftstoffs oder insbesondere eines Geruchsneutralisators an die Umgebung, so ausgestaltet, dass sie Öffnungen aufweist, die von der Spülflotte und/oder der Luft durchströmt werden können.

In einer weiteren Ausgestaltung der Erfindung ist die Kartusche einstückig ausgebildet. Hierdurch lassen sich die Kartuschen, insbesondere durch geeignete Blasformverfahren, kostengünstig in einem Herstellungsschritt ausbilden. Die Kammern einer Kartusche können hierbei beispielsweise durch Stege oder Materialbrücken voneinander separiert sein.

Die Kartusche kann auch mehrstückig durch im Spritzguss hergestellte und anschließend zusammengefügte Bauteile gebildet sein. Ferner ist es denkbar, dass die Kartusche in derart mehrstückig ausgeformt ist, dass wenigstens eine Kammer, vorzugsweise alle Kammern, einzeln aus dem Dosiergerät entnehmbar oder in das Dosiergerät einsetzbar sind. Hierdurch ist es möglich, bei einem unterschiedlich starken Verbrauch einer Zubereitung aus einer Kammer, eine bereits entleerte Kammer auszutauschen, während die übrigen, die noch mit Zubereitung befüllt sein können, in dem Dosiergerät verbleiben. Somit kann ein gezieltes und bedarfsgerechtes Nachfüllen der einzelnen Kammern bzw. deren Zubereitungen erreicht werden.

Die Kammern einer Kartusche können durch geeignete Verbindungsmethoden aneinander fixiert sein, so dass eine Behältereinheit gebildet ist. Die Kammern können durch eine geeignete formschlüssige, kraftschlüssige oder stoffschlüssige Verbindung lösbar oder unlösbar gegeneinander fixiert sein.

Insbesondere kann die Fixierung durch eine oder mehrere der Verbindungsarten aus der Gruppe der Snap-In Verbindungen, Klettverbindungen, Pressverbindungen, Schmelzverbindungen, Klebverbindungen, Schweißverbindungen, Lötverbindungen, Schraubverbindungen, Keilverbindungen, Klemmverbindungen oder Prellverbindungen erfolgen. Insbesondere kann die Fixierung auch durch einen Schrumpfschlauch (sog. Sleeve) ausgebildet sein, der in einem erwärmten Zustand über die gesamte oder Abschnitte der Kartusche gezogen wird und die Kammern bzw. die Kartusche im abgekühlten Zustand fest umschließt.

Um vorteilhafte Restentleerungseigenschaften der Kammern bereitzustellen, kann der Boden der Kammern trichterförmig zur Abgabeöffnung hin geneigt sein. Des Weiteren kann die Innenwand einer Kammer durch geeignete Materialwahl und/oder Oberflächenausgestaltung in derart ausgebildet sein, dass eine geringe Materialanhaftung der Zubereitung an der inneren

Kammerwand realisiert ist. Auch durch diese Maßnahme lässt sich die Restentleerbarkeit einer Kammer weiter optimieren.

Die Kammern einer Kartusche können gleiche oder voneinander verschiedene Füllvolumina aufweisen. Bei einer Konfiguration mit zwei Kammern beträgt das Verhältnis der Behältervolumina bevorzugt 5:1, bei einer Konfiguration mit drei Kammern bevorzugt 4:1:1, wobei diese Konfigurationen insbesondere zur Verwendung in Geschirrspülmaschinen geeignet sind.

Wie oben erwähnt, besitzt die Kartusche vorzugsweise 3, 4, 5 oder 6 Kammern. Für den Einsatz einer derartigen Kartusche in einer Geschirrspülmaschine ist es insbesondere bevorzugt, dass die erste Kammer eine alkalische Reinigungszubereitung, die zweite Kammer eine enzymatische Zubereitung und die dritte Kammer einen Klarspüler beinhaltet, wobei das Volumenverhältnis der Kammern in etwa 4:1:1 beträgt. Die vierte Kammer beinhaltet dabei die mindestens eine Wirkstoffzusammensetzung, umfassend den mindestens einen Wirkstoff D und ein Trägermaterial, bevorzugt ein wasserunlösliches Trägermaterial.

In oder an einer Kammer kann eine Dosierkammer, in Fließrichtung der Zubereitung vor der Auslassöffnung ausgebildet sein. Durch die Dosierkammer wird die Zubereitungs- menge, die bei der Freisetzung von Zubereitung aus der Kammer an die Umgebung abgegeben werden soll, festgelegt. Dies ist insbesondere dann vorteilhaft, wenn das Verschlusselement des Dosiergeräts, das die Zubereitungsabgabe aus einer Kammer an die Umgebung bewirkt, nur in einen Abgabe- und einen Verschlusszustand ohne Kontrolle der Abgabemenge versetzt werden kann. Durch die Dosierkammer wird dann gewährleistet, dass ohne eine unmittelbare Rückkopplung der abgegebenen Zubereitungs- menge eine vordefinierte Menge an Zubereitung freigesetzt wird. Die Dosierkammern können einstückig oder mehrstückig ausgeformt sein.

Gemäß einer weiteren vorteilhaften Weiterentwicklung der Erfindung weist eine oder weisen mehrere Kammern neben einer Auslassöffnung jeweils eine flüssigkeitsdicht verschließbare Kammeröffnung auf. Durch diese Kammeröffnung ist es beispielsweise ermöglicht, in dieser Kammer aufbewahrte Zubereitung nachzufüllen.

Zur Belüftung der Kartuschenkammern können insbesondere im Kopfbereich der Kartusche Belüftungsmöglichkeiten vorgesehen sein, um einen Druckausgleich bei fallendem Befüllstand der Kammern zwischen dem Inneren der Kartuschenkammern und der Umgebung zu gewährleisten. Diese Belüftungsmöglichkeiten können beispielsweise als Ventil, insbesondere Silikonventil, Micro-Öffnungen in der Kartuschenwand oder dergleichen ausgebildet sein.

Sollte gemäß einer weiteren Ausgestaltung nicht die Kartuschenkammern direkt belüftet werden, sondern über das Dosiergerät oder keine Belüftung, z.B. bei der Verwendung flexibler Behältnisse, wie beispielsweise Beutel, vorgesehen sein, so hat dies den Vorteil, dass bei erhöhten

Temperaturen im Laufe eines Spülzyklus eines Geschirrspülers durch die Erwärmung des Kammerinhalts ein Druck aufgebaut wird, der die zu dosierenden Zubereitungen in Richtung der Auslassöffnungen drückt, so dass hierdurch eine gute Restentleerbarkeit der Kartusche erreichbar ist. Ferner besteht bei einer derartigen, luftfreien Verpackung nicht die Gefahr einer Oxidation von Substanzen der Zubereitung, was eine Beutelverpackung oder auch Bag-In-Bottle-Verpackung insbesondere für oxidationsempfindliche Zubereitungen zweckmäßig erscheinen lässt.

Die Kartusche weist üblicherweise ein Füllvolumen von <5.000 ml, insbesondere <1.000 ml, bevorzugt <500ml, besonders bevorzugt <250 ml, ganz besonders bevorzugt < 50 ml auf.

Die Kartusche kann jede beliebige Raumform annehmen. Sie kann beispielsweise würfelförmig, kugelförmig oder plattenartig ausgebildet sein.

Die Kartusche und das Dosiergerät können insbesondere derart bezüglich ihrer Raumform ausgestaltet sein, dass sie einen möglichst geringen Nutzvolumenverlust insbesondere in einer Geschirrspülmaschine gewährleisten.

Zur Verwendung des Dosiergeräts in Geschirrspülmaschinen ist es besonders vorteilhaft, das Gerät in Anlehnung an in Geschirrspülmaschinen zu reinigendem Geschirr auszuformen. So kann dieses beispielsweise plattenförmig, in etwa in den Abmessungen eines Tellers, ausgebildet sein. Hierdurch kann das Dosiergerät platzsparend z.B. im Unterkorb des Geschirrspülers positioniert werden. Ferner erschließt sich die richtige Positionierung der Dosiereinheit dem Benutzer unmittelbar intuitiv durch die tellerartige Formgebung. Bevorzugt weist die Kartusche ein Verhältnis von Höhe:Breite:Tiefe zwischen 5:5:1 und 50:50:1, insbesondere bevorzugt von etwa 10:10:1 auf. Durch die „schlanke“ Ausbildung des Dosiergeräts und der Kartusche ist es insbesondere möglich, das Gerät in dem unteren Besteckkorb einer Geschirrspülmaschine in den für Teller vorgesehenen Aufnahmen zu positionieren. Dies hat den Vorteil, dass die aus dem Dosiergerät abgegebenen Zubereitungen direkt in die Spülflotte gelangen und nicht an anderem Spülgut anhaften können.

Üblicherweise sind handelsübliche Haushaltsgeschirrspülmaschinen in derart konzipiert, dass die Anordnung von größerem Spülgut, wie etwa Pfannen oder große Teller, im unteren Korb der Geschirrspülmaschine vorgesehen ist. Um eine nicht optimale Positionierung des Dosiersystems durch den Benutzer im oberen Korb zu vermeiden, ist in einer vorteilhaften Ausgestaltung der Erfindung das Dosiersystem derart dimensioniert, dass eine Positionierung des Dosiersystems lediglich in den dafür vorgesehenen Aufnahmen des unteren Korbes ermöglicht ist. Hierzu können die Breite und die Höhe des Dosiersystems insbesondere zwischen 150mm und 300mm, besonders bevorzugt zwischen 175mm und 250mm gewählt sein.

Es ist jedoch auch denkbar, die Dosiereinheit in Becherform mit einer im Wesentlichen kreisrunden oder quadratischen Grundfläche auszubilden.

Um hitzeempfindliche Bestandteile einer in einer Kartusche befindlichen Zubereitung vor Wärmeeinwirkung zu schützen, ist es von Vorteil, die Kartusche aus einem Material mit einer geringen Wärmeleitfähigkeit herzustellen.

Eine weitere Möglichkeit zur Verminderung des Hitzeeinflusses auf eine Zubereitung in einer Kammer der Kartusche ist es, die Kammer durch geeignete Maßnahmen zu isolieren z.B. durch die Verwendung von Wärmedämmmaterialien wie etwa Styropor, die die Kammer oder die Kartusche in geeigneter Weise ganz oder teilweise umschließen.

In einer bevorzugten Ausführungsform der Erfindung, weist die Kartusche ein RFID-Etikett auf, das zumindest Informationen über den Inhalt der Kartusche beinhaltet und das durch die Sensoreinheit auslesbar ist.

Diese Informationen können verwendet werden, um ein in der Steuereinheit gespeichertes Dosierprogramm auszuwählen. Hierdurch kann sichergestellt werden, dass stets ein für eine bestimmte Zubereitung optimales Dosierprogramm verwendet wird. Es kann auch vorgesehen sein, dass bei nicht Vorhandensein eines RFID-Labels oder bei einem RFID-Label mit einer falschen oder fehlerhaften Kennung, keine Dosierung durch das Dosiergerät erfolgt und stattdessen ein optisches oder akustisches Signal erzeugt wird, das den Benutzer auf den vorliegenden Fehler hinweist.

Um einen Fehlgebrauch der Kartusche auszuschließen, können die Kartuschen auch strukturelle Elemente aufweisen, die mit korrespondierenden Elementen des Dosiergeräts nach dem Schlüssel-Schloss-Prinzip zusammenwirken, so dass beispielsweise nur Kartuschen eines bestimmten Typs an das Dosiergerät koppelbar sind. Ferner ist es durch diese Ausgestaltung möglich, dass Informationen über die an das Dosiergerät gekoppelte Kartusche an die Steuereinheit übertragen werden, wodurch eine auf den Inhalt des dementsprechenden Behälters abgestimmte Steuerung des Dosiergeräts erfolgen kann.

Die Kartusche ist insbesondere zur Aufnahme von fließfähigen Reinigungsmitteln ausgebildet. Besonders bevorzugt weist eine derartige Kartusche eine Mehrzahl von Kammern zur räumlich separierten Aufnahme jeweils voneinander verschiedener Zubereitungen eines Reinigungsmittels auf. Die Kartusche kann so ausgebildet sein, dass sie lösbar oder fest in oder an der Geschirrspülmaschine angeordnet werden kann.

In dem Dosiergerät sind die zum Betrieb notwendige Steuereinheit, Sensoreinheit sowie wenigstens ein Aktuator integriert. Bevorzugt ist ebenfalls eine Energiequelle in dem Dosiergerät angeordnet.

Vorzugsweise besteht das Dosiergerät aus einem spritzwassergeschütztem Gehäuse, dass das Eindringen von Spritzwasser, wie es beispielsweise bei der Verwendung in einer Geschirrspülmaschine auftreten kann, in das Innere des Dosiergeräts verhindert.

Es ist besonders bevorzugt, dass das Dosiergerät wenigstens eine erste Schnittstelle umfasst, welche mit einer in oder an einem wasserführenden Gerät, insbesondere einem wasserführenden Haushaltsgerät, bevorzugt einer Geschirrspülmaschine ausgebildeten korrespondierenden Schnittstelle derart zusammenwirkt, dass eine Übertragung von elektrischer Energie von dem wasserführenden Gerät zum Dosiergerät verwirklicht wird.

In einer Ausgestaltung der Erfindung sind die Schnittstellen durch Steckverbinder ausgebildet. In einer weiteren Ausgestaltung können die Schnittstellen derart ausgebildet sein, dass eine drahtlose Übertragung von elektrischer Energie bewirkt wird.

In einer vorteilhaften Weiterentwicklung der Erfindung ist jeweils eine zweite Schnittstelle am Dosiergerät und dem wasserführenden Gerät, wie etwa einer Geschirrspülmaschine, zur Übertragung von elektromagnetischen Signalen, welche insbesondere Betriebszustands-, Mess- und/oder Steuerinformationen des Dosiergeräts und/oder des wasserführenden Geräts wie einer Geschirrspülmaschine repräsentieren, ausgebildet.

Durch einen Adapter kann eine einfache Kopplung des Dosiersystems mit einem wasserführenden Haushaltsgerät realisiert werden. Der Adapter dient der mechanischen und/oder elektrischen Verbindung des Dosiersystems mit dem wasserführenden Haushaltsgerät.

Der Adapter ist, bevorzugt fest, mit einer wasserführenden Leitung des Haushaltsgeräts verbunden. Es ist jedoch auch denkbar, den Adapter für eine Positionierung im oder am Haushaltsgerät vorzusehen, in der der Adapter vom Wasserfluss und/oder Sprühstrahl des Haushaltsgeräts erfasst ist.

Durch den Adapter wird es möglich, ein Dosiersystem sowohl für eine autarke als auch „build-in“ Version auszuführen. Auch ist es möglich, den Adapter als eine Art Aufladestation für das Dosiersystem auszubilden, in der beispielsweise die Energiequelle des Dosiergeräts aufgeladen wird oder Daten zwischen dem Dosiergerät und dem Adapter ausgetauscht werden.

Der Adapter kann in einer Geschirrspülmaschine an einer der inneren Wände der Spülkammer, insbesondere an der inneren Seite der Geschirrspülmaschinentür, angeordnet sein. Es ist jedoch auch denkbar, dass der Adapter als solches nicht zugänglich für den Benutzer im wasserführenden Haushaltsgerät positioniert ist, so dass das Dosiergerät beispielsweise während der Montage des Haushaltsgeräts in den Adapter eingesetzt wird, wobei der Adapter, das Dosiergerät und das Haushaltsgerät derart ausgebildet sind, dass eine Kartusche vom Benutzer mit dem Dosiergerät gekoppelt werden kann.

Die erfindungsgemäßen Reinigungsmittelangebotsformen eignen sich für den Einsatz in der Geschirreinigung, gleichwohl ist die Verwendung einer erfindungsgemäßen Reinigungsmittelangebotsform oder eines Reinigungsmitteldosiersystems zur Geschirreinigung in einem maschinellen Geschirrspülverfahren bevorzugt.

Wie eingangs ausgeführt, zeichnen sich die erfindungsgemäßen Reinigungsmittel durch eine besondere physikalische und chemische Stabilität, insbesondere gegenüber Temperaturschwankungen, aus. Die erfindungsgemäßen Reinigungsmittel eignen sich damit ausnehmend für die Dosierung mittels eines im Innenraum einer Geschirrspülmaschine befindlichen Dosiersystems. Ein derartiges Dosiersystem, das unbeweglich in den Innenraum der Geschirrspülmaschine integriert sein kann (Maschinen-integriertes Dosiergerät), aber selbstverständlich auch als bewegliche Vorrichtung in den Innenraum eingebracht werden kann (autarkes Dosiergerät), enthält die mehrfache zur Durchführung eines maschinellen Reinigungsverfahrens benötigte Menge des Reinigungsmittels.

Beweglich im Sinne dieser Anmeldung bedeutet, dass das Abgabe- und Dosiersystem nicht unlösbar mit einer Vorrichtung wie beispielsweise einer Geschirrspülmaschine oder dergleichen verbunden ist, sondern beispielsweise aus einer Geschirrspülmaschine entnehmbar oder in einer Geschirrspülmaschine positionierbar ist.

Die Verwendung einer erfindungsgemäßen Reinigungsmittelangebotsform zur Befüllung

- i) einer unbeweglich in den Innenraum einer Geschirrspülmaschine integrierten Kartusche eines Dosiersystems oder
- ii) einer für die Positionierung im Innenraum einer Geschirrspülmaschine vorgesehenen beweglichen Kartusche eines Dosiersystems

mit einer für die mindestens zweimalige, vorzugsweise mindestens viermalige und insbesondere mindestens achtmalige Durchführung eines maschinellen Geschirrspülverfahrens ausreichenden Menge dieser Reinigungsmittelangebotsform sind ebenfalls Gegenstände dieser Anmeldung.

Ein Beispiel für eine unbeweglich Kartusche ist ein unbeweglich in den Innenraum, beispielsweise in die Seitenwand oder die Innenverkleidung der Tür einer Geschirrspülmaschine integrierter Behälter. Ein Beispiel für eine bewegliche Kartusche ist ein Behälter, der vom Verbraucher in den Innenraum der Geschirrspülmaschine eingebracht wird und dort während des gesamten Verlaufs eines Reinigungsgangs verbleibt. Eine solche Kartusche ist, beispielsweise durch einfaches Einstellen in den Besteck- oder Geschirrkorb, in den Innenraum integrierbar kann jedoch vom Verbraucher auch wieder aus dem Innenraum der Geschirrspülmaschine entnommen werden.

Die Dosierung des Reinigungsmittels bzw. der Reinigungsmittelkombination aus der Kartusche in den Innenraum der Geschirrspülmaschine erfolgt wie weiter oben beschrieben vorzugsweise

mittels eines von der Kartusche lösbaren Dosiergeräts. Ein solches Dosiergerät kann mit der Kartusche mittels einer Haft-, Rast-, Schnapp- oder Steckverbindung verbunden sein. Kartuschen mit unlösbar verbundenem Dosiergerät sind jedoch selbstverständlich auch einsetzbar.

Die Verwendung einer erfindungsgemäßen Reinigungsmittelangebotsform als Reinigungsmittelreservoir für i) ein unbeweglich in den Innenraum einer Geschirrspülmaschine integriertes Dosiergerät oder ii) ein für die Positionierung im Innenraum einer Geschirrspülmaschine vorgesehenes bewegliches Dosiergerät ist bevorzugt.

Die Verwendung eines erfindungsgemäßen Reinigungsmitteldosiersystems als Reinigungsmittelreservoir für eine Geschirrspülmaschine ist ein weiterer Gegenstand der vorliegenden Anmeldung.

Zwei weitere Gegenstände dieser Anmeldung sind die Verwendung einer erfindungsgemäßen Reinigungsmittelangebotsform, umfassend

- a) eine Reinigungsmittelzubereitung A in einer für die mindestens zweimalige, vorzugsweise mindestens viermalige und insbesondere mindestens achtmalige Durchführung eines maschinellen Geschirrspülverfahrens ausreichenden Menge; und/oder
- b) mindestens eine weitere von A verschiedene Reinigungsmittelzubereitung B in einer für die mindestens zweimalige, vorzugsweise mindestens viermalige und insbesondere mindestens achtmalige Durchführung eines maschinellen Geschirrspülverfahrens ausreichenden Menge; sowie
- c) gegebenenfalls eine weitere von A und B verschiedene Reinigungsmittelzubereitung C in einer für die mindestens zweimalige, vorzugsweise mindestens viermalige und insbesondere mindestens achtmalige Durchführung eines maschinellen Geschirrspülverfahrens ausreichenden Menge;
- d) gegebenenfalls mindestens eine weitere von A und B verschiedene Wirkstoffzusammensetzung in einer für die mindestens zweimalige, vorzugsweise mindestens viermalige und insbesondere mindestens achtmalige Durchführung eines maschinellen Geschirrspülverfahrens ausreichenden Menge, die mindestens ein Trägermaterial, bevorzugt wasserunlösliches Trägermaterial, und mindestens einen Wirkstoff D enthält; sowie
- e) mindestens eine weitere von A und/oder B verschiedene Bleichmittelzubereitung E in einer für die mindestens zweimalige, vorzugsweise mindestens viermalige und insbesondere mindestens achtmalige Durchführung eines maschinellen Geschirrspülverfahrens ausreichenden Menge;
- f) eine Kartusche für die Reinigungsmittelzubereitungen A und/oder B und E, bzw. A und/oder B und E sowie C bzw. A und/oder B und E sowie ggf. C und ggf. D, in welcher die Reinigungsmittelzubereitungen A und/oder B und E, bzw. A und/oder B und E sowie ggf. C bzw. A und/oder B und E, sowie ggf. C und D in voneinander getrennten Aufnahmekammern vorliegen als Reinigungsmittelreservoir für
 - i) ein unbeweglich in den Innenraum einer Geschirrspülmaschine integriertes Dosiergerät oder

- ii) ein für die Positionierung im Innenraum einer Geschirrspülmaschine vorgesehenes bewegliches Dosiergerät.

Die erfindungsgemäßen Reinigungsmittel und Reinigungsmittelkombinationen werden, wie zuvor ausgeführt, vorzugsweise als maschinelle Geschirrspülmittel eingesetzt.

Maschinelles Geschirrspülverfahren unter Einsatz einer Reinigungsmittelangebotsform oder eines Reinigungsmitteldosiersystems nach einem der vorherigen Ansprüche, in dessen Verlauf aus einer im Innenraum der Geschirrspülmaschine befindlichen Kartusche

- eine Teilmenge a der in der Kartusche befindlichen Reinigungsmittelzubereitung A in den Innenraum der Geschirrspülmaschine dosiert wird, wobei eine Restmenge der in der Kartusche befindlichen Reinigungsmittelzubereitung bis zum Ende des Geschirrspülverfahrens in der Kartusche verbleibt, dadurch gekennzeichnet, dass diese Restmenge mindestens der doppelten, vorzugsweise mindestens der vierfachen und insbesondere mindestens der achtfachen Menge der Teilmenge a entspricht; und
- eine Teilmenge b der in der Kartusche befindlichen Reinigungsmittelzubereitung B in den Innenraum der Geschirrspülmaschine dosiert wird, wobei eine Restmenge der in der Kartusche befindlichen Reinigungsmittelzubereitung bis zum Ende des Geschirrspülverfahrens in der Kartusche verbleibt, dadurch gekennzeichnet, dass diese Restmenge mindestens der doppelten, vorzugsweise mindestens der vierfachen und insbesondere mindestens der achtfachen Menge der Teilmenge b entspricht; und
- gegebenenfalls eine Teilmenge c der in der Kartusche gegebenenfalls befindlichen Reinigungsmittelzubereitung C in den Innenraum der Geschirrspülmaschine dosiert wird, wobei eine Restmenge der in der Kartusche befindlichen Reinigungsmittelzubereitung bis zum Ende des Geschirrspülverfahrens in der Kartusche verbleibt, dadurch gekennzeichnet, dass diese Restmenge mindestens der doppelten, vorzugsweise mindestens der vierfachen und insbesondere mindestens der achtfachen Menge der Teilmenge c entspricht.
- gegebenenfalls eine Teilmenge d der in der Kartusche gegebenenfalls befindlichen Wirkstoffe D in den Innenraum der Geschirrspülmaschine dosiert wird, wobei eine Restmenge des in der Kartusche befindlichen Wirkstoffes bis zum Ende des Geschirrspülverfahrens in der Kartusche verbleibt, dadurch gekennzeichnet, dass diese Restmenge mindestens der doppelten, vorzugsweise mindestens der vierfachen und insbesondere mindestens der achtfachen Menge der Teilmenge d entspricht sowie
- eine Teilmenge e der in der Kartusche befindlichen Bleichmittelzubereitung E in den Innenraum der Geschirrspülmaschine dosiert wird, wobei eine Restmenge der in der Kartusche befindlichen Reinigungsmittelzubereitung bis zum Ende des Geschirrspülverfahrens in der Kartusche verbleibt, dadurch gekennzeichnet, dass diese Restmenge mindestens der doppelten, vorzugsweise mindestens der vierfachen und insbesondere mindestens der achtfachen Menge der Teilmenge e entspricht.

Gemäß einer bevorzugten Ausführungsform betrifft die Erfindung auch ein maschinelles Geschirrspülverfahren, bei dem die Wirkstoffzusammensetzung sich in der Kartusche befindet und durch Öffnungen von der Spülflotte und/oder der Luft durchströmt wird. Bei der Durchströmung mit Luft erfolgt insbesondere die Abgabe von Duftstoff(en) an die Luft im Innenraum der Spülmaschine und führt so neben einer Beduftung der Spülflotte während des Geschirrspülverfahrens auch zwischen den einzelnen Spülgängen zu einer für den Verbraucher angenehmen Geruchssituation beim Öffnen und Beladen der Spülmaschine.

In den erfindungsgemäßen Geschirrspülverfahren können selbstverständlich nicht nur die erfindungsgemäßen Reinigungsmittelangebotsformen, sondern auch die erfindungsgemäßen Reinigungsmitteldosiersysteme eingesetzt werden.

In einer bevorzugten Ausführungsform erfolgt die Dosierung der Reinigungsmittelzubereitung A und der Reinigungsmittelzubereitung B sowie gegebenenfalls der Reinigungsmittelzubereitung C zu unterschiedlichen Zeiten der Reinigungsgangs.

Ein weiterer bevorzugter Gegenstand dieser Anmeldung ist daher ein maschinelles Geschirrspülverfahren unter Einsatz einer erfindungsgemäßen Reinigungsmittelangebotsform oder eines erfindungsgemäßen Reinigungsmitteldosiersystems, in dessen Verlauf

- a) zu einem Zeitpunkt t_1 aus einer im Innenraum der Geschirrspülmaschine befindlichen Kartusche eine Teilmenge a der in der Kartusche befindlichen erfindungsgemäßen Reinigungsmittelzubereitung A in den Innenraum der Geschirrspülmaschine dosiert wird, wobei eine Restmenge des in der Kartusche befindlichen Reinigungsmittels bis zum Ende des Geschirrspülverfahrens in der Kartusche verbleibt, welche der mindestens doppelten, vorzugsweise der mindestens vierfachen und insbesondere mindestens der achtfachen Menge der Teilmenge a entspricht;
- b) zu mindestens einem weiteren Zeitpunkt $t_2 \neq t_1$ aus einer im Innenraum der Geschirrspülmaschine befindlichen Kartusche eine Teilmenge b der in der zweiten Kartusche befindlichen von der erfindungsgemäßen Reinigungsmittelzubereitung A unterschiedlichen Reinigungsmittelzubereitung B in den Innenraum der Geschirrspülmaschine dosiert wird, wobei eine Restmenge des in dieser Kartusche befindlichen Reinigungsmittels bis zum Ende des Geschirrspülverfahrens in der Kartusche verbleibt, welche mindestens der doppelten, vorzugsweise mindestens der vierfachen und insbesondere mindestens der achtfachen Menge der Teilmenge b entspricht;
- c) gegebenenfalls zu mindestens einem weiteren Zeitpunkt $t_3 \neq t_2 \neq t_1$ aus einer im Innenraum der Geschirrspülmaschine befindlichen Kartusche eine Teilmenge d der in einer weiteren Kartusche befindlichen von den erfindungsgemäßen Reinigungsmittelzubereitungen A und B unterschiedlichen Reinigungsmittelzubereitung C in den Innenraum der Geschirrspülmaschine dosiert wird, wobei eine Restmenge des in dieser Kartusche befindlichen

Reinigungsmittels bis zum Ende des Geschirrspülverfahrens in der Kartusche verbleibt, welche mindestens der doppelten, vorzugsweise mindestens der vierfachen und insbesondere mindestens der achtfachen Menge der Teilmenge c entspricht sowie

d) zu mindestens einem weiteren Zeitpunkt $t_4 \neq t_2$ und/oder $t_4 \neq t_1$ bzw. zu mindestens einem weiteren Zeitpunkt $t_4 \neq t_3 \neq t_2 \neq t_1$ eine Teilmenge e der in der Kartusche befindlichen Bleichmittelzubereitung E in den Innenraum der Geschirrspülmaschine dosiert wird, wobei eine Restmenge der in der Kartusche befindlichen Reinigungsmittelzubereitung bis zum Ende des Geschirrspülverfahrens in der Kartusche verbleibt, dadurch gekennzeichnet, dass diese Restmenge mindestens der doppelten, vorzugsweise mindestens der vierfachen und insbesondere mindestens der achtfachen Menge der Teilmenge e entspricht;

In bevorzugten Ausführungsformen der zuvor beschriebenen maschinellen Geschirrspülverfahren mit zeitversetzter Dosierung der Reinigungsmittelzubereitungen A und B bzw. A, B und C liegt der Zeitpunkt t_2 zeitlich mindestens 1 Minute, vorzugsweise mindestens 2 Minuten und insbesondere zwischen 3 und 30 Minuten, insbesondere zwischen 3 und 20 Minuten, vor oder nach, vorzugsweise vor dem Zeitpunkt t_1 . Der Dosierung t_4 erfolgt bevorzugt zeitlich mindestens 1 Minute, vorzugsweise mindestens 2 Minuten und insbesondere zwischen 5 und 40 Minuten, insbesondere zwischen 7 und 35 Minuten, vor oder nach, vorzugsweise nach dem Zeitpunkt t_2 .

Die Figur 1 zeigt ein Reinigungsmitteldosiersystem 101, mit einem Dosiergerät 102 und einer Kartusche 103. Die Kartusche weist eine Kammer 104 zur Bevorratung von Wirkstoffzusammensetzung auf. Zum wahlweise Verschließen und Öffnen der Kammer ist ggf. ein Schieber 105 mit einem Griff 107 vorgesehen. Durch Verschieben des Schiebers 105 wird die Spalte 106 verschlossen oder geöffnet. Innerhalb der Spalte 106 ist zusätzlich eine Membran – hier nicht weiter dargestellt – angebracht.

Des Weiteren ist an einer Außenwand einer Kammer 109 zur Bevorratung von Zubereitung eine Membran 108 angebracht, durch welche bei Entleerung der Kammer 109 ein Unterdruck in dieser Kammer 109 verhindert wird.

Patentansprüche:

1. Reinigungsmittelangebotsform, umfassend

- a) eine flüssige (20°C) Reinigungsmittelzubereitung A, enthaltend
 - a1) Gerüststoff;
 - a2) Komplexbildner
- b) eine flüssige (20°C) von der Reinigungsmittelzubereitung A verschiedene Reinigungsmittelzubereitung B, enthaltend
 - b1) mindestens eine reinigungsaktiven Enzymzubereitung sowie
 - b2) optional mindestens ein nichtionisches Tensidsowie
- c) gegebenenfalls eine flüssige (20°C) von der Reinigungsmittelzubereitung A und B verschiedene Reinigungsmittelzubereitung C, enthaltend
 - c1) ein Acidifizierungsmittel, sowie optional weniger als 1 Gew.-%, bevorzugt weniger als 0,5 Gew.-%, insbesondere weniger als 0,1 Gew.-% Enzymzubereitung, und
- d) ein Verpackungsmittel, in welchem die Reinigungsmittelzubereitungen A und/oder B sowie ggf. C getrennt voneinander vorliegen, dadurch gekennzeichnet, dass es eine von den anderen Reinigungsmittelzubereitungen räumlich getrennte Bleichmittelzubereitung E umfasst.

2. Reinigungsmittelangebotsform nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass die Bleichmittelzubereitung E mindestens eine Oxidationsmittel, bevorzugt ein Oxidationsmittel auf Chlorbasis ist, wobei das Oxidationsmittel bevorzugt ausgewählt ist aus Chlordioxid, Calciumhypochlorit, Kaliumhypochlorit, Natriumhypochlorit, insbesondere umfasst die Bleichmittelzubereitung als Oxidationsmittel Natriumhypochlorid.

3. Reinigungsmittelangebotsform nach einem der vorherigen Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, wobei das mindestens eine Oxidationsmittel in der Bleichmittelzubereitung E, bevorzugt das Alkalimetallhypochlorit, in 0,1 bis 8,0 Gew.-%, bevorzugt in 0,15 bis 3,0 Gew.-%, und stärker bevorzugt in 0,2 bis 1,0 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht von Bleichmittelzubereitung, enthalten ist.

4. Reinigungsmittelangebotsform nach einem der vorherigen Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass die Bleichmittelzubereitung E, bevorzugt umfassend Alkalimetallhypochlorit, weiterhin ein Phosphonat, bevorzugt in einer Menge von 0,01 bis 15,0 Gew.-%, vorzugsweise 0,05 bis 12,0 Gew.-% und insbesondere 0,1 bis 10,0 Gew.-%.

5. Reinigungsmittelangebotsform nach einem der vorherigen Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass die Reinigungsmittelzubereitung A, bezogen auf ihr Gesamtgewicht, 2 bis 50 Gew.-%, vorzugsweise 6 bis 45 Gew.-% und insbesondere 10 bis 40 Gew.-% Gerüststoff enthält und/oder der Gerüststoff a1) ausgewählt ist aus der Gruppe der Carbonate, der Hydrogencarbonate, der Citrate, der Silikate, der polymeren Carboxylate und der Sulfonsäuregruppen-haltige Polymere.

6. Reinigungsmittelangebotsform nach einem der vorherigen Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass der Komplexbildner a2) ausgewählt ist aus der Gruppe Hydroxyethylethylendiamintriessigsäure, Ethylendiamintetraessigsäure, Diethylentriaminpentaessigsäure, Glutaminsäurediessigsäure, insbesondere L-Glutaminsäure-*N,N*-diessigsäure, Iminodi-bernsteinsäure, Hydroxyimino-dibernsteinsäure, Methylglycindiessigsäure, Asparaginsäure-diessigsäure, Hydroxyethan-1,1-diphosphonsäure oder Diethylentriaminpenta-(methylenphosphonsäure) sowie deren Salzen oder deren Mischungen, bevorzugt L-Glutaminsäure-*N,N*-diessigsäure und/oder Methylglycindiessigsäure sowie deren Salze und/oder die Reinigungsmittelzubereitung A 2 bis 60 Gew.-%, vorzugsweise 4 bis 55 Gew.-% und insbesondere 8 bis 50 Gew.-% Komplexbildner enthält.

7. Reinigungsmittelangebotsform nach einem der vorherigen Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass die Reinigungsmittelzubereitung B ein reinigungsaktives Enzym aus der Gruppe der Amylasen und/oder Proteasen und/oder Cellulasen und/oder Hemicellulasen und/oder Lipasen, insbesondere Amylasen und/oder Proteasen, bevorzugt in einer Menge von 0,01 bis 5 Gew.-%, bevorzugt 0,05 bis 2,5 Gew.-%, , insbesondere 0,1 bis 1,5 Gew.-% an aktivem Enzymprotein bezogen auf das Gesamtgewicht von Reinigungsmittelzubereitung B, enthält.

8. Reinigungsmittelangebotsform nach einem der vorherigen Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass die Reinigungsmittelzubereitung B, bezogen auf ihr Gesamtgewicht, 30 Gew.-% und weniger, vorzugsweise 25 Gew.-% und weniger, insbesondere 15 Gew.-% und weniger Wasser enthält und/oder die Reinigungsmittelzubereitung B organisches Lösungsmittel, vorzugsweise ausgewählt aus Glycerin, 1,2-Propylenglycol, 1,3-Propylenglycol, Dipropylenglycol sowie Polyethylenglycolen, insbesondere 1,2-Propylenglycol enthält, wobei der Gewichtsanteil des 1,2-Propylenglycols, bezogen auf das Gesamtgewicht der Reinigungsmittelzubereitung, vorzugsweise 5 bis 80 Gew.-%, bevorzugt 10 bis 60 Gew.-% und insbesondere 20 bis 50 Gew.-% beträgt.

9. Reinigungsmittelangebotsform nach einem der vorherigen Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass die Reinigungsmittelzubereitung B und/oder C Tenside jeweils in einer Menge von 5 bis 35 Gew.-%, insbesondere 10 bis 30 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der jeweiligen Zubereitung, enthält.

10. Reinigungsmittelangebotsform nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass die Reinigungsmittelzubereitung C das Acidifizierungsmittel c1) ausgewählt aus Ameisensäure, Weinsäure, Bernsteinsäure, Malonsäure, Adipinsäure, Maleinsäure,

Fumarsäure, Oxalsäure und/oder Polyacrylsäure, insbesondere Ameisensäure, Essigsäure und/oder Citronensäure, und/oder die Reinigungsmittelzubereitung C das Acidifizierungsmittel c1) bevorzugt in Mengen von 0,1 bis 12 Gew.-%, besonders bevorzugt 0,2 bis 10 Gew.-% und insbesondere 0,3 bis 8,0 Gew.-%, jeweils bezogen auf das Gesamtgewicht der Reinigungsmittelzubereitung C, enthält.

11. Reinigungsmittelangebotsform nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass die Reinigungsmittelzubereitung C einen Glaskorrosionsinhibitor c2) enthält, der bevorzugt ausgewählt ist aus Polyalkyleniminien, insbesondere Polyethyleniminien, und/oder wasserlöslichen Zinksalzen, bevorzugt Zinkchlorid, Zinksulfat und/oder Zinkacetat, besonders bevorzugt Zinkacetat, und/oder die Reinigungsmittelzubereitung C den Glaskorrosionsinhibitor c2) bevorzugt in Mengen von 0,01 Gew.-% bis 5 Gew.-%, besonders bevorzugt von 0,05 Gew.-% bis 3 Gew.-%, insbesondere von 0,1 Gew.-% bis 2 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der Reinigungsmittelzubereitung C, enthält.

12. Reinigungsmittelangebotsform nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass die Reinigungsmittelzubereitung C ein Hydrotrop c3) enthält, welches bevorzugt ausgewählt ist aus Xylolsulfonat, Cumolsulfonat, und/oder *N*-Methylacetamid, besonders bevorzugt Cumolsulfonat und/oder Xylolsulfonat, insbesondere Cumolsulfonat, und/oder die Reinigungsmittelzubereitung C das Hydrotrop c3) in einer Menge von 2 bis 25 Gew.-%, insbesondere von 4 bis 20 Gew.-% und besonders bevorzugt in einer Menge von 6 bis 15, beispielsweise von 7 bis 12 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der Reinigungsmittelzubereitung C, enthält.

13. Verwendung einer Reinigungsmittelangebotsform nach einem der vorherigen Ansprüche als Reinigungsmittelreservoir für

- i) ein unbeweglich in den Innenraum einer Geschirrspülmaschine integriertes Dosiergerät oder
- ii) ein für die Positionierung im Innenraum einer vorgesehenes bewegliches Dosiergerät.

14. Verwendung einer Reinigungsmittelangebotsform nach einem der vorherigen Ansprüche zur Befüllung

- i) einer unbeweglich in den Innenraum einer Geschirrspülmaschine integrierten Kartusche eines Dosiersystems oder
- ii) einer für die Positionierung im Innenraum einer Geschirrspülmaschine vorgesehenen beweglichen Kartusche eines Dosiersystems

mit einer für die mindestens zweimalige, vorzugsweise mindestens viermalige und insbesondere mindestens achtmalige Durchführung eines maschinellen Geschirrspülverfahrens bzw. maschinellen Textilwaschverfahrens ausreichenden Menge dieser Reinigungsmittelangebotsform.

15. Reinigungsmitteldosiersystem, umfassend

- a) eine Reinigungsmittelangebotsform nach einem der vorherigen Ansprüche, umfassend eine für die mindestens zweimalige, vorzugsweise mindestens viermalige und insbesondere mindestens achtmalige Durchführung eines maschinellen Geschirrspülverfahrens ausreichende Menge an Bleichmittelzubereitung E sowie an Reinigungsmittelzubereitungen A und/oder B und/oder C;
- b) ein mit der Reinigungsmittelangebotsform lösbar verbundenes Dosiergerät.

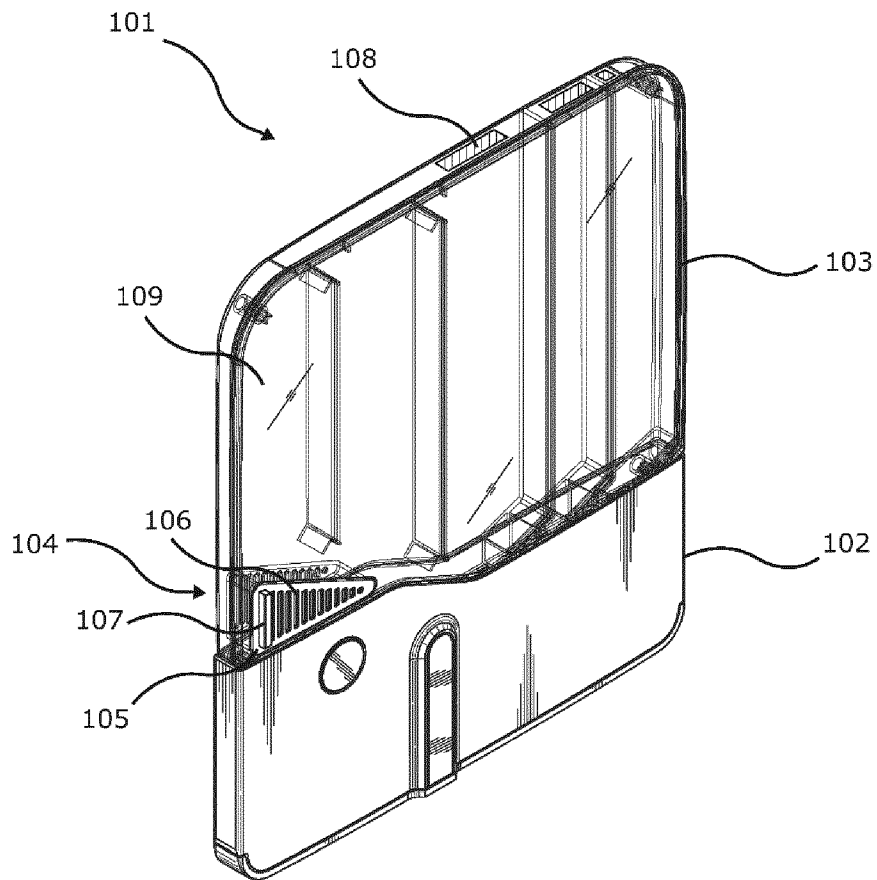
16. Verwendung einer Reinigungsmittelangebotsform oder eines Reinigungsmitteldosiersystems nach einem der vorherigen Ansprüche zur Geschirreinigung in einem maschinellen Geschirrspülverfahren.

17. Maschinelles Geschirrspülverfahren unter Einsatz einer Reinigungsmittelangebotsform oder eines Reinigungsmitteldosiersystems nach einem der vorherigen Ansprüche, in dessen Verlauf aus einer im Innenraum der Geschirrspülmaschine befindlichen Kartusche

- eine Teilmenge a der in der Kartusche befindlichen Reinigungsmittelzubereitung A in den Innenraum der Geschirrspülmaschine dosiert wird, wobei eine Restmenge der in der Kartusche befindlichen Reinigungsmittelzubereitung bis zum Ende des Geschirrspülverfahrens in der Kartusche verbleibt, dadurch gekennzeichnet, dass diese Restmenge mindestens der doppelten, vorzugsweise mindestens der vierfachen und insbesondere mindestens der achtfachen Menge der Teilmenge a entspricht; und/oder
- eine Teilmenge b der in der Kartusche befindlichen Reinigungsmittelzubereitung B in den Innenraum der Geschirrspülmaschine dosiert wird, wobei eine Restmenge der in der Kartusche befindlichen Reinigungsmittelzubereitung bis zum Ende des Geschirrspülverfahrens in der Kartusche verbleibt, dadurch gekennzeichnet, dass diese Restmenge mindestens der doppelten, vorzugsweise mindestens der vierfachen und insbesondere mindestens der achtfachen Menge der Teilmenge b entspricht; sowie
- ggf. eine Teilmenge c der in der Kartusche gegebenenfalls befindlichen Reinigungsmittelzubereitung C in den Innenraum der Geschirrspülmaschine dosiert wird, wobei eine Restmenge der in der Kartusche befindlichen Reinigungsmittelzubereitung bis zum Ende des Geschirrspülverfahrens in der Kartusche verbleibt, dadurch gekennzeichnet, dass diese Restmenge mindestens der doppelten, vorzugsweise mindestens der vierfachen und insbesondere mindestens der achtfachen Menge der Teilmenge c entspricht, und
- eine Teilmenge e der in der Kartusche befindlichen Bleichmittelzubereitung E in den Innenraum der Geschirrspülmaschine dosiert wird, wobei eine Restmenge der in der Kartusche befindlichen Reinigungsmittelzubereitung bis zum Ende des Geschirrspülverfahrens in der Kartusche verbleibt, dadurch gekennzeichnet, dass diese Restmenge mindestens der doppelten, vorzugsweise mindestens der vierfachen und insbesondere mindestens der achtfachen Menge der Teilmenge e entspricht.

Zeichnungen:

Figur 1:



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/EP2020/050893

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER		
<i>C11D 11/00</i> (2006.01)i; <i>C11D 17/04</i> (2006.01)i; <i>C11D 3/33</i> (2006.01)i; <i>C11D 3/10</i> (2006.01)i; <i>C11D 3/08</i> (2006.01)i; <i>C11D 3/20</i> (2006.01)i; <i>C11D 3/37</i> (2006.01)i; <i>C11D 3/386</i> (2006.01)i; <i>C11D 3/395</i> (2006.01)i		
According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC		
B. FIELDS SEARCHED		
Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) C11D		
Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched		
Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used) EPO-Internal, WPI Data		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	WO 2012126536 A1 (HENKEL AG & CO KGAA [DE]; BENDA KONSTANTIN [DE] ET AL.) 27 September 2012 (2012-09-27) cited in the application page 5, line 19 - line 22 page 18, line 35 - page 19, line 14 page 23, line 10 - line 34 page 29, line 7 - line 32 page 30 - page 35; claims 1-10; examples 4-6, 8, 9	1-17
X	DE 102010030021 A1 (HENKEL AG & CO KGAA [DE]) 15 December 2011 (2011-12-15) paragraph [0092] - paragraph [0097] paragraph [0129] - paragraph [0135] paragraphs [0142], [0168]; claims 1-11; examples 18-20, 38-40, 42-44	1-17
X	DE 102010028482 A1 (HENKEL AG & CO KGAA [DE]) 03 November 2011 (2011-11-03) paragraph [0067] - paragraph [0069] paragraph [0080] - paragraph [0104] paragraph [0135]; claims 1-10; examples 38-40	1-17
<input checked="" type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C. <input checked="" type="checkbox"/> See patent family annex.		
* Special categories of cited documents: "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance "E" earlier application or patent but published on or after the international filing date "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art "&" document member of the same patent family		
Date of the actual completion of the international search 10 April 2020		Date of mailing of the international search report 22 April 2020
Name and mailing address of the ISA/EP European Patent Office p.b. 5818, Patentlaan 2, 2280 HV Rijswijk Netherlands Telephone No. (+31-70)340-2040 Facsimile No. (+31-70)340-3016		Authorized officer Cetinkaya, Murat Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/EP2020/050893

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	GB 2400608 A (RECKITT BENCKISER NV [NL]) 20 October 2004 (2004-10-20) claims 1, 2, 7	1-17
.....		

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.

PCT/EP2020/050893

Patent document cited in search report			Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)			Publication date (day/month/year)
WO	2012126536	A1	27 September 2012	DE 102011005980	A1		27 September 2012
				WO 2012126536	A1		27 September 2012
DE	102010030021	A1	15 December 2011	DE 102010030021	A1		15 December 2011
				WO 2011157630	A1		22 December 2011
DE	102010028482	A1	03 November 2011	DE 102010028482	A1		03 November 2011
				WO 2011138165	A1		10 November 2011
GB	2400608	A	20 October 2004	NONE			

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2020/050893

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES INV. C11D11/00 C11D17/04 C11D3/33 C11D3/10 C11D3/08 C11D3/20 C11D3/37 C11D3/386 C11D3/395 ADD. Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPC) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPC					
B. RECHERCHIERTER GEBIETE Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole) C11D Recherchierte, aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe) EPO-Internal, WPI Data					
C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN					
Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile				Betr. Anspruch Nr.
X	WO 2012/126536 A1 (HENKEL AG & CO KGAA [DE]; BENDA KONSTANTIN [DE] ET AL.) 27. September 2012 (2012-09-27) in der Anmeldung erwähnt Seite 5, Zeile 19 - Zeile 22 Seite 18, Zeile 35 - Seite 19, Zeile 14 Seite 23, Zeile 10 - Zeile 34 Seite 29, Zeile 7 - Zeile 32 Seite 30 - Seite 35; Ansprüche 1-10; Beispiele 4-6, 8, 9 -----				1-17
X	DE 10 2010 030021 A1 (HENKEL AG & CO KGAA [DE]) 15. Dezember 2011 (2011-12-15) Absatz [0092] - Absatz [0097] Absatz [0129] - Absatz [0135] Absätze [0142], [0168]; Ansprüche 1-11; Beispiele 18-20, 38-40, 42-44 ----- -/--				1-17
<input checked="" type="checkbox"/> Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen <input checked="" type="checkbox"/> Siehe Anhang Patentfamilie					
* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen : "A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist "E" frühere Anmeldung oder Patent, die bzw. das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist "L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt) "O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht "P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist			"T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist "X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden "Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist "&" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist		
Datum des Abschlusses der internationalen Recherche			Absenddatum des internationalen Recherchenberichts		
10. April 2020			22/04/2020		
Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Fax: (+31-70) 340-3016			Bevollmächtigter Bediensteter Cetinkaya, Murat		

C. (Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	DE 10 2010 028482 A1 (HENKEL AG & CO KGAA [DE]) 3. November 2011 (2011-11-03) Absatz [0067] - Absatz [0069] Absatz [0080] - Absatz [0104] Absatz [0135]; Ansprüche 1-10; Beispiele 38-40	1-17
A	----- GB 2 400 608 A (RECKITT BENCKISER NV [NL]) 20. Oktober 2004 (2004-10-20) Ansprüche 1, 2, 7 -----	1-17

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2020/050893

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
WO 2012126536 A1	27-09-2012	DE 102011005980 A1 WO 2012126536 A1	27-09-2012 27-09-2012
DE 102010030021 A1	15-12-2011	DE 102010030021 A1 WO 2011157630 A1	15-12-2011 22-12-2011
DE 102010028482 A1	03-11-2011	DE 102010028482 A1 WO 2011138165 A1	03-11-2011 10-11-2011
GB 2400608 A	20-10-2004	KEINE	