

(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 2020/152004 A1

(51) Internationale Patentklassifikation:

CIID 11/00 (2006.01) *CIID 3/20* (2006.01)
CIID 17/04 (2006.01) *CIID 3/37* (2006.01)
CIID 3/08 (2006.01) *CIID 3/386* (2006.01)
CIID 3/10 (2006.01) *CIID 3/50* (2006.01)

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP2020/050891

(22) Internationales Anmeldedatum:

15. Januar 2020 (15.01.2020)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:

10 2019 200 702.3

21. Januar 2019 (21.01.2019) DE

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

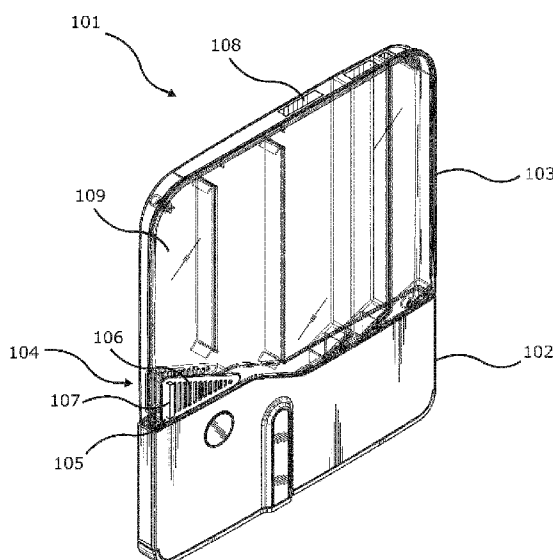
(72) Erfinder: **KESSLER, Arnd**; Schellberg 17, 40789 Monheim am Rhein (DE). **DOERING, Thomas**; Alexander-Schmorell-Weg 6, 41540 Dormagen (DE). **RUIZ HERNANDEZ, Robert**; Karl-Anton-Str. 14, 40211 Düsseldorf (DE).

(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: MULTI-COMPONENT CLEANING SYSTEM

(54) Bezeichnung: MEHRKOMPONENTIGES REINIGUNGSSYSTEM

Figur 1:



(57) **Abstract:** The invention relates to a cleaning agent form, comprising, separated from each other in a packaging, a) a liquid, phosphate-free cleaning agent preparation A, containing a1) a builder; and/or b) a liquid, phosphate-free cleaning agent preparation B, containing b1) at least 5% by weight of at least one cleaning-active enzyme preparation, and c) optionally a liquid cleaning agent preparation C, containing c1) an acidifying agent, c2) a glass corrosion inhibitor, a storage means for storing the active ingredient composition being stationarily or removably provided in and/or on the packaging, and the storage means comprising at least one membrane and an active ingredient composition, comprising at least one fragrance D. 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 using the cleaning agent form or the cleaning agent dosing system, the at least one fragrance D being dosed continuously into the interior of the dishwasher.

(57) **Zusammenfassung:** Reinigungsmittelangebotsform, umfassend in einem Verpackungsmittel jeweils voneinander getrennt, a) eine flüssige, phosphatfreie Reinigungsmittelzubereitung A, enthaltend a1) Gerüststoff; und/oder b) eine flüssige phosphatfreie Reinigungsmittelzubereitung B enthaltend b1) mindestens 5 Gew.-% mindestens einer



WO 2020/152004 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)

reinigungsaktiven Enzymzubereitung sowie c) gegebenenfalls eine flüssige Reinigungsmittelzubereitung C, enthaltend c1) ein Acidifizierungsmittel, c2) einen Glaskorrosionsinhibitor, wobei sich in und/oder an dem Verpackungsmittel fest oder lösbar angeordnet, ein Mittel zur Bevorratung mit Wirkstoffzusammensetzung befindet, welches mindestens eine Membran und eine Wirkstoffzusammensetzung, umfassend mindestens einen Duftstoff D, 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 Dosiergerät. Reinigungsmitteldosiersystem, umfassend a) die Reinigungsmittelangebotsform, b) ein mit der Reinigungsmittelangebotsform lösbar verbundenes Dosiergerät. Maschinelles Geschirrspülverfahren unter Einsatz der Reinigungsmittelangebotsform oder des Reinigungsmitteldosiersystems wobei der mindestens eine Duftstoff D kontinuierlich in den Innenraum der Geschirrspülmaschine dosiert wird.

„Mehrkomponentiges Reinigungssystem“

Die Erfindung betrifft ein Reinigungsmittelsystem, welches in einem Verpackungsmittel getrennt voneinander, mindestens eine enzymhaltige sowie mindestens eine gerüststoffhaltige Zubereitung und ein Mittel zur Abgabe einer Wirkstoffzusammensetzung, umfassend mindestens einen Duftstoff, umfasst, wobei das Mittel mindestens eine Membran, bevorzugt mindestens eine Polymerfolie, insbesondere mindestens eine semipermeable Polymerfolie umfasst.

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. Es wird auch beschrieben, dass darin Duftstoffe enthalten sein können.

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 Geschirrrreinigung 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.

Duftfänger und/oder Duftstoffe, die in flüssigen Formulierungen enthalten sind, können zwar durch die Freisetzung in jedem Spülgang diese Gerüche kurzfristig überdecken, das ist aber insbesondere bei oft mehrere Tage auseinander liegenden Spülzyklen nicht ausreichend, um eine zwischenzeitlich entstehende Geruchsbelastung deutlich zu reduzieren. Aus den entsprechend verpackten flüssigen Formulierungen können diese Duftfänger und/oder Duftstoffe auch nicht zwischen den Zyklen austreten, da dies durch die geschlossene Konstruktion und die Steuerung der Mehrfachdosiersysteme verhindert wird.

Auch sind die Duftstoffe in den flüssigen Formulierungen den oben genannten Temperaturschwankungen häufiger ausgesetzt, und halten in flüssiger Umgebung diesen Schwankungen schlechter Stand. Sie zersetzen sich aufgrund dieser Temperaturschwankungen in den flüssigen Systemen häufig im Verlaufe der Zeit, so dass am Ende wenig bis gar keine Bekämpfung von Schlechtgerüchen und/oder Beduftung des Innenraums der Maschine durch die Freisetzung des Reinigungsmittels stattfindet.

Die Aufgabe der vorliegenden Anmeldung bestand demnach in der Bereitstellung einer Reinigungsmittelangebotsform, welche eine Bekämpfung von Schlechtgerüchen und/oder eine ausreichende Beduftung des Innenraums herbeiführt, auch wenn mehrere Tage zwischen den einzelnen Nutzungszyklen liegen. Dieses System soll insbesondere für den Verbraucher wenig aufwendig sein.

Ein erster Gegenstand der vorliegenden Anmeldung ist daher eine Reinigungsmittelangebotsform, umfassend in einem Verpackungsmittel jeweils voneinander getrennt,

- a) eine flüssige (20°C), phosphatfreie Reinigungsmittelzubereitung A, enthaltend

- a1) Gerüststoff;
- a2) optional Komplexbildner
- und/oder
- b) eine flüssige (20°C) von der Reinigungsmittelzubereitung A verschiedene phosphatfreie Reinigungsmittelzubereitung B enthaltend
 - b1) mindestens 5 Gew.-% mindestens einer reinigungsaktiven Enzymzubereitung sowie
- c) ggf. eine flüssige (20°C) Reinigungsmittelzubereitung C,
 - enthaltend
 - c1) ein Acidifizierungsmittel,
 - c2) einen Glaskorrosionsinhibitor,
 - c3) optional ein nichtionisches Tensid,
 - c4) optional ein Hydrotrop, und
 - c5) optional weniger als 1 Gew.-%, bevorzugt weniger als 0,5 Gew.-%, insbesondere weniger als 0,1 Gew.-%),

wobei sich in und/oder an dem Verpackungsmittel fest oder lösbar angeordnet, ein Mittel zur Bevorratung mit Wirkstoffzusammensetzung befindet, welches mindestens eine Membran, bevorzugt mindestens eine Polymerfolie, insbesondere mindestens eine semipermeable Polymerfolie, und eine Wirkstoffzusammensetzung, umfassend mindestens einen Duftstoff D, umfasst.

Überraschenderweise wurde gefunden, dass die Bereitstellung der Wirkstoffzusammensetzung in dem Verpackungsmittel dazu führt, dass der Duft bzw. die Bekämpfung der Schlechtgerüche länger anhaltend ist, als wenn diese Wirkstoffe in ein oder mehreren der flüssigen Reinigungsmittelzubereitungen enthalten wären.

In und/oder an dem Verpackungsmittel fest oder lösbar angeordnet, befindet sich ein Mittel zur Bevorratung mit Wirkstoffzusammensetzung, welches mindestens eine Membran, bevorzugt eine Polymerfolie, bevorzugt eine semipermeable Polymerfolie, und eine Wirkstoffzusammensetzung, umfassend mindestens einen Duftstoff D, umfasst.

Die Wirkstoffzusammensetzung ist dabei in/an dem Verpackungsmittel so untergebracht, dass sie von Luft auch zwischen den Spülgängen durchströmt werden kann. Dabei wird der mindestens eine Duftstoff D aus der Wirkstoffzusammensetzung an die Spülflotte und/oder die Luft abgegeben und kann so seine Wirkung entfalten.

Der allgemeine Begriff des Duftstoffes im Sinne der Erfindung steht im Einklang mit der üblichen Definition, d.h. es handelt sich üblicherweise um Stoffe, die durch ihren Geruch, insbesondere durch ihren für den Menschen angenehmen Geruch wahrnehmbar sind. Hierzu zählen vorzugsweise auch die Aromastoffe. Als Duftstoffe werden erfindungsgemäß ätherische Öle,

Blütenöle, Extrakte aus pflanzlichen und animalischen Drogen, aus Naturprodukten, isolierte Komponenten (Isolate) sowie halbsynthetische und vollsynthetische einheitliche Duftstoffe sowie deren Gemische verstanden.

Als Parfümöle bzw. Duftstoffe können im Rahmen der vorliegenden Erfindung einzelne Duftstoffverbindungen, z.B. die synthetischen Produkte vom Typ der Ester, Ether, Aldehyde, Ketone, Alkohole und Kohlenwasserstoffe verwendet werden. Bevorzugt werden jedoch Mischungen verschiedener Duftstoffe verwendet, die gemeinsam eine ansprechende Duftnote erzeugen. Solche Parfümöle können auch natürliche Duftstoffgemische 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 Duftstoff 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 Duftstoffe Molmassen bis etwa 200 Dalton, während Molmassen von 300 Dalton und darüber eher eine Ausnahme darstellen. Auf Grund der unterschiedlichen Flüchtigkeit von Duftstoffen verändert sich der Geruch eines aus mehreren Duftstoffen 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 Duftstoffen besteht. Bei der Komposition von Parfüms können leichter flüchtige Duftstoffe beispielsweise an bestimmte Fixative gebunden werden, wodurch ihr zu schnelles Verdampfen verhindert wird. Bei der nachfolgenden Einteilung der Duftstoffe in "leichter flüchtige" bzw. "haftfeste" Duftstoffe ist also über den Geruchseindruck und darüber, ob der entsprechende Duftstoff 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.

Weiterhin sind erfindungsgemäß neben den vorstehend genannten eigentlichen Duftstoffen auch solche Stoffe umfasst, die als Duftfänger bzw. geruchshemmend wirken können. Als Duftfänger (oder wie im weiteren auch synonym verwendet Geruchsneutralisatoren oder Duftneutralisatoren, Agentien gegen Malodour oder Schlechtgerüche) sind beispielsweise die bekannten Rícenolate, 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. Zinkricinoleat 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. Besonders bevorzugt sind Duftfänger, wie z.B. Zinkricinoleat, Cyclodextrine, 2-menthyl-5-cyclohexylpentanol und 1-Cyclohexylethanol, insbesondere Zinkricinoleat.

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 1 bar.

Das Mittel, welches sich in und/oder an dem Verpackungsmittel fest oder lösbar angeordnet befindet, kann beispielsweise ein Pouch, bevorzugt ein wasserunlöslicher Pouch, und/oder eine zusätzliche Kammer sein. Die zusätzliche Kammer kann sich daher bevorzugt im Verpackungsmittel fest angeordnet befinden. Dabei umfasst das Mittel eine Wirkstoffzusammensetzung, welche mindestens einen Duftstoff D umfasst, und mindestens eine Membran, bevorzugt eine Polymerfolie, insbesondere eine semipermeable Polymerfolie.

Gemäß einer bevorzugten Ausführungsform ist die Membran, insbesondere die Polymerfolie in Wasser (20°C) nicht löslich.

Insbesondere bevorzugt werden die entsprechenden Ausgestaltungen in der WO2012/126536 A1, auf deren Offenbarung hiermit in vollem Umfang Bezug genommen.

Eine Membran im Sinne der vorliegenden Erfindung ist eine dünne Abtrennung oder Umhüllung, die eine selektive Durchlässigkeit für bestimmte Inhaltsstoffe besitzt.

Gemäß einer bevorzugten Ausführungsform der Reinigungsmittelangebotsform ist die Membran, bevorzugt die Polymerfolie, insbesondere die semipermeable Polymerfolie, so angeordnet, dass sie eine Abgabe des mindestens einen Duftstoffes D an die Umgebung, bevorzugt den Innenraum einer Geschirrspülmaschine, ermöglicht.

Semipermeabel im Sinne der vorliegenden Erfindung bedeutet, dass die Membran, (Abtrennung bzw. Umhüllung), die bevorzugt durch die Polymerfolie gebildet wird, für Flüssigkeiten nicht durchlässig ist. Semipermeabel bedeutet in diesem Fall, dass das flüssige Wasser bzw. die Spülflotte nicht in der Lage ist, durch die semipermeable Membran zu dringen und mit der Wirkstoffzusammensetzung, umfassend mindestens einen Duftstoff D, in direkten Kontakt zu kommen.

Insbesondere weist die Membran, insbesondere die Polymerfolie, insbesondere die semipermeable Polymerfolie, im wesentlichen keine Durchlässigkeit für Wasser und/oder organische Flüssigkeiten (jeweils flüssiger Aggregatzustand bei 20 °C) auf. Insbesondere weist die Abtrennung bzw. Umhüllung im wesentlichen keine Durchlässigkeit bei 20 °C für Wasser (flüssig) auf.

„Im wesentlichen keine Durchlässigkeit“ im Sinne der vorliegenden Erfindung bedeutet bevorzugt, dass pro vollständig durchlaufenem Geschirrspülzyklus weniger als 0,1 g Wasser pro cm² Membran die Folie durchdringt. Bevorzugt dringt dabei weniger als 0,01g/cm² Wasser pro Zyklus, insbesondere besonders bevorzugt <0,001g/cm²/Zyklus ein. Dies kann dadurch gemessen werden, dass ein Geschirrspülzyklus, bevorzugt in einer Bosch SMS68M62, Eco-Programm in Anwesenheit einer Membran durchgeführt wird.

Dabei wird die entsprechende quadratische Membran mit einem Durchmesser von zwei Quadratzentimetern eingespannt in einen mit einem Rahmen versehenen nicht wasserdurchlässigen Kunststoffkasten. Der Kasten wird vor/nach dem durchlaufenen Geschirrspülprozess (inkl. Abkühlen auf 20 °C) gewogen und die Differenz bestimmt. Daraus wird dann der entsprechende Permeabilitätswert berechnet.

Die Membran weist bevorzugt eine Dicke, d.h. die Richtung ihrer geringsten Raumausdehnung, von 1 µm bis 1000 µm, besonders bevorzugt eine Dicke von 10 bis 800 µm, ganz besonders bevorzugt eine Dicke von 50 bis 600 µm auf.

Die Membran, insbesondere die mindestens eine Polymerfolie, bevorzugt die mindestens eine semipermeable Polymerfolie, dient dazu, die in dem Mittel befindliche Wirkstoffzusammensetzung zurückzuhalten, so dass keine unkontrollierte Abgabe, insbesondere eine vollständige Entleerung zu einem Zeitpunkt x, sondern eine kontrollierte Abgabe, bevorzugt zu verschiedenen Zeitpunkten, insbesondere kontinuierlich über einen längeren Zeitraum an die Umgebung möglich ist. Bevorzugt erfolgt die kontinuierliche Abgabe über einen Zeitraum von mindestens einem Tag, insbesondere von mindestens 7 Tagen, insbesondere von mindestens 15 Tagen.

Damit eine Abgabe des mindestens einen Duftstoffes aus der Wirkstoffzusammensetzung an die Umgebung, insbesondere in den Innenraum der Geschirrspülmaschine, ermöglicht wird, steht die Wirkstoffzusammensetzung bevorzugt mindestens zum Teil in Kontakt mit der Membran.

Das Mittel zur Bevorratung mit Wirkstoffzusammensetzung, welches mindestens eine Membran, bevorzugt eine Polymerfolie, bevorzugt eine semipermeable Polymerfolie umfasst, kann beispielsweise durch Tiefziehen einer Polymerfolie, bevorzugt der Polymerfolie, insbesondere der semipermeablen Polymerfolie und anschließende Füllung mit der Wirkstoffzusammensetzung und

anschließender Schließung des Beutels mit einer weiteren Folie, insbesondere einer weiteren semipermeablen Polymerfolie erzeugt werden.

Gemäß einer weiteren Ausführungsform kann die mindestens eine Membran aus mehreren Polymerfolien zusammengesetzt sein. Dies können beispielsweise Polymerfolien aus dem ähnlichem und/oder gleichen Material (mit oder ohne einen Zwischenraum) von gleicher oder unterschiedlicher Dicke sein. In einer anderen Ausführungsform können die Membran aus mehreren, z.B. zwei oder mehr unterschiedlichen Polymerfolien (mit oder ohne einen Zwischenraum) aufgebaut sein. Dies ist vorteilhaft, da somit die Funktionalitäten der Membran besonders gut auf die Notwendigkeiten eingestellt werden kann.

Bevorzugt ist das Mittel in dem Verpackungsmittel zur Bevorratung mit Wirkstoffzusammensetzung fest angeordnet. Insbesondere bevorzugt ist das Mittel eine Kammer, die sich in dem Dosiersystem oder der Kartusche befindet.

Diese Kammer weist dabei bevorzugt eine Öffnung auf. Die Wirkstoffzusammensetzung und die Membran können darin fest oder lösbar angeordnet sein. Es ist beispielsweise auch möglich, dass ein Austausch der Wirkstoffzusammensetzung ermöglicht werden kann.

Bevorzugt ist es, wenn die Kammer durch mindestens eine Membran, bevorzugt die mindestens eine Polymerfolie, bevorzugt die mindestens eine semipermeable Polymerfolie, verschlossen ist, so dass die Wirkstoffzusammensetzung, umfassend mindestens einen Duftstoff D, nicht direkt aus der Kammer austreten kann, sondern eine kontrollierte Freisetzung, insbesondere über einen längeren Zeitraum ermöglicht.

Diese Ausführungsform ist beispielsweise dadurch möglich, dass die Wirkstoffzusammensetzung in die Öffnung der Kammer in einem Pouch aus einer Polymerfolie, insbesondere umfassend eine semipermeable Polymerfolie, bzw. umhüllt von der Membran, insbesondere der Polymerfolie, insbesondere der semipermeablen Polymerfolie, eingesetzt wird.

Die Kammer kann in einer anderen bevorzugten Ausführungsform aber auch an der Öffnung durch die mindestens eine Membran, bevorzugt Polymerfolie, insbesondere semipermeable Polymerfolie verschlossen sein. Dann wird die Wirkstoffzusammensetzung bevorzugt vor Gebrauch eingefüllt und dann die Öffnung der Kammer durch die Membran, bevorzugt die Polymerfolie, insbesondere die semipermeable Polymerfolie verschlossen.

Gemäß einer besonders bevorzugten Ausführungsform weist die mindestens eine Membran, insbesondere die mindestens eine Polymerfolie, bevorzugt die mindestens eine semipermeable Polymerfolie eine Beschichtung und/oder eine weitere Folie auf, die wasserlöslich, insbesondere im kalten Wasser (bevorzugt bei 15 °C in einer Minute oder weniger) löslich ist. Dies hat

insbesondere den Vorteil, dass nach Positionierung der Reinigungsmittelangebotsform bzw. des Dosiersystems in die Geschirrspülmaschine durch Abspülen der äußeren Schicht die Freisetzung der eigentlich wirksamen Membran bevorzugt der mindestens einen Polymerfolie, insbesondere der semipermeablen Polymerfolie aktiviert wird. Bevorzugter Weise eignen sich dazu Zusammensetzungen bzw. Filme aus Polyvinylalkohol, welche durch Hydrolyse von Polyvinylacetat hergestellt werden können.

Gemäß einer bevorzugten Ausführungsform umfasst die Membran mindestens eine wasserunlösliche Polymerfolie, bevorzugt eine bei 20 °C wasserunlösliche Polymerfolie.

Besonders bevorzugt umfasst die Membran mindestens eine Polymerfolie, welche nicht durchlässig für Wasser als Flüssigkeit bei 20 °C ist.

Als Polymere, insbesondere wasserunlösliche (bei 20 °C), bevorzugt bei 20 °C wasserunlösliche Polymere, werden vorzugsweise synthetische Polymere eingesetzt. Bevorzugte Polymere sind ausgewählt aus der Gruppe umfassend Ethylen/Vinylacetat- Copolymere, Polyethylen niederer oder hoher Dichte (LDPE, HDPE) oder Gemische derselben, Polypropylen, Polyethylen/Polypropylen-Copolymere, Polyether/Polyamid-Blockcopolymere, Styrol/Butadien-(Block-)Copolymere, Styrol/Isopren-(Block-)Copolymere, Styrol/Ethylen/Butylen-Copolymere, Acrylnitril/Butadien/Styrol-Copolymere, Acrylnitril/Butadien-Copolymere, Polyetherester, Polyisobuten, Polyisopren, Ethylen/Ethylacrylat-Copolymere, Polyamide, Polycarbonat, Polyester, Polyacrylnitril, Polymethyl-methacrylat, Polyurethane, Polyvinylalkohole sowie deren Gemischen.

Polyethylen (PE) ist eine Sammelbezeichnung für zu den Polyolefinen gehörende Polymere mit Gruppierungen des Typs $\text{CH}_2\text{--CH}_2$ als charakteristische Grundeinheit der Polymerkette. Polypropylen (PP) ist die Bezeichnung für thermoplastische Polymere des Propylens mit der allg. Formel $\text{--}(\text{CH}_2\text{--CH}[\text{CH}_3])_n\text{--}$.

Polyether ist eine auf dem Gebiet der Makromolekularen Chemie übergreifende Bezeichnung für Polymere, deren organische Wiederholungseinheiten durch Ether-Funktionalitäten (C–O–C) zusammengehalten werden. Nach dieser Definition gehört eine Vielzahl strukturell sehr unterschiedlicher Polymerer zu den Polyethern, z. B. die Polyalkylenglykole (Polyethylenglykole, Polypropylenglykole und Polyepichlorhydrine) als Polymere von 1,2-Epoxiden, Epoxidharze, Polytetrahydrofurane (Polytetramethylenglykole), Polyoxetane, Polyphenylenether (s. Polyarylether) oder Polyetheretherketone (s. Polyetherketone). Nicht zu den Polyethern werden Polymere mit seitenständigen Ether-Gruppen gerechnet, wie u. a. die Celluloseether, Stärkeether und Vinylether-Polymere.

Zur Gruppe der Polyether zählen weiterhin auch funktionalisierte Polyether, d. h. Verbindungen mit einem Polyether-Gerüst, die an ihren Hauptketten seitlich angeheftet noch andere funktionelle

Gruppen tragen wie z. B. Carboxy-, Epoxy-, Allyl- oder Amino-Gruppen usw. Vielseitig verwendbar sind Block-Copolymere von Polyethern und Polyamiden (sog. Polyetheramide oder Polyether-Blockamide, PEBA).

Als Polyamide (PA) werden Polymere bezeichnet, deren Grundbausteine durch Amid-Bindungen (--NH--CO--) zusammengehalten werden. Natürlich vorkommende Polyamide sind Peptide, Polypeptide und Proteine (Beisp.: Eiweiß, Wolle, Seide). Die synthetischen Polyamide sind bis auf wenige Ausnahmen thermoplastische, kettenförmige Polymere.

Neben den Homopolyamiden haben auch einige Co-Polyamide Bedeutung erlangt. Üblich ist bei diesen eine qualitative und quantitative Angabe der Zusammensetzung z. B. PA 66/6 (80:20) für aus 1,6-Hexandiamin, Adipinsäure und ϵ -Caprolactam im Molverhältnis 80:80:20 hergestellte Polyamide. Wegen ihrer besonderen Eigenschaften werden Polyamide, die ausschließlich aromatische Reste enthalten (z. B. solche aus p-Phenylendiamin und Terephthalsäure), unter der Gattungsbez. Aramide oder Polyaramide zusammengefaßt (Beisp.: Nomex®).

Die am häufigsten verwendeten Polyamid-Typen (v. a. PA 6 und PA 66) bestehen aus unverzweigten Ketten mit mittleren Molmassen von 15 000 bis 50 000 g/mol. Sie sind im festen Zustand teilkristallin und haben Kristallisationsgrade von 30–60%. Eine Ausnahme bilden Polyamide aus Bausteinen mit Seitenketten oder Co-Polyamide aus stark unterschiedlichen Komponenten, die weitgehend amorph sind. Im Gegensatz zu den im allgemeinen milchig-opaken, teilkristallinen Polyamiden sind diese fast glasklar. Die Erweichungstemperatur der gebräuchlichsten Homo-Polyamide liegen zwischen 200 und 260 °C (PA 6: 215–220 °C, PA 66: 255–260 °C).

Polyester ist die Sammelbezeichnung für Polymere, deren Grundbausteine durch Ester-Bindungen (--CO--O--) zusammengehalten werden. Nach ihrem chemischen Aufbau lassen sich die sogenannte Homopolyester in zwei Gruppen einteilen, die Hydroxycarbonsäure-Typen (AB-Polyester) und die Dihydroxy-Dicarbonsäure-Typen (AA-BB-Polyester). Erstere werden aus nur einem einzigen Monomer durch z. B. Polykondensation einer ω -Hydroxycarbonsäure 1 oder durch Ringöffnungspolymerisation cyclischer Ester (Lactone) 2 hergestellt.

Verzweigte und vernetzte Polyester werden bei der Polykondensation von drei- oder mehrwertigen Alkoholen mit polyfunktionellen Carbonsäuren erhalten. Zu den Polyestern werden allgemein auch die Polycarbonate (Polyester der Kohlensäure) gerechnet.

AB-Typ-Polyester (I) sind u. a. Polyglykolsäuren, Polymilchsäuren, Polyhydroxybuttersäure [Poly(3-hydroxybuttersäure)], Poly(ϵ -caprolactone) und Polyhydroxybenzoesäuren.

Rein aliphatische AA-BB-Typ-Polyester (II) sind Polykondensate aus aliphatischen Diolen und Dicarbonsäuren, die u. a. als Produkte mit endständigen Hydroxy-Gruppen (als Polydirole) für die

Herstellung von Polyesterpolyurethanen eingesetzt werden [z. B. Polytetramethylenadipat]. Mengenmäßig die größte technische Bedeutung haben AA-BB-Typ-Polyester aus aliphatischen Diolen und aromatischen Dicarbonsäuren, insbesondere die Polyalkylenterephthalate, mit Polyethylenterephthalat (PET), Polybutylenterephthalat (PBT) und Poly(1,4-cyclohexandimethylen-terephthalat) (PCDT) als wichtigste Vertreter. Diese Typen von Polyestern können durch Mitverwenden anderer aromatischer Dicarbonsäuren (z. B. Isophthalsäure) bzw. durch Einsatz von Diol-Gemischen bei der Polykondensation in ihren Eigenschaften breit variiert und unterschiedlichen Anwendungsgebieten angepaßt werden.

Rein aromatische Polyester sind die Polyarylate, zu denen u. a. die Poly(4-hydroxybenzoesäure) gehören. Zusätzlich zu den bisher genannten gesättigten Polyestern lassen sich auch ungesättigte Polyester aus ungesättigten Dicarbonsäuren herstellen, die als Polyesterharze, insbesondere als ungesättigte Polyesterharze (UP-Harze), technische Bedeutung erlangt haben.

Als Polyurethane (PUR) werden Polymere bezeichnet, in deren Makromolekülen die Wiederholungseinheiten durch Urethan-Gruppierungen --NH--CO--O-- verknüpft sind. Polyurethane werden im allgemeinen durch Polyaddition aus zwei- oder höherwertigen Alkoholen und Isocyanaten erhalten.

Je nach Wahl und stöchiometrischem Verhältnis der Ausgangsstoffe entstehen so Polyurethane mit sehr unterschiedlichen mechanischen Eigenschaften, die als Bestandteile von Klebstoffen und Lacken (Polyurethan-Harze), als Ionomere, als thermoplastisches Material für Lagerteile, Rollen, Reifen, Walzen verwendet werden und als mehr oder weniger harte Elastomere in Faserform (Elastofasern, Kurzz. PUE für diese Elastan- oder Spandex-Fasern) oder als Polyether- bzw. Polyesterurethan-Kautschuk (EU bzw. AU)

In einer besonders bevorzugten Ausführungsform der vorliegenden Erfindung besteht die Membran wenigstens anteilsweise aus Ethylen/Vinylacetat-Copolymer. Ein weiterer bevorzugter Gegenstand der vorliegenden Anmeldung ist daher eine Reinigungsmittelangebotsform wie vorstehend beschrieben, dadurch gekennzeichnet, dass die Membran, insbesondere die Polymerfolie 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.

Insbesondere umfasst diese Membran bzw. die Polymerfolie Polyethylen und/oder Polypropylen. Besonders bevorzugt besteht die Membran, insbesondere die Polymerfolie, im wesentlichen aus Polyethylen und/oder Polypropylen. Im wesentlichen bestehen aus bedeutet im Sinne der Erfindung, dass das entsprechende Polymer zu mindestens 60 Gew.-% und mehr, bevorzugt zu mindestens 70 Gew.-% und mehr, insbesondere zu mindestens 80 Gew.-% und mehr, ganz besonders bevorzugt zu mindestens 90 Gew.-% und mehr aus Ethylen- und/oder Propylenmonomeren aufgebaut ist bzw. zu diesen Anteilen aus Polyethylen und/oder Polypropylen besteht.

Besonders bevorzugt umfasst die Membran low density und/oder high density Polyethylen und/oder low density und/oder high density Polypropylen. Ganz besonders bevorzugt umfasst die Membran low density und/oder high density Polyethylen. Die Dichte von „low density“ Polyethylen liegt dabei im Bereich von 0,910 bis 0,935 g/cm³, bevorzugt im Bereich von 0,917 bis 0,930 g/cm³.

Besonders bevorzugt werden microporöse Polymerfilme eingesetzt. Solche Filme können über verschiedene bekannte Herstellprozesse erhalten werden, z.B. Schmelzextrusion. Solche microporösen Filme weisen einen Durchmesser der Poren bevorzugt von 0,001 bis 0,1 µm, insbesondere von 0,005 bis 0,08 µm, insbesondere von 0,01 bis 0,06 µm auf.

Die Porosität in % der Fläche liegt dabei bevorzugt von 10 bis 80, insbesondere von 15 bis 70 % der Fläche. Besonders bevorzugt werden microporöse Polymerfilme aus Polyethylen und/oder Polypropylen eingesetzt.

Beispielsweise kann Polyethylen, insbesondere high density polyethylene, und besonders bevorzugt ein Polyethylen mit einer Dichte von mindestens 0,960 gm/cm³ (ASTM D1248-81a, Type IV) eingesetzt werden. Solche Polymerfilme weisen die höchsten Permeabilitäten auf. Mit "high density polyethylene" ist bevorzugt ein im wesentlichen lineares Homopolymer von Ethylen gemeint. Insbesondere bevorzugt umfasst das im wesentlichen lineare Polyethylen mindestens 80 Gew.-% und mehr, bevorzugt 90 Gew.-% und mehr, insbesondere wenigstens 95 Gew.-% und mehr, besonders bevorzugt mindestens 99 Gew.-% Ethylen.

Gemäß einer besonders bevorzugten Ausführungsform weist das erfindungsgemäße Reinigungsmitteldosiersystem ein Dosiergerät und eine Kartusche auf. Dabei weist die Kartusche mindestens eine, bevorzugt zwei oder mehr, insbesondere drei oder mehr, z.B. vier Kammern zur Bevorratung von Zubereitung, auf. Diese Kammern sind bevorzugt geeignete Kammern für eine diskrete, intervallartige Freisetzung der wenigstens zwei flüssigen Zubereitung zeitversetzt voneinander auf, die vor, während und/oder nach einem Spülprogramms erfolgt und eine weitere Kammer zur Bevorratung von Wirkstoffzusammensetzung, umfassend mindestens einen Duftstoff

D, auf. Die Kammer bzw. der Kammerinhalt umfasst dabei mindestens eine Membran, bevorzugt mindestens eine Polymerfolie, insbesondere mindestens eine semipermeable Polymerfolie, und eine Wirkstoffzusammensetzung, umfassend mindestens einen Duftstoff D.

Zum Verschließen und Öffnen der Kammer kann bevorzugt ein Schieber eingesetzt werden, der insbesondere bevorzugt mit einem Griff versehen ist. Durch Verschieben des Schiebers wird die Spalte verschlossen oder geöffnet. Innerhalb der Spalte ist zusätzlich die wasserunlösliche Membran angebracht. Vorzugsweise besitzt die Kammer einen Schieber, welcher in einer Öffnungsstellung einen Luftdurchlass zulässt und in einer Verschlussstellung diesen verhindert.

Des Weiteren ist in einer weiteren bevorzugten Ausführungsform an einer Außenwand einer Kammer zur Bevorratung von Reinigungsmittelzubereitung eine Membran angebracht, durch welche bei Entleerung der Kammer ein Unterdruck in dieser Kammer verhindert wird.

Eine solche bevorzugte Ausführungsform ist in Figur 1 gezeigt.

Die Kombination einer solchen Zusammensetzung mit den erfindungsgemäßen Reinigungsmittelzubereitungen hat für den Verbraucher den Vorteil, dass er sich um die Erneuerung bzw. den Ersatz der Wirkstoffzusammensetzung und der Reinigungsmittelzubereitungen viele Gedanken machen muss. Er tauscht die Kombination gemeinsam aus und muss sich nicht separat um den Ersatz einzelner Produkte kümmern.

Der Gegenstand dieser Anmeldung sind entsprechende Reinigungsmittelangebotsformen, die durch die Kombination von flüssigen Reinigungsmittelzubereitungen A und/oder B mit der Wirkstoffzusammensetzung, umfassend mindestens einen Duftstoff D, erhalten werden. Die flüssigen Reinigungsmittelzubereitungen A und B und die Wirkstoffzusammensetzung unterscheiden sich hinsichtlich ihrer Zusammensetzung voneinander.

Nach einer bevorzugten Ausführungsform enthält die Wirkstoffzusammensetzung mindestens einen Duftstoff D, bevorzugt eine Duftstoffzusammensetzung von zumindest 50 Gew.-%, zumindest 60 Gew.-%, zumindest 70 Gew.-%, zumindest 80 Gew.-%, zumindest 90 Gew.-% oder zumindest 91 Gew.-%, vorzugsweise zumindest 92 Gew.-%, vorteilhafterweise zumindest 94 Gew.-%, in vorteilhafterer Weise zumindest 96 Gew.-%, in noch vorteilhafterer Weise zumindest 98 Gew.-%, in weiter vorteilhafter Weise zumindest 99 Gew.-%, insbesondere sogar 100 Gew.-% an ein, zwei, drei, vier, fünf, sechs, sieben, acht, neun, zehn oder mehr Duftstoffen. Diese sind bevorzugt ausgewählt aus der Gruppe von Citronitril, Ortho-tert.-butylcyclohexylacetat, Cyclohexylsalicylat, (+)-(1'R,3S,6'S)-1-(2',2',6'-trimethyl-1'-cydohexyl)-3-hexanol, (-)-(1'S,3R,6'R)-1-(2',2',6'-trimethyl-1'-cydohexyl)-3-hexanol, (+)-(1'R,3R,6'S)-1-(2',2',6'-trimethyl-1'-cyclohexyl)-3-hexanol, (-)-(1'S,3S,6'R)-1-(2',2',6'-trimethyl-1'-cyclohexyl)-3-hexanol, Phenylethylalkohol, 2-Cyclohexylidene-2-phenylacetonitrile, Decahydro-b-naphtolacetat, Kresylacetat (para),

Methylphenylacetat, Allylarnylglycolat, Benzylacetat, Cyclohexylethylacetat, Ethyl-2-cyclohexylpropionat, Phenylethylacetat, Cyclopentyliden-Essigsäuremethylester [CAS-Nr. 0040203-73-4), Allyl-(cyclohexyloxy)acetat, 2,4-Dimethyl-1,3-dioxolan-2-essigsäureethylester, 3,12-Tridecadiennitril, Amylacetat, Isoamylacetat, Ethylphenylacetat, 2-Propenylphenoxyacetat, Isobornylacetat, Dimethylbenzylcarbinylacetat, Hexylacetat, Kresylacetat (para), Isobutylphenylacetat, Butylcyclohexylacetat- cis-para-tert., Butylcyclohexylacetat- trans-para-tert., Hydrozimtalkohol, 2,6-Dimethylheptan-2-ol, Decanol, Octanol, 2,6-Dimethylbicyclo-[4.4.0]decan-1-ol (0.1% in Di-propylenglykol), Tetrahydromuguol [= Tetrahydrolinalool (3,7-Dimethyloctan-3-ol)/Tetrahydromyrcenol (2-Octanol, 2,6-dimethyl) Gemisch (1:1)], Dihydroterpineol, alpha 3,3 – trimethylcyclohexylmethylformat, Octanol-3, Hexanol, 2,2,6-Trimethyl-alpha-propylcyclohexanpropanol, Decahydro-b-naphtolformiat, (1'S,1"S,2'S,3"R,5"R)-[1-Methyl-2-(1,2,2-trimethyl-bicyclo[3.1.0]hex-3-ylmethyl)-cyclopropyl]-methanol, (1'R,1"R,2'R,3"S,5"S)-[1-Methyl-2-(1,2,2-trimethyl-bicyclo[3.1.0]hex-3-ylmethyl)-cyclopropyl]-methanol, (1'R,1"S,2'R,3"R,5"R)-[1-Methyl-2-(1,2,2-trimethyl-bicyclo[3.1.0]hex-3-ylmethyl)-cyclopropyl]-methanol, (1'S,1"R,2'S,3"S,5"S)-[1-Methyl-2-(1,2,2-trimethyl-bicyclo[3.1.0]hex-3-ylmethyl)-cyclopropyl]-methanol, Borneol, Dipropylenglycol, Tetrahydrogeraniol, Tetrahydrolinalool, 2,2,6-Trimethyl-alpha-propylcyclohexanpropanol (Timberol forte), alpha-Methyl-4-(1-methylethyl)cyclohexanemethanol, Isocyclogeraniol, Fenchylalkohol, (-)-(2R,4S)-2-isobutyl-4-methyltetrahydro-2H-pyran-4-ol, (+)-(2S,4R)-2-isobutyl-4-methyltetrahydro-2H-pyran-4-ol, (+)-(2S,4S)-2-isobutyl-4-methyltetrahydro-2H-pyran-4-ol, (-)-(2R,4R)-2-isobutyl-4-methyltetrahydro-2H-pyran-4-ol, Methylbenzoat, Ethylbenzoat, Methylsalicylat, Amylpropionat, 2,6,6-Trimethyl-1,3-cyclohexadien-1-carbonsäureethylester, Benzylpropionat, Ethylsalicylat, 2-Methoxy-4-formylphenylisobutyrat (Isobutavan), Ethylcaprylat, Allylcapronat, 2-Methyl-2-butensäure-2-methylpropylester, 2-Ethyl-Ethylhexanoat (Irotyl), 2-Methylpentensäure-2-methylpentylester, Jasmacyclat, 2,5-Dimethyl-4,6-dihydroxybenzoesäuremethylester, Ethyl-2-methylvalerat, Heptensäure-2-propenylester (Allylheptanoat – allyloenantat), Methylanthranilat, Phenylessigsäure, Allylcyclohexylpropionat, 2-Noninsäuremethylester, Cyclohexylsalicylat, 2-tert-Butylcyclohexylethylcarbonat, 2,2,4-Trimethylcapronsäureethylester, Ethylester Labdanum Extract (Ambrarome), Styrolylacetat, Hydrochinondimethylether, Diphenylether, Kresylmethylether (para), Cymol (para), Phenylethylisoamylether, Phenylethylmethylether, 4-Isopropyl-5,5-dimethyl-1,3-dioxan, 2,2,5,5-Tetramethyl-4-isopropyl-1,3-dioxan, 5-Methyl-5-propyl-2(1-methylbutyl)-1,3-dioxan, Anethol, 2-Phenylpropionaldehydedimethyl acetal, Frambinonmethylether, Cumarin, Isocumarin, Acetophenon, 1,1,2,3,3-Pentamethyl-6,7-dihydro-4(5H)-indanon, Octalacton gamma, Ethylamylketon, Campher synth., Oxacycloheptadec-8-en-2-on, 2-Heptylcyclopentanon, 2-(1-methylpropyl)-Cyclohexanon, 4-tert-Butyl-2,6-dimethylacetophenon, Cyclopentadecanolide, 3-Methyl-cyclopentadecanon, Dihydrojasmon, Dihydro-iso-jasmon, Decalacton gamma, Methyloctalacton, 1,4-Dioxacyclohexadecan-5,16-dion, 4-(2-Butenyliden)-3,5,5-trimethyl-2-cyclohexen-1-on, Ethyl-2,2,6-trimethylcyclohexancarboxylat, Zimtsäurenitril, Laurinsäurenitril, Hydrocitronitril, 2-Benzyl-2-methyl-3-butennitril, 3-Methyldodecanonitril, Citronitril, Tridecen-2-nitril, *3(4,7,7-Trimethylbicyclo<4.1.0>hept-3-yl)-2-propenylitril, Irolene p, 8-alpha-12-Oxido-13,14,15,16-tetranorlabdan, 3,3,5-Trimethylcyclohexylethylether, Irival (70% 4-tert-Pentylcyclohexanon, 10% Weißes Mineralöl, 10% Non-2-enenitril, 10% Dibutylsebacat), Iso-

butylchinolin, 5-Ethylidenbicyclo[2.2.1]-2-hepten-2-Methoxyphenol-Addukt, Methylbutyl-2 propionat, Indeno[1,2-d]-tetrahydro-1,3-dioxan, Dodecahydro-3a,6,6,9a-tetramethyl-Naphtho(2,1-b)furan, 2,4-Dimethyl-4-phenyl-tetrahydrofuran, Spiro[1,3-dioxolan-2,5'-(4',4',8',8'-tetramethyl-hexahydro-3',9'-methanonaphthalen)], Methylidihydrojasmonat, Methyl 3-oxo-2-pentylcyclopentaneacetat, o-(Allyloxy)anisol, Dihydromyrcenol, 9-Decen-1-ol, Tetrahydromyrcenol, Hexahydro-4,7-methanoinden-6-yl acetat, 2-Phenoxyethylisobutytrat, 2-Methylpropensäure-1,3-dimethyl-3-butenylester, Methylacetophenon para, 4-Phenyl-2-butanon, 1-(5,5-Dimethyl-1-Cyclohexen-1-yl)-4-Penten-1-one, 3-Hydroxy-1-methyl-4-isopropylbenzol [CAS Nr.: 89-83-8], wobei sich die Gew.-Angabe auf die Gesamtmenge der Duftstoffe bezieht.

Diese vorgenannten Duftstoffe sind insbesondere in flüssigen bzw. gelförmigen Mitteln mit großem Erfolg im erfindungsgemäßen Sinne einsetzbar.

In einer bevorzugten Ausführungsform enthält die Wirkstoffzusammensetzung bestimmte Minimalwerte an Duftstoffen, nämlich zumindest 0,01 Gew.-% oder 0,05 Gew.-%, vorteilhafterweise zumindest 0,1 Gew.-%, in beträchtlich vorteilhafter Weise zumindest 0,15 Gew.-%, in vorteilhafterer Weise zumindest 0,2 Gew.-%, in weiter vorteilhafter Weise zumindest 0,25 Gew.-%, in noch weiter vorteilhafter Weise zumindest 0,3 Gew.-%, in sehr vorteilhafter Weise zumindest 0,35 Gew.-%, in besonders vorteilhafter Weise zumindest 0,4 Gew.-%, in ganz besonders vorteilhafter Weise zumindest 0,45 Gew.-%, in erheblich vorteilhafter Weise zumindest 0,5 Gew.-%, in ganz erheblich vorteilhafter Weise zumindest 0,55 Gew.-%, in äußerst vorteilhafter Weise zumindest 0,6 Gew.-%, in höchst vorteilhafterweise zumindest 0,65 Gew.-%, in überaus vorteilhafterweise zumindest 0,7 Gew.-%, in ausnehmend vorteilhafter Weise zumindest 0,75 Gew.-%, in außergewöhnlich vorteilhafter Weise zumindest 0,8 Gew.-%, in außerordentlich vorteilhafter Weise zumindest 0,85 Gew.-%, insbesondere zumindest 0,9 Gew.-% an Duftstoff(en), bezogen auf das gesamte Produkt.

In einer bevorzugten Ausführungsform enthält die Wirkstoffzusammensetzung allerdings größere Mengen an Duftstoff(en), nämlich zumindest 1 Gew.-%, vorteilhafterweise zumindest 2 Gew.-%, in beträchtlich vorteilhafter Weise zumindest 5 Gew.-%, in vorteilhafterer Weise zumindest 10 Gew.-%, in weiter vorteilhafter Weise zumindest 13 Gew.-%, in noch weiter vorteilhafter Weise zumindest 14 Gew.-%, in sehr vorteilhafter Weise zumindest 15 Gew.-%, in besonders vorteilhafter Weise zumindest 16 Gew.-%, in ganz besonders vorteilhafter Weise zumindest 17 Gew.-%, in erheblich vorteilhafter Weise zumindest 18 Gew.-%, in ganz erheblich vorteilhafter Weise zumindest 19 Gew.-%, insbesondere zumindest 20 Gew.-% an Duftstoff(en), bezogen auf die gesamte Zubereitung.

Gemäß einer bevorzugten Ausführungsform ist die Reinigungsmittelangebotsform dadurch gekennzeichnet, dass der mindestens eine Duftstoff ausgewählt ist aus der Gruppe bestehend aus Duftstoffen, bevorzugt gebildet aus Linalylacetat, Dihydromyrcenol, Citronellonitrile, Menthylacetat, Methylphenylbutanol, Eucalyptol und deren Mischungen, und Duftfängern, wie z.B. Zinkricinoleat,

Cyclodextrine, 2-menthyl-5-cyclohexylpentanol und 1-Cyclohexylethanol, insbesondere Zinkricinoleat.

Gemäß einer besonders bevorzugten Ausführungsform ist die Reinigungsmittelangebotsform dadurch gekennzeichnet, dass der mindestens eine Duftstoff ausgewählt ist aus der Gruppe bestehend aus Linalylacetat, Dihydromyrcenol, Citronellonitrile, Menthylacetat, Methylphenylbutanol, Eucalyptol und deren Mischungen, Zinkricinoleat, Cyclodextrine, 2-menthyl-5-cyclohexylpentanol und 1-Cyclohexylethanol und deren Mischungen. Insbesondere ist der mindestens eine Duftstoff ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Linalylacetat, Dihydromyrcenol, Citronellonitrile, Menthylacetat, Methylphenylbutanol, Eucalyptol, Zinkricinoleat und deren Mischungen.

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 milderen 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 copolymere 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 copolymere 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 $\text{R}^1(\text{R}^2)\text{C}=\text{C}(\text{R}^3)\text{COOH}$ eingesetzt, in der R^1 bis R^3 unabhängig voneinander für -H, - CH_3 , 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 - NH_2 , -OH oder - COOH substituierte Alkyl- oder Alkenylreste wie vorstehend definiert oder für - COOH oder - COOR^4 steht, wobei R^4 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 eine Reinigungsmittelzubereitung, bevorzugt Reinigungsmittelzubereitung A, ein solches 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-propen-1-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, weiterhin ein anionisches Copolymer, wobei als anionisches Copolymer ein Copolymer, umfassend

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

eingesetzt wird.

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-Dimethyl-

hexen-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-methylpropanesulfonsäure (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 Komplexbildner 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 Reinigungsmittelzubereitung 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) Hexamethyldiamintetra(methylenphosphonsäure) (HDTMP) und/oder deren Salze;
- g) Nitrilotri(methylenphosphonsäure) (NTMP) und/oder deren Salze.

Besonders bevorzugt werden Reinigungsmittelzubereitungen 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 Reinigungsmittelzubereitungen 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, insbesondere HEDP, 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.

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

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 Blockcopolymere 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 -sulfonylierten 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.

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 von 5 bis 80 Gew.-%, bevorzugt von 5 bis 60 Gew.-%, besonders bevorzugt von 10 bis 50 Gew.-% und insbesondere von 10 bis 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.

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.

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 BPN' 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 Subtilasen, 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. Desweiteren 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), Pullulasen 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 (Phenoloxidasen, Polyphenoloxidasen) 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, welche jeweils 0,4 bis 20 Gew.-%, insbesondere von 0,8 bis 10 Gew.-% aktives Protein enthalten.

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 im Bereich von 6 bis 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 von 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 von 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.

Neben den Zubereitungen A und/oder B befindet sich in dem Verpackungsmittel zusätzlich mindestens eine, bevorzugt von den Reinigungsmittelzubereitungen, insbesondere von den Reinigungsmittelzubereitungen A und B, getrennt vorliegende Wirkstoffzusammensetzung, die mindestens einen Duftstoff D umfasst.

Es können selbstverständlich mehr Wirkstoffe als der mindestens eine Duftstoff D, bevorzugt zwei, drei, vier, fünf, sechs oder mehr Wirkstoffe in der Wirkstoffzusammensetzung umfasst sein. Des Weiteren kann die Reinigungsmittelangebotsform ein oder mehrere Wirkstoffzusammensetzungen, die bevorzugt getrennt von den Reinigungsmittelzubereitungen, enthalten, beispielsweise können zwei, drei, vier, fünf oder mehr Wirkstoffzusammensetzungen, welche sich voneinander hinsichtlich mindestens eines ihrer Inhaltsstoffe unterscheiden, vorhanden sein. Diese verschiedenen Wirkstoffzusammensetzungen können in sowohl getrennt voneinander als auch miteinander gemischt vorliegen.

In einer bevorzugten Ausführungsform eignet sich die Reinigungsmittelangebotsform zur Mehrfachdosierung des/der in ihr enthaltenen mindestens einen Duftstoffes D. Mit anderen Worten

diese Wirkstoffe werden vorzugsweise über einen Zeitraum freigesetzt, der ein Mehrfaches des Zeitraums eines Reinigungsverfahrens beträgt. In einer bevorzugten Ausführungsform eignet sich zur Dosierung eines oder mehrerer Wirkstoffe in 4 bis 50, vorzugsweise 10 bis 40 und insbesondere 15 bis 35 Reinigungsgängen einer Geschirrspülmaschine.

Eine solche langanhaltende Freisetzung der Wirkstoffe lässt sich beispielsweise realisieren indem die eingesetzten Wirkstoffe durch eine entsprechende Konfektionierung löseverzögert werden, wobei hierbei insbesondere die Wahl des Membranmaterials, insbesondere des Polymermaterials, bevorzugt der semipermeablen Membran, und der Wirkstoffzusammensetzung, insbesondere der Duftstoff(e), die Freisetzungskinetik des Wirkstoffs beeinflussen. Eine weitere Möglichkeit, die Freisetzung der Wirkstoffe zu verzögern bzw. zeitlich auszudehnen basiert auf der räumlichen Gestaltung des Behälters.

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

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, wenn sie wie der mindestens eine Duftstoff, aus dem Mittel zu Bevorratung hinausdiffundieren, 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 die Wirkstoffzusammensetzung neben dem mindestens einen Duftstoff, der bevorzugt ausgewählt ist aus der Gruppe gebildet aus Linalylacetat, Dihydromyrcenol, Citronellonitril, Menthylacetat, Methylphenylbutanol, Eucalyptol und deren Mischungen, sowie Zinkricinoleat, Cyclodextrine, 2-menthyl-5-cyclohexylpentanol und 1-Cyclohexylethanol, insbesondere Zinkricinoleat, zusätzlich optional Farbstoffe, Glaskorrosionsinhibitoren, antimikrobiellen Wirkstoffe, Germizide und/oder Fungizide sowie Mischungen davon, enthält.

Die Wirkstoffzusammensetzung kann zusätzlich optional Farbstoffe, Glaskorrosionsinhibitoren, antimikrobiellen Wirkstoffe, Germizide oder Fungizide sowie Mischungen davon, enthalten. Bevorzugt sind Mischungen von mindestens einem Duftfänger, bevorzugt mit einem, zwei, drei, vier, fünf, sechs oder mehr Duftstoffen und/oder mindestens einem Farbstoff. Weiter besonders bevorzugt sind Mischungen aus mindestens einem Duftstoff, bevorzugt zwei, drei, vier oder mehr Duftstoffen und mindestens einem Farbstoff.

Zur Bekämpfung von Mikroorganismen können 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, Alkylaryl-sulfonate, 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.

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

In dem erfindungsgemäßen maschinellen Geschirrspülverfahren werden die Reinigungsmittelzubereitungen A und/oder B und ggf. die Reinigungsmittelzubereitung C in einer bevorzugten Ausführungsform in Kombination mit der Wirkstoffzusammensetzung, umfassend mindestens einen Duftstoff eingesetzt. Bei Einsatz in einem Geschirrspülverfahren ist diese Reinigungsmittelzubereitung C 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 Klarspüleistung 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 $R^1\text{-CH(OH)CH}_2\text{O-(AO)}_w\text{-(A'O)}_x\text{-(A''O)}_y\text{-(A'''O)}_z\text{-R}^2$, 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 $-\text{CH}_2\text{CH}_2$, $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{-CH}_2$, $-\text{CH}_2\text{-CH(CH}_3\text{)}$, $-\text{CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2$, $-\text{CH}_2\text{-CH(CH}_3\text{)-CH}_2$ -, $-\text{CH}_2\text{-CH(CH}_2\text{-CH}_3\text{)}$ 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 $R^1\text{-CH(OH)CH}_2\text{O-(AO)}_w\text{-R}^2$ 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 , $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{-CH}_2$, $-\text{CH}_2\text{-CH(CH}_3\text{)}$ 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 C 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. 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 Reinigungsmittelzubereitung 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, umfassend mindestens einen Duftstoff D, insbesondere mehrere 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 Duftstoffs 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, bevorzugt mindestens Zubereitung(en) 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.

Die Zusammensetzung einiger beispielhafter erfindungsgemäßer Reinigungsmittelangebotsformen, umfassend die Reinigungsmittelzubereitungen A, B und C 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
Tenside	2 bis 40	4 bis 40	5 bis 35	5 bis 35	5 bis 35
Komplexbildner	< 2,5	< 2,5	< 2,5	< 2,5	< 2,5
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
Enzymzubereitung	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	-
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 B bzw. A, B und C 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.

Bevorzugt beträgt die Viskosität aller Reinigungsmittelzubereitungen A und B bzw. A, B und C weniger als 120 mPas, insbesondere 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). Dies hat den Vorteil, dass die Reinigungsmittelzubereitungen aus dem Verpackungsmittel nur durch Öffnen eines Ventils auf der Unterseite des Verpackungsmittels (insbesondere der Kartusche) auf Basis der Schwerkraft, bevorzugt ohne die Beteiligung elektrischer oder elektronischer Mittel, wie z.B. Pumpen etc. dosiert werden können. Gleichzeitig entleeren sich die Kammern bevorzugt weitgehend vollständig, d.h. ohne größere Restmengen an

den zu dosierenden Reinigungsmittelzusammensetzungen. Das ist für den Verbraucher und für die Umwelt vorteilhaft, weil nur geringe Mengen der Reinigungsmittelzubereitungen ungenutzt in den Kammern des Verpackungsmittels bzw. der Kartusche verbleiben.

Das Ventil kann dabei mit oder ohne Drossel, beispielsweise in Form eines Schwimmkörpers in einer im Wesentlichen formschlüssigen Fluidleitung, verwirklicht werden.

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) 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 einen Duftstoff D enthält;
 - d) 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;
 - e) eine Kartusche für die Reinigungsmittelzubereitungen A, B und C bzw. A, B, C und D, in welcher die Reinigungsmittelzubereitungen A, B, C bzw. A, B, C und D in voneinander getrennten Aufnahmekammern vorliegen,
- wobei es ein Mittel, bevorzugt eine Kammer, insbesondere eine Kammer zur Bevorratung von Wirkstoffzusammensetzung aufweist, welche mindestens eine Membran, bevorzugt mindestens eine Polymerfolie, insbesondere mindestens eine semipermeable Polymerfolie, und eine Wirkstoffzusammensetzung, umfassend mindestens einen Duftstoff D, umfasst.

Ein besonders bevorzugter Gegenstand dieser Anmeldung ist ein Reinigungsmitteldosiersystem, umfassend

- a) eine erfindungsgemäße Reinigungsmittelangebotsform, umfassend eine für die mindestens zweimalige, vorzugsweise mindestens viermalige und insbesondere mindestens achtmalige Durchführung eines maschinellen Geschirrspülverfahrens ausreichende Menge an Reinigungsmittelzubereitungen A, B und C bzw. A, B, C und D;
- b) ein mit der Reinigungsmittelangebotsform lösbar verbundenes Dosiergerät.

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

Ein Gegenstand der vorliegenden Anmeldung ist weiterhin ein Reinigungsmitteldosiersystem, umfassend

- a) eine erfindungsgemäße Reinigungsmittelangebotsform, umfassend eine für die mindestens zweimalige, vorzugsweise mindestens viermalige und insbesondere mindestens achtmalige Durchführung eines maschinellen Geschirrspülverfahrens ausreichende Menge an Reinigungsmittelzubereitungen A, B und C bzw. A, B, C und D;
- b) ein mit der Reinigungsmittelangebotsform unlösbar verbundenes Dosiergerät

Die vorgenannten Reinigungsmitteldosiersysteme, umfassend die erfindungsgemäße Reinigungsmittelangebotsform (sowie optional ein oder zwei weitere, von dem erfindungsgemäßen Reinigungsmittelzubereitungen A und B sowie C 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.

Ein weiterer besonders bevorzugter Gegenstand der vorliegenden Anmeldung ist ein Reinigungsmitteldosiersystem (101) für eine Geschirrspülmaschine umfassend

- eine mit wenigstens zwei, vorzugsweise zwei bis vier voneinander verschiedenen flüssigen Zubereitung, wie vorstehend beschrieben, befüllten Kartusche (103), wobei die Kartusche jeweils Zubereitung für eine Mehrzahl von Behandlungszyklen der Geschirrspülmaschine bevorratet,
- ein Dosiergerät (102), das mit der Kartusche (103) koppelbar ist und der Art zusammenwirkt, dass durch das Dosiergerät (102) insbesondere während eines Spülprogramms der Geschirrspülmaschine die wenigstens zwei voneinander verschiedenen flüssigen Zubereitungen (A,B, ggf. C) aus der Kartusche (103) in den Behandlungsraum der Geschirrspülmaschine dosiert werden,
- wobei das Dosiergerät (102) in der Art konfiguriert ist, dass eine diskrete, intervallartige Freisetzung der wenigstens zwei, vorzugsweise zwei bis vier voneinander verschiedenen flüssigen Zubereitungen zeitversetzt voneinander vor, während und/oder nach eines Spülprogramms erfolgt und

dadurch gekennzeichnet, dass das Dosiersystem (101) wenigstens ein Mittel, bevorzugt eine Kammer, insbesondere eine Kammer (104) zur Bevorratung von Wirkstoffzusammensetzung aufweist, welche mindestens eine Membran, bevorzugt mindestens eine Polymerfolie, insbesondere mindestens eine semipermeable Polymerfolie, und eine Wirkstoffzusammensetzung, umfassend wenigstens einen Duftstoff D, umfasst.

Besonders bevorzugt ist es, wenn das Reinigungsmitteldosiersystem (101), welches eine Kammer (104) zur Bevorratung von Wirkstoffzusammensetzung aufweist, zusätzlich einen Schieber (105), bevorzugt mit einem Griff (107), aufweist. Das hat den Vorteil, insbesondere, wenn sich in der Kammer eine Wirkstoffzusammensetzung, umfassend mindestens einen Duftstoff D, befindet, dass die Abgabe dieses mindestens einen Duftstoffs D, insbesondere der Wirkstoffzusammensetzung, umfassend diesen, insbesondere an die Umgebung vom Verbraucher eingestellt und kontrolliert werden kann. Dabei ist es möglich, den Schieber ganz oder teilweise über die Öffnung bzw. die Spalte (106) zu schließen, um eine reduzierte oder gar keine Abgabe des Wirkstoffs an die Umgebung, insbesondere den Innenraum der Geschirrspülmaschine zu ermöglichen.

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.

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 von 2 bis 14, insbesondere 2 bis 12, aufweisen können, sollten alle Komponenten des Dosiersystems, die in Kontakt mit den Zubereitungen kommen, eine entsprechende Säure- und/oder Alkaliresistenz 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, insbesondere eines Duftstoffs oder insbesondere eine Duftfänger/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.

In und/oder an dem Verpackungsmittel fest oder lösbar angeordnet, befindet sich ein Mittel zur Bevorratung mit Wirkstoffzusammensetzung, welches mindestens eine Membran, bevorzugt mindestens eine Polymerfolie, insbesondere mindestens eine semipermeable Polymerfolie, und eine Wirkstoffzusammensetzung, umfassend mindestens einen Duftstoff D, umfasst.

Bevorzugt beinhaltet dabei die vierte Kammer die mindestens eine Wirkstoffzusammensetzung, umfassend den mindestens einen Duftstoff D, und die mindestens eine Membran, bevorzugt mindestens eine Polymerfolie, insbesondere mindestens eine semipermeable Polymerfolie.

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 Abgabebestand 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 oder eine Membran 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 Behälter, 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 Belüftung dient der Vermeidung eines Unterdrucks in den Kammern während deren Entleerung durch einen Druckausgleich. Dazu kann an einer beliebigen Stelle der Außenwand der Kammer eine Membran angebracht sein, welche luftdurchlässig, aber nicht flüssigkeitsdurchlässig ist, insbesondere in Bezug auf Wasser.

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 abgegeben 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, dass 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, dass 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 gekoppelten 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 Reinigungsmittel 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 ist ebenfalls Gegenstand dieser Anmeldung.

Ein Beispiel für eine unbewegliche Kartusche ist eine 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 erfindungsgemäße Reinigungsmittelzubereitung A in einer für die mindestens zweimalige, vorzugsweise mindestens viermalige und insbesondere mindestens achtmalige Durchführung eines maschinellen Geschirrspülverfahrens ausreichenden Menge; und
- 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) mindestens eine weitere von A und B verschiedene Wirkstoffzusammensetzung, umfassend mindestens einen Duftstoff D, in einer für die mindestens zweimalige, vorzugsweise mindestens viermalige und insbesondere mindestens achtmalige Durchführung eines maschinellen Geschirrspülverfahrens ausreichenden Menge; und;
- d) gegebenenfalls eine weitere von A, B und D verschiedene Reinigungsmittelzubereitung C in einer für die mindestens zweimalige, vorzugsweise mindestens viermalige und insbesondere mindestens achtmalige Durchführung eines maschinellen Geschirrspülverfahrens ausreichenden Menge;
- d) eine Kartusche für die Reinigungsmittelzubereitungen A, B und C bzw. A, B, C und D, in welcher die Reinigungsmittelzubereitungen A, B, C bzw. A, B, 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.

Bevorzugt ist es, wenn dabei der mindestens eine Duftstoff D kontinuierlich in den Innenraum der Geschirrspülmaschine dosiert wird.

Dabei befindet sich bevorzugt in und/oder an dem Verpackungsmittel, insbesondere der Kartusche, fest oder lösbar angeordnet, ein Mittel zur Bevorratung mit Wirkstoffzusammensetzung, welches mindestens eine Membran, bevorzugt mindestens eine Polymerfolie, insbesondere mindestens eine semipermeable Polymerfolie, und die Wirkstoffzusammensetzung, umfassend mindestens einen Duftstoff D, umfasst.

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

Ein weiterer Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist ein maschinelles Geschirrspülverfahren unter Einsatz einer Reinigungsmittelangebotsform oder eines Reinigungsmitteldosiersystems, 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 Reinigungsmittelzubereitung C in den Innenraum der Geschirrspülmaschine dosiert wird, wobei eine Restmenge des 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.

Insbesondere geeignet sind solche Verfahren, wobei sich in und/oder an dem Verpackungsmittel der Reinigungsmitteldosiersysteme oder Reinigungsmittelangebotsformen fest oder lösbar angeordnet, das Mittel zur Bevorratung mit Wirkstoffzusammensetzung befindet, welches mindestens eine Membran, bevorzugt mindestens eine Polymerfolie, insbesondere mindestens eine semipermeable Polymerfolie, und eine Wirkstoffzusammensetzung, umfassend mindestens einen Duftstoff D, umfasst.

Bevorzugt ist es, wenn dabei der mindestens eine Duftstoff D kontinuierlich in den Innenraum der Geschirrspülmaschine dosiert wird.

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 c 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.

Bevorzugt ist es, wenn dabei der mindestens eine Duftstoff D kontinuierlich in den Innenraum der Geschirrspülmaschine dosiert wird.

In bevorzugten Ausführungsformen der zuvor beschriebenen maschinellen Geschirrspülverfahren mit zeitversetzter Dosierung der Reinigungsmittelzubereitungen A und B bzw. A, B und C liegt der Zeitpunkt t2 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 t1. In bevorzugten Ausführungsformen der zuvor beschriebenen maschinellen Geschirrspülverfahren mit zeitversetzter Dosierung der Minute, vorzugsweise mindestens 2 Minuten und insbesondere zwischen 3 und 30 Minuten, insbesondere zwischen 3 und 20 Minuten, vor oder nach, vorzugsweise nach dem Zeitpunkt t1.

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 in einem Verpackungsmittel jeweils voneinander getrennt,
 - a) eine flüssige (20°C), phosphatfreie Reinigungsmittelzubereitung A, enthaltend
 - a1) Gerüststoff;
 - a2) optional Komplexbildnerund/oder
 - b) eine flüssige (20°C) von der Reinigungsmittelzubereitung A verschiedene phosphatfreie Reinigungsmittelzubereitung B enthaltend
 - b1) mindestens 5 Gew.-% mindestens einer reinigungsaktiven Enzymzubereitung sowie
 - c) gegebenenfalls eine flüssige (20°C) Reinigungsmittelzubereitung C, enthaltend
 - c1) ein Acidifizierungsmittel,
 - c2) einen Glaskorrosionsinhibitor,
 - c3) optional ein nichtionisches Tensid,
 - c4) optional ein Hydrotrop, und
 - c5) optional weniger als 1 Gew.-%, bevorzugt weniger als 0,5 Gew.-%, insbesondere weniger als 0,1 Gew.-%),wobei sich in und/oder an dem Verpackungsmittel fest oder lösbar angeordnet, ein Mittel zur Bevorratung mit Wirkstoffzusammensetzung befindet, welches mindestens eine Membran, bevorzugt mindestens eine Polymerfolie, insbesondere mindestens eine semipermeable Polymerfolie, und eine Wirkstoffzusammensetzung, umfassend mindestens einen Duftstoff D, umfasst.
2. Reinigungsmittelangebotsform nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass die Membran, bevorzugt die mindestens eine (insbesondere semipermeable) Polymerfolie, so angeordnet ist, dass sie eine Abgabe des mindestens einen Duftstoffes D an die Umgebung, bevorzugt den Innenraum einer Geschirrspülmaschine, ermöglicht.
3. Reinigungsmittelangebotsform nach einem der vorherigen Ansprüche dadurch gekennzeichnet, dass die Membran, bevorzugt eine wasserundurchlässige und/oder wasserunlösliche Polymerfolie, insbesondere eine mikroporöse Polymerfolie, insbesondere bevorzugt eine Folie aus Polyethylen und/oder Polypropylen, umfasst.
4. Reinigungsmittelangebotsform nach einem der vorherigen Ansprüche dadurch gekennzeichnet, dass der mindestens eine Duftstoff D ausgewählt ist aus der Gruppe bestehend aus Linalylacetat, Dihydromyrcenol, Citronellonitrile, Menthylacetat,

Methylphenylbutanol, Eucalyptol und deren Mischungen, Zinkricinoleat, Cyclodextrine, 2-menthyl-5-cyclohexylpentanol und 1-Cyclohexylethanol und deren Mischungen.

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 und/oder 2 bis 60 Gew.-%, vorzugsweise 4 bis 55 Gew.-% und insbesondere 8 bis 50 Gew.-% Komplexbildner enthält.
6. Reinigungsmittelangebotsform nach einem der vorherigen Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass der Gerüststoff a1) ausgewählt ist aus der Gruppe der Carbonate, der Hydrogencarbonate, der Citrate, der Silikate, der polymeren Carboxylate und der Sulfonsäuregruppen-haltigen Polymeren und/oder 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.
7. Reinigungsmittelangebotsform nach einem der vorherigen Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass die Reinigungsmittelzubereitung B mindestens ein reinigungsaktives Enzym aus der Gruppe der Amylasen und/oder Proteasen und/oder Cellulasen und/oder Hemicellulasen und/oder Lipasen, insbesondere aus der Gruppe der Amylasen und/oder Proteasen, und/oder ein organisches Lösungsmittel, vorzugsweise ausgewählt aus Glycerin, 1,2-Propylenglycol, 1,3-Propylenglycol, Dipropylenglycol sowie Polyethylenglycolen, besonders bevorzugt 1,2-Propylenglycol enthält, wobei der Gewichtsanteil des organischen Lösungsmittels, insbesondere des 1,2-Propylenglycols, bezogen auf das Gesamtgewicht der Reinigungsmittelzubereitung B, vorzugsweise 5 bis 80 Gew.-%, bevorzugt 10 bis 60 Gew.-% und insbesondere 20 bis 50 Gew.-% beträgt und/oder 0,5 bis 40 Gew.-%, vorzugsweise 1,0 bis 35 Gew.-% und insbesondere 2,0 bis 30 Gew.-% Wasser enthält.
8. Reinigungsmittelangebotsform nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass sie eine Reinigungsmittelzubereitung C umfasst, die mindestens ein Acidifizierungsmittel, bevorzugt ausgewählt aus Ameisensäure, Weinsäure, Bernsteinsäure, Malonsäure, Adipinsäure, Maleinsäure, Fumarsäure, Oxalsäure sowie Polyacrylsäure und deren Mischungen, bevorzugt Ameisensäure, insbesondere in einer Menge von 0,1 bis 12 Gew.-%, bevorzugt 0,2 bis 10 Gew.-%, insbesondere 0,3 bis 8, 0 Gew.-%, und/oder einen Glaskorrosionsinhibitor, insbesondere ein wasserlösliches

Zinksalz, bevorzugt in einer Menge von 0,01 bis 5 Gew.-%, bevorzugt 0,05 bis 3,0 Gew.-%, insbesondere 0,1 bis 2,0 Gew.-%, jeweils bezogen auf das Gesamtgewicht der Reinigungsmittelzubereitung C enthält.

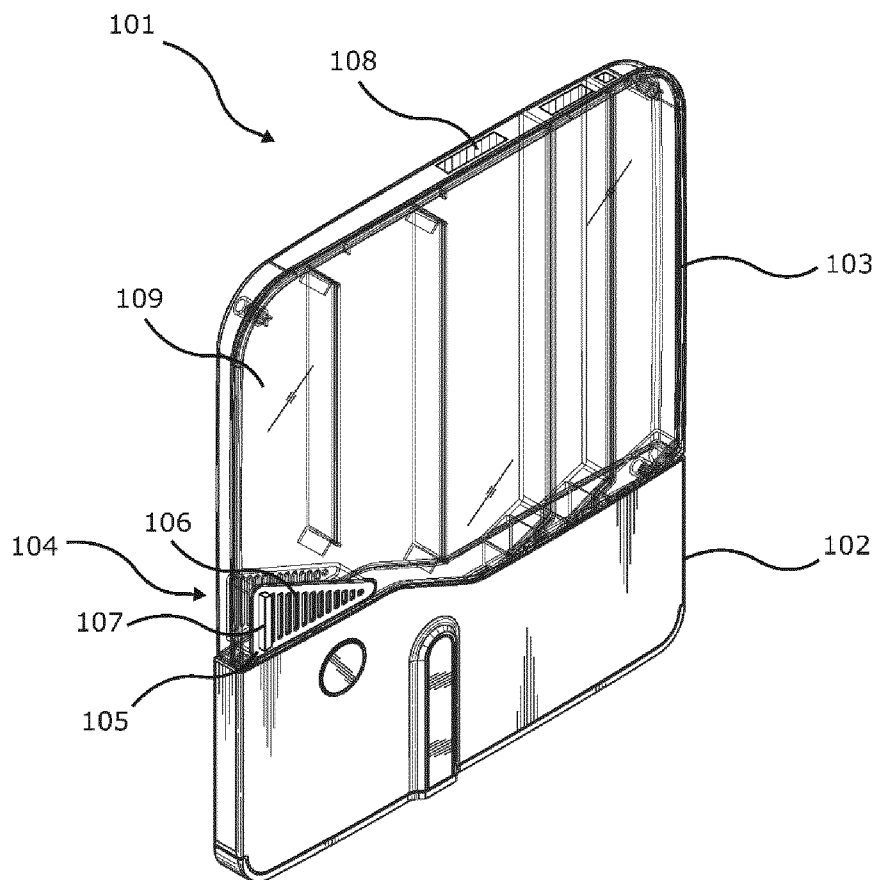
9. Reinigungsmittelangebotsform nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass die Reinigungsmittelzubereitung B und/oder C Tenside enthält, wobei die Reinigungsmittelzubereitung B oder C jeweils Tenside bevorzugt in einer Menge von bezogen auf das Gesamtgewicht der Reinigungsmittelzubereitung B bzw. C, jeweils 2 bis 35 Gew.-%, insbesondere jeweils 5 bis 30 Gew.-%, enthält.
10. 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 Geschirrspülmaschine vorgesehenes bewegliches Dosiergerät.
11. 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 Dosiersystemsmit einer für die mindestens zweimalige, vorzugsweise mindestens viermalige und insbesondere mindestens achtmalige Durchführung eines maschinellen Geschirrspülverfahrens ausreichenden Menge dieser Reinigungsmittelangebotsform.
12. 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 Reinigungsmittelzubereitungen A und B bzw. A, B und C;
 - b) ein mit der Reinigungsmittelangebotsform lösbar verbundenes Dosiergerät.
13. Reinigungsmitteldosiersystem (101) für eine Geschirrspülmaschine umfassend
 - o eine mit wenigstens zwei, vorzugsweise zwei bis vier voneinander verschiedenen flüssigen Zubereitung, wie vorstehend beschrieben, befüllten Kartusche (103), wobei die Kartusche jeweils Zubereitung für eine Mehrzahl von Behandlungszyklen der Geschirrspülmaschine bevorratet,

- ein Dosiergerät (102), das mit der Kartusche (103) koppelbar ist und der Art zusammenwirkt, dass durch das Dosiergerät (102) insbesondere während eines Spülprogramms der Geschirrspülmaschine die wenigstens zwei voneinander verschiedenen flüssigen Zubereitungen (A,B, ggf. C) aus der Kartusche (103) in den Behandlungsraum der Geschirrspülmaschine dosiert werden,
 - wobei das Dosiergerät (102) in der Art konfiguriert ist, dass eine diskrete, intervallartige Freisetzung der wenigstens zwei, vorzugsweise zwei bis vier voneinander verschiedenen flüssigen Zubereitungen zeitversetzt voneinander vor, während und/oder nach eines Spülprogramms erfolgt und
- dadurch gekennzeichnet, dass das Dosiersystem (101) wenigstens ein Mittel, bevorzugt eine Kammer, insbesondere eine Kammer (104) zur Bevorratung von Wirkstoffzusammensetzung aufweist, welche mindestens eine Membran, bevorzugt mindestens eine Polymerfolie, insbesondere mindestens eine semipermeable Polymerfolie, und eine Wirkstoffzusammensetzung, umfassend mindestens einen Duftstoff D, umfasst.
14. Reinigungsmitteldosiersystem (101) für eine Geschirrspülmaschine gemäß Anspruch 13, dadurch gekennzeichnet, dass die Kammer (104) zur Bevorratung von Wirkstoffzusammensetzung einen Schieber (105), bevorzugt mit einem Griff (107) aufweist.
15. Verwendung einer Reinigungsmittelangebotsform oder eines Reinigungsmitteldosiersystems nach einem der vorherigen Ansprüche zur Geschirreinigung in einem maschinellen Geschirrspülverfahren.
16. 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,
- wobei der mindestens eine Duftstoff D kontinuierlich in den Innenraum der Geschirrspülmaschine dosiert wird.

Zeichnungen:

Figur 1:



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/EP2020/050891

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C11D 11/00(2006.01)i; *C11D 17/04*(2006.01)i; *C11D 3/08*(2006.01)i; *C11D 3/10*(2006.01)i; *C11D 3/20*(2006.01)i;
C11D 3/37(2006.01)i; *C11D 3/386*(2006.01)i; *C11D 3/50*(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)	1-16
Y	cited in the application page 3, line 14 - line 21 page 5, line 19 - line 22 page 18, line 1 - line 2 page 23, line 10 - line 34 page 23, line 37 - last line page 24, line 1 - page 26, line 20 page 29, line 7 - line 32 page 30 - page 35; claims 1-10; examples 1-9	1-16
Y	DE 102010030021 A1 (HENKEL AG & CO KGAA [DE]) 15 December 2011 (2011-12-15) paragraph [0047] paragraphs [0129], [0130] paragraphs [0142], [0168]; claims 1-11; examples 18-20, 38-40, 42-44	1-16
Y	GB 2400608 A (RECKITT BENCKISER NV [NL]) 20 October 2004 (2004-10-20) claims 1, 2, 7	1-16



Further documents are listed in the continuation of Box C.



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/EP2020/050891**C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT**

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	DE 102010028482 A1 (HENKEL AG & CO KGAA [DE]) 03 November 2011 (2011-11-03) paragraph [0135]; claims 1-10; examples 38-40	1-16

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.

PCT/EP2020/050891

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
GB	2400608	A	20 October 2004	NONE			
DE	102010028482	A1	03 November 2011	DE	102010028482	A1	03 November 2011
				WO	2011138165	A1	10 November 2011

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES		
INV.	C11D11/00	C11D17/04
	C11D3/37	C11D3/386
		C11D3/50
ADD.		
Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPC) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPC		
B. RECHERCHIERTE 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	1-16
Y	Seite 3, Zeile 14 - Zeile 21 Seite 5, Zeile 19 - Zeile 22 Seite 18, Zeile 1 - Zeile 2 Seite 23, Zeile 10 - Zeile 34 Seite 23, Zeile 37 - letzter Zeile Seite 24, Zeile 1 - Seite 26, Zeile 20 Seite 29, Zeile 7 - Zeile 32 Seite 30 - Seite 35; Ansprüche 1-10; Beispiele 1-9 ----- -/-	1-16
☒ Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen ☒ 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		Absendedatum 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.
Y	DE 10 2010 030021 A1 (HENKEL AG & CO KGAA [DE]) 15. Dezember 2011 (2011-12-15) Absatz [0047] Absätze [0129], [0130] Absätze [0142], [0168]; Ansprüche 1-11; Beispiele 18-20, 38-40, 42-44 -----	1-16
Y	GB 2 400 608 A (RECKITT BENCKISER NV [NL]) 20. Oktober 2004 (2004-10-20) Ansprüche 1, 2, 7 -----	1-16
A	DE 10 2010 028482 A1 (HENKEL AG & CO KGAA [DE]) 3. November 2011 (2011-11-03) Absatz [0135]; Ansprüche 1-10; Beispiele 38-40 -----	1-16

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2020/050891

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
WO 2012126536 A1	27-09-2012	DE 102011005980 A1	27-09-2012
		WO 2012126536 A1	27-09-2012

DE 102010030021 A1	15-12-2011	DE 102010030021 A1	15-12-2011
		WO 2011157630 A1	22-12-2011

GB 2400608 A	20-10-2004	KEINE	

DE 102010028482 A1	03-11-2011	DE 102010028482 A1	03-11-2011
		WO 2011138165 A1	10-11-2011
