

(19)



(11)

EP 3 835 397 B1

(12)

EUROPÄISCHE PATENTSCHRIFT

(45) Veröffentlichungstag und Bekanntmachung des Hinweises auf die Patenterteilung:

21.06.2023 Patentblatt 2023/25

(51) Internationale Patentklassifikation (IPC):

C11D 3/40 ^(2006.01) **C11D 3/20** ^(2006.01)
C11D 11/00 ^(2006.01) **C11D 17/00** ^(2006.01)
C11D 17/04 ^(2006.01) **C11D 3/386** ^(2006.01)

(21) Anmeldenummer: **20209366.2**

(52) Gemeinsame Patentklassifikation (CPC):

C11D 3/40; C11D 3/2086; C11D 3/386;
C11D 11/0023; C11D 17/041

(22) Anmeldetag: **24.11.2020**

(54) **REINIGUNGSMITTEL**

CLEANING AGENT

PRODUIT DE NETTOYAGE

(84) Benannte Vertragsstaaten:

AL AT BE BG CH CY CZ DE DK EE ES FI FR GB
GR HR HU IE IS IT LI LT LU LV MC MK MT NL NO
PL PT RO RS SE SI SK SM TR

• **Kempen, Brigitte**

40593 Düsseldorf (DE)

(30) Priorität: **12.12.2019 DE 102019219448**

(56) Entgegenhaltungen:

WO-A1-02/48308 WO-A1-2016/198446
DE-A1-102009 027 164 DE-A1-102009 046 240

(43) Veröffentlichungstag der Anmeldung:

16.06.2021 Patentblatt 2021/24

(73) Patentinhaber: **Henkel AG & Co. KGaA**

40589 Düsseldorf (DE)

• **Dow Chemical Company: "Acusol 588 - Technical Data Sheet", , 30 October 2019 (2019-10-30), pages 1-4, XP055937174, Retrieved from the Internet:**

URL: <https://www.dow.com/content/dam/dcc/documents/en-us/productdatasheet/27/27-26/27-2660-01-acusol-588-polymer.pdf?iframe=true>
[retrieved on 2022-06-30]

(72) Erfinder:

• **Doering, Thomas**

41540 Dormagen (DE)

EP 3 835 397 B1

Anmerkung: Innerhalb von neun Monaten nach Bekanntmachung des Hinweises auf die Erteilung des europäischen Patents im Europäischen Patentblatt kann jedermann nach Maßgabe der Ausführungsordnung beim Europäischen Patentamt gegen dieses Patent Einspruch einlegen. Der Einspruch gilt erst als eingelegt, wenn die Einspruchsgebühr entrichtet worden ist. (Art. 99(1) Europäisches Patentübereinkommen).

Beschreibung

[0001] Die Erfindung betrifft Reinigungsmittel, bevorzugt maschinelle Geschirrspülmittel mit einem pH-Wert von 10 bis 13, umfassend einen Farbstoff ausgewählt aus der Klasse der Triphenylmethane und Gerüststoff(e).

[0002] Der Verbraucher bevorzugt bei Reinigungsmitteln eine farblich ansprechende Gestaltung, die durch die Verwendung von Farbstoffen in den Reinigungsmitteln erreicht wird. Gleichzeitig muss der in Geschirrspülmitteln eingesetzte Farbstoff aber lebensmittelecht sein. Allerdings sind diese Farbstoffe, wenn die Reinigungsmittel UV-Bestrahlung, auch z.B. durch Tageslicht ausgesetzt sind, häufig nicht farbstabil, d.h. sie entfärben sich bei UV-Bestrahlung zum Teil sehr deutlich, häufig sogar vollständig.

[0003] Insbesondere solche Reinigungsmittel, bevorzugt maschinelle Geschirrspülmittel sind von einem Entfärben des Farbstoffes unter UV-Licht betroffen, die in transparenten oder transluzenten Verpackungen, z.B. durchsichtige Plastikbehälter, wie z.B. durchsichtige Plastikflaschen, Kartuschen oder Blisterverpackungen, eingesetzt werden.

[0004] Der Verbraucher nimmt solche Farbveränderungen negativ war und verbindet sie mit einer verringerten Verwendbarkeit der Reinigungsmittel.

[0005] DE 10 2009 046240 A1 offenbart ein maschinelles Geschirrspülverfahren unter Einsatz einer bleichmittelfreien Reinigungsmittelangebotsform umfassend drei Reinigungsmittelzubereitungen A, B und C.

[0006] Die Aufgabe der vorliegenden Erfindung ist es daher, ein farbstoffhaltiges Reinigungsmittel, bevorzugt maschinelles Geschirrspülmittel, bereitzustellen, welches zusätzlich zu einer guten Reinigungsleistung auch eine gute Farbstabilität bei längerer Lagerung, insbesondere bei wechselnden Umgebungstemperaturen, beispielsweise beim Transport in ungekühlten LKWs im Sommer oder bei Durchlaufen mehrerer Spülzyklen in einer Geschirrspülmaschine, und/oder UV-Bestrahlung aufweist.

[0007] Die vorliegende Erfindung betrifft

a) eine flüssige (20°C) Reinigungsmittelzubereitung A umfassend

- i) einen Farbstoff ausgewählt aus der Klasse der Triphenylmethane,
- ii) 4 bis 40 Gew.-% Citrate
- iii) Aminocarboxylat-BUILDER in einer Menge von weniger als 4,5 Gew.-%, bevorzugt weniger als 2,5 Gew.-%, insbesondere weniger als 0,1 Gew.-%;

wobei das Mittel einen pH-Wert von 10 bis 13, bevorzugt von 10,5 bis 12,5, insbesondere von 11 bis 12 (gemessen mit einer Wasserstoff-pH-Elektrode, 20 °C) und zusätzlich noch mindestens ein Sulfonsäuregruppenhaltiges Polymer, bevorzugt in einer Menge von 1 bis 20 Gew.-%, bevorzugt 2 bis 15 Gew.-%, insbesondere 4 bis 10 Gew.-%, aufweist,

b) eine flüssige (20°C) von der Reinigungsmittelzubereitung A verschiedene Reinigungsmittelzubereitung B, enthaltend

- b1) mindestens 5 Gew.-% mindestens einer reinigungsaktiven Enzymzubereitung und/oder
- b2) mindestens ein Tensid, bevorzugt mindestens ein nichtionisches Tensid;

c) 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.-% Enzymzubereitung, und

d) ein Verpackungsmittel, in welchem die Reinigungsmittelzubereitungen A, B und C getrennt voneinander vorliegen.

[0008] Das Reinigungsmittel A weist einen pH-Wert von 10 bis 13, bevorzugt von 10,5 bis 12,5, insbesondere von 11 bis 12 auf. Die Messung wird bei 20 °C, mit einer üblichen Wasserstoff-pH-Elektrode durchgeführt. Die

[0009] Einstellung des pH-Wertes kann, falls erforderlich, durch entsprechende pH-Stellmittel, insbesondere Natrium- oder Kaliumhydroxid, erfolgen.

[0010] Das Mittel ist flüssig bei 20 °C und Normaldruck (1,013 bar).

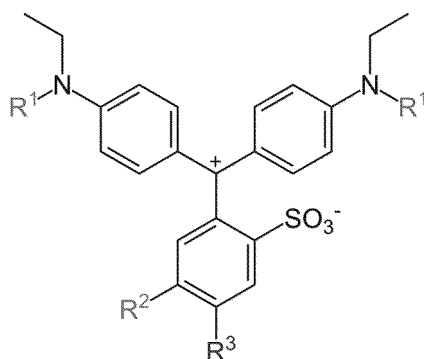
[0011] Alle Prozentangaben, die im Zusammenhang mit den hierin beschriebenen Zusammensetzungen gemacht

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 1,013 bar.

[0012] Gemäß einer besonders bevorzugten Ausführungsform enthält das Reinigungsmittel mindestens 10 Gew.-%, insbesondere mindestens 20 Gew.-%, bevorzugt von 25 bis 85 Gew.-% Wasser.

[0013] Der Farbstoff, welcher erfindungsgemäß eingesetzt wird, gehört zu den Triphenylmethan-Farbstoffen. Es können natürlich auch zwei oder mehr Farbstoffe ausgewählt aus den Triphenylmethan-Farbstoffen gleichzeitig eingesetzt werden. Weiterhin ist es möglich, auch andere Farbstoffe neben dem/den Farbstoff(en) aus der Gruppe der Triphenylmethan-Farbstoffe einzusetzen. Bevorzugt wird aber in einer Reinigungsmittelzubereitung nur ein Farbstoff eingesetzt. Die Triphenylmethan-Farbstoffe weisen ein dreifach mit Phenylderivaten substituierten zentralen Kohlenstoff auf. Die Liganden weisen mindestens zwei Aminogruppen sowie ggf. weitere Substituenten, insbesondere Sulfonsäuregruppe(n), auf.

[0014] Besonders bevorzugt ist der Farbstoff ausgewählt ist aus der Gruppe der Triphenylmethanfarbstoffe gemäß Formel (I),



Formel (I)

wobei

R1 für H, C₂H₅, CH₂-C₆H₅, CH₂-C₆H₄-SO₃⁻

R2 für H, OH

R3 für H, SO₃⁻

steht.

[0015] Bevorzugt ist Acid Blue 3 (4-[4,4'-Bis(diethylamino)- α -hydroxy-benzhydryl]-6-hydroxy-benzol-1,3-disulfonsäure oder auch 2,4-Disulfon-5-hydroxy-4',4''-bis(diethylamino)-triphenylcarbinol, auch Patentblau V genannt) gemäß Formel I mit R1= C₂H₅, R2=OH und R3=SO₃⁻, bevorzugt als Calciumsalz.

[0016] Weiterhin bevorzugt ist Acid Blue 9 (auch als Patentblau IX oder Patentblau AE bekannt) gemäß Formel I mit (R1=CH₂-C₆H₄-SO₃⁻, R2=H, R3=H). Ebenfalls bevorzugt sind Acid Blue 7 (auch Patentblau A bzw. AF) gemäß Formel I mit (R1=CH₂-C₆H₅, R2=OH oder H und R3=SO₃⁻ bevorzugt mit Calcium oder Natrium als Gegenion, sowie Acid Blue 1 (auch Patentblau VF, Disulfonblau VN 150) gemäß Formel I mit R1= C₂H₅, R2=H und R3=SO₃⁻, bevorzugt als Natriumsalz.

[0017] Gemäß einer weiteren bevorzugten Ausführungsform des Reinigungsmittels ist der Farbstoff ausgewählt aus der Gruppe Acid Blue 3, Acid Blue 9, Acid Blue 1, Acid Blue 7, Acid Blue 5, Acid Blue 93, Acid Blue 104, insbesondere bevorzugt Acid Blue 3 und Acid Blue 9.

[0018] Insbesondere wird der Farbstoff, insbesondere ein Farbstoff ausgewählt aus den Acid Blue Farbstoffen, bevorzugt aus der Gruppe ausgewählt aus Acid Blue 3, Acid Blue 9, Acid Blue 1, Acid Blue 5, Acid Blue 7, Acid Blue 104 und/oder Acid Blue 93, besonders bevorzugt Acid Blue 3, Acid Blue 9, Acid Blue 1, Acid Blue 5 und/oder Acid Blue 7, insbesondere Acid Blue 3 und/oder Acid Blue 9, ganz besonders Acid Blue 3 in einer Menge von 0,00001 bis 0,9 Gew.-%, bevorzugt in einer Menge von 0,0001 bis 0,5 Gew.-%, insbesondere in einer Menge von 0,001 bis 0,5 Gew.-% eingesetzt. Gemäß einer besonders bevorzugten Ausführungsform ist Acid Blue 3 in einer Menge von 0,0001 bis 0,5 Gew.-%, insbesondere in einer Menge von 0,001 bis 0,5 Gew.-% jeweils bezogen auf das Gesamtgewicht der Zusammensetzung enthalten.

[0019] Das erfindungsgemäße Reinigungsmittel enthält als Gerüststoff Citrate in einer Menge von 4 bis 40 Gew.-%. Geeignet sind beispielsweise Natriumcitrat, Kaliumcitrat, Lithiumcitrat, Diammoniumcitrat, Magnesiumcitrat, Zinkcitrat, Bismuthcitrat. Bevorzugt wird Natriumcitrat eingesetzt. Besonders bevorzugt werden Citrate in einer Menge von 5 bis

25 Gew.-%, bevorzugt von 7,5 bis 20 Gew.-%, insbesondere von 10 bis 17 Gew.-% eingesetzt. Natriumcitrate ist besonders bevorzugt in einer Menge von 5 bis 25 Gew.-%, bevorzugt von 7,5 bis 20 Gew.-%, insbesondere von 10 bis 17 Gew.-% jeweils bezogen auf das Gesamtgewicht des Reinigungsmittels (bzw. des Reinigungsmittels A) enthalten.

[0020] Bevorzugt enthält das Reinigungsmittel mindestens einen weiteren Gerüststoff. Zu den Gerüststoffen zählen insbesondere Carbonate, organische Cobuilder und Silikate. Erfindungsgemäße Reinigungsmittel sind vorzugsweise dadurch gekennzeichnet, dass der Gerüststoff neben den Citraten, bevorzugt Natriumcitrat, ausgewählt ist aus der Gruppe der Carbonate, der Hydrogencarbonate, der Silikate und der polymeren Carboxylate oder Mischungen davon.

[0021] Bevorzugte Reinigungsmittel sind solche, die, bezogen auf ihr Gesamtgewicht, 5 bis 50 Gew.-%, vorzugsweise 6 bis 45 Gew.-% und insbesondere 10 bis 40 Gew.-% Gerüststoffe (inkl. der Citrate) enthalten.

[0022] Besonders bevorzugt ist zusätzlich den bevorzugten Citraten der Einsatz von Gerüststoffen aus der Gruppe der Carbonate und/oder Hydrogencarbonate, vorzugsweise Alkalicarbonat, 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 des Reinigungsmittels (bzw. des Reinigungsmittels A).

[0023] Als organische Cobuilder sind insbesondere Polycarboxylate / Polycarbonsäuren, polymere Carboxylate, (Poly-)Asparaginsäure, Polyacetale, Dextrine und organische Cobuilder zu nennen. Diese Stoffklassen werden nachfolgend beschrieben.

[0024] 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 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 Säurungskomponente 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.

[0025] 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.

[0026] 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.

[0027] 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.

[0028] Der Gehalt der maschinellen Geschirrspülmittel an (co-)polymeren Polycarboxylaten beträgt vorzugsweise 0,5 bis 20 Gew.-% und insbesondere 3 bis 10 Gew.-%.

[0029] 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.

[0030] 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.

[0031] 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.

[0032] 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.

[0033] Besonders bevorzugte flüssige maschinelle Geschirrspülmittel sind dadurch gekennzeichnet, dass das Geschirrspülmittel als Gerüststoff mindestens Citrate und Carbonate enthält, wobei der Gewichtsanteil dieser beiden Gerüststoffe, bezogen auf sein Gesamtgewicht des maschinellen Geschirrspülmittels, bevorzugt 6 bis 55 Gew.-%, vorzugsweise 8 bis 45 Gew.-% und insbesondere 11 bis 35 Gew.-% beträgt. Die Kombination von zwei oder mehr Gerüst-

stoffen aus der oben genannten Gruppe hat sich für die Reinigungs- und Klarspüleleistung erfindungsgemäßer maschineller Geschirrspülmittel als vorteilhaft erwiesen. Besonders bevorzugt werden Natriumcitrat in einer Menge von 5 bis 25 Gew.-%, bevorzugt von 7,5 bis 20 Gew.-%, insbesondere von 10 bis 17 Gew.-% jeweils bezogen auf das Gesamtgewicht des Reinigungsmittels (bzw. des Reinigungsmittels A) und 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 des Reinigungsmittels (bzw. des Reinigungsmittels A) eingesetzt.

[0034] Das Reinigungsmittel 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.

[0035] Die erfindungsgemäßen Reinigungsmittel enthalten Aminocarboxylat-Builder in einer Menge von weniger als 4,5 Gew.-% jeweils bezogen auf das Gesamtgewicht des Reinigungsmittels.

[0036] Unter Aminocarboxylat-Builder sind insbesondere Hydroxyethylethylendiamintriessigsäure, Ethylendiamintetraessigsäure, Diethylentriaminpentaessigsäure, Glutaminsäurediessigsäure, insbesondere L-Glutaminsäure-*N,N*-diessigsäure, Iminodibernsteinsäure, Hydroxyiminodibernsteinsäure, Methylglycindiessigsäure, Asparaginsäurediessigsäure, sowie deren Salzen oder deren Mischungen, bevorzugt L-Glutaminsäure-*N,N*-diessigsäure und/oder Methylglycindiessigsäure sowie deren Salze zu verstehen. Die Bezeichnung Methylglycindiessigsäure bzw. L-Glutaminsäure-*N,N*-diessigsäure umfasst neben den freien Säuren auch deren Salze, beispielsweise deren Natrium- oder Kaliumsalze.

[0037] Gemäß einer bevorzugten Ausführungsform enthält das erfindungsgemäße Reinigungsmittel Aminocarboxylat-Builder in einer Menge von weniger als 3 Gew.-%, bevorzugt weniger als 1 Gew.-%, insbesondere weniger als 0,1 Gew.-%.

[0038] Gemäß einer weiteren bevorzugten Ausführungsform enthält das erfindungsgemäße Reinigungsmittel weniger als 1 Gew.-%, bevorzugt weniger als 0,1 Gew.-%, insbesondere weniger als 0,01 Gew.-%, besonders bevorzugt keine Polyalkylenimine.

[0039] Gemäß einer weiteren besonders bevorzugten Ausführungsform enthält das erfindungsgemäße Reinigungsmittel weniger als 1 Gew.-%, bevorzugt weniger als 0,1 Gew.-%, insbesondere weniger als 0,01 Gew.-%, besonders bevorzugt keine Polyethylenimine.

[0040] Gemäß einer ganz besonders bevorzugten Ausführungsform enthält das erfindungsgemäße Reinigungsmittel weniger als 1 Gew.-% MGDA und weniger als 0,1 Gew.-% Polyethylenimine, insbesondere weniger als 0,1 Gew.-% MGDA und weniger als 0,01 Gew.-% Polyethylenimine, ganz besonders bevorzugt weniger als 0,1 Gew.-% MGDA und weniger als 0,01 Gew.-% Polyalkylenimine.

[0041] Ein weiterer Aktivstoff der erfindungsgemäß nicht zu den Gerüststoffen, wie vorstehend beschrieben, zu rechnen ist, sind Sulfonsäuregruppenhaltige Polymere. Als Sulfonsäuregruppenhaltiges 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. Erfindungsgemäß sind Reinigungsmittel A, die mindestens ein Sulfonsäuregruppenhaltiges Polymer, bevorzugt in einer Menge von 1 bis 20 Gew.-%, bevorzugt 2 bis 15 Gew.-%, insbesondere 4 bis 10 Gew.-%, aufweisen.

[0042] Als ungesättigte Carbonsäure(n) wird/werden mit besonderem Vorzug ungesättigte Carbonsäuren der Formel $R^1(R^2)C=C(R^3)COOH$ eingesetzt, in der R^1 bis R^3 unabhängig voneinander für -H, -CH₃, einen geradkettigen oder verzweigten gesättigten Alkylrest mit 2 bis 12 Kohlenstoffatomen, einen geradkettigen oder verzweigten, ein- oder mehrfach ungesättigten Alkenylrest mit 2 bis 12 Kohlenstoffatomen, mit -NH₂, -OH oder -COOH substituierte Alkyl- oder Alkenylreste wie vorstehend definiert oder für -COOH oder -COOR⁴ steht, wobei R⁴ ein gesättigter oder ungesättigter, geradkettiger oder verzweigter Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis 12 Kohlenstoffatomen ist.

[0043] Besonders bevorzugte ungesättigte Carbonsäuren sind Acrylsäure, Methacrylsäure, Ethacrylsäure, α -Chloroacrylsäure, α -Cyanoacrylsäure, Crotonsäure, α -Phenyl-Acrylsäure, Maleinsäure, Maleinsäureanhydrid, Fumarsäure, Itaconsäure, Citraconsäure, Methylenealonsäure, Sorbinsäure, Zimtsäure oder deren Mischungen. Einsetzbar sind selbstverständlich auch die ungesättigten Dicarbonsäuren.

[0044] 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-.

[0045] 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, $-\text{C}(\text{O})-\text{NH}-\text{C}(\text{CH}_3)_2-$, $-\text{C}(\text{O})-\text{NH}-\text{C}(\text{CH}_3)_2-\text{CH}_2-$ und $-\text{C}(\text{O})-\text{NH}-\text{CH}(\text{CH}_3)-\text{CH}_2-$.

[0046] Gemäß einer besonders bevorzugten Ausführungsform enthält eine Reinigungsmittelzubereitung ein solches Polymer umfassend als sulfonsäuregruppenhaltiges Monomer Acrylamidopropansulfonsäuren, Methacrylamidomethylpropansulfonsäuren oder Acrylamidomethylpropansulfonsäure.

[0047] 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.

[0048] 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 Sulfocopolymeren 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 $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$, vorzugsweise von 4000 bis 25.000 $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$ und insbesondere von 5000 bis 15.000 $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$ aufweisen.

[0049] In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform umfassen die Copolymere neben Carboxylgruppenhaltigem 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.

[0050] Besonders bevorzugt umfassen die Reinigungsmittel, ein Copolymer, umfassend

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

[0051] Als nichtionische Monomere werden vorzugsweise Monomere der allgemeinen Formel $\text{R}^1 (\text{R}^2)\text{C}=\text{C}(\text{R}^3)-\text{X}-\text{R}^4$ eingesetzt, in der R^1 bis R^3 unabhängig voneinander für $-\text{H}$, $-\text{CH}_3$ oder $-\text{C}_2\text{H}_5$ steht, X für eine optional vorhandene Spacergruppe steht, die ausgewählt ist aus $-\text{CH}_2-$, $-\text{C}(\text{O})\text{O}-$ und $-\text{C}(\text{O})-\text{NH}-$, 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.

[0052] Besonders bevorzugte nichtionische Monomere sind Buten, Isobuten, Penten, 3-Methylbuten, 2-Methylbuten, Cyclopenten, Hexen, Hexen-1, 2-Methylpenten-1, 3-Methylpenten-1, Cyclohexen, Methylcyclopenten, Cyclohepten, Methylcyclohexen, 2,4,4-Trimethylpenten-1, 2,4,4-Trimethylpenten-2, 2,3-Dimethylhexen-1, 2,4-Dimethylhexen-1, 2,5-Dimethylhexen-1, 3,5-Dimethylhexen-1, 4,4-Dimethylhexan-1, Ethylcyclohexyn, 1-Octen, α -Olefine mit 10 oder mehr Kohlenstoffatomen wie beispielsweise 1-Decen, 1-Dodecen, 1-Hexadecen, 1-Oktadecen und C_{22} - 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-methylpropansulfonsäure (AMPS) sowie deren Mischungen.

[0053] In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform enthält das erfindungsgemäße Reinigungsmittel einen Komplexbildner, der von den vorstehend genannten Gerüststoffen sowie den Aminocarboxylat-Buildern, verschieden ist. Eine bevorzugte Gruppe Komplexbildner bilden die Phosphonate. Die komplexbildenden Phosphonate umfassen neben der 1-Hydroxyethan-1,1-diphosphonsäure eine Reihe unterschiedlicher Verbindungen wie beispielsweise Diethylen-triamin-penta-(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 Ethylendiamin-

tetramethylenphosphonat (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.

[0054] Eine im Rahmen dieser Anmeldung bevorzugtes Reinigungsmittel enthält ein oder mehrere Phosphonat(e) aus der Gruppe

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

[0055] Besonders bevorzugt werden Reinigungsmittel, welche als Phosphonate 1-Hydroxyethan-1,1-diphosphonsäure (HEDP) oder Diethylentriaminpenta(methylenphosphonsäure) (DTPMP) enthalten.

[0056] Selbstverständlich können die erfindungsgemäßen maschinellen Geschirrspülmittel zwei oder mehr unterschiedliche Phosphonate enthalten. Der Gewichtsanteil der Phosphonate am Gesamtgewicht erfindungsgemäßer Reinigungsmittel 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.-%.

[0057] 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 Klarspüleleistung und insbesondere Belagsinhibierung wirksamsten Gerüststoffe erwiesen.

[0058] Die zuvor beschriebenen Reinigungsmittel werden als Kombinationsprodukt mit anderen Reinigungsmitteln in einer Reinigungsmittelangebotsform eingesetzt. In diesem Zusammenhang werden die erfindungsgemäßen Reinigungsmittel dann als Reinigungsmittel A bzw.

[0059] Reinigungsmittelzubereitung A bezeichnet. Die vorstehend für das Reinigungsmittel angegebenen Stoffgehalte in Gew.-% beziehen sich bei den beschriebenen Reinigungsmittelangebotsformen jeweils auf das Gewicht des Reinigungsmittel A bzw. der Reinigungsmittelzubereitung A und nicht auf das Gesamtgewicht aller Reinigungsmittelzubereitungen A und B, sowie C und ggf.-D.

[0060] Erfindungsgemäß enthält die Reinigungsmittelzubereitung B Tenside, bevorzugt nichtionische Tenside. 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.

[0061] 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.

[0062] Die erfindungsgemäßen Reinigungsmittelzubereitungen B enthalten als ihren ersten Bestandteil mindestens ein reinigungsaktives Enzym. Der Gewichtsanteil der reinigungsaktiven Enzymzubereitung am Gesamtgewicht der Rei-

nigungsmittelzubereitung B beträgt vorzugsweise 5 und 80 Gew.-%, bevorzugt 5 und 60 Gew.-%, besonders bevorzugt 10 und 50 Gew.-% und insbesondere 10 und 30 Gew.-%. Dabei enthalten die so eingesetzten Enzym-Zubereitungen jeweils 0,1 bis 40 Gew.-%, bevorzugt 0,2 bis 30 Gew.-% und besonders bevorzugt 0,4 bis 20 Gew.-% und insbesondere 0,8 bis 10 Gew.-% aktives Enzymprotein.

[0063] 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.

[0064] 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.

[0065] 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.

[0066] 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.

[0067] 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.

[0068] 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.

[0069] Weitere 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.-% Cellulase-Zubereitungen.

[0070] Weitere 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.-% Mannanase-Zubereitungen.

[0071] Erfindungsgemäß einsetzbar sind weiterhin Lipasen oder Cutinasen, insbesondere wegen ihrer Triglyceridspaltenden Aktivitäten, aber auch, um aus geeigneten Vorstufen *in situ* Persäuren zu erzeugen. Hierzu gehören beispielsweise die ursprünglich aus *Humicola lanuginosa* (*Thermomyces lanuginosus*) erhältlichen, beziehungsweise weiterentwickelten Lipasen, insbesondere solche mit dem Aminosäureaustausch D96L. Des Weiteren sind beispielsweise die Cutinasen einsetzbar, die ursprünglich aus *Fusarium solani pisi* und *Humicola insolens* isoliert worden sind. Einsetzbar sind weiterhin Lipasen, beziehungsweise Cutinasen, deren Ausgangsenzyme ursprünglich aus *Pseudomonas mendocina* und *Fusarium solanii* isoliert worden sind.

[0072] Weitere 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.-% Lipase-Zubereitungen.

[0073] 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.

[0074] 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 Ansammlungen den Elektronenfluss zu ge-

währleisten (Mediatoren).

[0075] 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.

[0076] 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 Fluidbed-Prozessen aufgebracht. Vorteilhafterweise sind derartige Granulate, beispielsweise durch Aufbringen polymerer Filmbildner, staubarm und aufgrund der Beschichtung lagerstabil.

[0077] Weiterhin ist es möglich, zwei oder mehrere Enzyme zusammen zu konfektionieren, so dass ein einzelnes Granulat mehrere Enzymaktivitäten aufweist.

[0078] Wie aus den vorherigen Ausführungen ersichtlich, bildet das Enzym-Protein nur einen Bruchteil des Gesamtgewichts üblicher Enzym-Zubereitungen. Erfindungsgemäß bevorzugt eingesetzte Enzymzubereitungen, insbesondere die Protease- und Amylase-Zubereitungen, enthalten 0,1 bis 40 Gew.-%, bevorzugt 0,2 bis 30 Gew.-%, besonders bevorzugt 0,4 bis 20 Gew.-% und insbesondere 0,8 bis 10 Gew.-% des Enzymproteins.

[0079] Erfindungsgemäß besonders bevorzugte flüssige Reinigungsmittelzubereitungen B enthalten daher, bezogen auf das Gesamtgewicht der Reinigungsmittelzubereitung, 7 bis 40 Gew.-%, insbesondere 10 bis 30 Gew.-% Protease-Zubereitungen und 2 bis 20 Gew.-%, insbesondere 4,0 bis 16 Gew.-% Amylase-Zubereitungen eingesetzt, welche jeweils 0,4 bis 20 Gew.-%, insbesondere jeweils 0,8 bis 10 Gew.-% aktives Protein enthalten.

[0080] Bevorzugt werden mehrere Enzyme und/oder Enzymzubereitungen, vorzugsweise flüssige Protease-Zubereitungen und/oder Amylase-Zubereitungen, sowie optional Cellulase-Zubereitungen und/oder Mannanase-Zubereitungen eingesetzt.

[0081] Ein bevorzugter pH-Wert erfindungsgemäßer Reinigungsmittelzubereitungen B liegt zwischen 6 und 9. Beispielsweise kann die Zusammensetzung einen pH-Wert von 7,5, 7,6, 7,7, 7,8, 7,9, 8,0, 8,1, 8,2, 8,3, 8,4 oder 8,5 aufweisen.

[0082] 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, Ethylenglykolpropylether, Ethylenglykolmono-n-butylether, Diethylenglykolmethylether, Di-ethylenglykolethylether, 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-Propylenglykol, 1,3-Propylenglykol, Dipropylenglykol 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.-%.

[0083] 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.

[0084] 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 0,001 bis 10 Gew.-%, bevorzugt 0,002 bis 6 Gew.-% und insbesondere 0,05 bis 3 Gew.-%.

[0085] 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.-%.

[0086] Als besonders bevorzugte und in Bezug auf die Stabilisierung der Reinigungsmittelzubereitung B besonders wirksame Ca-Ionenquellen haben sich die organischen Calciumsalze erwiesen.

[0087] 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.

[0088] 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.

[0089] Erfindungsgemäss umfasst die Reinigungsmittelangebotsform weiterhin eine flüssige Reinigungsmittelzubereitung C, wobei die Reinigungsmittelzubereitung C von den Reinigungsmittelzubereitungen A und B verschieden ist. Optional können eine oder mehrere weitere Wirkstoffzusammensetzungen separat in der Reinigungsmittelangebotsform enthalten sein.

[0090] In dem erfindungsgemäßen maschinellen Geschirrspülverfahren werden die Reinigungsmittelzubereitungen A und B sowie ggf. die im weiteren beschriebene optionale Wirkstoffzusammensetzung in Kombination mit mindestens einer weiteren Reinigungsmittelzubereitung C eingesetzt. Bei Einsatz in einem Geschirrspülverfahren ist diese Reinigungsmittelzubereitung C vorzugsweise Tensid- und/oder Säure-haltig, bevorzugt Tensid- und Säurehaltig.

[0091] Durch den Einsatz einer Tensid- und/oder Säure-haltigen Reinigungsmittelzubereitung C kann die in den erfindungsgemäßen Geschirrspülverfahren erzielte Klarspüleleistung verbessert werden. Dies gilt insbesondere für solche bevorzugten Verfahrensvarianten, bei denen die Dosierung der Reinigungsmittelzubereitungen A, B und C zeitversetzt erfolgt. Als tensidische Zusatzstoffe für die Reinigungsmittelzubereitung C eignen sich insbesondere die weiter oben beschriebenen nichtionischen Tenside. Vorzugsweise werden jedoch nichtionische Tenside der allgemeinen Formel

- $$R^1-CH(OH)CH_2O-(AO)_w-(A'O)_x-(A''O)_y-(A'''O)_z-R^2,$$
- in der
- R^1 für einen geradkettigen oder verzweigten, gesättigten oder ein- bzw. mehrfach ungesättigten C_{6-24} -Alkyl- oder Alkenylrest steht;
 - R^2 für einen linearen oder verzweigten Kohlenwasserstoffrest mit 2 bis 26 Kohlenstoffatomen steht;
 - A, A', A'' und A''' unabhängig voneinander für einen Rest aus der Gruppe $-CH_2CH_2$, $-CH_2CH_2-CH_2$, $-CH_2-CH(CH_3)$, $-CH_2-CH_2-CH_2-CH_2$, $-CH_2-CH(CH_3)-CH_2-$, $-CH_2-CH(CH_2-CH_3)$ stehen,
 - w, x, y und z für Werte zwischen 0,5 und 120 stehen, wobei x, y und/oder z auch 0 sein können eingesetzt. Als besonders wirkungsvoll haben sich hierbei die nichtionischen Tenside der allgemeine Formel $R^1-CH(OH)CH_2O-(AO)_w-R^2$ erwiesen, in der
 - R^1 für einen geradkettigen oder verzweigten, gesättigten oder ein- bzw. mehrfach ungesättigten C_{6-24} -Alkyl- oder Alkenylrest steht;
 - R^2 für einen linearen oder verzweigten Kohlenwasserstoffrest mit 2 bis 26 Kohlenstoffatomen steht;
 - A für einen Rest aus der Gruppe CH_2CH_2 , $-CH_2CH_2-CH_2$, $-CH_2-CH(CH_3)$ steht, und
 - w für Werte zwischen 1 und 120, vorzugsweise 10 bis 80, insbesondere 20 bis 40 steht.

[0092] Zur Gruppe dieser nichtionischen Tenside zählen beispielsweise die C_{4-22} Fettalkohol-(EO)₁₀₋₈₀-2-hydroxyalkylether, insbesondere auch die C_{8-12} Fettalkohol-(EO)₂₂-2-hydroxydecylether und die C_{4-22} Fettalkohol-(EO)₄₀₋₈₀-2-hydroxyalkylether.

[0093] 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.-%.

[0094] 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.

[0095] 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.

[0096] In Ergänzung oder alternativ zu den nichtionischen Tensiden enthalten die erfindungsgemäßen Reinigungsmittelzubereitungen C bei Einsatz in einem Geschirrspülverfahren erfindungsgemäss 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.

[0097] Der Einsatz von Ameisensäure ist bevorzugt, da sie neben der Säurefunktion zur Verbesserung des Klarspülergebnisses auch positiven Einfluss auf die Lagerstabilität der Reinigungszubereitung C hat, welche aufgrund der Lagerung im Innenraum der Spülmaschine, wie oben ausgeführt, starken Temperaturschwankungen unterworfen ist. Weiterhin weist sie eine desinfizierende Wirkung auf, so dass bei Anwendung von Ameisensäure im Klarspülgang, sowohl die Anzahl der Bakterien reduziert wird. Das gilt sowohl für solche Bakterien, welche sich in der Spülflotte des Klarspülgangs befinden als auch für solche, die während und nach dem Spülvorgang im Sumpf der Spülmaschine verbleibende Spülflotte als auch der Innenraum der Spülmaschine befinden, reduziert wird. Auch kann dadurch die Anzahl von Restkeimen auf dem gespülten Geschirr vermindert werden.

[0098] Besonders von Vorteil ist es, wenn eine Wirkstoffzusammensetzung, insbesondere umfassend Duftstoffe und/oder Duftfänger, und gleichzeitig Ameisensäure als Acidifizierungsmittel in der Zubereitung C eingesetzt wird. Die Ameisensäure hat selbst einen leicht stechenden Geruch, der empfindlichen Verbrauchern unangenehm auffällt. Durch die abgetrennte Lagerung der Wirkstoffzusammensetzung und die Freisetzung des mindestens einen Wirkstoffs D, insbesondere wenn es sich dabei um ein oder mehrere Duftstoffe, insbesondere die vorstehend bevorzugten, und/oder ein oder mehrere Duftfänger, insbesondere z.B. Zinkricinoleat, handelt, entsteht weder während des Geschirrspülprozesses noch in der Zeit zwischen den Reinigungszyklen ein unangenehmer Geruch im Inneren der Spülmaschine.

[0099] Die zuvor beschriebenen Reinigungsmittelzubereitungen A, B und C unterscheiden sich hinsichtlich ihrer Zusammensetzung, sind also nicht identisch.

[0100] Weiterhin enthält die erfindungsgemässe Reinigungsmittelzubereitung C 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.

[0101] Die erfindungsgemäßen Zubereitungen, insbesondere Zubereitungen A und/oder C, enthalten in einer bevorzugten Ausführungsform als weiteren Bestandteil mindestens ein Zinksalz, insbesondere anorganisch oder organisch, als Glaskorrosionsinhibitor. Das anorganische Zinksalz ist vorzugsweise ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Zinkbromid, Zinkchlorid, Zinkiodid, Zinknitrat und Zinksulfat. Das organische Zinksalz ist vorzugsweise ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Zinksalzen monomerer oder polymerer organischer Säuren, insbesondere aus der Gruppe Zinkacetat, Zinkacetylacetonat, Zinkbenzoat, Zinkformiat, Zinklactat, Zinkgluconat, Zinkricinoleat, Zinkabietat, Zinkvalerat und Zink-p-toluolsulfonat. In einer erfindungsgemäß besonders bevorzugten Ausführungsform wird als Zinksalz Zinkacetat eingesetzt.

[0102] 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

EP 3 835 397 B1

Menge von 0,1 Gew.-% bis 2 Gew.-%, enthalten, bezogen auf das Gesamtgewicht der jeweiligen Reinigungsmittelzubereitung, insbesondere der jeweiligen Reinigungsmittelzubereitung A oder C.

[0103] 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
Inhaltsstoffe W.-u.R.-Zubereitung A	[Gew.-%]	[Gew.-%]	[Gew.-%]	[Gew.-%]
Gerüststoff(e) inkl. Citrate	5 bis 50	6 bis 45	10 bis 40	12 bis 30
Davon Citrate	4 bis 40	5 bis 25	7,5 bis 20	10 bis 17
Aminocarboxylatbuilder	<2,5	<0,1	0	0
Phosphonate, sofern regulatorisch zulässig	0 bis 10	1 bis 8	1,2 bis 6	1,5 bis 4
Farbstoff aus der Gruppe der Triphenylmethan-Farbstoffe	0,0001 bis 0,9	0,0001 bis 0,5	0,001 bis 0,5	0,001 bis 0,5
Misc	ad 100	ad 100	ad 100	ad 100
Inhaltsstoffe W.-u.R.-Zubereitung B				
Tenside	2 bis 40	4 bis 40	5 bis 35	5 bis 35
Enzymzubereitung, bevorzugt Protease- und/oder Amylasezubereitung	mindestens 5	mindestens 5	mindestens 5	mindestens 5
Komplexbildner	< 2,5	< 2,5	< 2,5	< 2,5
Misc	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
Säure, bevorzugt Ameisensäure	0,1-12	0,2-10	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
Hydrotrop, insbesondere Cumolsulfonat	2-25	4-20	6-15	6-15
Misc	ad 100	ad 100	ad 100	ad 100

[0104] 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.

[0105] 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.

[0106] Neben den Zubereitungen A und B befindet sich gemäß einer bevorzugten Ausführungsform in dem Verpackungsmittel zusätzlich mindestens eine, bevorzugt von den Reinigungsmittelzubereitungen, insbesondere von den Reinigungsmittelzubereitungen A und B, getrennt vorliegende Wirkstoffzusammensetzung befindet, die mindestens ein Trägermaterial, bevorzugt ein polymeres Trägermaterial, insbesondere wasserunlösliches Trägermaterial, und mindestens einen Wirkstoff D enthält.

[0107] In einer besonders bevorzugten Ausführungsform der vorliegenden Erfindung besteht das polymere Träger-

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

[0108] 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.

[0109] Die vorstehend beschriebenen Ethylen/Vinylacetat-Copolymere sind kommerziell breit verfügbar, beispielsweise unter dem Warenzeichen Elvax® (Dupont). Im Rahmen der vorliegenden Erfindung besonders geeignete Polyvinylalkohole sind beispielsweise Elvax® 265, Elvax® 240, Elvax® 205 W, Elvax® 200 W sowie Elvax® 360. Weiter geeignet sind beispielsweise Produkte verfügbar unter dem Warenzeichen Evatane® (Arkema).

[0110] Im Rahmen der vorliegenden Erfindung, insbesondere im Bereich der Beduftung der Innenräume von maschinellen Geschirrspülmaschinen sind Wirkstoffzusammensetzungen besonders bevorzugt, in welchen als polymeres Trägermaterial Ethylen/Vinylacetat-Copolymer eingesetzt wird und dieses Copolymer 5 bis 50 Gew.-% Vinylacetat, vorzugsweise 10 bis 40 Gew.-% Vinylacetat und insbesondere 20 bis 30 Gew.-% Vinylacetat, jeweils bezogen auf das Gesamtgewicht des Copolymers, enthält.

[0111] Weitere geeignete Trägermaterialien sind die Cyclodextrine.

[0112] Alternativ oder in Ergänzung zu den vorgenannten Trägermaterialien werden mit Vorzug weiterhin anorganische Trägermaterialien eingesetzt. Insbesondere bevorzugt werden Reinigungsmittelangebotsformen, dadurch gekennzeichnet, dass es sich bei mindestens einem der Trägermaterialien um ein anorganisches Trägermaterial, vorzugsweise um ein Silikat, Phosphat oder Borat handelt.

[0113] Die Silikate, Phosphate oder Borate liegen dabei vorzugsweise in Form eines Glases, besonders bevorzugt in Form eines wasserlöslichen Glases vor. Besonders bevorzugtes Gläser sind Zink- und/oder bismuthhaltige Gläser, insbesondere Bismuthphosphathaltige und/oder Zinkphosphathaltige Gläser. In einem solchen Fall ist das Trägermaterial wasserlöslich und enthält in seiner Substanz bereits direkt den Wirkstoff, insbesondere die Glaskorrosionsinhibitoren Zink und/oder Bismuth) im Trägermaterial.

[0114] In einer bevorzugten Ausführungsform können die Reinigungsmittelangebotsformen solche Zink- oder Bismuthhaltigen Gläser, besonders bevorzugt Zinkphosphat-haltiges Glas, neben einer weiteren Wirkstoffzusammensetzung, umfassend ein Trägermaterial, bevorzugt ein wasserunlösliches Trägermaterial und mindestens einen Wirkstoff D enthalten. Diese können dann in einer gemeinsamen Kammer oder in getrennten Kammern, insbesondere in einer oder mehreren Kammern, welche Öffnungen aufweist, insbesondere solche Öffnungen, so dass die Spülflotte und/oder die Luft diese durchströmen können, enthalten sein. Bevorzugt sind solche Reinigungsmittelangebotsformen, die ein Zinkphosphat- oder Bismuthphosphathaltiges Glas enthalten und weiterhin mindestens eine, bevorzugt zwei, drei, oder mehrere Wirkstoffzusammensetzungen enthalten, die ein oder mehrere Duftstoffe und/oder ein oder mehrere Duftfänger als Wirkstoffe umfassen.

[0115] Im Rahmen der vorliegenden Anmeldung werden insbesondere thermoplastische Trägermaterialien bzw. Trägermaterialien, die sich unter Einwirkung der bei Gebrauch auftretenden Umgebungstemperaturen plastisch verformen, besonders bevorzugt. Durch die plastische Verformung der Trägermaterialien im Verlaufe einer oder mehrerer Anwendungen wird eine Änderung der Trägermaterialoberfläche, insbesondere eine Änderung der Größe der Trägermaterialoberfläche, erreicht, welche sich wiederum vorteilhaft auf das Freisetzungsprofil und die Freisetzungskinetik der in den Wirkstoffzusammensetzungen enthaltenen reinigungsaktiven Wirkstoffe auswirkt. Dosiervorrichtungen, dadurch gekennzeichnet, dass mindestens ein polymeres Trägermaterial einen Schmelz- oder Erweichungspunkt von 40 bis 125°C, vorzugsweise von 60 bis 100°C, besonders bevorzugt einen Schmelzpunkt von 70 bis 90°C und insbesondere von 73 bis 80°C aufweist (bevorzugte Bestimmungsmethode für den Schmelzpunkt gemäß ISO 11357-3), sind erfindungsgemäß bevorzugt.

[0116] Die erfindungsgemäßen Reinigungsmittelangebotsformen eignen sich insbesondere zur Mehrfachdosierung der in ihnen umfassten Wirkstoffe. Um eine solche Mehrfachdosierung über eine Vielzahl von Reinigungsverfahren zu gewährleisten, hat es sich als vorteilhaft erwiesen, ausschließlich wasserunlösliche Trägermaterialien einzusetzen. Diese wasserunlöslichen Trägermaterialien vereinfachen zudem die Herstellung erfindungsgemäßer Angebotsformen. Bevorzugte Angebotsformen sind daher dadurch gekennzeichnet, dass alle eingesetzten Trägermaterialien wasserunlöslich sind.

[0117] Die Wirkstoffzusammensetzungen können grundsätzlich alle, in Abhängigkeit von den chemischen und physikalischen Eigenschaften der Trägermaterialien realisierbaren Aggregatzustände und/oder Raumformen einnehmen. In einer weiteren Ausführungsform liegt mindestens eine der Wirkstoffzusammensetzungen als Gel vor.

[0118] In einer weiteren Ausführungsform liegt mindestens eine der Wirkstoffzusammensetzungen als Feststoff vor. Mit besonderem Vorzug werden Wirkstoffzusammensetzungen in Form einzelner, eine gesamte Wirkstoffzusammensetzung umfassender Blöcke eingesetzt.

[0119] Bevorzugt können die Wirkstoffzusammensetzungen in partikulärer Form vorliegen, wobei die Wirkstoffzusammensetzungen, bei denen das Trägermaterial mindestens einer der Wirkstoffzusammensetzungen in Partikelform vorliegt, wobei diese Partikel vorzugsweise einen mittleren Durchmesser von 0,5 bis 20 mm, bevorzugt von 1 bis 10 mm und insbesondere von 3 bis 6 mm aufweisen, besonders bevorzugt werden.

[0120] Besonders bevorzugt werden Wirkstoffzusammensetzungen eingesetzt, die mindestens eine gefärbte Wirkstoffzusammensetzung umfassen. Durch die Einfärbung mindestens einer der Wirkstoffzusammensetzungen kann eine optische Differenzierung dieser Zusammensetzungen erreicht und der Mehrfachnutzen dieser unterschiedlichen Zusammensetzungen in einfacher Weise verdeutlicht werden. Weiterhin eignen sich die Farbstoffe aber auch als Indikator, insbesondere als Verbrauchsindikator für die eingefärbten Wirkstoffzusammensetzungen.

[0121] 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.

[0122] 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.-%.

[0123] Gemäß einer bevorzugten Ausführungsform ist die Reinigungsmittelangebotsform dadurch gekennzeichnet, dass der mindestens eine Wirkstoff D ausgewählt ist aus der Gruppe der Duftstoffe, bevorzugt Linalylacetat, Dihydromyrcenol, Citronellonitrile, Menthylacetat, Methylphenylbutanol, Eucalyptol und deren Mischungen, Dufffänger, wie z.B. Zinkricinoleat, Cyclodextrine, 2-menthyl-5-cyclohexylpentanol und 1-Cyclohexylethanol, insbesondere Zinkricinoleat; Farbstoffe, Glaskorrosionsinhibitoren, antimikrobiellen Wirkstoffe, Germizide oder Fungizide sowie Mischungen davon, bevorzugt Mischungen aus mindestens einem Dufffänger, bevorzugt mit einem, zwei, drei oder mehr Duftstoffen und/oder mindestens einem Farbstoff. Weiter bevorzugt sind Mischungen aus mindestens einem Duftstoff, bevorzugt zwei, drei oder mehr Duftstoffen und mindestens einem Farbstoff.

[0124] Als Parfümöle bzw. Duftstoffe können im Rahmen der vorliegenden Erfindung einzelne Riechstoffverbindungen, z.B. die synthetischen Produkte vom Typ der Ester, Ether, Aldehyde, Ketone, Alkohole und Kohlenwasserstoffe verwendet werden. Bevorzugt werden jedoch Mischungen verschiedener Riechstoffe verwendet, die gemeinsam eine ansprechende Duftnote erzeugen. Solche Parfümöle können auch natürliche Riechstoffgemische enthalten, wie sie aus pflanzlichen Quellen zugänglich sind, z.B. Pine-, Citrus-, Jasmin-, Patchouly-, Rosen- oder Ylang-Ylang-Öl.

[0125] Um wahrnehmbar zu sein, muss ein Riechstoff flüchtig sein, wobei neben der Natur der funktionellen Gruppen und der Struktur der chemischen Verbindung auch die Molmasse eine wichtige Rolle spielt. So besitzen die meisten Riechstoffe Molmassen bis etwa 200 Dalton, während Molmassen von 300 Dalton und darüber eher eine Ausnahme darstellen. Auf Grund der unterschiedlichen Flüchtigkeit von Riechstoffen verändert sich der Geruch eines aus mehreren Riechstoffen zusammengesetzten Parfüms bzw. Duftstoffs während des Verdampfens, wobei man die Geruchseindrücke in "Kopfnote" (top note), "Herz- bzw. Mittelnote" (middle note bzw. body) sowie "Basisnote" (end note bzw. dry out) unterteilt. Da die Geruchswahrnehmung zu einem großen Teil auch auf der Geruchsintensität beruht, besteht die Kopfnote eines Parfüms bzw. Duftstoffs nicht allein aus leichtflüchtigen Verbindungen, während die Basisnote zum größten Teil aus weniger flüchtigen, d.h. hafteren Riechstoffen besteht. Bei der Komposition von Parfüms können leichter flüchtige Riechstoffe beispielsweise an bestimmte Fixative gebunden werden, wodurch ihr zu schnelles Verdampfen verhindert wird. Bei der nachfolgenden Einteilung der Riechstoffe in "leichter flüchtige" bzw. "haftere" Riechstoffe ist also über den Geruchseindruck und darüber, ob der entsprechende Riechstoff als Kopf- oder Herznote wahrgenommen wird, nichts ausgesagt.

[0126] 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.

[0127] Besonders bevorzugte Duftstoffe sind erfindungsgemäß Linalylacetat, Dihydromyrcenol, Citronellonitrile, Menthylacetat, Methylphenylbutanol und/oder Eucalyptol sowie deren Mischungen.

[0128] Als Duftfänger (oder wie im weiteren auch synonym verwendet Geruchsneutralisatoren oder Duftneutralisatoren, Agentien gegen Malodour oder Schlechtgerüche) sind beispielsweise die bekannten Rencenolate, insbesondere die Zinkricenoleate einsetzbar. Ebenfalls bevorzugt sind als Duftfänger 2-menthyl-5-cyclohexylpentanol und 1-Cyclohexylethanol. Mit besonderem Vorzug können weiterhin Aktivkohle und/oder Cyclodextrine und/oder Zeolithe, vorzugsweise sauer modifizierte Zeolithe, eingesetzt werden. Zinkricenoleat allein oder in Kombination mit einem oder mehreren der vorstehend bevorzugt genannten Duftstoffe und/oder Duftfänger, ist dabei besonders bevorzugt, da es sich auch positiv auf die Inhibierung der Glaskorrosion beim Spülprozess auswirkt.

[0129] Zur Bekämpfung von Mikroorganismen können alternativ oder zusätzlich zu den o.g. Duftstoffen und/oder Duftfängern antimikrobielle Wirkstoffe eingesetzt werden. Hierbei unterscheidet man je nach antimikrobiellem Spektrum und Wirkungsmechanismus zwischen Bakteriostatika und Bakteriziden, Fungistatika und Fungiziden usw. Wichtige Stoffe aus diesen Gruppen sind beispielsweise Benzalkoniumchloride, Alkylarylsulfonate, Halogenphenole und Phenolmercuriacetat, wobei auch gänzlich auf diese Verbindungen verzichtet werden kann.

[0130] 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.

[0131] 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.

[0132] Ein weiterer Gegenstand der vorliegenden Anmeldung ist eine Reinigungsmittelangebotsform, umfassend eine erfindungsgemäße Reinigungsmittelangebotsform, wobei

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

d) gegebenenfalls mindestens eine weitere von A und B verschiedene Wirkstoffzusammensetzung in einer für die mindestens zweimalige, vorzugsweise mindestens viermalige und insbesondere mindestens achtmalige Durchführung eines maschinellen Geschirrspülverfahrens ausreichenden Menge, die mindestens ein Trägermaterial, bevorzugt ein wasserunlösliches Trägermaterial, und mindestens einen Wirkstoff D enthält;

e) 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.

[0133] Ein weiterer Gegenstand der vorliegenden Anmeldung ist ein Reinigungsmitteldosiersystem, umfassend eine erfindungsgemäße Reinigungsmittelangebotsform, wobei

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

d) gegebenenfalls mindestens eine weitere von A, B und C verschiedene Wirkstoffzusammensetzung in einer für die mindestens zweimalige, vorzugsweise mindestens viermalige und insbesondere mindestens achtmalige Durchführung eines maschinellen Geschirrspülverfahrens ausreichenden Menge, die mindestens ein Trägermaterial, bevorzugt ein wasserunlösliches Trägermaterial, und mindestens einen Wirkstoff D enthält;

e) 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;

f) ein mit der Kartusche lösbar verbundenes Dosiergerät.

[0134] 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.

[0135] 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.

[0136] Selbstverständlich sind auch Reinigungsmittelangebotsformen denkbar, bei denen die Kartusche und das Dosiergerät unlösbar miteinander verbunden sind.

[0137] 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

[0138] Die vorgenannten Reinigungsmitteldosiersysteme, umfassend die erfindungsgemäße Reinigungsmittelangebotsform (sowie optional ein oder zwei weitere, von dem erfindungsgemäßen Reinigungsmittelzubereitungen A, B und C bzw. A, B, C sowie D verschiedene Zusammensetzungen, eine Kartusche und ein lösbar mit der Kartusche verbundenes Dosiergerät liegen in einer bevorzugten Ausführungsform in einer gemeinsamen Umverpackung vor, wobei die befüllte Kartusche und das Dosiergerät besonders bevorzugt getrennt voneinander in der Umverpackung enthalten sind. Die Umverpackung dient der Lagerung, dem Transport und der Präsentation der erfindungsgemäßen Reinigungsmittelangebotsform und schützt diese vor Verschmutzung, Schlag und Stoß.

[0139] 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.

[0140] 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.

[0141] 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

[0142] 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.

[0143] Da die zu dosierenden Zubereitungen je nach beabsichtigtem Verwendungszweck einen pH-Wert zwischen 2 und 14, insbesondere 2 und 12, aufweisen können, sollten alle Komponenten des Dosiersystems, die in Kontakt mit den Zubereitungen kommen, eine entsprechende Säure- und/oder Alkaliresistenz aufweisen. Ferner sollten diese Komponenten durch eine geeignete Materialauswahl weitestgehend chemisch inert, beispielsweise gegen nichtionische Tenside, Enzyme und/oder Duftstoffe sein.

[0144] 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.

[0145] 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.

[0146] 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.

[0147] Des Weiteren ist es erfindungsmäßig notwendig, dass mehr als zwei, insbesondere drei, vier oder fünf Kammern in bzw. an einer Kartusche vorgesehen sind. Insbesondere ist mindestens eine der Kammern zur Abgabe von Wirkstoff(en) D, wie etwa eines Glaskorrosionsinhibitors, eines Duftstoffs oder insbesondere eine Geruchsneutralisators an die Umgebung, so ausgestaltet, dass sie Öffnungen aufweist, die von der Spülflotte und/oder der Luft durchströmt werden können.

[0148] 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.

[0149] 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.

[0150] 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.

[0151] 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.

[0152] 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.

[0153] 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.

[0154] Wie oben erwähnt, besitzt die Kartusche vorzugsweise 3, 4, 5 oder 6 Kammern. Für den Einsatz einer derartigen Kartusche in einer Geschirrspülmaschine ist es insbesondere bevorzugt, dass die erste Kammer eine alkalische Reinigungszubereitung, die zweite Kammer eine enzymatische Zubereitung und die dritte Kammer einen Klarspüler beinhaltet, wobei das Volumenverhältnis der Kammern in etwa 4:1:1 beträgt. Die vierte Kammer beinhaltet dabei die mindestens eine Wirkstoffzusammensetzung, umfassend den mindestens einen Wirkstoff D und ein Trägermaterial, bevorzugt ein wasserunlösliches Trägermaterial.

[0155] In oder an einer Kammer kann eine Dosierkammer, in Fließrichtung der Zubereitung vor der Auslassöffnung ausgebildet sein. Durch die Dosierkammer wird die Zubereitungsmenge, die bei der Freisetzung von Zubereitung aus der Kammer an die Umgebung abgegeben werden soll, festgelegt. Dies ist insbesondere dann vorteilhaft, wenn das Verschlusselement des Dosiergeräts, das die Zubereitungsabgabe aus einer Kammer an die Umgebung bewirkt, nur in einen Abgabe- und einen Verschlusszustand ohne Kontrolle der Abgabemenge versetzt werden kann. Durch die Dosierkammer wird dann gewährleistet, dass ohne eine unmittelbare Rückkopplung der abgegebenen Zubereitungsmenge eine vordefinierte Menge an Zubereitung freigesetzt wird. Die Dosierkammern können einstückig oder mehrstückig ausgeformt sein.

[0156] 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.

[0157] Zur Belüftung der Kartuschenkammern können insbesondere im Kopfbereich der Kartusche Belüftungsmöglichkeiten vorgesehen sein, um einen Druckausgleich bei fallendem Befüllstand der Kammern zwischen dem Inneren der Kartuschenkammern und der Umgebung zu gewährleisten. Diese Belüftungsmöglichkeiten können beispielsweise

als Ventil, insbesondere Silikonventil, Micro-Öffnungen in der Kartuschenwand oder dergleichen ausgebildet sein.

[0158] 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.

[0159] 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.

[0160] Die Kartusche kann jede beliebige Raumform annehmen. Sie kann beispielsweise würfelförmig, kugelförmig oder plattenförmig ausgebildet sein.

[0161] Die Kartusche und das Dosiergerät können insbesondere derart bezüglich ihrer Raumform ausgestaltet sein, dass sie einen möglichst geringen Nutzvolumenverlust insbesondere in einer Geschirrspülmaschine gewährleisten.

[0162] Zur Verwendung des Dosiergeräts in Geschirrspülmaschinen ist es besonders vorteilhaft, das Gerät in Anlehnung an in Geschirrspülmaschinen zu reinigendem Geschirr auszuformen. So kann dieses beispielsweise plattenförmig, in etwa in den Abmessungen eines Tellers, ausgebildet sein. Hierdurch kann das Dosiergerät platzsparend z.B. im Unterkorb des Geschirrspülers positioniert werden. Ferner erschließt sich die richtige Positionierung der Dosiereinheit dem Benutzer unmittelbar intuitiv durch die tellerartige Formgebung. Bevorzugt weist die Kartusche ein Verhältnis von Höhe:Breite:Tiefe zwischen 5:5:1 und 50:50:1, insbesondere bevorzugt von etwa 10:10:1 auf. Durch die "schlanke" Ausbildung des Dosiergeräts und der Kartusche ist es insbesondere möglich, das Gerät in dem unteren Besteckkorb einer Geschirrspülmaschine in den für Teller vorgesehenen Aufnahmen zu positionieren. Dies hat den Vorteil, dass die aus dem Dosiergerät abgegebenen Zubereitungen direkt in die Spülflotte gelangen und nicht an anderem Spülgut anhaften können.

[0163] 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.

[0164] 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.

[0165] 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.

[0166] 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.

[0167] 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.

[0168] 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.

[0169] 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.

[0170] In dem Dosiergerät sind die zum Betrieb notwendige Steuereinheit, Sensoreinheit sowie wenigstens ein Aktuator integriert. Bevorzugt ist ebenfalls eine Energiequelle in dem Dosiergerät angeordnet.

[0171] Vorzugsweise besteht das Dosiergerät aus einem spritzwassergeschützten Gehäuse, dass das Eindringen

von Spritzwasser, wie es beispielsweise bei der Verwendung in einer Geschirrspülmaschine auftreten kann, in das Innere des Dosiergeräts verhindert.

[0172] 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.

[0173] 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.

[0174] 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.

[0175] 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.

[0176] 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.

[0177] 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.

[0178] 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.

[0179] 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.

[0180] 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.

[0181] 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.

[0182] Die Verwendung einer erfindungsgemäßen Reinigungsmittelangebotsform zur Befüllung

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

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

[0183] Ein Beispiel für eine unbeweglich Kartusche ist ein unbeweglich in den Innenraum, beispielsweise in die Seitenwand oder die Innenverkleidung der Tür einer Geschirrspülmaschine integrierter Behälter. Ein Beispiel für eine bewegliche Kartusche ist ein Behälter, der vom Verbraucher in den Innenraum der Geschirrspülmaschine eingebracht wird und dort während des gesamten Verlaufs eines Reinigungsgangs verbleibt. Eine solche Kartusche ist, beispielsweise durch einfaches Einstellen in den Besteck- oder Geschirrkorb, in den Innenraum integrierbar kann jedoch vom Verbraucher auch wieder aus dem Innenraum der Geschirrspülmaschine entnommen werden.

[0184] Die Dosierung des Reinigungsmittels bzw. der Reinigungsmittelkombination aus der Kartusche in den Innen-

raum 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.

[0185] 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.

[0186] Die Verwendung eines erfindungsgemäßen Reinigungsmitteldosiersystems als Reinigungsmittelreservoir für eine Geschirrspülmaschine ist ein weiterer Gegenstand der vorliegenden Anmeldung.

[0187] Zwei weitere Gegenstände dieser Anmeldung sind die Verwendung einer erfindungsgemäßen Reinigungsmittelangebotsform, umfassend

a) eine Reinigungsmittelzubereitung A in einer für die mindestens zweimalige, vorzugsweise mindestens viermalige und insbesondere mindestens achtmalige Durchführung eines maschinellen Geschirrspülverfahrens ausreichenden Menge;

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

d) gegebenenfalls mindestens eine weitere von A, B und C verschiedene Wirkstoffzusammensetzung in einer für die mindestens zweimalige, vorzugsweise mindestens viermalige und insbesondere mindestens achtmalige Durchführung eines maschinellen Geschirrspülverfahrens ausreichenden Menge, die mindestens ein Trägermaterial, bevorzugt wasserunlösliches Trägermaterial, und mindestens einen Wirkstoff D enthält;

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 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.

[0188] Die erfindungsgemäßen Reinigungsmittel und Reinigungsmittelkombinationen werden, wie zuvor ausgeführt, vorzugsweise als maschinelle Geschirrspülmittel eingesetzt.

[0189] 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

- eine Teilmenge c der in der Kartusche gegebenenfalls befindlichen Reinigungsmittelzubereitung C in den Innenraum der Geschirrspülmaschine dosiert wird, wobei eine Restmenge der in der Kartusche befindlichen Reinigungsmittelzubereitung bis zum Ende des Geschirrspülverfahrens in der Kartusche verbleibt, dadurch gekennzeichnet, dass diese Restmenge mindestens der doppelten, vorzugsweise mindestens der vierfachen und insbesondere mindestens der achtfachen Menge der Teilmenge c entspricht.

- gegebenenfalls eine Teilmenge d der in der Kartusche gegebenenfalls befindlichen Wirkstoffe D in den Innenraum der Geschirrspülmaschine dosiert wird, wobei eine Restmenge des in der Kartusche befindlichen Wirkstoffes bis zum Ende des Geschirrspülverfahrens in der Kartusche verbleibt, dadurch gekennzeichnet, dass diese Restmenge mindestens der doppelten, vorzugsweise mindestens der vierfachen und insbesondere mindestens der achtfachen Menge der Teilmenge d entspricht und

[0190] 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.

[0191] In den erfindungsgemäßen Geschirrspülverfahren können selbstverständlich nicht nur die erfindungsgemäßen Reinigungsmittelangebotsformen, sondern auch die erfindungsgemäßen Reinigungsmitteldosiersysteme eingesetzt werden.

[0192] In einer bevorzugten Ausführungsform erfolgt die Dosierung der Reinigungsmittelzubereitung A und der Reinigungsmittelzubereitung B sowie der Reinigungsmittelzubereitung C zu unterschiedlichen Zeiten der Reinigungsgangs.

[0193] 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) zu mindestens einem weiteren Zeitpunkt $t_3 \neq t_2 \neq t_1$ aus einer im Innenraum der Geschirrspülmaschine befindlichen Kartusche eine Teilmenge d der in einer weiteren Kartusche befindlichen von den erfindungsgemäßen Reinigungsmittelzubereitungen A und B unterschiedlichen Reinigungsmittelzubereitung C in den Innenraum der Geschirrspülmaschine dosiert wird, wobei eine Restmenge des in dieser Kartusche befindlichen Reinigungsmittels bis zum Ende des Geschirrspülverfahrens in der Kartusche verbleibt, welche mindestens der doppelten, vorzugsweise mindestens der vierfachen und insbesondere mindestens der achtfachen Menge der Teilmenge d entspricht.

[0194] In bevorzugten Ausführungsformen der zuvor beschriebenen maschinellen Geschirrspülverfahren mit zeitversetzter Dosierung der Reinigungsmittelzubereitungen A, B und C liegt der Zeitpunkt t_2 zeitlich mindestens 1 Minute, vorzugsweise mindestens 2 Minuten und insbesondere zwischen 3 und 30 Minuten, insbesondere zwischen 3 und 20 Minuten, vor oder nach, vorzugsweise vor dem Zeitpunkt t_1 . 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 t_1 .

[0195] In einer bevorzugten Ausführungsform wird die Reinigungszubereitung B bei einer Temperatur von 20-35°C, anschließend die Reinigungszubereitung A bei einer Temperatur von 30-60°C und danach die Reinigungszubereitung C bei einer Temperatur unter 20°C in den Innenraum zudosiert.

Beispiele:

[0196] Soweit nichts anderes angegeben, beziehen sich die Angaben auf die jeweilige Aktivsubstanzmenge:

	E	V1	V2	V3
MGDA, Trinatriumsalz	-	14,2	-	-
Natriumcitrat	14	-	-	11,2
GLDA, Tetranatriumsalz	-	-	14,2	2,7
HEDP	4,5	4,5	4,5	4,5

(fortgesetzt)

	E	V1	V2	V3
KOH	5,6	5,6	5,6	5,6
Natriumcarbonat	8,8	8,8	8,8	8,8
Acuso [®] 588 (38% AS, Dow, Sulfonsäuregruppenhaltiges Polymer)	16	16	16	16
Acid blue 3 (JMK 1-0-7, Sensient)	0,05	0,05	0,05	0,05
Wasser	Ad 100	Ad 100	Ad 100	Ad 100
pH	11,3	11,3	11,3	11,3

Testergebnisse:

[0197]

UV Stabilität (1350 W/m ² , SOL 500S)	>72h	<3h	5h	5h
Reinigungsleistung bei 21 °dH*	6,1	6,1	5,8	5,9
Farbänderung nach 4 Wochen bei 50 °C	stabiles Ultramarinblau	grün	violett	violett
* bestimmt gemäß IKW Methode, Mittelwert über alle Anschmutzungen				

[0198] Im Hauptspülgang wurde für die Ermittlung der Reinigungsleistung im Rahmen einer erfindungsgemäßen Reinigungsmittelangebotsform zusätzlich 30 mg Aktivprotein/job (entsprechend Gehalt an aktivem Enzymprotein/geeignet für eine Reinigungsanwendung) Protease gemäß Seq ID No.2 der WO2013/060621, 0,3 g der Amylasezubereitung (Stainzyme[®] Plus 12 L von Novozymes) sowie 0,3 g nichtionisches Tensid in Form einer Reinigungsmittelzubereitung B separat zudosiert.

[0199] Wie aus den vorstehenden Versuchen ersichtlich, führen auch geringe Mengen von Aminocarboxylat-Builders in den vorhandenen Mitteln zu einer Instabilität des Farbstoffes.

[0200] Es wurde weiterhin beobachtet, dass der Farbstoff im erfindungsgemäßen Reinigungsmittel auch nach 36 Reinigungszyklen in einer Geschirrspülmaschine (Typ Miele GSL 2) mit den zugehörigen Temperaturwechseln zwischen ca. 15 °C und 65 °C (Programm Reinigung bei 65 °C/ 10 min Haltezeit/ Klarspülen bei 65 °C) ausreichend stabil war und sich der Blaufarbtönen nicht veränderte.

Patentansprüche**1. Reinigungsmittelangebotsform, umfassend**

a) eine bei 20 °C flüssige Reinigungsmittelzubereitung A umfassend

i) einen Farbstoff ausgewählt aus der Klasse der Triphenylmethane,

ii) 4 bis 40 Gew.-% Citrate

iii) Aminocarboxylat-Builders in einer Menge von weniger als 4,5 Gew.-%, bevorzugt weniger als 2,5 Gew.-%, insbesondere weniger als 0,1 Gew.-%;

wobei das Mittel einen pH-Wert von 10 bis 13, bevorzugt von 10,5 bis 12,5, insbesondere von 11 bis 12, gemessen mit einer Wasserstoff-pH-Elektrode bei 20 °C und zusätzlich noch mindestens ein Sulfonsäuregruppenhaltiges Polymer, bevorzugt in einer Menge von 1 bis 20 Gew.-%, bevorzugt 2 bis 15 Gew.-%, insbesondere 4 bis 10 Gew.-%, aufweist,

b) eine bei 20 °C flüssige von der Reinigungsmittelzubereitung A verschiedene Reinigungsmittelzubereitung B, enthaltend

b1) mindestens 5 Gew.-% mindestens einer reinigungsaktiven Enzymzubereitung und/oder

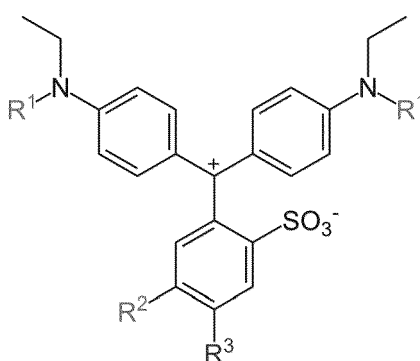
b2) mindestens ein Tensid, bevorzugt mindestens ein nichtionisches Tensid;

c) eine bei 20 °C flüssige 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.-% Enzymzubereitung, und

d) ein Verpackungsmittel, in welchem die Reinigungsmittelzubereitungen A, B und C getrennt voneinander vorliegen.

2. Reinigungsmittelangebotsform nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet, dass** die Reinigungsmittelzubereitung A mindestens 10 Gew.-%, insbesondere mindestens 20 Gew.-%, bevorzugt von 25 bis 85 Gew.-% Wasser enthält.
3. Reinigungsmittelangebotsform nach Anspruch 1 oder 2, **dadurch gekennzeichnet, dass** der Farbstoff ausgewählt ist aus der Gruppe der Triphenylmethanfarbstoffe gemäß Formel (I),



Formel (I)

wobei

- R1 für H, C₂H₅, CH₂-C₆H₅, CH₂-C₆H₄-SO₃⁻
- R2 für H, OH
- R3 für H, SO₃⁻ steht.

4. Reinigungsmittelangebotsform nach einem der vorstehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet, dass** der Farbstoff ausgewählt ist aus der Gruppe Acid Blue 3, Acid Blue 9, Acid Blue 1, Acid Blue 5, Acid Blue 7, Acid Blue 93, Acid Blue 104, insbesondere bevorzugt Acid Blue 3 und Acid Blue 9.
5. Reinigungsmittelangebotsform nach einem der vorstehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet, dass** der Farbstoff in einer Menge von 0,00001 bis 0,9 Gew.-%, bevorzugt in einer Menge von 0,0001 bis 0,5 Gew.-%, insbesondere in einer Menge von 0,001 bis 0,5 Gew.-% eingesetzt wird
6. Reinigungsmittelangebotsform nach einem der vorstehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet, dass** die Reinigungsmittelzubereitung A Aminocarboxylat-BUILDER in einer Menge von weniger als 3 Gew.-%, bevorzugt weniger als 1 Gew.-%, insbesondere weniger als 0,1 Gew.-% enthält.
7. Reinigungsmittelangebotsform nach einem der vorstehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet, dass** die Reinigungsmittelzubereitung A weniger als 1 Gew.-%, bevorzugt weniger als 0,1 Gew.-%, insbesondere weniger als 0,01 Gew.-%, besonders bevorzugt keine Polyalkylenimine enthält.
8. Reinigungsmittelangebotsform nach einem der vorstehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet, dass** die Reinigungsmittelzubereitung A weniger als 1 Gew.-%, bevorzugt weniger als 0,1 Gew.-%, insbesondere weniger als 0,01 Gew.-%, besonders bevorzugt keine Polyethylenimine enthält.

9. Reinigungsmittelangebotsform nach einem der vorstehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet, dass** die Reinigungsmittelzubereitung A Natriumcitrat in einer Menge von 5 bis 25 Gew.-%, bevorzugt von 7,5 bis 20 Gew.-%, insbesondere von 10 bis 17 Gew.-% sowie ggf. weitere Gerüststoffe enthält.
- 5 10. Reinigungsmittelangebotsform nach einem der Ansprüche 1 bis 9, **dadurch gekennzeichnet, dass** die Reinigungsmittelzubereitung B und/oder C Tenside jeweils in einer Menge von 5 bis 35 Gew.-%, insbesondere 10 bis 30 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der jeweiligen Zubereitung, enthält.
- 10 11. Reinigungsmittelangebotsform nach einem der Ansprüche 1 bis 10, **dadurch gekennzeichnet, dass** die Reinigungsmittelzubereitung B ein reinigungsaktives Enzym aus der Gruppe der Amylasen und/oder Proteasen und/oder Cellulasen und/oder Hemicellulasen und/oder Lipasen, insbesondere Amylasen und/oder Proteasen, enthält.
- 15 12. Reinigungsmittelangebotsform nach einem der Ansprüche 1 bis 11, **dadurch gekennzeichnet, dass** die Reinigungsmittelzubereitung B, bezogen auf ihr Gesamtgewicht, 30 Gew.-% und weniger, vorzugsweise 25 Gew.-% und weniger, insbesondere 15 Gew.-% und weniger Wasser enthält und/oder die Reinigungsmittelzubereitung B organisches Lösungsmittel, vorzugsweise ausgewählt aus Glycerin, 1,2-Propylenglycol, 1,3-Propylenglycol, Dipropylenglycol sowie Polyethylenglycolen, insbesondere 1,2-Propylenglycol enthält, wobei der Gewichtsanteil des 1,2-Propylenglycols, bezogen auf das Gesamtgewicht der Reinigungsmittelzubereitung, vorzugsweise 5 bis 80 Gew.-%, bevorzugt 10 bis 60 Gew.-% und insbesondere 20 bis 50 Gew.-% beträgt.
- 20 13. Reinigungsmittelangebotsform nach einem der Ansprüche 1 bis 12, **dadurch gekennzeichnet, dass** die Reinigungsmittelzubereitung C das Acidifizierungsmittel c1) ausgewählt aus Ameisensäure, Weinsäure, Bernsteinsäure, Malonsäure, Adipinsäure, Maleinsäure, Fumarsäure, Oxalsäure und/oder Polyacrylsäure, insbesondere Ameisensäure, Essigsäure und/oder Citronensäure, und/oder die Reinigungsmittelzubereitung C das Acidifizierungsmittel c1) bevorzugt in Mengen von 0,1 bis 12 Gew.-%, besonders bevorzugt 0,2 bis 10 Gew.-% und insbesondere 0,3 bis 8,0 Gew.-%, jeweils bezogen auf das Gesamtgewicht der Reinigungsmittelzubereitung C, enthält.
- 25 14. Reinigungsmittelangebotsform nach einem der Ansprüche 1 bis 13, **dadurch gekennzeichnet, dass** die Reinigungsmittelzubereitung C der Glaskorrosionsinhibitor c2) ausgewählt ist aus wasserlöslichen Zinksalzen, bevorzugt Zinkchlorid, Zinksulfat und/oder Zinkacetat, besonders bevorzugt Zinkacetat, und/oder die Reinigungsmittelzubereitung C den Glaskorrosionsinhibitor c2) bevorzugt in Mengen von 0,01 Gew.-% bis 5 Gew.-%, besonders bevorzugt von 0,05 Gew.-% bis 3 Gew.-%, insbesondere von 0,1 Gew.-% bis 2 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der Reinigungsmittelzubereitung C, enthält.
- 30 15. Reinigungsmittelangebotsform nach einem Ansprüche 1 bis 14, **dadurch gekennzeichnet, dass** die Reinigungsmittelzubereitung C das Hydrotrop c3) ausgewählt ist aus Xylolsulfonat, Cumolsulfonat, Harnstoff und/oder N-Methylacetamid, besonders bevorzugt Cumolsulfonat und/oder Xylolsulfonat, insbesondere Cumolsulfonat, und/oder die Reinigungsmittelzubereitung C das Hydrotrop c3) in einer Menge von 2 bis 25 Gew.-%, insbesondere von 4 bis 20 Gew.-% und besonders bevorzugt in einer Menge von 6 bis 15, beispielsweise von 7 bis 12 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der Reinigungsmittelzubereitung C, enthält.
- 35 40 16. Verwendung einer Reinigungsmittelangebotsform nach einem der Ansprüche 1 bis 15 als Reinigungsmittelreservoir für
 - 45 i) ein unbeweglich in den Innenraum einer Geschirrspülmaschine integriertes Dosiergerät oder
 - ii) ein für die Positionierung im Innenraum einer vorgesehenes bewegliches Dosiergerät.
17. Verwendung einer Reinigungsmittelangebotsform nach einem der Ansprüche 1 bis 15 zur Befüllung
 - 50 i) einer unbeweglich in den Innenraum einer Geschirrspülmaschine integrierten Kartusche eines Dosiersystems oder
 - ii) einer für die Positionierung im Innenraum einer Geschirrspülmaschine vorgesehenen beweglichen Kartusche eines Dosiersystems mit einer für die mindestens zweimalige, vorzugsweise mindestens viermalige und insbesondere mindestens achtmalige Durchführung eines maschinellen Geschirrspülverfahrens bzw. maschinellen
 - 55 Textilwaschverfahrens ausreichenden Menge dieser Reinigungsmittelangebotsform.
18. Reinigungsmitteldosiersystem, umfassend

- a) eine Reinigungsmittelangebotsform nach einem der Ansprüche 1 bis 15, 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; b) ein mit der Reinigungsmittelangebotsform lösbar verbundenes Dosiergerät.

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

20. Maschinelles Geschirrspülverfahren unter Einsatz einer Reinigungsmittelangebotsform nach einem der Ansprüche 1 bis 15 oder eines Reinigungsmitteldosiersystems nach Anspruch 18, in dessen Verlauf aus einer im Innenraum der Geschirrspülmaschine befindlichen Kartusche

a. 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

b. 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

c. eine Teilmenge c der in der Kartusche 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.

Claims

1. Cleaning agent product form comprising

a) a detergent formulation A which is liquid at 20°C and comprises

i) a dye selected from the class of triphenylmethanes,

ii) 4 to 40 wt.% citrates

iii) amino carboxylate builder in an amount of less than 4.5% by weight, preferably less than 2.5% by weight, more preferably less than 0.1% by weight;

the agent having a pH of from 10 to 13, preferably from 10.5 to 12.5, in particular from 11 to 12, measured with a hydrogen pH electrode at 20°C, and additionally at least one polymer containing sulfonic acid groups, preferably in an amount of from 1 to 20% by weight, preferably from 2 to 15% by weight, in particular from 4 to 10% by weight,

b) a detergent formulation B which is liquid at 20°C and different from detergent formulation A, comprising

b1) at least 5% by weight of at least one detergent-active enzyme preparation and/or

b2) at least one surfactant, preferably at least one nonionic surfactant;

c) a detergent formulation C which is liquid at 20°C, containing

c1) an acidifying agent,

c2) a glass corrosion inhibitor,

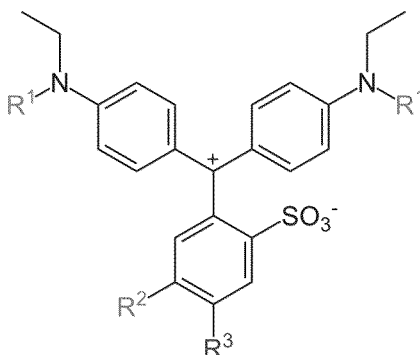
c3) optionally a nonionic surfactant,

c4) optionally a hydrotrope, and

c5) optionally less than 1% by weight, preferably less than 0.5% by weight, in particular less than 0.1% by weight of enzyme preparation, and

d) a packaging means in which the detergent formulations A, B and C are present separately from one another.

2. The cleaning agent product form according to claim 1, **characterized in that** the detergent formulation A contains at least 10% by weight, in particular at least 20% by weight, preferably from 25 to 85% by weight of water.
3. The cleaning agent product form according to claim 1 or 2, **characterized in that** the dye is selected from the group of triphenylmethane dyes according to formula (I),



Formula (I)

where

R1 for H, C₂H₅, CH₂-C₆H₅, CH₂-C₆H₄-SO₃⁻
 R2 for H, OH
 R3 for H, SO₃⁻
 stands.

4. The cleaning agent product form according to any one of the preceding claims, **characterized in that** the dye is selected from the group Acid Blue 3, Acid Blue 9, Acid Blue 1, Acid Blue 5, Acid Blue 7, Acid Blue 93, Acid Blue 104, in particular preferably Acid Blue 3 and Acid Blue 9.
5. The cleaning agent product form according to any one of the preceding claims, **characterized in that** the dye is used in an amount of 0.00001 to 0.9% by weight, preferably in an amount of 0.0001 to 0.5% by weight, in particular in an amount of 0.001 to 0.5% by weight.
6. The cleaning agent product form according to any one of the preceding claims, **characterized in that** the detergent formulation A contains aminocarboxylate builder in an amount of less than 3% by weight, preferably less than 1% by weight, in particular less than 0.1% by weight.
7. The cleaning agent product form according to any one of the preceding claims, **characterized in that** the detergent formulation A contains less than 1% by weight, preferably less than 0.1% by weight, in particular less than 0.01% by weight, particularly preferably no polyalkyleneimines.
8. The cleaning agent product form according to any one of the preceding claims, **characterized in that** the detergent formulation A contains less than 1% by weight, preferably less than 0.1% by weight, in particular less than 0.01% by weight, particularly preferably no polyethyleneimines.
9. The cleaning agent product form according to any one of the preceding claims, **characterized in that** the detergent formulation A comprises sodium citrate in an amount of from 5 to 25% by weight, preferably from 7.5 to 20% by weight, in particular from 10 to 17% by weight, and optionally further builders.
10. The cleaning agent product form according to any one of claims 1 to 9, **characterized in that** the detergent formulation B and/or C contains surfactants in each case in an amount of 5 to 35% by weight, in particular 10 to 30% by weight, based on the total weight of the respective formulation.
11. The cleaning agent product form according to any one of claims 1 to 10, **characterized in that** the detergent formulation B contains a detergent-active enzyme from the group of amylases and/or proteases and/or cellulases

and/or hemicellulases and/or lipases, in particular amylases and/or proteases.

12. The cleaning agent product form according to any one of claims 1 to 11, **characterized in that** the detergent formulation B contains, based on its total weight, 30% by weight and less, preferably 25% by weight and less, particularly 15% by weight and less water and/or the cleaning agent preparation B contains organic solvent, preferably selected from glycerol, 1,2-propylene glycol, 1,3-propylene glycol, dipropylene glycol and polyethylene glycols, in particular 1,2-propylene glycol, the proportion by weight of the 1,2-propylene glycol, based on the total weight of the cleaning agent preparation, preferably being from 5 to 80% by weight, preferably from 10 to 60% by weight and in particular from 20 to 50% by weight.

13. The cleaning agent product form according to any one of claims 1 to 12, **characterized in that** the detergent formulation C contains the acidifying agent c1) selected from formic acid, tartaric acid, succinic acid, malonic acid, adipic acid, maleic acid, fumaric acid, oxalic acid and/or polyacrylic acid, in particular formic acid, acetic acid and/or citric acid, and/or the detergent formulation C contains the acidifying agent c1) preferably in amounts of 0.1 to 12 wt.-%, particularly preferably 0.2 to 10 wt.-% and in particular 0.3 to 8.0 wt.-%, in each case based on the total weight of the detergent formulation C. % by weight, particularly preferably 0.2 to 10 % by weight and especially 0.3 to 8.0 % by weight, in each case based on the total weight of the detergent formulation C.

14. The cleaning agent product form according to any one of claims 1 to 13, **characterized in that** the detergent formulation C contains the glass corrosion inhibitor c2) selected from water-soluble zinc salts, preferably zinc chloride, zinc sulfate and/or zinc acetate, particularly preferably zinc acetate, and/or the detergent formulation C contains the glass corrosion inhibitor c2) preferably in amounts of 0.01% by weight to 5% by weight, particularly preferably from 0.05% to 3% by weight, especially from 0.1% to 2% by weight, based on the total weight of the detergent formulation C.

15. The cleaning agent product form according to any one of claims 1 to 14, **characterized in that** the detergent formulation C contains the hydrotrope c3) selected from xylene sulfonate, cumene sulfonate, urea and/or N-methylacetamide, particularly preferably cumene sulfonate and/or xylene sulfonate, especially cumene sulfonate, and/or the detergent formulation C contains the hydrotrope c3) in an amount of from 2 to 25 wt.% by weight, in particular from 4 to 20 % by weight and particularly preferably in an amount of from 6 to 15, for example from 7 to 12 % by weight, based on the total weight of the detergent formulation C.

16. Use of a cleaning agent product form according to any one of claims 1 to 15 as a detergent reservoir for

- (i) a dosing device immovably integrated into the interior of a dishwasher; or
- (ii) a movable metering device intended for positioning in the interior of a.

17. Use of a cleaning agent product form according to any one of claims 1 to 15 for filling

- (i) a cartridge of a dosing system immovably integrated in the interior of a dishwasher; or
- (ii) a movable cartridge of a dosing system intended for positioning in the interior of a dishwasher with a quantity of this detergent formulation sufficient for carrying out a machine dishwashing process or machine textile washing process at least twice, preferably at least four times and in particular at least eight times.

18. Detergent dispensing system comprising.

- a) a cleaning agent product form according to any one of claims 1 to 15, comprising a quantity of detergent formulations A, B and C sufficient for carrying out a machine dishwashing process at least twice, preferably at least four times and in particular at least eight times;
- (b) a metering device releasably connected to the detergent supply form.

19. Use of a cleaning agent product form or detergent dispensing system according to any one of the preceding claims for dishwashing in a machine dishwashing process.

20. A machine dishwashing method using a cleaning agent product form according to any one of claims 1 to 15 or a detergent dispensing system according to claim 18, in the course of which, from a cartridge located inside the dishwashing machine

- a. a partial quantity a of the detergent formulation A contained in the cartridge is metered into the interior of the dishwashing machine, a residual quantity of the detergent formulation contained in the cartridge remaining in the cartridge until the end of the dishwashing process, **characterized in that** this residual quantity corresponds to at least twice, preferably at least four times and in particular at least eight times the quantity of the partial quantity a; and
- b. a partial quantity b of the detergent formulation B contained in the cartridge is metered into the interior of the dishwashing machine, a residual quantity of the detergent formulation contained in the cartridge remaining in the cartridge until the end of the dishwashing process, **characterized in that** this residual quantity corresponds to at least twice, preferably at least four times and in particular at least eight times the quantity of the partial quantity b; and
- c. a partial amount c of the detergent formulation C present in the cartridge is metered into the interior of the dishwashing machine, a residual amount of the detergent formulation present in the cartridge remaining in the cartridge until the end of the dishwashing process, **characterized in that** this residual amount corresponds to at least twice, preferably at least four times and in particular at least eight times the amount of the partial amount c.

Revendications

1. Forme d'offre de détergent comprenant

a) une préparation détergente A, liquide à 20°C, comprenant

- i) un colorant choisi dans la classe des triphénylméthanés,
- ii) 4 à 40 % en poids de citrates
- iii) adjuvant aminocarboxylate en une quantité inférieure à 4,5 % en poids, de préférence inférieure à 2,5 % en poids, en particulier inférieure à 0,1 % en poids ;

l'agent présentant un pH de 10 à 13, de préférence de 10,5 à 12,5, en particulier de 11 à 12, mesuré avec une électrode de pH à hydrogène à 20°C, et en outre encore au moins un polymère contenant des groupes acide sulfonique, de préférence en une quantité de 1 à 20 % en poids, de préférence de 2 à 15 % en poids, en particulier de 4 à 10 % en poids,

b) une préparation de nettoyage B, liquide à 20°C, différente de la préparation de nettoyage A, contenant

- b1) au moins 5 % en poids d'au moins une préparation d'enzymes actives pour le nettoyage et/ou
- b2) au moins un agent tensioactif, de préférence au moins un agent tensioactif non ionique ;

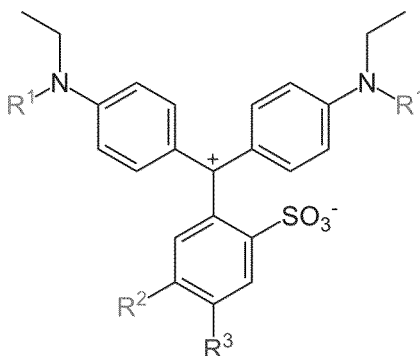
c) une préparation détergente C, liquide à 20°C, contenant

- c1) un agent acidifiant,
- c2) un inhibiteur de la corrosion du verre,
- c3) éventuellement, un agent de surface non ionique,
- c4) en option, un hydrotrope ; et
- c5) éventuellement moins de 1 % en poids, de préférence moins de 0,5 % en poids, notamment moins de 0,1 % en poids de préparation enzymatique, et

d) un moyen d'emballage dans lequel les préparations de nettoyage A, B et C sont séparées les unes des autres.

2. Forme d'offre de détergent selon la revendication 1, **caractérisée en ce que** la préparation de détergent A contient au moins 10 % en poids, en particulier au moins 20 % en poids, de préférence de 25 à 85 % en poids d'eau.

3. Forme d'offre de détergent selon la revendication 1 ou 2, **caractérisée en ce que** le colorant est choisi dans le groupe des colorants de triphénylméthane selon la formule (I),



Formule (I)

où

R1 représente H, C₂H₅, CH₂-C₆H₅, CH₂-C₆H₄-SO₃⁻
 R2 pour H, OH
 R3 pour H, SO₃⁻
 est debout.

4. Forme d'offre de détergent selon l'une des revendications précédentes, **caractérisée en ce que** le colorant est choisi parmi le groupe Acid Blue 3, Acid Blue 9, Acid Blue 1, Acid Blue 5, Acid Blue 7, Acid Blue 93, Acid Blue 104, en particulier de préférence Acid Blue 3 et Acid Blue 9.
5. Forme d'offre de détergent selon l'une des revendications précédentes, **caractérisée en ce que** le colorant est utilisé en une quantité de 0,00001 à 0,9 % en poids, de préférence en une quantité de 0,0001 à 0,5 % en poids, en particulier en une quantité de 0,001 à 0,5 % en poids.
6. Forme d'offre de détergent selon l'une des revendications précédentes, **caractérisée en ce que** la préparation de détergent A contient de l'adjuvant aminocarboxylate en une quantité inférieure à 3 % en poids, de préférence inférieure à 1 % en poids, en particulier inférieure à 0,1 % en poids.
7. Forme d'offre de détergent selon l'une des revendications précédentes, **caractérisée en ce que** la préparation de détergent A contient moins de 1 % en poids, de préférence moins de 0,1 % en poids, en particulier moins de 0,01 % en poids, de manière particulièrement préférée aucune polyalkylèneimine.
8. Forme d'offre de détergent selon l'une des revendications précédentes, **caractérisée en ce que** la préparation de détergent A contient moins de 1 % en poids, de préférence moins de 0,1 % en poids, en particulier moins de 0,01 % en poids, de manière particulièrement préférée aucune polyéthylèneimine.
9. Forme d'offre de détergent selon l'une des revendications précédentes, **caractérisée en ce que** la préparation de détergent A contient du citrate de sodium en une quantité de 5 à 25 % en poids, de préférence de 7,5 à 20 % en poids, en particulier de 10 à 17 % en poids, ainsi que le cas échéant d'autres adjuvants.
10. Forme d'offre de détergent selon les revendications 1 à 9, **caractérisée en ce que** la préparation de détergent B et/ou C contient des tensioactifs respectivement en une quantité de 5 à 35 % en poids, en particulier de 10 à 30 % en poids, par rapport au poids total de la préparation respective.
11. Forme d'offre de détergent selon l'une des revendications 1 à 10, **caractérisée en ce que** la préparation de détergent B contient une enzyme active de nettoyage du groupe des amylases et/ou des protéases et/ou des cellulases et/ou des hémicellulases et/ou des lipases, en particulier des amylases et/ou des protéases.
12. Forme d'offre de détergent selon l'une des revendications 1 à 112, **caractérisée en ce que** la préparation de détergent B contient, par rapport à son poids total, 30 % en poids et moins, de préférence 25 % en poids et moins, en particulier 15 % en poids et moins d'eau. % et moins d'eau et/ou la préparation détergente B contient un solvant organique, de préférence choisi parmi le glycérol, le 1,2-propylèneglycol, le 1,3-propylèneglycol, le dipropylèneglycol

ainsi que les polyéthylèneglycols, en particulier le 1,2-propylèneglycol, la proportion en poids du 1,2-propylèneglycol, par rapport au poids total de la préparation détergente, étant de préférence de 5 à 80 % en poids, de préférence de 10 à 60 % en poids et en particulier de 20 à 50 % en poids.

5 13. Forme d'offre de détergent selon la revendication 1 à 12, **caractérisée en ce que** la préparation de détergent C contient l'agent d'acidification c1) choisi parmi l'acide formique, l'acide tartrique, l'acide succinique, l'acide malonique, l'acide adipique, l'acide maléique, l'acide fumarique, l'acide oxalique et/ou l'acide polyacrylique, en particulier l'acide formique, l'acide acétique et/ou l'acide citrique, et/ou la préparation de détergent C contient l'agent d'acidification c1) de préférence en quantités de 0,1 à 12 % en poids.%, de préférence 0,2 à 10 % en poids et en particulier 0,3 à 8,0 % en poids, à chaque fois par rapport au poids total de la préparation de détergent C.

10 14. Forme d'offre de détergent selon l'une des revendications 1 à 13, **caractérisée en ce que** la préparation de détergent C contient l'inhibiteur de corrosion du verre c2) choisi parmi les sels de zinc solubles dans l'eau, de préférence le chlorure de zinc, le sulfate de zinc et/ou l'acétate de zinc, de manière particulièrement préférée l'acétate de zinc, et/ou la préparation de détergent C contient l'inhibiteur de corrosion du verre c2) de préférence en quantités de 0,01 % en poids à 5 % en poids.%, de préférence de 0,05 % en poids à 3 % en poids, en particulier de 0,1 % en poids à 2 % en poids, par rapport au poids total de la préparation de détergent C.

15 15. Forme d'offre de détergent selon l'une des revendications 1 à 14, **caractérisée en ce que** la préparation de détergent C est l'hydrotrope c3) choisi parmi le xylènesulfonate, le cumènesulfonate, l'urée et/ou le N-méthylacétamide, de manière particulièrement préférée le cumènesulfonate et/ou le xylènesulfonate, en particulier le cumènesulfonate, et/ou la préparation de détergent C contient l'hydrotrope c3) en une quantité de 2 à 25 % en poids.%, en particulier de 4 à 20 % en poids et de manière particulièrement préférée en une quantité de 6 à 15, par exemple de 7 à 12 % en poids, par rapport au poids total de la préparation détergente C.

20 16. Utilisation d'une forme d'offre de détergent selon l'une des revendications 1 à 15 comme réservoir de détergent pour

- i) un doseur immobile intégré à l'intérieur d'un lave-vaisselle, ou
- ii) un doseur mobile prévu pour être positionné à l'intérieur d'un.

25 17. Utilisation d'une forme d'offre de détergent selon l'une des revendications 1 à 15 pour le remplissage

- i) une cartouche d'un système de dosage intégrée de manière immobile dans l'espace intérieur d'un lave-vaisselle, ou
- ii) une cartouche mobile d'un système de dosage destinée à être placée à l'intérieur d'un lave-vaisselle

30 avec une quantité de cette forme d'offre de détergent suffisante pour la mise en oeuvre d'un procédé de lavage de la vaisselle en machine ou d'un procédé de lavage des textiles en machine au moins deux fois, de préférence au moins quatre fois et en particulier au moins huit fois.

35 18. Système de dosage de détergent, comprenant

- a) une forme d'offre de détergent selon l'une des revendications 1 à 15, comprenant une quantité de préparations de détergent A, B et C suffisante pour la réalisation d'un procédé de lavage de vaisselle en machine au moins deux fois, de préférence au moins quatre fois et en particulier au moins huit fois ;
- b) un dispositif de dosage relié de manière amovible à la forme d'offre de détergent.

40 19. Utilisation d'une forme d'offre de détergent ou d'un système de dosage de détergent selon l'une des revendications précédentes pour le nettoyage de la vaisselle dans un procédé de lavage de la vaisselle en machine.

45 20. Procédé de lavage de la vaisselle en machine utilisant une forme d'offre de détergent selon l'une des revendications 1 à 15 ou un système de dosage de détergent selon la revendication 18, au cours duquel, à partir d'une cartouche se trouvant à l'intérieur du lave-vaisselle

- a. une quantité partielle a de la préparation de détergent A se trouvant dans la cartouche est dosée dans l'espace intérieur du lave-vaisselle, une quantité résiduelle de la préparation de détergent se trouvant dans la cartouche restant dans la cartouche jusqu'à la fin du processus de lavage de la vaisselle, **caractérisé en ce que** cette quantité résiduelle correspond au moins au double, de préférence au moins au quadruple et en

EP 3 835 397 B1

particulier au moins au huitième de la quantité partielle a ; et

b. une quantité partielle b de la préparation détergente B se trouvant dans la cartouche est dosée dans l'espace intérieur du lave-vaisselle, une quantité résiduelle de la préparation détergente se trouvant dans la cartouche restant dans la cartouche jusqu'à la fin du processus de lavage de la vaisselle, **caractérisé en ce que** cette quantité résiduelle correspond au moins au double, de préférence au moins au quadruple et en particulier au moins à l'octuple de la quantité partielle b; et

c. une quantité partielle c de la préparation de détergent C se trouvant dans la cartouche est dosée dans l'espace intérieur du lave-vaisselle, une quantité résiduelle de la préparation de détergent se trouvant dans la cartouche restant dans la cartouche jusqu'à la fin du processus de lavage de la vaisselle, **caractérisé en ce que** cette quantité résiduelle correspond au moins au double, de préférence au moins au quadruple et en particulier au moins à huit fois la quantité partielle c.

IN DER BESCHREIBUNG AUFGEFÜHRTE DOKUMENTE

Diese Liste der vom Anmelder aufgeführten Dokumente wurde ausschließlich zur Information des Lesers aufgenommen und ist nicht Bestandteil des europäischen Patentdokumentes. Sie wurde mit größter Sorgfalt zusammengestellt; das EPA übernimmt jedoch keinerlei Haftung für etwaige Fehler oder Auslassungen.

In der Beschreibung aufgeführte Patentdokumente

- DE 102009046240 A1 **[0005]**
- WO 2013060621 A **[0198]**