

(19)



Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets



(11)

EP 0 806 472 B1

(12)

EUROPÄISCHE PATENTSCHRIFT

(45) Veröffentlichungstag und Bekanntmachung des
Hinweises auf die Patenterteilung:
10.10.2001 Patentblatt 2001/41

(51) Int Cl.⁷: **C11D 3/386, C11D 3/20**

(21) Anmeldenummer: **97107098.2**

(22) Anmeldetag: **29.04.1997**

(54) Verfahren und Kit zum Reinigen von Geschirr

Cleaning kit for crockery and process therefor

Kit de nettoyage pour la vaisselle et procédé d'usage

(84) Benannte Vertragsstaaten:

**AT BE CH DE DK ES FI FR GB GR IE IT LI LU MC
NL PT SE**

Benannte Erstreckungsstaaten:

AL LT LV RO SI

(30) Priorität: **09.05.1996 DE 19618725**

(43) Veröffentlichungstag der Anmeldung:
12.11.1997 Patentblatt 1997/46

(73) Patentinhaber: **Chemische Fabrik Dr. Weigert
GmbH & Co KG
20539 Hamburg (DE)**

(72) Erfinder:

- **Schreiber, Olaf
22145 Hamburg (DE)**
- **Staffeldt, Jürgen, Dr.
21423 Winsen/Luhe (DE)**

(74) Vertreter: **Glawe, Delfs, Moll & Partner
Patentanwälte**

**Liebherrstrasse 20
80538 München (DE)**

(56) Entgegenhaltungen:

EP-A- 0 561 446	WO-A-92/17564
WO-A-94/07989	WO-A-94/27488
DE-A- 1 792 359	DE-A- 1 944 904

EP 0 806 472 B1

Anmerkung: Innerhalb von neun Monaten nach der Bekanntmachung des Hinweises auf die Erteilung des europäischen Patents kann jedermann beim Europäischen Patentamt gegen das erteilte europäische Patent Einspruch einlegen. Der Einspruch ist schriftlich einzureichen und zu begründen. Er gilt erst als eingelegt, wenn die Einspruchsgebühr entrichtet worden ist. (Art. 99(1) Europäisches Patentübereinkommen).

Beschreibung

[0001] Die Erfindung betrifft ein Verfahren zum Reinigen von Geschirr sowie ein Kit aus Vor- und Hauptreiniger zur Verwendung in diesem Verfahren.

[0002] Die maschinelle Reinigung von Geschirr ist sowohl im privaten als auch im gewerblichen Bereich weit verbreitet. Die Verwendung enzymhaltiger Reiniger zu diesem Zweck ist bspw. aus EP-B-0 578 666 bekannt. Schwierigkeiten bei der maschinellen Reinigung von Geschirr bereitet häufig die Entfernung von insbesondere in Kaffee und Tee enthaltenen Gerbstoffen, die sich bspw. in Form von Eisenkomplexen auf dem Geschirr ablagern und dort unansehnliche Beläge bilden. Zur Entfernung von Gerbstoffbelägen sind in der Regel aggressive (bspw. hochalkalische oder aktivchlorhaltige) Reinigungsmittel erforderlich. *Zur Entfernung von Eiweiß- und Stärkebelägen wurde vorgeschlagen, der maschinellen Reinigung ein Einweichbad vorzuschalten, daß sowohl Enzyme als auch Komplexbildner enthält (DE-A-17 92 359). Da das Einweichbad jedoch nicht Teil der maschinellen Reinigung ist, erweist sich dieses Verfahren als dementsprechend umständlich.*

[0003] Der Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, ein Verfahren zum Reinigen von Geschirr zu schaffen, daß ohne die Verwendung übermäßig aggressiver Reinigungsmittel eine weitgehende Entfernung von Gerbstoffen bzw. Gerbstoffbelägen von Geschirr ermöglicht.

[0004] Das erfindungsgemäße Verfahren weist folgende Schritte auf:

- Vorreinigen mit einer Lösung einer organischen Säure und/oder eines Komplexbildners für Erdalkalionen;
- Hauptreinigen mit einer enzymatischen Reinigerlösung;
- Nachspülen.

[0005] Nachfolgend werden zunächst einige im Rahmen der Erfindung verwendete Begriffe erläutert.

[0006] Der Begriff "Reinigerlösung" (bspw. Vor- oder Hauptreinigerlösung) bezeichnet die tatsächlich mit dem Geschirr in Berührung gebrachte Lösung, die in der Regel durch Verdünnen eines Reinigers mit Wasser erhalten wird. Die Reinigungslösung kann in gebrauchsfertiger Zubereitung in einem Vorratsbehälter vorhanden sein und ohne weitere Verdünnung mit dem Geschirr in Berührung gebracht werden, in der Regel wird jedoch die Reinigungslösung aus einem Reiniger (i.d.R. ein Konzentrat) durch Verdünnen mit Wasser erhalten.

[0007] Der Begriff "Vorreinigen" bezeichnet einen dem Hauptreinigen vorgesetzten Vorgang, der nicht notwendigerweise der erste Verfahrensschritt sein muß. Im Rahmen der Erfindung können auch weitere Vorreinigungsschritte, die in Anspruch 1 nicht definiert sind, vorgeschaltet sein. So kann bspw. ein erster Vorreinigungsschritt (Vorspülen) zum Entfernen grober Verunreinigungen vorgesehen sein. Ein solches Vorspülen

oder Vorabräumen findet vorteilhafterweise nur mit Wasser ohne Zusatz von Reinigungsmitteln, insbesondere enzymatischen Reinigungsmitteln, statt. Es hat sich gezeigt, daß nach dem Vorabräumen auf dem Geschirr verbleibende Reinigungsmittelreste die Wirkung der in Schritt a) aufgesprühten Vorreinigerlösung beeinträchtigen können. Ein Komplexbildner für Erdalkalionen ist jede Substanz, die Erdalkalationen (insbesondere Calcium und/oder Magnesium) in wässriger Lösung

komplexieren kann. Eine enzymatische Reinigerlösung ist eine Waschflotte, die Enzyme als reinigungsaktive Substanzen enthält. In der Regel wird die Hauptreinigerlösung weitere Wirkstoffe wie bspw. Tenside, Entschäumer und andere Zusatz- bzw. Hilfsstoffe enthalten.

[0008] Der Begriff "Nachspülen" umfaßt sämtliche sich an das erfindungsgemäße Hauptreinigen anschließenden Reinigungs- und/oder Spülsschritte. Im Rahmen der Erfindung ist es denkbar, daß sich an das erfindungsgemäße Hauptreinigen ein weitere Hauptreinigungsschritt mit einem anderen Reiniger anschließt. An dieses zweite Hauptreinigen schließt sich dann das übliche Klar- und/oder Nachspülen an. In der Regel wird jedoch dem erfindungsgemäßen Hauptreinigen unmittelbar ein Klarspülen (i.d.R. mit einem üblichen Klarspülmittel), ggf. auch ein (weiteres) Nachspülen mit Wasser folgen. Alle diese Varianten werden von dem in Anspruch 1 verwendeten Begriff "Nachspülen" umfaßt.

[0009] Die Erfindung beruht auf der überraschenden Erkenntnis, daß die Kombination eines Vorreinigungsschritts mit den in Anspruch 1 genannten Mitteln und eines anschließenden Hauptreinigens mit einer enzymatischen Reinigerlösung zu einer besonders guten Gerbstoffentfernung führt. Dies war für den Fachmann nicht zu erwarten, da weder eine organische Säure bzw. ein Komplexbildner noch ein enzymatischer Reiniger jeweils für sich allein eine gute Reinigungswirkung gegenüber Gerbstoffen aufweist. Der Vorreinigungsschritt allein führt dementsprechend zu keiner oder allenfalls zu einer geringfügigen Entfernung von Gerbstoffen bzw. Gerbstoffbelägen, scheint diese aber bildlich gesprochen zu "lockern", so daß eine weitgehende Entfernung im anschließenden Hauptreinigungsschritt mit einem enzymatischen Reiniger möglich ist.

[0010] Der Vorreiniger kann Mono- und/oder Dicarbonsäuren mit 1 - 3 C-Atomen enthalten. Bevorzugt unter diesen Säuren sind Ameisen- und/oder Essigsäure, besonders bevorzugt ist Ameisensäure. Als Vorreiniger kann bspw. eine 0,1 - 80%ige, bevorzugt 30 - 50%ige, weiter vorzugsweise etwa 40%ige Lösung von Ameisensäure in Wasser (bevorzugt vollentsalztes oder vollenthärtetes Wasser mit weniger als 0,1°dH) Verwendung finden. Niedriger konzentrierte Ameisensäurelösungen (bspw. 5 - 10 %) können ebenfalls vorteilhaft verwendet werden. Eine Ameisensäurelösung mit einer unter 10 % liegenden Konzentration ist in der Handhabung unproblematisch und lediglich als "reizend", nicht jedoch, wie höherkonzentrierte Lösungen, als "ätzend"

kennzeichnungspflichtig. Bei sämtlichen Prozentangaben handelt es sich, soweit nicht anders angegeben, um Gewichtsprozente. Bei der Anwendung wird dieser Reiniger mit Wasser (vorzugsweise vollentsalztes oder vollenthärtetes Wasser) zu einer Reinigerlösung verdünnt. Die Reinigerlösung enthält vorzugsweise 0,01 - 1 %, weiter vorzugsweise 0,05 - 0,2 % Ameisensäure.

[0011] Bei einer weiteren bevorzugten Ausführungsform der Erfindung enthält der Vorreiniger (anstelle der oder zusätzlich zu den oben genannten Säuren) komplexbildende organische Säuren und/oder deren Salze. "Komplexbildend" bedeutet, daß diese Säure mit Erdalkaliionen (insbesondere Calcium und/oder Magnesium) in wäßriger Lösung Komplexe bilden können. Bevorzugt enthält der Vorreiniger wenigstens eine Säure aus der Gruppe der sogenannten Nahrungsmittelsäuren, diese Gruppe beinhaltet u.a. Zitronensäure, Äpfelsäure, Weinsäure, Milchsäure und/oder Salze der vorgenannten Säuren. Die Vorreinigerlösung ist bevorzugt gepuffert, vorzugsweise auf einen pH-Wert von 2 - 9, weiter vorzugsweise 2 - 5 oder 8 - 9. Als Puffer werden besonders bevorzugt Amine verwendet, vorzugsweise Alkanolamine, weiter vorzugsweise Mono-, Di- und/oder Triethanolamin. Es hat sich gezeigt, daß Amine die Netzwirkung des Vorreinigers verstärken und eine noch bessere "Lockierung" der organischen Gerbstoffbeläge ermöglichen.

[0012] Eine besonders gute Netzwirkung entfaltet eine Vorreinigerlösung, die Zitronensäure und ein Alkanolamin (insbesondere Monoethanolamin) enthält.

[0013] Die Konzentration der Gesamtmenge aus organischer Säure und/oder Komplexbildner in der Vorreinigerlösung beträgt bevorzugt 0,01 - 5 %, weiter vorzugsweise 0,05 bis 1 %. Der Vorreiniger kann bspw. 0,8 - 30 % Monoethanolamin und 1 - 30 % Zitronensäure enthalten. Dieser Vorreiniger wird mit Wasser zu einer Vorreinigerlösung verdünnt, bevorzugt in der Gestalt, daß sich in der Vorreinigerlösung eine Monoethanolatkonzentration von 0,01 bis 1 %, weiter vorzugsweise 0,05 - 0,2 % ergibt.

[0014] Das In-Kontakt-Bringen der Vorreinigerlösung mit dem Geschirr kann bspw. durch Eintauchen des Geschirrs in eine Vorreinigerlösung geschehen. Bevorzugt ist jedoch ein Aufsprühen der Vorreinigerlösung auf das Geschirr. Der Begriff "Aufsprühen" umfaßt sowohl ein feinverteiltes Aufsprühen als auch ein Überduschen. Beim Aufbringen der Vorreinigerlösung durch Aufsprühen ist es möglich, verschiedene Komponenten des Vorreinigers in getrennten Vorratsbehälter aufzubewahren, getrennt aufzusprühen und so erst in situ auf dem Geschirr zu vermischen. So kann man bspw. die organische Säure und/oder der Komplexbildner einerseits und ein Puffer andererseits getrennt auf das Geschirr aufgesprüht werden. Die Pufferung auf den gewünschten pH-Wert erfolgt dann erst in situ nach dem Vermischen auf dem Geschirr. Bspw. kann eine Vorreinigerkomponente eine 0,8 bis 40%ige wäßrige Monoethanolaminlösung sein, die zweite Vorreinigerkomponente ist

eine 40%ige wäßrige Zitronensäurelösung. Diese Komponenten werden vor dem Aufsprühen mit Wasser verdünnt und so aufgesprüht, daß die auf dem Geschirr durch Mischen entstehende Vorreinigerlösung jeweils

5 0,01 - 1 %, vorzugsweise 0,05 - 0,2 % Monoethanolamin und Zitronensäure enthält. Das Aufsprühen der Vorreinigerlösung bzw. deren Komponenten kann durch bekannte Sprührahmen erfolgen.

[0015] Bevorzugt läßt man die aufgesprühte Vorreinigerlösung vor dem Hauptreinigen auf das Geschirr einwirken. Die Einwirkzeit kann im Bereich 2 s - 3 min, bevorzugt etwa 5 - 30 s liegen. Wird zur Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens eine Mehrtankspülmaschine verwendet, ergibt sich eine gewisse Einwirkzeit 15 automatisch durch das Verfahren des Geschirrs vom Vor- in den Hauptreinigungsgang. Das Einwirken kann entweder bei fortlaufendem weiteren Besprühen oder aber in einem Bereich stattfinden, in dem das Geschirr nicht weiter besprührt wird.

[0016] Der Anteil der verwendeten Vorreinigerlösung an der für Vor- und Hauptreinigung insgesamt verwendeten Reinigerlösungsmenge (der Gesamtmenge an Reinigerflotte) beträgt vorzugsweise 0,1 - 10 %, weiter vorzugsweise 0,1 - 1 %.

[0017] Der enzymatische Hauptreiniger kann insbesondere Proteasen, Amylasen und/oder Lipasen enthalten. Als proteolytische Enzyme sind insbesondere aus Bakterienstämmen gewonnene, handelsübliche Proteasen geeignet.

[0018] Bei einer besonders bevorzugten Ausführungsform der Erfindung enthält der Hauptreiniger folgende Bestandteile:

- 0,08 - 2 Gew.-% N-C₈- bis C₁₂-Alkylpyrrolidone;
- 0,005 - 0,125 Anson-Einheiten wenigstens einer Protease und/oder 0,1 - 6 Kilo-Novoeinheiten wenigstens einer Amylase pro 1 Reinigerzubereitung;
- Puffer zur Pufferung auf einen pH-Bereich von 5 - 9.

[0019] Die genannten Konzentrationsangaben beziehen sich auf den Hauptreiniger und nicht auf die Hauptreinigerlösung. Der Hauptreiniger wird mit Wasser zu einer Hauptreinigerlösung verdünnt, seine Konzentration in der wäßrigen Lösung beträgt vorzugsweise 0,1 - 5 %,

45 weiter vorzugsweise 0,2 - 1 %. Die in den Hauptreiniger enthaltenen N-C₈ - C₁₂-Pyrrolidone, insbesondere solche mit geradkettigen Alkylgruppen, sind handelsübliche Verbindungen, die im Stand der Technik u.a. als oberflächenaktive Mittel in kosmetischen Formulierungen verwendet werden. Die Aufzählung der Bestandteile im Hauptreiniger ist nicht abschließend, es können

50 übliche Zusatz- und Hilfsstoffe, wie bspw. Lösevermittler, Entschäumer, Duftstoffe, Farbstoffe, Verdickungsmittel, Konservierungsmittel und Härtedispergatoren vorhanden sein. Gleiches gilt für den Vorreiniger, auch hier ist die in den Ansprüchen und der Beschreibung genannten Aufzählung der Bestandteile als nicht abschließend zu verstehen.

[0020] Als Lösevermittler können bspw. kurzkettige Sulfonate oder Sulfate verwendet werden. Typische Beispiele für ggf. dem erfindungsgemäßen Reiniger zuzusetzende Entschäumer sind biologisch abbaubare Addukte von Ethylenoxid und Propylenoxid an Fettalkohole mit Trübungspunkten in Wasser von $\leq 50^{\circ}\text{C}$ oder von Propylenoxid an Fettalkohole. Besonders bevorzugt sind Ethylenoxid/Propylenoxid-Addukte an Fettalkohole, die handelsübliche Blockaddukte von im Zahlenmittel 2 bis 5 Mol Ethylenoxid und 2 bis 4 Mol Propylenoxid an 1 Mol Fettalkohole mit 12 bis 18, insbesondere 12 bis 14 Kohlenstoffatomen darstellen; sie können in den Hauptreinigern in einer Menge von 1 bis 3 Gew.-% enthalten sein. Die vorgenannten Entschäumer sind handelsübliche Verbindungen, die bei den normalen Betriebstemperaturen einer Geschirrspülmaschine (ca. 50 bis 60°C) entschäumend wirken; ggf. können die Hauptreiniger, falls erforderlich, weitere, ebenfalls übliche Entschäumer enthalten. Die optimale Menge der zuzusetzenden Entschäumer ist abhängig von der Kettenlänge der N-Alkylpyrrolidone; längerkettige Verbindungen können höhere Anteile an den Entschäumern erfordern.

[0021] Gemäß einer bevorzugten Ausführungsform der Erfindung weist der Hauptreiniger einen Gehalt an N-C₈-C₁₂-Alkylpyrrolidonen im Bereich von 0,08 bis 1,0 Gew.-% auf.

[0022] Gemäß einer weiteren vorteilhaften Ausführungsform der Erfindung weist der Hauptreiniger einen Gehalt an Proteasen im Bereich von 0,005 bis 0,125 Anson-Einheiten pro 1 l Lösung auf.

[0023] Gemäß einer weiteren, besonders vorteilhaften Ausführungsform der Erfindung weist der Hauptreiniger einen Gehalt an Amylasen im Bereich von 0,15 bis 2,0 Kilo-Novoeinheiten pro 1 l Lösung auf.

[0024] Gemäß einer weiteren vorteilhaften Ausführungsform der Erfindung weist der Hauptreiniger einen mittels Puffersubstanzen eingestellten pH-Wert im Bereich von 6 bis 8 auf; hierfür geeignete Puffersysteme, z. B. NaHCO₃/Na₂CO₃ und Polycarbonate, sind dem Fachmann geläufig.

[0025] Der erfindungsgemäße Hauptreiniger wird bevorzugt während des Hauptreinigungsschrittes in die Reinigerflotte eindosiert, das vorgereinigte Geschirr wird in bekannter Weise mit der Hauptreinigerflotte in Berührung gebracht, das Geschirr wird bspw. eingetaucht oder mit der Flotte überduscht.

[0026] Gegenstand der Erfindung ist ferner ein Kit zur Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens, das folgende Bestandteile enthält:

- einen Vorreiniger, der eine organische Säure und/oder einen Komplexbildner für Erdalkaliionen enthält;
- einen enzymatischen Hauptreiniger.

[0027] Vorteilhafte Ausgestaltungen der in dem Kit enthaltenen Vor- und Hauptreiniger ergeben sich aus

der obigen Beschreibung dieser Reiniger im Rahmen des erfindungsgemäßen Verfahrens, in dem sie angewendet werden.

[0028] Die Erfindung wird nachfolgend anhand von 5 Ausführungsbeispielen erläutert. Im Rahmen dieser Ausführungsbeispiele wird als Wasser entwässertes Hamburger Stadtwasser mit einem Calciumgehalt unterhalb von 0,1 mM/l verwendet.

10 Herstellen des Hauptreinigers

[0029] Folgende Bestandteile wurden miteinander vermischt:

15 25 g eines handelsüblichen Blockadduktes von 5 Mol Ethylenoxid und 4 Mol Propylenoxid an einen technischen C₁₂/C₁₄-Fettalkohol mit einem Trübungspunkt in Wasser von 28 - 32°C (Entschäumer),
20 1 g N-n-Octylpyrrolidon,
5 g einer handelsüblichen wässrigen Lösung eines Gemisches von Amylasen und Proteasen mit einer Aktivität von 1,5 Anson-Einheiten bzw. 50 Kilo-Novoeinheiten pro 1,
25 0,4 g Natriumbicarbonat und
0,1 g Natriumcarbonat,
ergänzt auf 100 ml Volumen mit Hamburger Stadtwasser; diese Zubereitung wurde mit einem handelsüblichen Polyacrylatdispergator bis zu einer Konzentration von 100 ppm versetzt und wies einen pH-Wert von 7,2 +/- 0,4 auf.

[0030] Die erhaltene Mischung wurde mit Wasser auf ein Gesamtvolumen von 1.000 ml verdünnt.

35 Vorreiniger

[0031] Folgende Vorreiniger wurden verwendet:

40 Vorreiniger 1: 40%ige wässrige Ameisensäurelösung
Vorreiniger 2: wässrige Lösung mit einem Gehalt von 25 % Zitronensäure und 20 % Monoethanolamin.

45 Beispiel 1

[0032] Für die Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens wurde eine Winterhalter 2-Tank-Kasten-50 transportmaschine vom Typ WKTS-PWZNT 2600 verwendet, die vor dem Tank zum Durchführen der Hauptreinigung eine Sprühvorrichtung zum Aufsprühen der Vorreinigerlösung aufwies.

[0033] Das ggf. vorgespülte und/oder mechanisch vorgereinigte Geschirr wird in der Vorreinigungsstufe mit einer Vorreinigerlösung besprüht. Zu deren Herstellung werden 70 ml pro Stunde des Vorreinigers 1 20 1 Wasser pro Stunde kontinuierlich zudosiert. In der Vor-

reinigerlösung ergibt sich so eine Konzentration von 0,4 % Vorreiniger 1 (entsprechend 0,16 % Ameisensäure).

[0034] Das besprühte Geschirr wird in den Hauptreinigungstank gefahren, die in diesem Tank befindliche Hauptreinigerlösung enthält den Hauptreiniger in einer Konzentration von 1 - 10 g/l, bevorzugt 3 - 5 g/l, weiter vorzugsweise 4 g/l. Bei einer Menge an Hauptreinigerflotte von 360 l/h wird also der Hauptreiniger in einer Menge von 1,5 l/h kontinuierlich dem Hauptreinigungstank zudosiert.

[0035] Nach dem Hauptreinigen erfolgt ein Nachspülen mit einem üblichen neutralen Nachspülmittel.

Beispiel 2

[0036] Die Vorreinigerlösung wurde durch Zudosierungen von 140 ml/h Vorreiniger 2 zu 20 l Wasser pro Stunde hergestellt. Die Konzentration des Vorreinigers 2 in der Vorreinigerlösung betrug 0,8 % (entsprechend 0,2 % Zitronensäure). Hauptreinigen und Nachspülen werden identisch wie in Beispiel 1 vorgenommen.

[0037] Bei der Reinigung von stark mit Gerbsäurebelägen verunreinigtem Kaffee/Teegeschirr gemäß diesen beiden Ausführungsbeispielen ergibt sich gegenüber Vergleichsversuchen in handelsüblichen Bandgeschirrspülmaschinen, bei denen das Vorreinigen (unter Dauerbesprühung) weggelassen und Hauptreinigen und Nachspülen identisch ausgeführt wurden, eine deutliche Verminderung des Ausschlusses von nicht sauberen Geschirrteilen auf etwa die Hälfte.

[0038] Es sei angemerkt, daß bei diesen Ausführungsbeispielen Menge und pH-Wert der Vorreinigungslösungen so gewählt wurden, daß es beim Eintragen der Vorreinigerlösung in den Hauptreinigungstank nur zu einer verhältnismäßig geringen Absenkung des pH-Werts der Hauptreinigerflotte kommt. Die Reinigungswirkung der Enzyme, die sich nur innerhalb eines bestimmten pH-Werts optimal entfaltet, wird daher nicht oder nur unwesentlich beeinträchtigt.

Patentansprüche

1. Verfahren zum Reinigen von Geschirr, **gekennzeichnet durch** folgende Schritte:

- Vorreinigen mit einer Lösung einer organischen Säure und/oder eines Komplexbildners für Erdalkalionen;
- Hauptreinigen mit einer enzymatischen Reinigerlösung;
- Nachspülen.

2. Verfahren nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet, daß** der Vorreiniger Mono- und/oder Di-carbonsäuren mit 1 - 3 C-Atomen enthält.

3. Verfahren nach Anspruch 2, **dadurch gekenn-**

zeichnet, daß er Ameisen- und/oder Essigsäure enthält.

4. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 3, **dadurch gekennzeichnet, daß** der Vorreiniger komplexbildende organische Säuren und/oder deren Salze enthält.

5. Verfahren nach Anspruch 4, **dadurch gekennzeichnet, daß** der Vorreiniger wenigstens eine Säure aus der Gruppe Zitronensäure, Äpfelsäure, Weinsäure, Milchsäure und/oder Salze der vorgenannten Säuren enthält.

10 6. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 5, **dadurch gekennzeichnet, daß** die Vorreinigerlösung gepuffert ist.

7. Verfahren nach Anspruch 6, **dadurch gekennzeichnet, daß** die Vorreinigerlösung auf einen pH-Wert von 2 - 9, vzw. 2 - 5 oder 8 - 9 gepuffert ist.

20 8. Verfahren nach Anspruch 6 oder 7, **dadurch gekennzeichnet, daß** als Puffer Amine, vzw. Alkanolamine, weiter vzw. Mono-, Di- und/oder Triethanolamin verwendet werden.

25 9. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 8, **dadurch gekennzeichnet, daß** die Konzentration der Gesamtmenge aus organischer Säure und/oder Komplexbildner in der Vorreinigerlösung 0,01 - 5 Gew.-%, vzw. 0,05 - 1 Gew.-% beträgt.

30 10. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 9, **dadurch gekennzeichnet, daß** die Vorreinigerlösung auf das Geschirr aufgesprührt wird.

35 11. Verfahren nach Anspruch 10, **dadurch gekennzeichnet, daß** die organische Säure und/oder der Komplexbildner einerseits und ein Puffer andererseits getrennt auf das Geschirr aufgesprührt werden.

40 12. Verfahren nach Anspruch 10 oder 11, **dadurch gekennzeichnet, daß** die aufgespritzte Vorreinigerlösung vor dem Hauptreinigen einwirken gelassen wird.

45 13. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 12, **dadurch gekennzeichnet, daß** der Anteil der verwendeten Vorreinigerlösung an der für Vor- und Hauptreinigung insgesamt verwendeten Reinigerlösungsmenge 0,1 - 10 Gew.-%, vzw. 0,1 - 1 Gew.-% beträgt.

50 55 14. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 13, **dadurch gekennzeichnet, daß** der Hauptreiniger Proteasen, Amylasen und/oder Lipasen enthält.

15. Verfahren nach Anspruch 14, **dadurch gekennzeichnet, daß** der Hauptreiniger folgende Bestandteile enthält:

- 0,08 - 2 Gew.-% N-C₈- bis C₁₂- Alkylpyrrolidone;
- 0,005 - 0,125 Anson-Einheiten wenigstens einer Protease und/oder 0,1 - 6 Kilo-Novoeinheiten wenigstens einer Amylase pro 1 Reinigerzubereitung;
- Puffer zur Pufferung auf einen pH-Bereich von 5 - 9.

16. Kit zur Durchführung des Verfahrens nach einem der Ansprüche 1 bis 15, **gekennzeichnet durch** folgende Bestandteile:

- einen Vorreiniger, der eine organische Säure und/oder einen Komplexbildner für Erdalkalio-
nen enthält;
- einen enzymatischen Hauptreiniger.

17. Kit nach Anspruch 16, **dadurch gekennzeichnet,** **daß** der Vorreiniger Mono- und/oder Dicarbonsäuren mit 1 - 3 C-Atomen enthält.

18. Kit nach Anspruch 17, **dadurch gekennzeichnet,** **daß** er Ameisen- und/oder Essigsäure enthält.

19. Kit nach einem der Ansprüche 16 bis 18, **dadurch gekennzeichnet, daß** der Vorreiniger komplexbil-
dende organische Säuren und/oder deren Salze
enthält.

20. Kit nach Anspruch 19, **dadurch gekennzeichnet,** **daß** der Vorreiniger wenigstens eine Säure aus der Gruppe Zitronensäure, Äpfelsäure, Weinsäure, Milchsäure und/oder Salze der vorgenannten Säu-
ren enthält.

21. Kit nach einem der Ansprüche 16 bis 20, **dadurch gekennzeichnet, daß** der Vorreiniger gepuffert ist.

22. Kit nach Anspruch 21, **dadurch gekennzeichnet,** **daß** der Vorreiniger auf einen pH-Wert von 2 - 9, vzw. 2 - 5 oder 8 - 9 gepuffert ist.

23. Kit nach Anspruch 21 oder 22, **dadurch gekenn-
zeichnet, daß** als Puffer Amine, vzw. Alkanolami-
ne, weiter vzw. Mono-, Di- und/oder Triethanolamin verwendet werden.

24. Kit nach einem der Ansprüche 16 bis 23, **dadurch gekennzeichnet, daß** der Hauptreiniger Protea-
sen, Amylasen und/oder Lipasen enthält.

25. Kit nach Anspruch 24, **dadurch gekennzeichnet,** **daß** der Hauptreiniger folgende Bestandteile ent-

hält:

- 0,08 - 2 Gew.-% N-C₈- bis C₁₂- Alkylpyrrolido-
ne;
- 0,005 - 0,125 Anson-Einheiten wenigstens ei-
ner Protease und/oder 0,1 - 6 Kilo-Novoeinhei-
ten wenigstens einer Amylase pro 1 Reiniger-
zubereitung;
- Puffer zur Pufferung auf einen pH-Bereich von 5 - 9.

Claims

- 15 **1.** A method of cleaning dishes, **characterised by** the following steps:
- a) precleaning with a solution of an organic acid and/or a complexing agent for alkaline earth ions;
 - b) main cleaning with an enzymatic cleaning solution;
 - c) rinsing.
- 25 **2.** A method according to Claim 1, **characterised in that** the precleaner contains mono and/or dicarbo-
xylic acids having 1-3 carbon atoms
- 30 **3.** A method according to Claim 2, **characterised in that** it contains formic acid and/or acetic acid.
- 35 **4.** A method according to any one of Claims 1 to 3, **characterised in that** the precleaner contains com-
plexing organic acids and/or the salts thereof.
- 40 **5.** A method according to Claim 4, **characterised in that** the precleaner contains at least one acid from the group comprising citric acid, malic acid, tartaric acid, lactic acid and/or salts of the aforementioned acids.
- 45 **6.** A method according to any one of Claims 1 to 5, **characterised in that** the precleaner solution is buffered.
- 50 **7.** A method according to Claim 6, **characterised in that** the precleaner solution is buffered to a pH val-
ue of 2 - 9, preferably 2 - 5 or 8 - 9.
- 55 **8.** A method according to Claim 6 or 7, **characterised in that** amines, preferably alcohol amines, more preferably mono, di and/or triethanol amine are used as a buffer.
- 9.** A method according to any one of Claims 1 to 8, **characterised in that** the concentration of the total quantity of organic acid and/or complexing agent in the precleaner solution amounts to 0.01 - 5 % by

- weight, preferably 0.05 - 1 % by weight.
10. A method according to any one of Claims 1 to 9, **characterised in that** the precleaner solution is sprayed on to the dishes.
11. A method according to Claim 10, **characterised in that** the organic acid and/or the complexing agent, on the one hand, and a buffer, on the other hand, are sprayed separately on to the dishes.
12. A method according to Claim 10 or 11, **characterised in that** the sprayed-on precleaner solution is left to act before the main cleaning.
13. A method according to any one of Claims 1 to 12, **characterised in that** the proportion of the precleaner solution used amounts to 0.1 - 10 % by weight, preferably 0.1 - 1 % by weight of the total amount of cleaner solution used for precleaning and main cleaning.
14. A method according to any one of Claims 1 to 13, **characterised in that** the main cleaner contains proteases, amylases and/or lipases.
15. A method according to Claim 14, **characterised in that** the main cleaner contains the following constituents:
- 0.08 - 2 % by weight N-C₈- to C₁₂- alkyl pyrrolidones;
 - 0.005 - 0.125 Anson unit of at least one protease and/or 0.1 - 6 kilo-Novo units of at least one amylase per 1 of cleaner preparation;
 - buffer for buffering to a pH range of 5 - 9.
16. A kit for carrying out the method according to any one of Claims 1 to 15, **characterised by** the following constituents:
- a precleaner which contains an organic acid and/or a complexing agent for alkaline earth ions;
 - an enzymatic main cleaner.
17. A kit according to Claim 16, **characterised in that** the precleaner contains mono and/or dicarboxylic acids having 1 - 3 carbon atoms
18. A kit according to Claim 17, **characterised in that** it contains formic acid and/or acetic acid.
19. A kit according to any one of Claims 16 to 18, **characterised in that** the precleaner contains complexing organic acids and/or the salts thereof.
20. A kit according to Claim 19, **characterised in that** the precleaner contains at least one acid from the group comprising citric acid, malic acid, tartaric acid, lactic acid and/or salts of the aforementioned acids.
21. A kit according to any one of Claims 16 to 20, **characterised in that** the precleaner is buffered.
22. A kit according to Claim 21, **characterised in that** the precleaner is buffered to a pH value of 2 - 9, preferably 2 - 5 or 8 - 9.
23. A kit according to Claim 21 or 22, **characterised in that** amines, preferably alcohol amines, more preferably mono, di and/or triethanol amine are used as a buffer.
24. A kit according to any one of Claims 16 to 23, **characterised in that** the main cleaner contains proteases, amylases and/or lipases.
25. A kit according to Claim 24, **characterised in that** the main cleaner contains the following constituents:
- 0.08 - 2 % by weight N-C₈- to C₁₂- alkyl pyrrolidones;
 - 0.005 - 0.125 Anson unit of at least one protease and/or 0.1 - 6 kilo-Novo units of at least one amylase per 1 of cleaner preparation;
 - buffer for buffering to a pH range of 5 - 9.

Revendications

1. Procédé pour le nettoyage de la vaisselle, **caractérisé par** les étapes suivantes :
- a) prélavage avec une solution d'un acide organique et/ou d'un complexant d'ions de métaux alcalino-terreux ;
 - b) lavage principal avec une solution enzymatique de lavage ;
 - c) rinçage.
2. Procédé selon la revendication 1, **caractérisé en ce que** le produit de prélavage contient des acides mono- et/ou dicarboxyliques ayant de 1 à 3 atomes de carbone.
3. Procédé selon la revendication 2, **caractérisé en ce qu'il** contient de l'acide formique et/ou de l'acide acétique.
4. Procédé selon l'une des revendications 1 à 3, **caractérisé en ce que** le produit de prélavage con-

- tient des acides organiques complexants et/ou leurs sels.
5. Procédé selon la revendication 4, **caractérisé en ce que** le produit de prélavage contient au moins un acide choisi dans l'ensemble comprenant l'acide citrique, l'acide malique, l'acide tartrique, l'acide lactique et/ou les sels des acides mentionnés ci-dessus.
10. Procédé selon l'une des revendications 1 à 5, **caractérisé en ce que** la solution de prélavage est tamponnée.
15. Procédé selon la revendication 6, **caractérisé en ce que** la solution de prélavage est tamponnée à un pH de 2 à 9, de préférence de 2 à 5 ou de 8 à 9.
20. Procédé selon la revendication 6 ou 7, **caractérisé en ce que** l'on utilise en tant que tampon des amines, plus précisément des alcanolamines, plus particulièrement de la mono-, de la di- et/ou de la triéthanolamine.
25. Procédé selon l'une des revendications 1 à 8, **caractérisé en ce que** la concentration de totalité de l'acide organique et/ou du complexant dans la solution de prélavage est de 0,01 à 5 % en poids, plus précisément de 0,05 à 1 % en poids.
30. Procédé selon l'une des revendications 1 à 9, **caractérisé en ce que** la solution de prélavage est pulvérisée sur la vaisselle.
35. Procédé selon la revendication 10, **caractérisé en ce que** l'acide organique et/ou le complexant d'une part, et un tampon d'autre part, sont pulvérisés séparément sur la vaisselle.
40. Procédé selon la revendication 10 ou 11, **caractérisé en ce qu'on laisse la solution de prélavage pulvérisée agir avant le lavage principal.**
45. Procédé selon l'une des revendications 1 à 12, **caractérisé en ce que** la proportion de la solution de prélavage utilisée, par rapport à la quantité totale de solution de lavage utilisée pour le prélavage et le lavage principal est de 0,1 à 10 % en poids, plus précisément de 0,1 à 1 % en poids.
50. Procédé selon l'une des revendications 1 à 13, **caractérisé en ce que** le produit de lavage principal contient des protéases, des amylases et/ou des lipases.
55. Procédé selon la revendication 14, **caractérisé en ce que** le produit de lavage principal contient les constituants suivants :
- de 0,08 à 2 % en poids de N-(alkyle en C₈ à C₁₂)pyrrolidones ;
 - de 0,005 à 0,125 unités Anson d'au moins une protéase et/ou de 0,1 à 6 kilo-unités Novo d'au moins une amylase par litre de préparation de lavage ;
 - un tampon pour tamponner à un pH compris entre 5 et 9.
16. Kit pour mettre en oeuvre le procédé selon l'une des revendications 1 à 15, **caractérisé par** les constituants suivants :
- un produit de prélavage, qui contient un acide inorganique et/ou un complexant des ions de métaux alcalino-terreux ;
 - un produit de lavage principal enzymatique.
17. Kit selon la revendication 16, **caractérisé en ce que** le produit de prélavage contient des acides mono- et/ou dicarboxyliques ayant de 1 à 3 atomes de carbone.
18. Kit selon la revendication 17, **caractérisé en ce qu'il** contient de l'acide formique et/ou de l'acide acétique.
19. Kit selon l'une des revendications 16 à 18, **caractérisé en ce que** le produit de prélavage contient des acides organiques complexants et/ou leurs sels.
20. Kit selon la revendication 19, **caractérisé en ce que** le produit de prélavage contient au moins un acide choisi dans l'ensemble comprenant l'acide citrique, l'acide malique, l'acide tartrique, l'acide lactique et/ou les sels des acides mentionnés ci-dessus.
21. Kit selon les revendications 16 à 20, **caractérisé en ce que** le produit de prélavage est tamponné.
22. Kit selon la revendication 21, **caractérisé en ce que** le produit de prélavage est tamponné à un pH de 2 à 9, plus précisément de 2 à 5 ou de 8 à 9.
23. Kit selon la revendication 21 ou 22, **caractérisé en ce que** l'on utilise en tant que tampons des amines, plus précisément des alcanolamines, plus particulièrement de la mono-, di- et/ou triéthanolamine.
24. Kit selon l'une des revendications 16 à 23, **caractérisé en ce que** le produit de lavage principal contient des protéases, des amylases et/ou des lipases.

25. Kit selon la revendication 24, **caractérisé en ce que** le produit de lavage principal contient les constituants suivants :

- de 0,08 à 2 % en poids de N-(alkyle en C₈ à C₁₂)pyrrolidones ; 5
- de 0,005 à 0,125 unités Anson d'au moins une protéase et/ou de 0,1 à 6 kilo-unités Novo d'au moins une amylase par litre de préparation de lavage ; 10
- un tampon pour tamponner à un pH compris entre 5 et 9.

15

20

25

30

35

40

45

50

55