

(19)



(11)

EP 4 077 610 B1

(12)

EUROPÄISCHE PATENTSCHRIFT

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

14.08.2024 Patentblatt 2024/33

(21) Anmeldenummer: **20839267.0**

(22) Anmeldetag: **17.12.2020**

(51) Internationale Patentklassifikation (IPC):

C11D 1/72 ^(2006.01) **C11D 3/20** ^(2006.01)
C11D 3/00 ^(2006.01) **C11D 11/00** ^(2006.01)
C11D 17/04 ^(2006.01) **A47L 15/00** ^(2006.01)

(52) Gemeinsame Patentklassifikation (CPC):

C11D 1/72; C11D 3/0047; C11D 3/2075;
C11D 17/045; A47L 15/0057; C11D 2111/14;
C11D 2111/44

(86) Internationale Anmeldenummer:

PCT/EP2020/086628

(87) Internationale Veröffentlichungsnummer:

WO 2021/122886 (24.06.2021 Gazette 2021/25)

(54) **VERFAHREN ZUR REINIGUNG UND PFLEGE EINER AUTOMATISCHEN GESCHIRRSPÜLMASCHINE**

METHODS FOR CLEANING AND CARING FOR AN AUTOMATIC DISHWASHER

PROCÉDÉS DE NETTOYAGE ET DE SOIN POUR LAVE-VAISSELLE AUTOMATIQUE

(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

(30) Priorität: **20.12.2019 DE 102019220459**

(43) Veröffentlichungstag der Anmeldung:

26.10.2022 Patentblatt 2022/43

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

40589 Düsseldorf (DE)

(72) Erfinder:

- **DOERING, Thomas**
41540 Dormagen (DE)
- **KREIS, Michael**
51377 Leverkusen (DE)

(56) Entgegenhaltungen:

EP-A1- 1 679 363 **EP-A1- 3 670 640**
WO-A1-2007/068920 **WO-A1-2017/050796**
WO-A1-95/19422 **DE-U1- 20 022 229**

EP 4 077 610 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 vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zur Reinigung und/oder Pflege von automatischen Geschirrspülmaschinen, das Ablagerungen in einer automatischen Geschirrspülmaschine beseitigt und zusammen mit einem maschinellen Geschirrspülmittel in einem normalen Geschirrspülgang durchgeführt werden kann.

[0002] Kalk- und Fettablagerungen in einer automatischen Geschirrspülmaschine, die durch Gebrauch entstehen, werden heutzutage üblicherweise mit speziellen Maschinenpflegemitteln entfernt. Diese speziellen Pflegemittel enthalten Säuren zur Kalkablösung und Tenside zur Fettentfernung. Aufgrund der enthaltenen Säure müssen derartige Pflegemittel aber in einem separaten Programm benutzt werden, da ansonsten die Reinigungsleistung der neutralen bis alkalischen Geschirrspülmittel signifikant herabgesetzt wird und die sauren Mittel sich schädlich auf Dekor und Gläser auswirken können.

[0003] Der Einsatz solcher Pflegemittel erhöht daher den Energie- und Wasserverbrauch. Zudem ist er aufgrund des zusätzlichen Zeitaufwands nicht besonders anwenderfreundlich.

[0004] Weiterhin empfindet der Verbraucher nicht nur Fett- und Kalkablagerungen in der automatischen Geschirrspülmaschine als störend, auch sollte die Maschine nach der Reinigung einen positiven und sauberen Gesamteindruck aufweisen.

[0005] WO 2007/068920 offenbart ein Verfahren zur Reinigung einer Geschirrspülmaschine, bei dem ein Maschinenreiniger enthaltend eine Säure oder einen Builder in die Maschine dosiert wird, gefolgt von einem herkömmlich Geschirrspülmittel.

[0006] Es besteht daher der Bedarf, ein Verfahren zu ermöglichen, welches dem Kunden erlaubt, neben einer Entfernung von Fett- und Kalkablagerungen auch einen sauberen und positiven Gesamteindruck der Geschirrspülmaschine zu erreichen, ohne, dass ein zusätzlicher Spülgang durchgeführt werden muss.

[0007] Es wurde nun überraschend gefunden, dass Pflegemittel, die mindestens eine Säure und/oder ein Puffersystem aus mindestens einer Säure und mindestens einer Base und mindestens ein nichtionisches Tensid aufweisen und wobei die Pflegemittel mindestens zwei unterschiedliche Anteile A und B aufweisen, wobei Anteil B eine Säure aufweist und mindestens ein nichtionisches Tensid und Anteil A mindestens ein nichtionisches Tensid und/oder mindestens eine Base aufweist, diese Anforderungen erfüllen, indem sie sehr gute fett- und kalklösende Eigenschaften aufweisen, die Reinigungsleistung des Geschirrspülmittels für das Geschirr nicht wesentlich beeinflussen sowie Glanz und damit einen sauberen und hygienischen Gesamteindruck erzeugen. In einem ersten Aspekt richtet sich die vorliegende Erfindung folglich auf Verfahren zur Reinigung und/oder Pflege einer automatischen Geschirrspülmaschine gemäß Anspruch 1, wobei in einem normalen Reinigungszyklus zur Reinigung von Spülgut, insbesondere verschmutztem Geschirr, mit einem maschinellen Geschirrspülmittel ein getrennt vom Geschirrspülmittel formuliertes vorportioniertes Pflegemittel für automatische Geschirrspülmaschinen zudosiert wird, wobei das Pflegemittel

- i. eine Säure und/oder
- ii. ein Puffersystem aus mindestens einer Säure und mindestens einer Base und
- iii. mindestens ein nichtionisches Tensid

aufweist und wobei das Pflegemittel mindestens zwei unterschiedliche Anteile A und B aufweist, wobei Anteil B eine Säure aus i) und/oder ii) aufweist und mindestens ein nichtionisches Tensid aus iii) und Anteil A mindestens ein nichtionisches Tensid aus iii) und/oder mindestens eine Base aus ii) aufweist.

[0008] In den erfindungsgemäßen Verfahren wird das Pflegemittel zusammen mit einem maschinellen Geschirrspülmittel in einem normalen Reinigungszyklus zur Reinigung von schmutzigem Spülgut, d.h. in Anwesenheit von zu reinigendem Spülgut (bzw. Geschirr), eingesetzt. Dies hat den Vorteil, dass ein Leerlauf der Maschine bei hohen Wassertemperaturen vermieden wird. Energie und Wasser werden somit nicht verschwendet. Weiterhin muss der Verbraucher die Maschine im täglichen Betrieb nicht vollständig leeren, sondern kann gleichzeitig mit dem Geschirr auch die Maschine reinigen. Aufgrund dieses minimalen Aufwands für den Verbraucher wird eine regelmäßige Reinigung der Maschine erleichtert. Es kommt in einem solchen Fall erst gar nicht zur Ansammlung hartnäckiger und nur unter harschen Bedingungen entfernbaren Verschmutzungen der Geschirrspülmaschine. Des Weiteren wird durch die gleichzeitige Nutzung des Pflegemittels im üblichen Geschirreinerungszyklus mit Spülgut Zeit, Wasser und Energie gespart. Auch werden die Speisereste und Verschmutzungen, insbesondere im Sieb der Spülmaschine, die einen Nährboden für ungewünschte Keime darstellen, deutlich reduziert und tragen somit zu einer Verbesserung des mikrobiologischen Zustands der Maschine bei.

[0009] "Normaler Reinigungszyklus", wie hierin verwendet, bezieht sich auf ein Programm zum Reinigen von Spülgut (Geschirr) einer automatischen Geschirrspülmaschine. Ein solcher Reinigungszyklus kann einen oder mehrere Vorspülgänge, einen oder mehrere Hauptspülgänge und einen oder mehrere Klarspülgänge umfassen. Ein solcher Reinigungszyklus beinhaltet das automatische Reinigen/Spülen von verschmutztem Spülgut bzw. Geschirr.

[0010] "Mindestens ein", wie hierin verwendet, schließt ein, ist aber nicht begrenzt auf, 1, 2, 3, 4, 5, 6 und mehr.

"Mindestens zwei", wie hierin verwendet, schließt ein, ist aber nicht begrenzt auf, 2, 3, 4, 5, 6 und mehr.

[0011] Die in dieser Anmeldung genannten Angaben in Gew.-% beziehen sich, soweit nichts anderes erwähnt, auf den Aktivstoffgehalt in g bezogen auf das Gewicht der gesamten Zusammensetzung in g.

[0012] Diese und weitere Aspekte, Merkmale und Vorteile der Erfindung werden für den Fachmann aus dem Studium der folgenden detaillierten Beschreibung und Ansprüche ersichtlich. Dabei kann jedes Merkmal aus einem Aspekt der Erfindung in jedem anderen Aspekt der Erfindung eingesetzt werden. Ferner ist es selbstverständlich, dass die hierin enthaltenen Beispiele die Erfindung beschreiben und veranschaulichen sollen, diese aber nicht einschränken und insbesondere die Erfindung nicht auf diese Beispiele beschränkt ist. Alle Prozentangaben sind, sofern nicht anders angegeben, Gewichts-%. Numerische Bereiche, die in dem Format "von x bis y" angegeben sind, schließen die genannten Werte ein. Wenn mehrere bevorzugte numerische Bereiche in diesem Format angegeben sind, ist es selbstverständlich, dass alle Bereiche, die durch die Kombination der verschiedenen Endpunkte entstehen, ebenfalls erfasst werden.

[0013] Die hierin beschriebenen Pflegemittel zum Einsatz in erfindungsgemäßen Verfahren enthalten pH-Regulatoren in Form mindestens einer Säure und/oder mindestens eines Puffersystems, das mindestens eine Säure und mindestens eine Base enthält. Generell sind als Säuren Polycarbonsäuren geeignet, wobei unter Polycarbonsäuren solche Carbonsäuren verstanden werden, die mehr als eine Säurefunktion tragen. Beispielsweise sind dies Oxalsäure, Zitronensäure, Adipinsäure, Bernsteinsäure, Glutarsäure, Äpfelsäure, Weinsäure, Maleinsäure, Fumarsäure, Zuckersäuren, Aminocarbonsäuren, Nitrilotriessigsäure (NTA), sofern ein derartiger Einsatz aus ökologischen Gründen nicht zu beanstanden ist, sowie Mischungen aus diesen. Entsprechende Puffersysteme können eine oder mehrere der genannten Säuren sowie die jeweilige(n) korrespondierende(n) Base(n) sowie weitere Basen enthalten. Bevorzugt einsetzbar ist Zitronensäure bzw. ein Puffersystem aus Zitronensäure und Citrat.

[0014] Vertreter der Aminocarbonsäuren schließen Asparaginsäure, Methylglycindiessigsäure (MGDA) sowie Glutamiindiessigsäure (GLDA) oder Ethylendiamindiessigsäure ein. Ebenfalls geeignet sind Iminodibernsteinsäure (IDS) und Iminodiessigsäure (IDA). Es ist allerdings bevorzugt, dass die eingesetzten Säuren keine Aminocarbonsäuren sind.

[0015] Geeignete Basen sind alle im Stand der Technik für Geschirrspülmittel bekannten Basen. Es ist allerdings bevorzugt, dass in dem Puffersystem aus Säure und Base, die zu der Säure korrespondierende Base eingesetzt wird, d.h. beispielsweise Citrat wenn als Säure Zitronensäure verwendet wird. Vorzugsweise werden daher organische Säuren und ihre korrespondierenden Basen eingesetzt. Zusätzlich einsetzbare Basen sind insbesondere Carbonate und Silikate, welche unter den zusätzlich einsetzbaren Gerüststoffen weiter beschrieben werden, auch der Einsatz von Acetaten ist möglich.

[0016] Die eingesetzten Säuren und ggf. auch Basen sind vorzugsweise bei Standardbedingungen (Temperatur 25°C, Druck 1013 mbar) fest und können vorzugsweise in Form eines Pulvers, feinkristallin oder in Form eines Granulats eingesetzt werden.

[0017] Im Rahmen des erfindungsgemäßen Verfahrens ist es bevorzugt, wenn das Pflegemittel derart beschaffen ist, dass (i) die mindestens eine Säure eine organische Säure, insbesondere Zitronensäure ist, und/oder (ii) das Puffersystem mindestens eine organische Säure, insbesondere Zitronensäure, und die korrespondierende Base, insbesondere Citrat, enthält.

[0018] Ein bevorzugter Gegenstand ist demnach ein Verfahren, in welchem das Pflegemittel derart beschaffen ist, dass (i) die mindestens eine Säure eine organische Säure, insbesondere Zitronensäure ist, und/oder (ii) das Puffersystem mindestens eine organische Säure, insbesondere Zitronensäure, und die korrespondierende Base, insbesondere Citrat, enthält.

[0019] Um zusätzlich zu einer Kalkentfernung oder -Verminderung ebenfalls eine Entfernung oder Verminderung von Fettansammlungen zu erleichtern, ist mindestens ein nichtionisches Tensid im Pflegemittel des erfindungsgemäßen Verfahrens enthalten. Es ist bevorzugt, dass eine Mischung aus zwei oder mehr nichtionischen Tensiden im Pflegemittel des erfindungsgemäßen Verfahrens eingesetzt wird.

[0020] Ein in den hierin beschriebenen Verfahren einsetzbares Pflegemittel kann jedes der dem Fachmann bekannten nichtionischen Tenside aufweisen. In bevorzugten Ausführungsformen werden in dem Pflegemittel allerdings nichtionische Tenside aus der Gruppe der alkoxylierten Alkohole verwendet. Eine Klasse bevorzugt einsetzbarer nichtionischer Tenside, die entweder als alleiniges nichtionisches Tensid oder in Kombination mit anderen nichtionischen Tensiden im Pflegemittel eingesetzt werden können, sind demnach alkoxylierte, vorzugsweise ethoxylierte oder ethoxylierte und propoxylierte Fettalkohole. Beispiele für geeignete ethoxylierte Fettalkohole sind unter anderem Dehydrol LS 6, Emulan AT 9, Lutensol AO 7 sowie Plurafac 220 und 221 von BASF.

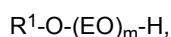
[0021] Es ist erfindungsgemäß bevorzugt, wenn in dem Verfahren ein Pflegemittel eingesetzt wird, bei welchem es sich bei mindestens einem der Tenside aus iii) um ein Klarspültensid, bevorzugt um einen alkoxylierten Fettalkohol handelt.

[0022] Ein weiterer bevorzugter Gegenstand ist daher ein Verfahren, wobei es sich bei mindestens einem der Tenside aus iii) um ein Klarspültensid, bevorzugt um einen alkoxylierten Fettalkohol handelt.

[0023] In verschiedenen bevorzugten Ausführungsformen werden daher ein Fettalkoholalkoxyolat, insbesondere ein Fettalkoholethoxyolat, eingesetzt. Insbesondere sind nicht endgruppenverschlossene Fettalkoholalkoxylate bevorzugt.

EP 4 077 610 B1

[0024] In bevorzugten Ausführungsformen hat das Fettalkoholethoxylat die Formel



5 wobei R^1 eine lineare oder verzweigte, substituierte oder unsubstituierte Alkylgruppe mit 12 bis 24, insbesondere 14 bis 20, insbesondere 16 bis 18 C-Atomen ist; EO eine Ethylenoxid-Einheit ist; und m 10 bis 50, insbesondere 20 bis 30, vorzugsweise 22 bis 27, insbesondere 25 ist.

[0025] In besonders bevorzugten Ausführungsformen hat das Fettalkoholethoxylat die Formel



wobei R^1 eine lineare oder verzweigte, substituierte oder unsubstituierte Alkylgruppe mit 16 bis 18 C-Atomen ist; EO eine Ethylenoxid-Einheit ist; und m 20 bis 30, vorzugsweise 22 bis 27, insbesondere 25 ist.

15 **[0026]** In einer Ausführungsform ist die Alkylgruppe R^1 eine lineare, vorzugsweise unsubstituierte, Alkylgruppe mit 16 bis 18 C-Atomen.

[0027] Das Fettalkoholalkoxylat, bevorzugt das Fettalkoholethoxylat, insbesondere das Fettalkoholethoxylat der genannten Formeln kann in dem Pflegemittel in einer Menge von 0,1 bis 20 Gew.-%, vorzugsweise 1 bis 13 Gew.-%, besonders bevorzugt 3 bis 9 Gew.-% bezogen auf das Pflegemittel enthalten sein. Derartige Mengen sind bevorzugt, um eine ausreichende Fettlösung und -entfernung zu gewährleisten.

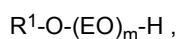
20 **[0028]** Es ist bevorzugt, dass ein in den hierin beschriebenen Pflegemitteln für die erfindungsgemäßen Verfahren einsetzbares nichtionische Tensid in einer absoluten Menge von 0,1 bis 4 g/job, vorzugsweise 1 bis 3 g/job, insbesondere 1,2 bis 2,2 g/job, beispielsweise 1,5 g/job oder 2,0 g/job in den Pflegemitteln enthalten ist.

[0029] Es ist dabei besonders bevorzugt, dass ein Fettalkoholethoxylat der Formel



wobei R^1 eine lineare oder verzweigte, substituierte oder unsubstituierte Alkylgruppe mit 12 bis 24, insbesondere 14 bis 20, insbesondere 16 bis 18 C-Atomen ist; EO eine Ethylenoxid-Einheit ist; und m 10 bis 50, insbesondere 20 bis 30, vorzugsweise 22 bis 27, insbesondere 25 ist; in einer absoluten Menge von 0,1 bis 4 g/job, vorzugsweise 1 bis 3 g/job, insbesondere 1,2 bis 2,2 g/job, beispielsweise 1,5 g/job oder 2,0 g/job in den Pflegemitteln enthalten ist.

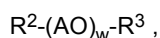
30 **[0030]** Es ist dabei besonders bevorzugt, dass ein Fettalkoholethoxylat der Formel



35 wobei R^1 eine lineare oder verzweigte, substituierte oder unsubstituierte Alkylgruppe mit 16 bis 18 C-Atomen ist; EO eine Ethylenoxid-Einheit ist; und m 20 bis 30, vorzugsweise 22 bis 27, insbesondere 25 ist; in einer absoluten Menge von 0,1 bis 4 g/job, vorzugsweise 1 bis 3 g/job, insbesondere 1,2 bis 2,2 g/job, beispielsweise 1,5 g/job oder 2,0 g/job in den Pflegemitteln enthalten ist.

40 **[0031]** Das nichtionische Tensid ist vorzugsweise ein bei Standardbedingungen (Temperatur 25°C, Druck 1013 mbar) festes Fettalkoholethoxylat und kann vorzugsweise in Form eines Pulvers oder Granulats eingesetzt werden.

[0032] Als nichtionisches Tensid eignet sich außerdem ein Fettalkoholalkoxylat der Formel



45 wobei R^2 für eine lineare oder verzweigte, substituierte oder unsubstituierte Alkylgruppe mit 8 bis 16 C-Atomen steht; R^3 für H oder einen linearen oder verzweigten Kohlenwasserstoffrest mit 2 bis 26 Kohlenstoffatomen steht; jedes A unabhängig für einen Rest aus der Gruppe $-CH_2CH_2-$ und $-CH_2-CH(CH_3)-$, $CH_2-CH_2-CH_2-$, $CH_2-CH_2-CH_2-CH_2-$, $-CH_2-CH(CH_2-CH_3)-$, $-CH_2-C(CH_3)_2-$ oder $-CH_2-CH_2-CH(CH_3)-$ steht, wobei mindestens ein A $-CH_2CH_2-$ und mindestens ein A $-CH_2-CH(CH_3)-$, $CH_2-CH_2-CH_2-$, $CH_2-CH_2-CH_2-CH_2-$, $-CH_2-CH(CH_2-CH_3)-$, $-CH_2-C(CH_3)_2-$ oder $-CH_2-CH_2-CH(CH_3)-$ ist; und w für eine ganze Zahl von 2 bis 50, vorzugsweise 10 bis 30, steht.

50 **[0033]** In verschiedenen Ausführungsformen beträgt das Verhältnis der Ethylenoxid-Einheiten und der höheren Alkyl-ethylenoxid-Einheiten in dem Fettalkoholalkoxylat der Formel 12:1 bis 1:1, vorzugsweise 10:1 bis 2:1, insbesondere 6:1 bis 3:1. Besonders bevorzugt sind solche Fettalkoholalkoxylate der Formel, bei denen R^2 eine lineare Alkylgruppe mit 12-16 C-Atomen sowie $R^3=H$ und $w=10$ bis 30 ist.

55 **[0034]** Als nichtionische Tenside eignen sich außerdem beispielsweise Alkylglykoside der allgemeinen Formel $RO(G)_x$, in der R einem primären linearen oder methylverzweigten, insbesondere in 2-Stellung methylverzweigten aliphatischen Rest mit 8 bis 22, vorzugsweise 12 bis 18 C-Atomen entspricht und G das Symbol ist, das für eine Glykose-Einheit mit 5 oder 6 C-Atomen, vorzugsweise für Glucose, steht. Der Oligomerisierungsgrad x, der die Verteilung von Monoglyko-

siden und Oligoglykosiden angibt, ist eine beliebige Zahl zwischen 1 und 10; vorzugsweise liegt x bei 1,2 bis 1,4.

[0035] Eine weitere Klasse einsetzbarer nichtionischer Tenside sind alkoxylierte, vorzugsweise ethoxylierte oder ethoxylierte und propoxylierte Fettsäurealkylester, vorzugsweise mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen in der Alkylkette.

[0036] Auch nichtionische Tenside vom Typ der Aminoxide, beispielsweise N-Kokosalkyl-N,N-dimethylaminoxid und N-Talgalkyl-N,N-dihydroxyethylaminoxid, und der Fettsäurealkanolamide können geeignet sein. Die Menge dieser nichtionischen Tenside beträgt vorzugsweise nicht mehr als die der ethoxylierten Fettalkohole, insbesondere nicht mehr als die Hälfte davon.

[0037] Weitere geeignete Tenside sind die als PHFA bekannten Polyhydroxyfettsäureamide.

[0038] Es ist erfindungsgemäß bevorzugt, wenn in den Verfahren ein Pflegemittel eingesetzt wird, welches nichtionisches Tensid in einer Menge von 0,1 bis 20 Gew.-%, besonders bevorzugt in einer Menge von 2 bis 15 Gew.-%, insbesondere bevorzugt in einer Menge von 4 bis 10 Gew.-%, bezogen auf die Gesamtmenge an Pflegemittel, enthält.

[0039] Ein weiterer bevorzugter Gegenstand ist daher ein Verfahren, wobei im Pflegemittel nichtionisches Tensid in einer Menge von 0,1 bis 20 Gew.-%, besonders bevorzugt in einer Menge von 2 bis 15 Gew.-%, insbesondere bevorzugt in einer Menge von 4 bis 10 Gew.-%, bezogen auf die Gesamtmenge an Pflegemittel, enthalten ist.

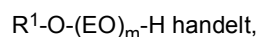
[0040] Für eine gute Fettentfernung und einen Glanzeffekt in der Maschine und auf dem Geschirr ist es erfindungsgemäß bevorzugt, wenn in dem Verfahren ein Pflegemittel eingesetzt wird, in welchem nichtionisches Tensid in einem Anteil von 2 bis 50 Gew.-%, bevorzugt in einem Anteil von 5 bis 40 Gew.-%, ganz besonders bevorzugt in einem Anteil von 10 bis 35 Gew.-%, bezogen auf die Gesamtmenge an nichtionischem Tensid im Pflegemittel, in Anteil A enthalten ist.

[0041] Ein weiterer bevorzugter Gegenstand ist daher ein Verfahren, wobei nichtionisches Tensid in einem Anteil von 2 bis 50 Gew.-%, bevorzugt in einem Anteil von 5 bis 40 Gew.-%, ganz besonders bevorzugt in einem Anteil von 10 bis 35 Gew.-%, bezogen auf die Gesamtmenge an nichtionischem Tensid im Pflegemittel, in Anteil A enthalten ist.

[0042] Es ist erfindungsgemäß bevorzugt, wenn in den Verfahren ein Pflegemittel eingesetzt wird, welches nichtionisches Tensid in einer Menge von 0,1 bis 20 Gew.-%, besonders bevorzugt in einer Menge von 2 bis 15 Gew.-%, insbesondere bevorzugt in einer Menge von 4 bis 10 Gew.-%, bezogen auf die Gesamtmenge an Pflegemittel, enthält wobei es sich bei dem nichtionischen Tensid wenigstens teilweise um einen alkoxylierten, bevorzugt ethoxylierten, Alkohol handelt.

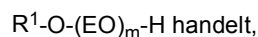
[0043] Ein weiterer besonders bevorzugter Gegenstand ist daher ein Verfahren, wobei im Pflegemittel nichtionisches Tensid in einer Menge von 0,1 bis 20 Gew.-%, besonders bevorzugt in einer Menge von 2 bis 15 Gew.-%, insbesondere bevorzugt in einer Menge von 4 bis 10 Gew.-%, bezogen auf die Gesamtmenge an Pflegemittel, enthalten ist und wobei es sich bei dem nichtionischen Tensid wenigstens teilweise um einen alkoxylierten, bevorzugt ethoxylierten, Alkohol handelt.

[0044] Weiterhin ist es erfindungsgemäß bevorzugt, wenn es sich bei dem nichtionischen Tensid wenigstens teilweise um ein Fettalkoholethoxylat der Formel



wobei R^1 eine lineare oder verzweigte, substituierte oder unsubstituierte Alkylgruppe mit 16 bis 18 C-Atomen ist; EO eine Ethylenoxid-Einheit ist; und m 20 bis 30, vorzugsweise 22 bis 27, insbesondere 25 ist.

[0045] Ein weiterer bevorzugter Gegenstand ist daher ein Verfahren, in welchem das Pflegemittel nichtionisches Tensid enthält, in einer Menge von 0,1 bis 20 Gew.-%, besonders bevorzugt in einer Menge von 5 bis 17 Gew.-%, insbesondere bevorzugt in einer Menge von 7 bis 15 Gew.-%, bezogen auf die Gesamtmenge an Pflegemittel, wobei es sich bei dem nichtionischen Tensid wenigstens teilweise um ein Fettalkoholethoxylat der Formel



wobei R^1 eine lineare oder verzweigte, substituierte oder unsubstituierte Alkylgruppe mit 16 bis 18 C-Atomen ist; EO eine Ethylenoxid-Einheit ist; und m 20 bis 30, vorzugsweise 22 bis 27, insbesondere 25 ist.

[0046] Es ist bevorzugt, dass in dem Pflegemittel mindestens 50 Gew.-% des nichtionischen Tensids, bezogen auf die Gesamtmenge an enthaltenem nichtionischem Tensid, mindestens ein alkoxylierter Alkohol ist, bevorzugt ethoxylierter Alkohol und/oder ethoxylierter und anderweitig alkoxylierter Alkohol, besonders bevorzugt mindestens 60 Gew.-%, insbesondere mindestens 75 Gew.-%.

[0047] Es ist erfindungsgemäß bevorzugt, wenn es sich bei dem nichtionischen Tensid um Mischungen verschiedener nichtionischer Tenside handelt. Dabei kann es sich beispielsweise um Mischungen verschiedener alkoxylierter Alkohole und/oder um Mischungen von einem oder mehreren alkoxylierten Alkoholen mit einem anderen Typ von nichtionischem Tensid handeln.

[0048] Es ist erfindungsgemäß bevorzugt, wenn in dem Verfahren ein Pflegemittel eingesetzt wird, welches mindestens zwei unterschiedliche nichtionische Tenside aufweist, bevorzugt ist ein erstes nichtionisches Tensid in Anteil A und in Anteil B enthalten und ein zweites nichtionisches Tensid ist in Anteil A und nicht in Anteil B enthalten.

[0049] Ein weiterer bevorzugter Gegenstand ist daher ein Verfahren, wobei mindestens zwei unterschiedliche nichtionische Tenside im Pflegemittel enthalten sind, bevorzugt ist ein erstes nichtionisches Tensid in Anteil A und in Anteil B enthalten und/oder ein zweites nichtionisches Tensid ist in Anteil A und nicht in Anteil B enthalten.

[0050] Es ist erfindungsgemäß besonders bevorzugt, wenn in dem Verfahren ein Pflegemittel eingesetzt wird, welches mindestens zwei unterschiedliche nichtionische Tenside aufweist, bevorzugt ist ein erstes nichtionisches Tensid in Anteil A und in Anteil B enthalten und ein zweites nichtionisches Tensid ist in Anteil A und nicht in Anteil B enthalten, wobei es sich bei dem zweiten nichtionischen Tensid um ein Fettalkoholalkoxylat, bevorzugt um ein Fettalkoholalkoxylat enthaltend Ethoxy- und Propoxy-Gruppen und/oder enthaltend Ethoxy- und Butoxy-Gruppen, handelt. Die genannten Fettalkoholalkoxylate können endverkappt und/oder nicht endverkappt vorliegen, bevorzugt liegen sie nicht-endverkappt vor.

[0051] Ein weiterer besonders bevorzugter Gegenstand ist daher ein Verfahren, wobei mindestens zwei unterschiedliche nichtionische Tenside im Pflegemittel enthalten sind, bevorzugt ist ein erstes nichtionisches Tensid in Anteil A und in Anteil B enthalten und/oder ein zweites nichtionisches Tensid ist in Anteil A und nicht in Anteil B enthalten, wobei es sich bei dem zweiten nichtionischen Tensid um ein Fettalkoholalkoxylat, bevorzugt um ein Fettalkoholalkoxylat enthaltend Ethoxy- und Propoxy-Gruppen und/oder enthaltend Ethoxy- und Butoxy-Gruppen, handelt.

[0052] Es ist weiterhin erfindungsgemäß so, dass die zuvor genannten mindestens zwei unterschiedlichen Anteile A und B derart konfektioniert sind, dass sie zu unterschiedlichen Zeitpunkten des Reinigungszyklus in die Spülflotte freigesetzt werden. Dies ermöglicht, dass die jeweils in den Anteilen A bzw. B enthaltenen Inhaltsstoffe zu unterschiedlichen Zeitpunkten während des Reinigungszyklus in einer automatischen Geschirrspülmaschine auf die zu reinigenden bzw. pflegenden Teile wirken können.

[0053] Im Rahmen des erfindungsgemäßen Verfahrens ist es daher so, dass Anteil B im Vorspülgang des Reinigungszyklus in die Spülflotte freigesetzt wird und dass Anteil A im Klarspülgang des Reinigungszyklus in die Spülflotte freigesetzt wird.

[0054] Definiert ist demnach ein erfindungsgemäßes Verfahren, in welchem das eingesetzte Pflegemittel mindestens zwei unterschiedliche Anteile A und B aufweist, und wobei Anteil B im Vorspülgang des Reinigungszyklus in die Spülflotte freigesetzt wird und wobei Anteil A im Klarspülgang des Reinigungszyklus in die Spülflotte freigesetzt wird.

[0055] Eine derart zeitversetzte Freisetzung kann durch eine unterschiedliche Konfektionierung der Anteile A und B ermöglicht werden. Es sind verschiedene Möglichkeiten denkbar, auf welche Art Anteil A beschaffen sein sollte, damit eine Freisetzung der Inhaltsstoffe im Klarspülgang erfolgt. Es kann beispielsweise erfindungsgemäß bevorzugt sein, wenn die Zusammensetzung des Anteils A in Form einer oder mehrerer verpresster Tabletten vorliegt. Ebenfalls kann es erfindungsgemäß bevorzugt sein, wenn die Aktivstoffzusammensetzung des Anteils A eingebettet in ein Wachs vorliegt. Auch kann es erfindungsgemäß bevorzugt sein, wenn die Aktivstoffzusammensetzung des Anteils A eingebettet in ein Polymer vorliegt.

[0056] Es sind ebenfalls verschiedene Möglichkeiten denkbar, auf welche Art Anteil B beschaffen sein sollte, damit eine Freisetzung der Inhaltsstoffe im Vorspülgang erfolgt. Es kann beispielsweise erfindungsgemäß bevorzugt sein, wenn die Zusammensetzung des Anteils B nicht-verpresst vorliegt. Nicht-verpresst bedeutet im Rahmen dieser Anmeldung, dass die Zusammensetzung des Anteils B nicht unter erhöhtem Druck komprimiert wurde. Beispiele für nicht-verpresste Formen sind unter anderem, aber nicht abschließend, Pulver, Granulate, Gele und Flüssigkeiten.

[0057] Im Rahmen des erfindungsgemäßen Verfahrens ist es daher bevorzugt, wenn das Pflegemittel derart beschaffen ist, dass die Zusammensetzung des Anteils A in Form einer oder mehrerer verpressten/rTablette(n) und/oder die Aktivstoffzusammensetzung des Anteils A eingebettet in ein Wachs und/oder eingebettet in ein Polymer vorliegt und/oder dass die Zusammensetzung des Anteils B nicht-verpresst vorliegt.

[0058] Ein bevorzugter Gegenstand ist demnach ein Verfahren, in welchem das Pflegemittel derart beschaffen ist, dass die Zusammensetzung des Anteils A in Form einer oder mehrerer verpressten/r Tablette(n) und/oder die Aktivstoffzusammensetzung des Anteils A eingebettet in ein Wachs und/oder eingebettet in ein Polymer vorliegt und/oder dass die Zusammensetzung des Anteils B nicht-verpresst vorliegt.

[0059] Es kann beispielsweise erfindungsgemäß bevorzugt sein, wenn die Zusammensetzung des Anteils A in Form einer oder mehrerer verpresster Tabletten vorliegt, wobei die Tablette nach 24 h Lagerung bei Raumtemperatur eine Bruchhärte von mindestens 150 N, bevorzugt mindestens 170 N, besonders bevorzugt mindestens 200 N aufweist. Ebenfalls ist es erfindungsgemäß bevorzugt dass eine solche Tablette direkt nach der Herstellung eine Bruchhärte von mindestens 100 N, bevorzugt mindestens 110 N, besonders bevorzugt mindestens 120 N, aufweist. Bruchhärten können mit speziellen Gerätschaften bestimmt werden, beispielsweise mit einem "MultiTest 50" der Firma Pharmatron.

[0060] Auch kann es erfindungsgemäß bevorzugt sein, wenn die Aktivstoffzusammensetzung des Anteils A eingebettet in ein Wachs vorliegt, wobei das Wachs einen Schmelzpunkt von mindestens 50 °C, bevorzugt mindestens 55 °C, aufweist. Dabei ist das Wachs in der Zusammensetzung des Anteils A enthalten. Dies kann sicherstellen, dass es nicht schon im Vorspülgang und/oder Hauptspülgang zu einer Freisetzung der Inhaltsstoffe des Anteils A kommt. Beispielhaft geeignet ist Naturafin 59/62°C von Reseda Binder AG. Liegt die Aktivstoffzusammensetzung des Anteils A eingebettet in ein derartiges Wachs vor, so ist das Wachs in der Zusammensetzung des Anteils A enthalten und der Anteil dieses Wachses an der Gesamtzusammensetzung des Anteils A beträgt bevorzugt 10 bis 80 Gew.-%.

[0061] Ebenfalls kann es erfindungsgemäß bevorzugt sein, wenn die Aktivstoffzusammensetzung des Anteils A eingebettet in ein Polymer vorliegt, wobei das Polymer in 1L Wasser bei einer Wassertemperatur von 60 °C innerhalb von 1 bis 5 Minuten vollständig löslich ist. Dies kann sicher stellen, dass es nicht schon im Vorspülgang zu einer Freisetzung der Inhaltsstoffe des Anteils A kommt. Beispielfähig geeignet ist Solublon EF von Aicello Chemical Europe GmbH. Die Löslichkeit eines Polymers kann mit einfachen Mitteln geprüft werden. In einem Becherglas werden 1 Liter Wasser mit der gewünschten Temperatur bereitgehalten. Ein Film (Dicke von 30 µm bis 100 µm, Fläche 2 cm × 2 cm bis 3 cm × 3 cm) des zu testenden Polymers wird an zwei gegenüberliegenden Seiten des Filmstückes derart eingespannt, dass es weder in Falten liegt noch reißt. Der Film wird parallel zum Boden des Becherglases in das Wasser getaucht, sodass es sich etwa in der Mitte zwischen Boden des Becherglases und Wasseroberfläche befindet. Mit Hilfe eines Magnetrührers/Magnetrührkerns wird das Wasser mit 700 rpm gerührt. Eine vollständige Auflösung ist nach Definition dieser Methode gegeben, sobald mit dem bloßen Auge keinerlei Polymerpartikel mehr sichtbar sind. Liegt die Aktivstoffzusammensetzung des Anteils A eingebettet in ein derartiges Polymer vor, so ist das Polymer in der Zusammensetzung des Anteils A enthalten und der Anteil dieses Polymers an der Gesamtzusammensetzung des Anteils A beträgt bevorzugt 10 bis 80 Gew.-%.

[0062] Im Rahmen des erfindungsgemäßen Verfahrens ist es daher bevorzugt, wenn das Pflegemittel derart beschaffen ist, dass die Zusammensetzung des Anteils A in Form einer oder mehrerer verpressten/r Tablette(n) vorliegt, wobei die Tablette nach 24 h Lagerung bei Raumtemperatur eine Bruchhärte von mindestens 150 N, bevorzugt mindestens 170 N, besonders bevorzugt mindestens 200 N aufweist, und/oder dass die Aktivstoffzusammensetzung des Anteils A eingebettet in ein Wachs vorliegt, wobei das Wachs einen Schmelzpunkt von mindestens 50 °C, bevorzugt mindestens 55 °C, aufweist, und/oder dass die Aktivstoffzusammensetzung des Anteils A eingebettet in ein Polymer vorliegt, wobei das Polymer in 1L Wasser bei einer Wassertemperatur von 60 °C innerhalb von 1 bis 5 Minuten vollständig löslich ist.

[0063] Ein bevorzugter Gegenstand ist demnach ein Verfahren, in welchem das Pflegemittel derart beschaffen ist, dass die Zusammensetzung des Anteils A in Form einer oder mehrerer verpressten/r Tablette(n) vorliegt, wobei die Tablette nach 24 h Lagerung bei Raumtemperatur eine Bruchhärte von mindestens 150 N, bevorzugt mindestens 170 N, besonders bevorzugt mindestens 200 N aufweist, und/oder dass die Aktivstoffzusammensetzung des Anteils A eingebettet in ein Wachs vorliegt, wobei das Wachs einen Schmelzpunkt von mindestens 50 °C, bevorzugt mindestens 55 °C, aufweist, und/oder dass die Aktivstoffzusammensetzung des Anteils A eingebettet in ein Polymer vorliegt, wobei das Polymer in 1L Wasser bei einer Wassertemperatur von 60 °C innerhalb von 1 bis 5 Minuten vollständig löslich ist.

[0064] Die in dieser Anmeldung und im speziellen in den voranstehenden Absätzen verwendeten Ausdrücke Zusammensetzung und Aktivstoffzusammensetzung unterscheiden sich dadurch, dass Aktivstoffzusammensetzung die Inhaltsstoffe umfasst, welche eine direkte Wirkung im Rahmen der Reinigung und/oder Pflege einer automatischen Geschirrspülmaschine besitzen, wozu beispielsweise und unvollständig aufgezählt Säuren, Basen, Enzyme und/oder Tenside zählen. Nicht umfasst von der Bezeichnung Aktivstoffzusammensetzung sind hingegen Wachse und/oder Polymere solcher Art, wie sie in den voranstehenden Absätzen erwähnt sind und in welche die Aktivstoffzusammensetzungen wie zuvor beschrieben eingebettet vorliegen können. Die Bezeichnung Zusammensetzung ist hingegen umfassender und schließt alle dem jeweiligen Anteil bzw. dem jeweiligen Mittel zugehörigen Inhaltsstoffe ein.

[0065] Um dem Verbraucher die Durchführung des Verfahrens zu erleichtern und um eine richtige Dosierung des Pflegemittels sicher zu stellen, wird das Pflegemittel im erfindungsgemäßen Verfahren in vorportionierter Form eingesetzt. Dabei kann es sich um jede mögliche Form der Konfektionierung, die im Einklang mit den genannten Bedingungen steht, handeln. Bevorzugt sind Zusammensetzungen, die beispielsweise in Form einer mehrphasigen Tablette oder eines mehrphasigen Pouches vorliegen. Sowohl in mehrphasigen Tabletten wie auch in mehrphasigen Pouches können die verschiedenen Phasen sowohl übereinander wie auch nebeneinander oder gleichzeitig über- und nebeneinander vorliegen.

[0066] Im Rahmen des erfindungsgemäßen Verfahrens ist es bevorzugt, wenn das Pflegemittel in einer Menge von 10 bis 30 g/job, bevorzugt 13 bis 23 g/job, insbesondere 15 bis 21 g/job eingesetzt wird.

[0067] In bevorzugten Ausführungsformen ist das im Verfahren eingesetzte Pflegemittel phosphat- und/oder phosphonatfrei. "Phosphatfrei" und "phosphonatfrei", wie hierin verwendet, bedeutet, dass die betreffende Zusammensetzung im Wesentlichen frei von Phosphaten bzw. Phosphonaten ist, d.h. insbesondere Phosphate bzw. Phosphonate in Mengen kleiner als 0,1 Gew.-%, vorzugsweise kleiner als 0,01 Gew.-%, bezogen auf das gesamte Pflegemittel, enthält. Bevorzugt ist, dass eine Gesamtmenge an Phosphor im Pflegemittel von 0,3 g/job, vorzugsweise 0,03 g/job nicht überschritten wird.

[0068] Ein bevorzugter Gegenstand ist daher ein Verfahren, in welchem das Pflegemittel phosphat- und/oder phosphonatfrei ist.

[0069] Um die Anwendung zu erleichtern, liegt das Pflegemittel bevorzugt in einer wasserlöslichen Umhüllung vor. Es ist besonders bevorzugt, wenn es sich bei der wasserlöslichen Verpackung um eine Polyvinylalkohol-haltige Folie handelt. Es ist bevorzugt, dass die wasserlösliche Umhüllung Polyvinylalkohol oder ein Polyvinylalkoholcopolymer enthält. Wasserlösliche Umhüllungen, die Polyvinylalkohol oder ein Polyvinylalkoholcopolymer enthalten, weisen eine gute Stabilität bei einer ausreichend hohen Wasserlöslichkeit, insbesondere Kaltwasserlöslichkeit, auf.

[0070] Geeignete wasserlösliche Folien zur Herstellung der wasserlöslichen Umhüllung basieren bevorzugt auf einem

Polyvinylalkohol oder einem Polyvinylalkoholcopolymer, dessen Molekulargewicht im Bereich von 10.000 bis 1.000.000 g mol^{-1} , vorzugsweise von 20.000 bis 500.000 g mol^{-1} , besonders bevorzugt von 30.000 bis 100.000 g mol^{-1} und insbesondere von 40.000 bis 80.000 g mol^{-1} liegt.

[0071] Die Herstellung von Polyvinylalkohol geschieht üblicherweise durch Hydrolyse von Polyvinylacetat, da der direkte Syntheseweg nicht möglich ist. Ähnliches gilt für Polyvinylalkoholcopolymere, die aus entsprechend aus Polyvinylacetatcopolymeren hergestellt werden. Bevorzugt ist, wenn wenigstens eine Lage der wasserlöslichen Umhüllung einen Polyvinylalkohol umfasst, dessen Hydrolysegrad 70 bis 100 Mol-%, vorzugsweise 80 bis 90 Mol-%, besonders bevorzugt 81 bis 89 Mol-% und insbesondere 82 bis 88 Mol-% ausmacht.

[0072] Einem zur Herstellung der wasserlöslichen Umhüllung geeignetem Polyvinylalkohol-enthaltendem Folienmaterial kann zusätzlich ein Polymer ausgewählt aus der Gruppe umfassend (Meth)Acrylsäure-haltige (Co)Polymere, Polyacrylamide, Oxazolin-Polymere, Polystyrolsulfonate, Polyurethane, Polyester, Polyether, Polymilchsäure oder Mischungen der vorstehenden Polymere zugesetzt sein. Ein bevorzugtes zusätzliches Polymer sind Polymilchsäuren. Bevorzugte Polyvinylalkoholcopolymere umfassen neben Vinylalkohol Dicarbonsäuren als weitere Monomere. Geeignete Dicarbonsäuren sind Itaconsäure, Malonsäure, Bernsteinsäure und Mischungen daraus, wobei Itaconsäure bevorzugt ist.

[0073] Ebenfalls bevorzugte Polyvinylalkoholcopolymere umfassen neben Vinylalkohol eine ethylenisch ungesättigte Carbonsäure, deren Salz oder deren Ester. Besonders bevorzugt enthalten solche Polyvinylalkoholcopolymere neben Vinylalkohol Acrylsäure, Methacrylsäure, Acrylsäureester, Methacrylsäureester oder Mischungen daraus.

[0074] Es kann bevorzugt sein, dass das Folienmaterial weitere Zusatzstoffe enthält. Das Folienmaterial kann beispielsweise Weichmacher wie Dipropylenglycol, Ethylenglycol, Diethylenglycol, Propylenglycol, Glycerin, Sorbitol, Mannitol oder Mischungen daraus enthalten. Weitere Zusatzstoffe umfassen beispielsweise Freisetzungshilfen, Füllmittel, Vernetzungsmittel, Tenside, Antioxidationsmittel, UV-Absorber, Antiblockmittel, Antiklebmittel oder Mischungen daraus.

[0075] Geeignete wasserlösliche Folien zum Einsatz in den wasserlöslichen Umhüllungen der wasserlöslichen Verpackungen gemäß der Erfindung sind Folien, die von der Firma MonoSol LLC beispielsweise unter der Bezeichnung M8630, C8400 oder M8900 vertrieben werden. Andere geeignete Folien umfassen Folien mit der Bezeichnung Solublon® PT, Solublon® GA, Solublon® KC oder Solublon® KL von der Aicello Chemical Europe GmbH oder die Folien VF-HP von Kuraray.

[0076] Das Pflegemittel kann derart konfektioniert sein, dass der mindestens eine Anteil A und der mindestens eine Anteil B in einem Gewichtsverhältnis von 3:1 bis 1:10, bevorzugt in einem Gewichtsverhältnis von 1:1 bis 1:8, insbesondere von 1:3 bis 1:7, beispielsweise von 1:4 bis 1:6, bezogen auf die jeweiligen Mengen der Anteile A bzw. B, in dem Pflegemittel vorliegen.

[0077] Ein bevorzugter Gegenstand ist demnach ein Verfahren, in welchem das Pflegemittel derart beschaffen ist, dass der mindestens eine Anteil A und der mindestens eine Anteil B in einem Gewichtsverhältnis von 3:1 bis 1:10, bevorzugt in einem Gewichtsverhältnis von 1:1 bis 1:8, insbesondere von 1:3 bis 1:7, beispielsweise von 1:4 bis 1:6, bezogen auf die jeweiligen Mengen der Anteile A bzw. B, in dem Pflegemittel vorliegen.

[0078] Es ist bevorzugt, dass die Menge an Säure aus i und/oder ii) in einer Menge vorhanden ist, die dafür geeignet ist, kalkhaltige Verschmutzungen in der Geschirrspülmaschine zu verringern oder zu beseitigen. Es ist daher bevorzugt, dass das Pflegemittel die mindestens eine Säure aus i) und/oder ii) in einer Menge von 1 bis 80 Gew.%, vorzugsweise in einer Menge von 5 bis 60 Gew.%, besonders bevorzugt in einer Menge von 20 bis 35 Gew.% oder in einer Menge von 25 bis 45 Gew.%, bezogen auf die Gesamtmenge an Pflegemittel, enthält, und/oder die absolute Menge der mindestens einen Säure aus i) und/oder ii) im Pflegemittel 0,2 bis 16 g/job, vorzugsweise 3 bis 11 g/job, besonders bevorzugt 4 bis 10 g/job, beispielsweise 7 bis 9 g/job beträgt.

[0079] Ein bevorzugter Gegenstand ist demnach ein Verfahren, in welchem das Pflegemittel derart beschaffen ist, dass das Pflegemittel die mindestens eine Säure aus i) und/oder ii) in einer Menge von 1 bis 80 Gew.%, vorzugsweise in einer Menge von 5 bis 60 Gew.%, besonders bevorzugt in einer Menge von 20 bis 35 Gew.% oder in einer Menge von 25 bis 45 Gew.%, bezogen auf die Gesamtmenge an Pflegemittel, enthält, und/oder die absolute Menge der mindestens einen Säure aus i) und/oder ii) im Pflegemittel 0,2 bis 16 g/job, vorzugsweise 3 bis 11 g/job, besonders bevorzugt 4 bis 10 g/job, beispielsweise 7 bis 9 g/job beträgt.

[0080] Dabei sind diese Mengenangaben jeweils auf die (kristall-)wasserfreie Form bezogen.

[0081] Es ist bevorzugt, dass die zur Kalklösung nötigen Aktivstoffe der Zusammensetzung möglichst schnell aufgelöst werden und so vor dem Zudosieren des maschinellen Geschirrspülmittels ihre Wirkung entfalten können.

[0082] Im Rahmen des erfindungsgemäßen Verfahrens wird das Pflegemittel zu Beginn des Reinigungszyklus, vorzugsweise vor dem maschinellen Geschirrspülmittel, in den Innenraum der automatischen Geschirrspülmaschine dosiert.

[0083] Erfindungsgemässer Gegenstand ist demnach ein Verfahren, in welchem das Pflegemittel zu Beginn des Reinigungszyklus, vorzugsweise vor dem maschinellen Geschirrspülmittel, in den Innenraum der automatischen Geschirrspülmaschine dosiert wird.

[0084] Dabei bedeutet dosieren oder eindosieren in den Innenraum der Geschirrspülmaschine, dass das Pflegemittel

oder das maschinelle Geschirrspülmittel in den Innenraum der Geschirrspülmaschine gelangt, beispielweise durch händisches Einlegen, durch das ggf. programmkontrollierte Öffnen der Dosierklappe und/oder durch das automatische Zufügen aus einer automatischen Dosiervorrichtung. Dabei ist es möglich, dass die Reinigungsmittelportion oder das maschinelle Geschirrspülmittel sofort oder erst nach einer Zeitdauer vollständig in der Spülflotte zu Reinigungs- und/oder

5 Pflegezwecken zur Verfügung steht. Dies ist abhängig von der Auflösegeschwindigkeit und damit von der Art, Zusammensetzung und Beschaffenheit des jeweiligen Mittels oder der Zusammensetzung. Der Auflöseprozess ist nach der hier gegebenen Definition nicht Teil des Dosierens oder Eindosierens. Auch der Auflöseprozess einer gegebenenfalls vorhandenen wasserlöslichen Umhüllung, beispielsweise einer Folie, ist nicht Teil des Dosierens oder Eindosierens des Pflegemittels oder des maschinellen Geschirrspülmittels.

10 **[0085]** Eine Dosierung des Pflegemittels zu Beginn des Reinigungszyklus kann ermöglichen, dass das Pflegemittel bereits im Vorpülgang und/oder zu Beginn des Hauptpülgangs zur Reinigung und/oder Pflege der Geschirrspülmaschine beiträgt. Eine erst nachfolgende Dosierung eines maschinellen Geschirrspülmittels kann dazu beitragen, die zur Reinigung und/oder Pflege der Geschirrspülmaschine notwendigen Bedingungen aufrecht zu erhalten.

15 **[0086]** Bevorzugt für den weiteren Verlauf des Reinigungszyklus und dessen Wirkung ist es, wenn durch das vollständige Auflösen des eingesetzten Pflegemittels ein pH-Wert von 3,0 bis 7,0, besonders bevorzugt von 3,5 bis 6,5, ganz besonders bevorzugt von 4,0 bis 6,0, in der vorhandenen Spülflotte erreicht wird.

20 **[0087]** Ist mindestens ein Puffersystem ii) in dem Pflegemittel enthalten, so ist es bevorzugt, dass die zu der Säure korrespondierende Base eingesetzt wird. Es ist selbstverständlich, dass die Gesamtmengen an Säure und Base in dem Puffersystem so gewählt werden müssen, dass der gewünschte pH-Bereich erzielt wird. Dies gilt sowohl für den pH-Bereich, der durch das Auflösen der Säure erreicht wird, als auch für den pH-Bereich, der durch das Auflösen des Puffersystems erreicht wird, sowie für den pH-Bereich, der durch das Auflösen der Gesamtzusammensetzung des Pflegemittels erhalten wird. Bevorzugt für den weiteren Verlauf des Reinigungszyklus und dessen Wirkung ist es, wenn durch das vollständige Auflösen der beanspruchten Zusammensetzung ein pH Wert von 3,0 bis 7,0, besonders bevorzugt von 3,5 bis 6,5, ganz besonders bevorzugt von 4,0 bis 6,0, in der vorhandenen Spülflotte erreicht wird.

25 **[0088]** Ein bevorzugter Gegenstand ist ein Verfahren, in welchem die Spülflotte des Reinigungszyklus durch ein mindestens teilweises Auflösen des Pflegemittels einen pH-Wert von 3,0 bis 7,0, bevorzugt von 3,5 bis 6,5, ganz besonders bevorzugt von 4,0 bis 6,0 erreicht, bevorzugt bevor das maschinelle Geschirrspülmittel in den Innenraum der Maschine dosiert wird.

30 **[0089]** Es ist daher erfindungsgemäß bevorzugt, dass die Säure möglichst schnell freigesetzt wird, um eine saure Spülflotte zu erhalten. Es ist dabei besonders bevorzugt, dass die Zeit bis zur vollständigen Freisetzung der Säure eines vorportionierten Pflegemittels mit einer Masse von 20 g in 1 L Wasser bei Raumtemperatur unter Rühren (in einem 2 Liter-Becherglas mit einem Durchmesser von 12 cm mit einem Propellerrührer mit einem Durchmesser von 6 cm (Flügel des Rührers in einer Höhe von 3 cm oberhalb des Bodens des Becherglases) bei 200 rpm) 0,1 bis 15 Minuten, bevorzugt 0,3 bis 5 Minuten, besonders bevorzugt 0,5 bis 2 Minuten, beträgt.

35 **[0090]** Ein weiterer bevorzugter Gegenstand ist demnach ein Verfahren, in welchem ein Pflegemittel eingesetzt wird, welches derart beschaffen ist, dass die Zeit bis zur vollständigen Freisetzung der Säure von 20 g vorportioniertem Pflegemittel in 1 L Wasser bei Raumtemperatur unter Rühren (in einem 2 Liter-Becherglas mit einem Durchmesser von 12 cm mit einem Propellerrührer mit einem Durchmesser von 6 cm (Flügel des Rührers in einer Höhe von 3 cm oberhalb des Bodens des Becherglases) bei 200 rpm) 0,1 bis 15 Minuten, bevorzugt 0,3 bis 5 Minuten, besonders bevorzugt 0,5 bis 2 Minuten, beträgt.

40 **[0091]** Aus dem gleichen Grund ist es weiterhin bevorzugt, dass sich das Pflegemittel in einer 100-fachen Menge an Wasser, bezogen auf die Masse des eingesetzten Pflegemittels, derartig auflöst, dass nach 1 min Rühren (in einem 3 Liter-Becherglas mit einem Durchmesser von 13,5 cm mit einem Propellerrührer mit einem Durchmesser von 7 cm (Flügel des Rührers in einer Höhe von 3,5 cm oberhalb des Bodens des Becherglases) bei 200 rpm) bei Raumtemperatur eine Lösung mit einem pH-Wert von 3,0 bis 6,5, bevorzugt von 4,0 bis 6,0, erhalten wird.

45 **[0092]** Ein weiterer bevorzugter Gegenstand ist demnach ein Verfahren, in welchem ein Pflegemittel eingesetzt wird, welches derart beschaffen ist, dass sich das Pflegemittel in einer 100-fachen Menge an Wasser, bezogen auf die Masse des eingesetzten Pflegemittels, derartig auflöst, dass nach 1 min Rühren (in einem 3 Liter-Becherglas mit einem Durchmesser von 13,5 cm mit einem Propellerrührer mit einem Durchmesser von 7 cm (Flügel des Rührers in einer Höhe von 3,5 cm oberhalb des Bodens des Becherglases) bei 200 rpm) bei Raumtemperatur eine Lösung mit einem pH-Wert von 3,0 bis 6,5, bevorzugt von 4,0 bis 6,0 erhalten wird.

50 **[0093]** Es ist bevorzugt, dass die Säure aus i) oder ii) möglichst schnell zur Reinigung und Pflege der Geschirrspülmaschine zur Verfügung steht.

55 **[0094]** Es ist weiterhin bevorzugt, dass die Säure aus i) und/oder ii) zum größten Teil in Anteil B enthalten ist. Daher ist es bevorzugt, dass die Säure aus i) und/oder ii) in Anteil B in einer Menge von 80 bis 100 Gew.-% enthalten ist, bevorzugt in einer Menge von 95 bis 100 Gew. %, insbesondere bevorzugt in einer Menge von mindestens 99 Gew.-%, bezogen auf die Gesamtmenge an Säure im Pflegemittel.

[0095] Ein bevorzugter Gegenstand ist demnach ein Verfahren, in welchem das Pflegemittel derart beschaffen ist,

dass die Säure aus i) und/oder ii) in Anteil B in einer Menge von 80 bis 100 Gew.-% enthalten ist, bevorzugt in einer Menge von 95 bis 100 Gew. %, insbesondere bevorzugt in einer Menge von mindestens 99 Gew.-%, bezogen auf die Gesamtmenge an Säure im Pflegemittel.

[0096] Die im erfindungsgemäßen Verfahren eingesetzten Pflegemittel können weitere Bestandteile, bevorzugt mindestens einen weiteren Bestandteil, enthalten, vorzugsweise ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus weiteren Gerüststoffen, weiteren Tensiden, Polymeren, Enzymen, Korrosionsinhibitoren, Glaskorrosionsinhibitoren, Verdickern, Schauminhibitoren, Farbstoffen, Desintegrationshilfsmitteln, Duftstoffen und/oder Parfümträgern und/oder Geruchsneutralisatoren, bevorzugt ein oder mehrere Polymere und/oder Enzyme.

[0097] Bevorzugte anionische Tenside sind Fettalkoholsulfate, Fettalkoholethersulfate, Dialkylethersulfate, Monoglyceridsulfate, Alkylbenzolsulfonate, Olefinsulfonate, Alkansulfonate, Ethersulfonate, n-Alkylethersulfonate, Estersulfonate und Ligninsulfonate. Ebenfalls im Rahmen der vorliegenden Erfindung verwendbar sind Fettsäurecyanamide, Sulfosuccinate (Sulfobemsteinsäureester), insbesondere Sulfobemsteinsäuremono- und -di-Alkylester mit 8 bis 18 C-Atomen, Sulfosuccinamate, Sulfosuccinamide, Fettsäureisethionate, Acylaminoalkansulfonate (Fettsäuretauride), Fettsäuresarcosinate, Ethercarbonsäuren und Alkyl(ether)phosphate sowie α -Sulfofettsäuresalze, Acylglutamate, Monoglyceriddisulfate und Alkylether des Glycerindisulfats. Die anionischen Tenside werden vorzugsweise als Natriumsalze eingesetzt, können aber auch als andere Alkali- oder Erdalkalimetallsalze, beispielsweise Kalium- oder Magnesiumsalze, sowie in Form von Ammonium- oder Mono-, Di-, Tri- bzw. Tetraalkylammoniumsalzen enthalten sein, im Falle der Sulfonate auch in Form ihrer korrespondierenden Säure, z.B. Dodecylbenzolsulfonsäure.

[0098] Zu den zusätzlich einsetzbaren Gerüststoffen zählen insbesondere Carbonate, organische Cobuilder und Silikate. Möglich ist beispielsweise der Einsatz von Carbonat(en) und/oder Hydrogencarbonat(en), vorzugsweise Alkalicarbonat(en), besonders bevorzugt Natriumcarbonat. Alkalicarbonate, insbesondere Natriumcarbonat, können in verschiedenen Ausführungsformen der Erfindung im Pflegemittel einer Menge von 1 bis 40 Gew.-%, vorzugsweise 2 bis 30 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht des Pflegemittels, enthalten sein.

[0099] Als organische Cobuilder sind insbesondere Polycarboxylate / Polycarbonsäuren, polymere Carboxylate, Asparaginsäure, Polyacetale und Dextrine zu nennen. Brauchbare organische Gerüstsubstanzen sind beispielsweise die in Form der freien Säure und/oder ihrer Natriumsalze einsetzbaren Polycarbonsäuren, wobei unter Polycarbonsäuren solche Carbonsäuren verstanden werden, die mehr als eine Säurefunktion tragen. Beispielsweise sind dies Citronensäure, Adipinsäure, Bernsteinsäure, Glutarsäure, Äpfelsäure, Weinsäure, Maleinsäure, Fumarsäure, Zuckersäuren, Aminocarbonsäuren, Nitrioltriessigsäure (NTA), sofern ein derartiger Einsatz aus ökologischen Gründen nicht zu beanstanden ist, sowie Mischungen aus diesen.

[0100] Bei einem möglichen Einsatz der genannten Gerüststoffe im Pflegemittel ist deren Einfluss auf das gegebenenfalls vorhandene Puffersystem zu beachten.

[0101] 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.

[0102] Es können sowohl Homopolymere als auch Copolymere sowie Terpolymere eingesetzt werden, auch komplexere Polymertypen sind möglich. Geeignete Polymere sind insbesondere Polyacrylate und/oder Copolymere und/oder Terpolymere, enthaltend Acrylatmonomere, die bevorzugt eine Molekülmasse von 1000 bis 20000 g/mol aufweisen. Aufgrund ihrer überlegenen Löslichkeit können aus dieser Gruppe wiederum die kurzkettigen Polyacrylate, die Molmassen von 1000 bis 10000 g/mol, und besonders bevorzugt von 3000 bis 5000 g/mol, aufweisen, bevorzugt sein.

[0103] Als Polycarboxylat wird vorzugsweise ein copolymeres Polyacrylat, vorzugsweise ein Sulfopolymer vorzugsweise ein copolymeres Polysulfonat, vorzugsweise ein hydrophob modifiziertes copolymeres Polysulfonat eingesetzt. Die Copolymere können zwei, drei, vier oder mehr unterschiedliche Monomereinheiten aufweisen. Bevorzugte copolymeres Polysulfonate enthalten neben Sulfonsäuregruppen-haltigem(n) Monomer(en) wenigstens ein Monomer aus der Gruppe der ungesättigten Carbonsäuren.

[0104] 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, $-CH_3$, einen geradkettigen oder verzweigten gesättigten Alkylrest mit 2 bis 12 Kohlenstoffatomen, einen geradkettigen oder verzweigten, ein- oder mehrfach ungesättigten Alkenylrest mit 2 bis 12 Kohlenstoffatomen, mit $-NH_2$, $-OH$ oder $-COOH$ substituierte Alkyl- oder Alkenylreste wie vorstehend definiert oder für $-COOH$ oder $-COOR^4$ steht, wobei R^4 ein gesättigter oder ungesättigter, geradkettiger oder verzweigter Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis 12 Kohlenstoffatomen ist.

[0105] Besonders bevorzugte ungesättigte Carbonsäuren sind Acrylsäure, Methacrylsäure, Ethacrylsäure, α -Chloroacrylsäure, α -Cyanoacrylsäure, Crotonsäure, α -Phenyl-Acrylsäure, Maleinsäure, Maleinsäureanhydrid, Fumarsäure, Itaconsäure, Citraconsäure, Methylenmalonsäure, Sorbinsäure, Zimtsäure oder deren Mischungen. Einsetzbar sind selbstverständlich auch die ungesättigten Dicarbonsäuren.

[0106] 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, $-CH_3$, einen geradkettigen oder verzweigten gesättigten Alkylrest mit 2 bis 12 Kohlenstoffatomen, einen geradkettigen oder verzweigten, ein- oder mehrfach ungesättigten Alkenylrest mit 2

bis 12 Kohlenstoffatomen, mit -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-.

[0107] Unter diesen Monomeren bevorzugt sind solche der Formeln H₂C=CH-X-SO₃H, H₂C=C(CH₃)-X-SO₃H oder HO₃S-X-(R⁶)C=C(R⁷)-X-SO₃H, in denen R⁶ und R⁷ unabhängig voneinander ausgewählt sind aus -H, -CH₃, -CH₂CH₃, -CH₂CH₂CH₃ und -CH(CH₃)₂ und X für eine optional vorhandene Spacergruppe steht, die ausgewählt ist aus -(CH₂)_n- mit n = 0 bis 4, -COO-(CH₂)_k- mit k = 1 bis 6, -C(O)-NH-C(CH₃)₂-, -C(O)-NH-C(CH₃)₂-CH₂- und -C(O)-NH-CH(CH₃)-CH₂-.

[0108] Gemäß einer besonders bevorzugten Ausführungsform kann im Pflegemittel ein Polymer umfassend als sulfonsäuregruppenhaltiges Monomer Acrylamidopropansulfonsäuren, Methacrylamidomethylpropansulfonsäuren oder Acrylamidomethylpropansulfonsäure enthalten sein.

[0109] 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 im Pflegemittel ist erfindungsgemäß bevorzugt.

[0110] Die Monomerenverteilung der erfindungsgemäß bevorzugt eingesetzten Copolymere beträgt bei Copolymeren, die nur Carbonsäuregruppen-haltige Monomere und Sulfonsäuregruppen-haltige Monomere enthalten, vorzugsweise jeweils 5 bis 95 Gew.-%, besonders bevorzugt beträgt der Anteil des Sulfonsäuregruppen-haltigen Monomers 50 bis 90 Gew.-% und der Anteil des Carbonsäuregruppen-haltigen Monomers 10 bis 50 Gew.-%, die Monomere sind hierbei vorzugsweise ausgewählt aus den zuvor genannten. Die Molmasse der erfindungsgemäß bevorzugt eingesetzten Sulfo-Copolymere kann variiert werden, um die Eigenschaften der Polymere dem gewünschten Verwendungszweck anzupassen. Bevorzugte Pflegemittel sind dadurch gekennzeichnet, dass die Copolymere Molmassen von 2000 bis 200.000 g·mol⁻¹, vorzugsweise von 4000 bis 25.000 g·mol⁻¹ und insbesondere von 5000 bis 15.000 g·mol⁻¹ aufweisen.

[0111] In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform umfassen die Copolymere im Pflegemittel neben Carboxylgruppen-haltigem Monomer und Sulfonsäuregruppen-haltigem Monomer weiterhin wenigstens ein nichtionisches, vorzugsweise hydrophobes Monomer.

[0112] Besonders bevorzugt kann ein anionisches Copolymer in einer Ausführungsform enthalten sein, wobei als anionisches Copolymer ein Copolymer, umfassend

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

eingesetzt wird.

[0113] Als nichtionische Monomere werden vorzugsweise Monomere der allgemeinen Formel R¹(R²)C=C(R³)-X-R⁴ eingesetzt, in der R¹ bis R³ unabhängig voneinander für -H, -CH₃ oder -C₂H₅ steht, X für eine optional vorhandene Spacergruppe steht, die ausgewählt ist aus -CH₂-, -C(O)O- und -C(O)-NH-, und R⁴ 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.

[0114] Besonders bevorzugte nichtionische Monomere sind Buten, Isobuten, Penten, 3-Methylbuten, 2-Methylbuten, Cyclopenten, Hexen, Hexen-1, 2-Methylpenten-1, 3-Methylpenten-1, Cyclohexen, Methylcyclopenten, Cyclohepten, Methylcyclohexen, 2,4,4-Trimethylpenten-1, 2,4,4-Trimethylpenten-2,2,3-Dimethylhexen-1, 2,4-Dimethylhexen-1, 2,5-Dimethylhexen-1, 3,5-Dimethylhexen-1, 4,4-Dimethylhexan-1, Ethylcyclohexyn, 1-Octen, α-Olefine mit 10 oder mehr Kohlenstoffatomen wie beispielsweise 1-Decen, 1-Dodecen, 1-Hexadecen, 1-Oktadecen und C₂₂-α-Olefin, 2-Styrol, α-Methylstyrol, 3-Methylstyrol, 4-Propylstyrol, 4-Cyclohexylstyrol, 4-Dodecylstyrol, 2-Ethyl-4-Benzylstyrol, 1-Vinylnaphthalin, 2-Vinylnaphthalin, Acrylsäuremethylester, Acrylsäureethylester, Acrylsäurepropylester, Acrylsäurebutylester, Acrylsäurepentylester, Acrylsäurehexylester, Methacrylsäuremethylester, N-(Methyl)acrylamid, Acrylsäure-2-Ethylhexylester, Methacrylsäure-2-Ethylhexylester, N-(2-Ethylhexyl)acrylamid, Acrylsäureoctylester, Methacrylsäureoctylester, N-(Octyl)acrylamid, Acrylsäurelaurylester,

[0115] 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.

[0116] Polyacrylat-haltige Polymere können in Mengen von 0,5 bis 15 Gew.-%, bevorzugt 0,6 bis 10 Gew.-%, besonders bevorzugt in Mengen von 0,8 bis 3 Gew.-% oder 1 bis 5 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht des Pflegemittels, im Pflegemittel im erfindungsgemäßen Verfahren enthalten sein. Dabei können auch Mischungen von verschiedenen Polymeren eingesetzt werden.

[0117] Die Mittel können als Gerüststoff weiterhin kristalline schichtförmige Silikate der allgemeinen Formel $\text{NaMSixO}_{2x+1} \cdot y \text{H}_2\text{O}$ enthalten, worin M Natrium oder Wasserstoff darstellt, x eine Zahl von 1,9 bis 22, vorzugsweise von 1,9 bis 4, wobei besonders bevorzugte Werte für x 2, 3 oder 4 sind, und y für eine Zahl von 0 bis 33, vorzugsweise von 0 bis 20 steht. Einsetzbar sind auch amorphe Natriumsilikate mit einem Modul $\text{NaO} : \text{SiO}_2$ von 1:2 bis 1:3,3, vorzugsweise von 1:2 bis 1:2,8 und insbesondere von 1:2 bis 1:2,6, welche vorzugsweise löseverzögert sind und Sekundärwascheigenschaften aufweisen. In den in bevorzugten Verfahren eingesetzten Pflegemitteln wird der Gehalt an Silikaten, bezogen auf das Gesamtgewicht des Pflegemittels, auf Mengen unterhalb 10 Gew.-%, vorzugsweise unterhalb 7 Gew.-% und insbesondere unterhalb 5 Gew.-% begrenzt. In besonders bevorzugten Verfahren eingesetzte Pflegemittel enthalten Silikat als Gerüststoff. In ganz besonders bevorzugten Verfahren eingesetzte Pflegemittel enthalten Silikat in dem angegebenen Mengenbereich in Anteil A, bezogen auf das Gesamtgewicht des Pflegemittels. Weiterhin ist es dabei bevorzugt, dass die Menge an Silikat, bezogen auf die Masse des Anteils A, zwischen 5 und 50 Gew.-%, bevorzugt zwischen 10 und 30 Gew.-%, ganz besonders bevorzugt zwischen 15 und 25 Gew.-% beträgt.

[0118] 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 im Pflegemittel verwendet werden. Bevorzugt werden jedoch Mischungen verschiedener Riechstoffe im Pflegemittel verwendet, die gemeinsam eine ansprechende Duftnote erzeugen. Solche Parfümöle können auch natürliche Riechstoffgemische enthalten, wie sie aus pflanzlichen Quellen zugänglich sind, z.B. Pinien-, Citrus-, Jasmin-, Patchouli-, Rosen- oder Ylang-Ylang-Öl.

[0119] In möglichen weiteren Ausführungsformen kann das Pflegemittel im erfindungsgemäßen Verfahren bleichmittelhaltig oder bleichmittelfrei sein. Es ist eine bevorzugte Ausführungsform, wenn ein Bleichmittel im Pflegemittel enthalten ist. Ein bevorzugtes Bleichmittel ist ein Alkalimetallpercarbonat, bevorzugt Natriumpercarbonat. In diesen bevorzugten Ausführungsformen kann ein Bleichmittel, bevorzugt Natriumpercarbonat, in einer Menge von 1 bis 15 Gew.-%, bevorzugt 2 bis 10 Gew.-% oder 3 bis 12 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht des Pflegemittels, im Pflegemittel enthalten sein.

[0120] Das Pflegemittel kann außerdem ein oder mehrere Enzyme enthalten. Das gegebenenfalls eingesetzte Enzyme oder die eingesetzten Enzyme können in einer oder mehreren Enzymzubereitungen oder Enzymzusammensetzungen vorliegen.

[0121] Geeignete Enzyme umfassen Proteasen, Amylasen, Lipasen, Cellulasen und/oder Pectinasen sowie vorzugsweise deren Gemische. Auch andere Enzyme, wie zum Beispiel andere Hemicellulasen als Pectinasen, beispielsweise β -Glucanasen, und/oder Perhydrolasen und/oder Oxidoreduktasen, sowie deren Gemische, können in Kombination mit mindestens einem der vorgenannten Enzyme eingesetzt werden. Diese Enzyme sind im Prinzip natürlichen Ursprungs; ausgehend von den natürlichen Molekülen stehen für den Einsatz in Geschirrspülmitteln verbesserte Varianten zur Verfügung, die entsprechend bevorzugt eingesetzt werden.

[0122] Proteasen gehören zu den technisch bedeutendsten Enzymen überhaupt. Sie bewirken den Abbau proteinhaltiger Anschmutzungen auf dem Reinigungsgut, wobei es sich dabei auch um Teile der Geschirrspülmaschine selbst handeln kann. Hierunter sind wiederum Proteasen vom Subtilisin-Typ (Subtilasen, Subtillopeptidasen, EC 3.4.21.62) besonders wichtig, welche aufgrund der katalytisch wirksamen Aminosäuren Serin-Proteasen sind. Sie wirken als unspezifische Endopeptidasen und hydrolysieren beliebige Säureamidbindungen, die im Inneren von Peptiden oder Proteinen liegen. Ihr pH-Optimum liegt meist im deutlich alkalischen Bereich. Subtilasen werden natürlicherweise von Mikroorganismen gebildet. Hierunter sind insbesondere die von Bacillus-Spezies gebildeten und sezernierten Subtilisine als bedeutendste Gruppe innerhalb der Subtilasen zu erwähnen.

[0123] Beispiele für die in Wasch- und Geschirrspülmitteln bzw. Pflegemitteln bevorzugt eingesetzten Proteasen vom Subtilisin-Typ sind die Subtilisine BPN' und Carlsberg, die Protease PB92, die Subtilisine 147 und 309, die Protease aus Bacillus lentus, insbesondere aus Bacillus lentus DSM 5483, 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, sowie Varianten der genannten Proteasen, die eine gegenüber der Ausgangsprotease veränderte Aminosäuresequenz aufweisen. Proteasen werden durch aus dem Stand der Technik bekannte Verfahren gezielt oder zufallsbasiert verändert und so beispielsweise für den Einsatz in Wasch- und Geschirrspülmitteln optimiert. Dazu gehören Punktmutagenese, Deletions- oder Insertionsmutagenese oder Fusion mit anderen Proteinen oder Proteinteilen. So sind für die meisten aus dem Stand der Technik bekannten Proteasen entsprechend optimierte Varianten bekannt.

[0124] Beispiele für 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 Geschirrspülmitteln verbesserten Weiterentwicklungen der vorgenannten Amylasen. Des Weiteren 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.

[0125] 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.

[0126] Weiterhin können Enzyme eingesetzt werden, die unter dem Begriff Hemicellulasen zusammengefasst werden. Hierzu gehören beispielsweise Mannanasen, Xanthanlyasen, Pektinlyasen (=Pektinasen), Pektinesterasen, Pektatlyasen, Xyloglucanasen (=Xylanasen), Pullulanasen und β -Glucanasen. Unter den letzteren sind insbesondere die Licheninasen zu nennen.

[0127] Zur Erhöhung der bleichenden Wirkung können Oxidoreduktasen, beispielsweise Oxidasen, Oxygenasen, Katalasen, Peroxidasen, wie Halo-, Chloro-, Bromo-, Lignin-, Glucose- oder Mangan-Peroxidasen, Dioxygenasen oder Laccasen (Phenoloxidasen, Polyphenoloxidasen) eingesetzt werden. Vorteilhafterweise werden zusätzlich vorzugsweise organische, besonders bevorzugt aromatische, mit den Enzymen wechselwirkende Verbindungen zugegeben, um die Aktivität der betreffenden Oxidoreduktasen zu verstärken (Enhancer) oder um bei stark unterschiedlichen Redoxpotentialen zwischen den oxidierenden Enzymen und den Anschmutzungen den Elektronenfluss zu gewährleisten (Mediatoren).

[0128] Ein Enzym kann besonders während der Lagerung gegen Schädigungen wie beispielsweise Inaktivierung, Denaturierung oder Zerfall etwa durch physikalische Einflüsse, Oxidation oder proteolytische Spaltung geschützt werden. Bei mikrobieller Gewinnung der Proteine und/oder Enzyme ist eine Inhibierung der Proteolyse besonders bevorzugt, insbesondere wenn auch die Mittel Proteasen enthalten. Geschirrspülmittel bzw. Pflegemittel für die Geschirrspülmaschine können zu diesem Zweck Stabilisatoren enthalten; der Einsatz derartiger Mittel im Pflegemittel stellt eine bevorzugte Ausführungsform der vorliegenden Erfindung dar.

[0129] Reinigungsaktive Proteasen und Amylasen sowie ebenfalls die weiteren genannten Enzyme 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.

[0130] 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.

[0131] Weiterhin ist es möglich, zwei oder mehrere Enzyme zusammen zu konfektionieren, so dass ein einzelnes Granulat mehrere Enzymaktivitäten aufweist.

[0132] Wie aus den vorherigen Ausführungen ersichtlich, bildet das Enzym-Protein nur einen Bruchteil des Gesamtgewichts üblicher Enzym-Zubereitungen. Bevorzugt eingesetzte Enzym-Zubereitungen enthalten zwischen 0,1 und 40 Gew.-%, bevorzugt zwischen 0,2 und 30 Gew.-%, besonders bevorzugt zwischen 0,4 und 20 Gew.-% und insbesondere zwischen 0,8 und 10 Gew.-% des Enzymproteins.

[0133] Bevorzugt werden insbesondere solche Pflegemittel in erfindungsgemäßen Verfahren eingesetzt, die, jeweils bezogen auf ihr Gesamtgewicht, 0,1 bis 12 Gew.-%, vorzugsweise 0,2 bis 10 Gew.-% und insbesondere 0,5 bis 8 Gew.-% Enzym-Zubereitungen enthalten.

[0134] Die Pflegemittel 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.

[0135] Es ist weiterhin bevorzugt, dass im erfindungsgemäßen Verfahren Pflegemittel eingesetzt werden, welche eine Gesamtmenge an aktivem Enzymprotein von 0,5 bis 500 mg/job, bevorzugt von 10 bis 250 mg/job Gew.-%, besonders bevorzugt von 50 bis 150 mg/job, aufweisen.

[0136] Die hierin beschriebenen Zusammensetzungen können auch Enzymstabilisatoren beinhalten. Eine Gruppe von Stabilisatoren sind reversible Proteaseinhibitoren. Häufig werden hierfür Benzamidin-Hydrochlorid, Borax, Borsäuren, 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, beziehungsweise die Salze oder Ester der genannten Verbindungen. Auch Peptid-aldehyde, das heißt Oligopeptide mit reduziertem C-Terminus, insbesondere solche aus 2 bis 50 Monomeren werden zu diesem Zweck eingesetzt. Zu den peptidischen reversiblen Proteaseinhibitoren gehören unter anderem Ovomucoïd und Leupeptin. Auch spezifische, reversible Peptid-

Inhibitoren für die Protease Subtilisin sowie Fusionsproteine aus Proteasen und spezifischen Peptid-Inhibitoren sind hierfür geeignet.

[0137] Weitere Enzymstabilisatoren sind Aminoalkohole wie Mono-, Di-, Triethanol- und -Propanolamin und deren Mischungen, aliphatische Carbonsäuren bis zu C₁₂, wie beispielsweise Bernsteinsäure, andere Dicarbonsäuren oder Salze der genannten Säuren. Auch endgruppenverschlossene Fettsäureamidalkoxylate sind für diesen Zweck geeignet. Weitere Enzymstabilisatoren sind dem Fachmann aus dem Stand der Technik bekannt.

[0138] Sind sowohl Bleichmittel wie auch Enzym im Pflegemittel enthalten, so ist es in erfindungsgemäßen Verfahren bevorzugt, dass Bleichmittel und Enzym in unterschiedlichen Phasen des Pflegemittels vorliegen.

Patentansprüche

1. Verfahren zur Reinigung und/oder Pflege einer automatischen Geschirrspülmaschine,

dadurch gekennzeichnet, dass in einem normalen Reinigungszyklus zur Reinigung von Spülgut, insbesondere verschmutztem Geschirr, mit einem maschinellen Geschirrspülmittel ein getrennt vom Geschirrspülmittel formuliertes vorportioniertes Pflegemittel für automatische Geschirrspülmaschinen zudosiert wird, wobei das Pflegemittel

- i. eine Säure und/oder
- ii. ein Puffersystem aus mindestens einer Säure und mindestens einer Base und
- iii. mindestens ein nichtionisches Tensid

aufweist und wobei das Pflegemittel mindestens zwei unterschiedliche Anteile A und B aufweist, wobei Anteil B eine Säure aus i) und/oder ii) aufweist und mindestens ein nichtionisches Tensid aus iii) und Anteil A mindestens ein nichtionisches Tensid aus iii) und gegebenenfalls mindestens eine Base aus ii) aufweist, wobei das Pflegemittel zu Beginn des Reinigungszyklus, vorzugsweise vor dem maschinellen Geschirrspülmittel, in den Innenraum der automatischen Geschirrspülmaschine dosiert wird und wobei Anteil B im Vorspülgang des Reinigungszyklus in die Spülflotte freigesetzt wird und Anteil A im Klarspülgang des Reinigungszyklus in die Spülflotte freigesetzt wird.

2. Verfahren nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet, dass** die Zusammensetzung des Anteils A in Form einer oder mehrerer verpressten/r Tablette(n) und/oder die Aktivstoffzusammensetzung des Anteils A eingebettet in ein Wachs und/oder eingebettet in ein Polymer vorliegt und/oder dass die Zusammensetzung des Anteils B nicht-verpresst vorliegt.

3. Verfahren nach Anspruch 2, **dadurch gekennzeichnet, dass** eine gegebenenfalls vorhandene verpresste Tablette nach 24 h Lagerung bei Raumtemperatur eine Bruchhärte von mindestens 150 N, bevorzugt mindestens 170 N, besonders bevorzugt mindestens 200 N aufweist und/oder dass ein gegebenenfalls vorhandenes Wachs in der Zusammensetzung von Anteil A enthalten ist und einen Schmelzpunkt von mindestens 50 °C, bevorzugt mindestens 55 °C, aufweist und/oder dass ein gegebenenfalls vorhandenes Polymer in der Zusammensetzung von Anteil A enthalten ist und in 1L Wasser bei einer Wassertemperatur von 60 °C innerhalb von 1 bis 5 Minuten vollständig löslich ist.

4. Verfahren nach einem der vorherigen Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet, dass** das Pflegemittel die mindestens eine Säure aus i) und/oder ii) in einer Menge von 1 bis 80 Gew.%, vorzugsweise in einer Menge von 5 bis 60 Gew.%, besonders bevorzugt in einer Menge von 20 bis 35 Gew.% oder in einer Menge von 25 bis 45 Gew.%, bezogen auf die Gesamtmenge an Pflegemittel, enthält, und/oder die absolute Menge der mindestens einen Säure aus i) und/oder ii) im Pflegemittel 0,2 bis 16 g/job, vorzugsweise 3 bis 11 g/job, besonders bevorzugt 4 bis 10 g/job, beispielsweise 7 bis 9 g/job beträgt.

5. Verfahren nach einem der vorherigen Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet, dass** die Säure aus i) und/oder ii) in Anteil B in einer Menge von 80 bis 100 Gew.-% enthalten ist, bevorzugt in einer Menge von 95 bis 100 Gew. %, insbesondere bevorzugt in einer Menge von mindestens 99 Gew.-%, bezogen auf die Gesamtmenge an Säure im Pflegemittel.

6. Verfahren nach einem der vorherigen Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet, dass** die Spülflotte des Reinigungszyklus durch ein mindestens teilweises Auflösen des Pflegemittels einen pH-Wert von 3,0 bis 7,0, bevorzugt von

3,5 bis 6,5, ganz besonders bevorzugt von 4,0 bis 6,0 erreicht, bevorzugt bevor das maschinelle Geschirrspülmittel in den Innenraum der Maschine dosiert wird.

- 5 7. Verfahren nach einem der vorherigen Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet, dass** mindestens zwei unterschiedliche nichtionische Tenside im Pflegemittel enthalten sind, bevorzugt ist ein erstes nichtionisches Tensid in Anteil A und in Anteil B enthalten und/oder ein zweites nichtionisches Tensid ist in Anteil A und nicht in Anteil B enthalten.
- 10 8. Verfahren nach einem der vorherigen Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet, dass** es sich bei mindestens einem der Tenside aus iii) um ein Klarspültensid, bevorzugt um einen alkoxylierten Fettalkohol handelt.
- 15 9. Verfahren nach einem der vorherigen Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet, dass** im Pflegemittel nichtionisches Tensid in einer Menge von 0,1 bis 20 Gew.-%, besonders bevorzugt in einer Menge von 2 bis 15 Gew.-%, insbesondere bevorzugt in einer Menge von 4 bis 10 Gew.-%, bezogen auf die Gesamtmenge an Pflegemittel, enthalten ist.
- 20 10. Verfahren nach einem der vorherigen Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet, dass** nichtionisches Tensid in einem Anteil von 2 bis 50 Gew.-%, bevorzugt in einem Anteil von 5 bis 40 Gew.-%, ganz besonders bevorzugt in einem Anteil von 10 bis 35 Gew.-%, bezogen auf die Gesamtmenge an nichtionischem Tensid im Pflegemittel, in Anteil A enthalten ist.
- 25 11. Verfahren nach einem der vorherigen Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet, dass** (i) die mindestens eine Säure eine organische Säure, insbesondere Zitronensäure ist, und/oder (ii) das Puffersystem mindestens eine organische Säure, insbesondere Zitronensäure, und die korrespondierende Base, insbesondere Citrat, enthält.
- 30 12. Verfahren nach einem der vorherigen Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet, dass** der mindestens eine Anteil A und der mindestens eine Anteil B in einem Gewichtsverhältnis von 3:1 bis 1:10, bevorzugt in einem Gewichtsverhältnis von 1:1 bis 1:8, insbesondere von 1:3 bis 1:7, beispielsweise von 1:4 bis 1:6, bezogen auf die jeweiligen Mengen der Anteile A bzw. B, in dem Pflegemittel vorliegen.

30 Claims

- 35 1. Method for cleaning and/or maintaining an automatic dishwashing machine, **characterized in that** in a normal cleaning cycle for items to be cleaned, in particular dirty dishes, a pre-portioned maintenance agent for automatic dishwashing machines, formulated separately from the dishwashing agent, is metered in with a machine dishwashing agent, the maintenance agent comprising
- 40 i. an acid and/or
ii. a buffer system of at least one acid and at least one base and
iii. at least one non-ionic surfactant
and wherein the maintenance agent comprises at least two different portions A and B, wherein portion B comprises an acid from i) and/or ii) and at least one nonionic surfactant from iii) and portion A comprises at least one nonionic surfactant from iii) and optionally at least one base from ii),
whereby the maintenance agent is dosed into the interior of the automatic dishwasher at the start of the cleaning cycle, preferably before the automatic dishwashing detergent and where portion B is released into the wash liquor in the pre-wash step of the cleaning cycle and portion A is released into the wash liquor in the rinse cycle
45 of the cleaning cycle.
- 50 2. Method according to claim 1, **characterized in that** the composition of portion A is in the form of one or more compressed tablet(s) and/or the active ingredient composition of portion A is embedded in a wax and/or embedded in a polymer and/or that the composition of portion B is non-compressed.
- 55 3. Method according to claim 2, **characterized in that** a compressed tablet which may be present has a breaking hardness of at least 150 N, preferably at least 170 N, particularly preferably at least 200 N, after 24 hours of storage at room temperature and/or **in that** a wax which may be present is contained in the composition of portion A and has a melting point of at least 50°C, preferably at least 55°C, and/or **in that** a polymer which may be present is contained in the composition of portion A and is completely soluble in 1 L of water at a water temperature of 60°C within 1 to 5 minutes.

EP 4 077 610 B1

4. Method according to one of the preceding claims, **characterized in that** the maintenance agent contains the at least one acid from i) and/or ii) in an amount of 1 to 80% by weight, preferably in an amount of 5 to 60% by weight, particularly preferably in an amount of 20 to 35% by weight or in an amount of 25 to 45% by weight, based on the total amount of maintenance agent, and/or the absolute amount of the at least one acid from i) and/or ii) in the maintenance agent is 0.2 to 16 g/job.% by weight or in an amount of 25 to 45 % by weight, based on the total amount of maintenance agent, and/or the absolute amount of the at least one acid from i) and/or ii) in the maintenance agent is 0.2 to 16 g/job, preferably 3 to 11 g/job, particularly preferably 4 to 10 g/job, for example 7 to 9 g/job.
5. Method according to one of the preceding claims, **characterized in that** the acid from i) and/or ii) is present in portion B in an amount of 80 to 100% by weight, preferably in an amount of 95 to 100% by weight, in particular preferably in an amount of at least 99% by weight, based on the total amount of acid in the maintenance agent.
6. Method according to one of the preceding claims, **characterized in that** the rinsing liquor of the cleaning cycle reaches a pH value of 3.0 to 7.0, preferably of 3.5 to 6.5, most preferably of 4.0 to 6.0, by at least partial dissolution of the maintenance agent, preferably before the automatic dishwashing detergent is dosed into the interior of the machine.
7. Method according to one of the preceding claims, **characterized in that** at least two different nonionic surfactants are contained in the maintenance agent, preferably a first nonionic surfactant is contained in portion A and in portion B and/or a second nonionic surfactant is contained in portion A and not in portion B.
8. Method according to one of the preceding claims, **characterized in that** at least one of the surfactants from iii) is a rinse-off surfactant, preferably an alkoxyated fatty alcohol.
9. Method according to one of the preceding claims, **characterized in that** the maintenance agent contains nonionic surfactant in an amount of 0.1 to 20% by weight, particularly preferably in an amount of 2 to 15% by weight, especially preferably in an amount of 4 to 10% by weight, based on the total amount of maintenance agent.
10. Method according to one of the preceding claims, **characterized in that** nonionic surfactant is present in a proportion of 2 to 50% by weight in portion A, preferably in a proportion of 5 to 40% by weight, most preferably in a proportion of 10 to 35% by weight, based on the total amount of nonionic surfactant in the maintenance agent.
11. Method according to one of the preceding claims, **characterized in that** (i) the at least one acid is an organic acid, in particular citric acid, and/or (ii) the buffer system contains at least one organic acid, in particular citric acid, and the corresponding base, in particular citrate.
12. Method according to one of the preceding claims, **characterized in that** the at least one portion A and the at least one portion B are present in the maintenance agent in a weight ratio of from 3:1 to 1:10, preferably in a weight ratio of from 1:1 to 1:8, in particular from 1:3 to 1:7, for example from 1:4 to 1:6, based on the respective amounts of portions A and B, respectively.

Revendications

1. Procédé de nettoyage et/ou d'entretien d'un lave-vaisselle automatique, **caractérisé en ce que**, dans un cycle de nettoyage normal pour le nettoyage de la vaisselle, en particulier de la vaisselle sale, avec un produit de lavage de la vaisselle en machine, on ajoute un produit d'entretien préportionné pour lave-vaisselle automatique, formulé séparément du produit de lavage de la vaisselle, le produit d'entretien
- i. un acide et/ou
ii. un système tampon composé d'au moins un acide et d'au moins une base, et
iii. au moins un agent de surface non ionique
et où le produit de soin présente au moins deux parts A et B différentes, la part B présentant un acide de i) et/ou ii) et au moins un agent tensioactif non ionique de iii) et la part A présentant au moins un agent tensioactif non ionique de iii) et éventuellement au moins une base de ii),
le produit d'entretien étant dosé à l'intérieur du lave-vaisselle automatique au début du cycle de nettoyage, de préférence avant le produit de lavage de la vaisselle en machine et dans lequel la partie B est libérée dans le bain de rinçage lors de l'étape de prérinçage du cycle de nettoyage et la partie A est libérée dans le bain de

EP 4 077 610 B1

rinçage lors de l'étape de rinçage du cycle de nettoyage.

2. Procédé selon la revendication 1, **caractérisé en ce que** la composition de la fraction A se présente sous la forme d'un ou plusieurs comprimé(s) compressé(s) et/ou la composition de principe actif de la fraction A est incorporée dans une cire et/ou incorporée dans un polymère et/ou **en ce que** la composition de la fraction B est non compressée.
3. Procédé selon la revendication 2, **caractérisé en ce qu'**un comprimé pressé éventuellement présent présente, après 24 h de stockage à température ambiante, une dureté à la rupture d'au moins 150 N, de préférence d'au moins 170 N, de manière particulièrement préférée d'au moins 200 N, et/ou **en ce qu'**une cire éventuellement présente est contenue dans la composition de la fraction A et présente un point de fusion d'au moins 50°C, de préférence d'au moins 55°C, et/ou **en ce qu'**un polymère éventuellement présent est contenu dans la composition de la fraction A et est complètement soluble dans 1L d'eau à une température d'eau de 60°C en 1 à 5 minutes.
4. Procédé selon l'une des revendications précédentes, **caractérisé en ce que** le produit de soin contient le au moins un acide de i) et/ou ii) en une quantité de 1 à 80 % en poids, de préférence en une quantité de 5 à 60 % en poids, de manière particulièrement préférée en une quantité de 20 à 35 % en poids, par rapport à la quantité totale de produit de soin.% ou en une quantité de 25 à 45 % en poids, par rapport à la quantité totale de produit de soin, et/ou la quantité absolue d'au moins un acide de i) et/ou ii) dans le produit de soin est de 0,2 à 16 g/job, de préférence de 3 à 11 g/job, de manière particulièrement préférée de 4 à 10 g/job, par exemple de 7 à 9 g/job.
5. Procédé selon l'une des revendications précédentes, **caractérisé en ce que** l'acide de i) et/ou ii) est contenu dans la fraction B en une quantité de 80 à 100 % en poids, de préférence en une quantité de 95 à 100 % en poids, en particulier de préférence en une quantité d'au moins 99 % en poids, par rapport à la quantité totale d'acide dans le produit de soin.
6. Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, **caractérisé en ce que** le bain de lavage du cycle de nettoyage atteint un pH de 3,0 à 7,0, de préférence de 3,5 à 6,5, de manière tout à fait préférée de 4,0 à 6,0, par une dissolution au moins partielle du produit d'entretien, de préférence avant que le produit de lavage de vaisselle en machine ne soit dosé dans l'espace intérieur de la machine.
7. Procédé selon l'une des revendications précédentes, **caractérisé en ce qu'**au moins deux agents tensioactifs non ioniques différents sont contenus dans le produit de soin, de préférence un premier agent tensioactif non ionique est contenu dans la fraction A et dans la fraction B et/ou un deuxième agent tensioactif non ionique est contenu dans la fraction A et non dans la fraction B.
8. Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, **caractérisé en ce que** l'un au moins des tensioactifs de iii) est un tensioactif de rinçage, de préférence un alcool gras alcoxylé.
9. Procédé selon l'une des revendications précédentes, **caractérisé en ce que** le produit de soin contient un agent tensioactif non ionique en une quantité de 0,1 à 20 % en poids, de manière particulièrement préférée en une quantité de 2 à 15 % en poids, de manière particulièrement préférée en une quantité de 4 à 10 % en poids, par rapport à la quantité totale de produit de soin.
10. Procédé selon l'une des revendications précédentes, **caractérisé en ce que** l'agent tensioactif non ionique est contenu dans une proportion de 2 à 50 % en poids, de préférence dans une proportion de 5 à 40 % en poids, de manière tout à fait préférée dans une proportion de 10 à 35 % en poids, par rapport à la quantité totale d'agent tensioactif non ionique dans le produit de soin, dans la proportion A.
11. Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, **caractérisé en ce que** (i) ledit au moins un acide est un acide organique, en particulier l'acide citrique, et/ou (ii) le système tampon comprend au moins un acide organique, en particulier l'acide citrique, et la base correspondante, en particulier le citrate.
12. Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, **caractérisé en ce que** ladite au moins une fraction A et ladite au moins une fraction B sont présentes dans le produit de soin dans un rapport pondéral de 3:1 à 1:10, de préférence dans un rapport pondéral de 1:1 à 1:8, en particulier de 1:3 à 1:7, par exemple de 1:4 à 1:6, par rapport aux quantités respectives des fractions A et B.

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

- WO 2007068920 A [0005]