



(11)

EP 3 260 524 A1

(12)

## EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

(43) Veröffentlichungstag:  
**27.12.2017 Patentblatt 2017/52**

(51) Int Cl.:

**C11D 17/04** (2006.01)**C11D 11/00** (2006.01)**C11D 3/386** (2006.01)**C11D 1/72** (2006.01)**A47L 15/44** (2006.01)(21) Anmeldenummer: **17181064.1**(22) Anmeldetag: **17.06.2010**

(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 SE SI SK SM TR**

(30) Priorität: **24.06.2009 DE 102009027158**

(62) Dokumentnummer(n) der früheren Anmeldung(en)  
nach Art. 76 EPÜ:  
**10722376.0 / 2 446 013**

(71) Anmelder: **Henkel AG & Co. KGaA  
40589 Düsseldorf (DE)**

(72) Erfinder:

- **KESSLER, Arnd**  
**40789 Monheim am Rhein (DE)**
- **NITSCH, Christian**  
**40591 Düsseldorf (DE)**
- **BASTIGKEIT, Thorsten**  
**42279 Wuppertal (DE)**
- **ZIPFEL, Johannes**  
**40593 Düsseldorf (DE)**

Bemerkungen:

Diese Anmeldung ist am 12-07-2017 als  
Teilanmeldung zu der unter INID-Code 62 erwähnten  
Anmeldung eingereicht worden.

(54) **MASCHINELLES GESCHIRRSPÜLMITTEL**

(57) Reinigungsmittelkombinationen, umfassend  
- eine Reinigungsmittelzubereitung B, enthaltend  
b1) wenigstens ein nichtionisches Tensid und  
b2) wenigstens ein reinigungsaktives Enzym;

- eine Klarspülzusammensetzung C, enthaltend  
c1) wenigstens ein nichtionisches Tensid,

eignen sich aufgrund ihrer thermischen Stabilität insbesondere zur Durchführung automatischer Dosierverfahren beim maschinellen Geschirrspülen und zeichnen sich zudem durch eine gegenüber herkömmlichen Verfahren deutlich verbesserte Reinigungsleistung aus.

**Beschreibung**

**[0001]** Die vorliegende Anmeldung beschreibt Tensid-haltige maschinelle Geschirrspülmittel, maschinelle Geschirrspülerfahren unter Einsatz dieser Geschirrspülmittel sowie die Verwendung dieser Geschirrspülmittel in maschinellen Geschirrspülerverfahren, bei denen Teilmengen eines maschinellen Reinigungsmittels aus einem im Innenraum der Geschirrspülmaschine befindlichen Vorratsbehälter im Verlauf mehrerer aufeinander folgenden Reinigungsgänge in den Innenraum der Geschirrspülmaschine dosiert werden.

**[0002]** Bei der Bewertung moderner maschineller Geschirrspülmittel stehen für den Verbraucher sowohl die Leistungssaspekte dieser Mittel, also insbesondere deren Reinigungs- und Klarspülleistung, als auch deren Handhabbarkeit im Mittelpunkt des Interesses.

**[0003]** Eines der Hauptziele der Hersteller maschineller Reinigungsmittel ist die Verbesserung der Reinigungs- und Klarspülleistung dieser Mittel, wobei in jüngster Zeit ein verstärktes Augenmerk auf die Reinigungs- und Klarspülleistung bei Niedrigtemperatur-Reinigungsgängen bzw. in Reinigungsgängen mit verringertem Wasserverbrauch gelegt wird.

**[0004]** Typische Angebotsformen für Geschirrspülmittel umfassen neben den traditionellen flüssigen Handgeschirrspülmitteln insbesondere auch die vorwiegend in fester Form vermarkteten maschinellen Geschirrspülmittel, die beispielsweise als Pulver oder als Tabletten erhältlich sind. Diese bekannten Konfektions- und Angebotsformen unterliegen jedoch immer neuen Änderungen. Ein Hauptaugenmerk liegt dabei seit geraumer Zeit auf der vereinfachten Dosierung maschineller Geschirrspülmittel.

**[0005]** In diesem Zusammenhang sind in jüngster Zeit beispielsweise Vorrichtungen zur Mehrfachdosierung von Wasch- und Reinigungsmitteln in das Blickfeld der Produktentwickler geraten. Bei diesen Vorrichtungen kann zwischen in die Geschirrspülmaschine oder Textilwaschmaschine integrierten Dosierbehältern einerseits und eigenständigen, von der Geschirrspülmaschine oder Textilwaschmaschine unabhängigen Vorrichtungen andererseits unterschieden werden. Mittels dieser Vorrichtungen, welche die mehrfache der für die Durchführung eines Reinigungsverfahrens notwendigen Reinigungsmittelmenge enthalten, werden Wasch- oder Reinigungsmittelportionen in automatischer oder halbautomatischer Weise im Verlauf mehrerer aufeinander folgender Reinigungsverfahren in den Innenraum der Reinigungsmaschine dosiert. Für den Verbraucher entfällt die Notwendigkeit der wiederholten manuellen Dosierung der Wasch- und Reinigungsmittel. Beispiele für derartige Vorrichtungen werden in der europäischen Patentanmeldung EP 1 759 624 A2 (Reckitt Benckiser) oder in der deutschen Patentanmeldung DE 10 2005 062 479 A1 (BSH Bosch und Siemens Hausgeräte GmbH) beschrieben.

**[0006]** Unabhängig von der exakten Bauart der im Innenraum von Geschirrspülmaschinen oder Textilwaschmaschinen eingesetzten Dosievorrichtungen sind die in diesen Vorrichtungen zur Mehrfachdosierung enthaltenen Wasch- oder Reinigungsmittel über eine längere Zeitspanne insbesondere wechselnden Temperaturen ausgesetzt, wobei diese Temperaturen in erster Näherung den zur Durchführung der Wasch- oder Reinigungsverfahren eingesetzten Wassertemperaturen gleichen. Diese Temperaturen können bis zu 95°C betragen, wobei im Bereich der maschinellen Geschirrreinigung üblicherweise nur Temperaturen zwischen 50 und 75°C erreicht werden. Ein in einer zur Mehrfachdosierung vorgesehenen Vorrichtung enthaltenes Wasch- oder Reinigungsmittel wird demnach im Verlaufe mehrerer Wasch- oder Reinigungsverfahren wiederholt auf Temperaturen deutlich oberhalb der zum Transport und zur Lagerung üblichen Temperaturen erwärmt, wobei insbesondere temperaturempfindliche Aktivsubstanzien in Mitleidenschaft gezogen werden. Zur Gruppe dieser temperaturempfindlichen wasch- und reinigungsaktiven Substanzen zählen dabei in erster Linie die wasch- und reinigungsaktiven Enzyme.

**[0007]** Zur Erhöhung der Stabilität derartiger Enzym-haltiger flüssiger Wasch- oder Reinigungsmittel wurden eine Reihe unterschiedlicher Schutzmaßnahmen vorgeschlagen. So lehrt beispielsweise die deutschen Patentanmeldung DE 2 038 103 (Henkel) die Stabilisierung von Enzym-haltigen Geschirrspülmitteln durch Sacharide, während in dem europäischen Patent EP 646 170 B1 (Procter & Gamble) Propylenglykol zur Enzymstabilisierung in flüssigen Reinigungsmitteln offenbart wird.

**[0008]** Dieser Anmeldung lag nun die Aufgabe zugrunde, ein maschinelles Geschirrspülmittel bereitzustellen, das gegen Phasentrennung/Aktivitätsverlust bei mehrfachen Temperaturschwankungen (10 bis 75°C) stabilisiert ist und in einer im Innenraum einer Geschirrspülmaschine befindlichen Vorratsvorrichtung ohne signifikanten Aktivitätsverlust lagerfähig ist, sich gegenüber herkömmlichen maschinellen Geschirrspülmittel jedoch durch ein verbessertes Leistungsprofil auszeichnet.

**[0009]** Diese Aufgabe wurde mittels einer Reinigungsmittelkombination gelöst, die zwei Tensid-haltige Zubereitungen umfasst, von denen eine neben dem Tensid weiterhin ein Enzym enthält.

**[0010]** Ein erster Gegenstand der vorliegenden Anmeldung ist daher eine Reinigungsmittelkombination für die automatische Dosierung beim maschinellen Geschirrspülen, umfassend

55

- eine Reinigungsmittelzubereitung B, enthaltend

b1) wenigstens ein nichtionisches Tensid und

b2) wenigstens ein reinigungsaktives Enzym;

- eine Klarspülzusammensetzung C, enthaltend

5 c1) wenigstens ein nichtionisches Tensid.

[0011] Die vorliegende Anmeldung beschreibt und beansprucht eine Reinigungsmittelkombination für die automatische Dosierung beim maschinellen Geschirrspülen. Wie eingangs ausgeführt, sind die erfindungsgemäßen Reinigungsmittelkombinationen für die automatische Dosierung sowie für die Bevorratung in einer Dosiervorrichtung im Innenraum der maschinellen Geschirrspülmaschine vorgesehen und umfassen notwendigerweise mehr als die zur Durchführung eines Reinigungsgangs notwendige Menge des Reinigungsmittels. Ein Anspruchsgegenstand ist daher mit anderen Worten eine

[0012] Reinigungsmittelkombination für die automatische Dosierung beim maschinellen Geschirrspülen, umfassend

15 - eine Reinigungsmittelzubereitung B, enthaltend

b1) wenigstens ein nichtionisches Tensid und  
b2) wenigstens ein reinigungsaktives Enzym;

20 - eine Klarspülzusammensetzung C, enthaltend

c1) wenigstens ein nichtionisches Tensid,

wobei die Reinigungsmittelkombination die zur mindestens zweimaligen, vorzugsweise mindestens viermaligen und insbesondere mindestens achtmaligen Durchführung eines maschinellen Geschirrspülverfahrens ausreichenden Mengen der Reinigungsmittel B und C umfasst.

[0013] In bevorzugten erfindungsgemäßen Reinigungsmittelkombinationen ist mindestens eine der Reinigungsmittelzubereitungen B und C, vorzugsweise beide, flüssig. Als Lösungsmittel für diese flüssigen Reinigungsmittelzubereitungen eignen sich neben Wasser weiterhin die dem Fachmann bekannten organischen Lösungsmittel, insbesondere die ein- oder mehrwertigen Alkohole.

[0014] Ein bevorzugter Anspruchsgegenstand ist daher mit anderen Worten eine Reinigungsmittelkombination für die automatische Dosierung beim maschinellen Geschirrspülen, umfassend

- eine flüssige Reinigungsmittelzubereitung B, enthaltend

35 b1) wenigstens ein nichtionisches Tensid und  
b2) wenigstens ein reinigungsaktives Enzym;

- eine flüssige Klarspülzusammensetzung C, enthaltend

40 c1) wenigstens ein nichtionisches Tensid,

wobei die Reinigungsmittelkombination die zur mindestens zweimaligen, vorzugsweise mindestens viermaligen und insbesondere mindestens achtmaligen Durchführung eines maschinellen Geschirrspülverfahrens ausreichenden Mengen der Reinigungsmittel B und C umfasst.

[0015] Sowohl die Reinigungsmittelzubereitung B als auch die Reinigungsmittelzubereitung C enthalten nichtionisches Tensid. Jede der Reinigungsmittelzubereitungen B und C kann ein, zwei oder mehr nichtionische(s) Tensid(e) enthalten. Die nichtionischen Tenside in den Reinigungsmittelzubereitungen B und C können identisch sein oder abweichende chemische Strukturen aufweisen. Die Reinigungsmittelzubereitungen B und C weisen voneinander abweichende Zusammensetzungen auf, sind also nicht identisch.

[0016] Für die Reinigungs- wie für die Klarspülwirkung hat es sich als vorteilhaft erwiesen, wenn der Gewichtsanteil des nichtionischen Tensids am Gesamtgewicht der Reinigungsmittelzubereitung B zwischen 0,1 und 30 Gew.-%, vorzugsweise zwischen 1,0 und 25 Gew.-%, besonders bevorzugt zwischen 2,0 und 20 Gew.-% und insbesondere zwischen 5,0 und 15 Gew.-% beträgt.

[0017] Bei konstanter Tensidmenge weisen solche erfindungsgemäßen Reinigungsmittelkombinationen besonders vorteilhafte Reinigungs- und Klarspülwirkungen auf, bei denen mindestens 20 Gew.-%, vorzugsweise zwischen 20 und 80 Gew.-%, besonders bevorzugt zwischen 30 und 75 Gew.-% und insbesondere zwischen 40 und 70 Gew.-% der Gesamtensidmenge der Reinigungsmittelkombination in der Reinigungsmittelzubereitung B enthalten ist.

**[0018]** Die Zusammensetzung einiger beispielhafter flüssiger erfindungsgemäßer Reinigungsmittelkombinationen, bei denen mindestens 20 Gew.-%, vorzugsweise zwischen 20 und 80 Gew.-%, besonders bevorzugt zwischen 30 und 75 Gew.-% und insbesondere zwischen 40 und 70 Gew.-% der Gesamttenidmenge der Reinigungsmittelkombination in der Reinigungsmittelzubereitung B enthalten ist, können der folgenden Tabelle 1 entnommen werden:

	Rezeptur 1		Rezeptur 2	
	B* [Gew.-%]	C** [Gew.-%]	B* [Gew.-%]	C** [Gew.-%]
Nichtionisches Tensid	0,1 bis 30	Ja	2,0 bis 20	ja
Enzym	ja	--***	ja	--***
Misc	Add 100	Add 100	Add 100	Add 100

\* "B" steht in dieser, wie in allen nachfolgenden Tabellen als Abkürzung für "Reinigungsmittelzubereitung B"  
 \*\* "C" steht in dieser, wie in allen nachfolgenden Tabellen als Abkürzung für "Reinigungsmittelzubereitung C"  
 \*\*\* "--" bedeutet in dieser, wie in allen nachfolgenden Tabellen: die Rezeptur ist frei von diesem Bestandteil

**[0019]** Ein wesentlicher Bestandteil der erfindungsgemäßen Wasch- oder Reinigungsmittelzubereitungen B und C sind die nichtionischen Tenside, wobei nichtionische Tenside der allgemeinen Formel  $R^1\text{-CH(OH)CH}_2\text{O-(AO)}_w\text{-(A'}\text{O)}_x\text{-(A"}\text{O)}_y\text{-(A"}'\text{O)}_z\text{-R}^2$ , in der

- $R^1$  für einen geradkettigen oder verzweigten, gesättigten oder ein- bzw. mehrfach ungesättigten  $C_{6-24}$ -Alkyl- oder -Alkenylrest steht;
- $R^2$  für einen linearen oder verzweigten Kohlenwasserstoffrest mit 2 bis 26 Kohlenstoffatomen steht;
- $A, A', A''$  und  $A'''$  unabhängig voneinander für einen Rest aus der Gruppe  $-\text{CH}_2\text{CH}_2-, \text{-CH}_2\text{CH}_2\text{-CH}_2-, \text{-CH}_2\text{-CH(CH}_3\text{)}, \text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2-, \text{-CH}_2\text{-CH(CH}_3\text{)-CH}_2\text{-, -CH}_2\text{-CH(CH}_2\text{-CH}_3\text{)}$  stehen,
- $w, x, y$  und  $z$  für Werte zwischen 0,5 und 120 stehen, wobei  $x, y$  und/oder  $z$  auch 0 sein können,

bevorzugt sind. Diese Tenside haben sich hinsichtlich der angestrebten Verbesserung der Reinigungs- und Klarspülleistung in den erfindungsgemäßen maschinellen Geschirrspülmitteln zur automatischen Dosierung weiteren bekannten nichtionischen Tensiden des Standes der Technik als überlegen erwiesen.

**[0020]** So kann durch den Zusatz der vorgenannten nichtionischen Tenside der allgemeinen Formel  $R^1\text{-CH(OH)CH}_2\text{O-(AO)}_w\text{-(A'}\text{O)}_x\text{-(A"}\text{O)}_y\text{-(A"}'\text{O)}_z\text{-R}^2$ , nachfolgend auch als "Hydroxymischether" bezeichnet, überraschenderweise das Klarspülergebnis erfindungsgemäßer Enzym-haltiger Zubereitungen deutlich verbessert werden und zwar sowohl im Vergleich zu Tensid-freien Systemen wie auch im Vergleich zu Systemen, die alternative nichtionische Tenside, beispielsweise aus der Gruppe der polyalkoxylierten Fettalkohole, enthalten.

**[0021]** Werden die vorgenannten Hydroxymischether sowohl in der Reinigungsmittelzubereitung B als auch in der Reinigungsmittelzubereitung C eingesetzt, kann neben dem Klarspülergebnis zusätzlich auch die Belagsbildung auf Oberflächen wie Glas, Plastik oder Edelstahl verbessert werden. Diese Verbesserung ist gegenüber einem maschinellen Geschirrspülmittel feststellbar, welches die gleiche Menge des Hydroxymischethers allein in einer der beiden Reinigungsmittelzubereitungen B oder C enthält.

**[0022]** Durch den Einsatz dieser nichtionischen Tenside mit einer oder mehreren freien Hydroxylgruppe an einem oder beiden endständigen Alkylresten kann die Stabilität der in den erfindungsgemäßen Wasch- oder Reinigungsmittelzubereitungen enthaltenen Enzyme deutlich verbessert werden.

**[0023]** Bevorzugt werden insbesondere solche endgruppenverschlossenen poly(oxyalkylierten) Niotenside, die, gemäß der Formel  $R^1\text{O}[\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}]_x\text{CH}_2\text{CH(OH)}\text{R}^2$ , neben einem Rest  $R^1$ , welcher für lineare oder verzweigte, gesättigte oder ungesättigte, aliphatische oder aromatische Kohlenwasserstoffreste mit 2 bis 30 Kohlenstoffatomen, vorzugsweise mit 4 bis 22 Kohlenstoffatomen steht, weiterhin einen linearen oder verzweigten, gesättigten oder ungesättigten, aliphatischen oder aromatischen Kohlenwasserstoffrest  $R^2$  mit 1 bis 30 Kohlenstoffatomen aufweisen, wobei  $x$  für Werte zwischen 1 und 90, vorzugsweise für Werte zwischen 30 und 80 und insbesondere für Werte zwischen 30 und 60 steht.

**[0024]** Besonders bevorzugt sind Tenside der Formel  $R^1\text{O}[\text{CH}_2\text{CH(CH}_3\text{O)}_x\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}]_y\text{CH}_2\text{CH(OH)}\text{R}^2$ , in der  $R^1$  für einen linearen oder verzweigten aliphatischen Kohlenwasserstoffrest mit 4 bis 18 Kohlenstoffatomen oder Mischungen hieraus steht,  $R^2$  einen linearen oder verzweigten Kohlenwasserstoffrest mit 2 bis 26 Kohlenstoffatomen oder Mischungen hieraus bezeichnet und  $x$  für Werte zwischen 0,5 und 1,5 sowie  $y$  für einen Wert von mindestens 15 steht. Zur Gruppe dieser nichtionischen Tenside zählen beispielsweise die  $\text{C}_{2-26}$  Fettalkohol-(PO)<sub>1</sub>-(EO)<sub>15-40</sub>-2-hydroxyalkylether, insbesondere auch die  $\text{C}_{8-10}$  Fettalkohol-(PO)<sub>1</sub>-(EO)<sub>22</sub>-2-hydroxydecylether.

**[0025]** Besonders bevorzugt werden weiterhin solche endgruppenverschlossene poly(oxyalkylierten) Niotenside der Formel  $R^1\text{O}[\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}]_x[\text{CH}_2\text{CH(R}^3\text{O)}_y\text{CH}_2\text{CH(OH)}\text{R}^2$ , in der  $R^1$  und  $R^2$  unabhängig voneinander für einen linearen

oder verzweigten, gesättigten oder ein- bzw. mehrfach ungesättigten Kohlenwasserstoffrest mit 2 bis 26 Kohlenstoffatomen steht, R<sup>3</sup> unabhängig voneinander ausgewählt ist aus -CH<sub>3</sub>, -CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>, -CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>-CH<sub>3</sub>, -CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, vorzugsweise jedoch für -CH<sub>3</sub> steht, und x und y unabhängig voneinander für Werte zwischen 1 und 32 stehen, wobei Niotenside mit R<sup>3</sup> = -CH<sub>3</sub> und Werten für x von 15 bis 32 und y von 0,5 und 1,5 ganz besonders bevorzugt sind.

[0026] Weitere bevorzugt einsetzbare Niotenside sind die endgruppenverschlossenen poly(oxyalkylierten) Niotenside der Formel R<sup>1</sup>O[CH<sub>2</sub>CH(R<sup>3</sup>)O]<sub>x</sub>[CH<sub>2</sub>]<sub>k</sub>CH(OH)[CH<sub>2</sub>]OR<sup>2</sup>, in der R<sup>1</sup> und R<sup>2</sup> für lineare oder verzweigte, gesättigte oder ungesättigte, aliphatische oder aromatische Kohlenwasserstoffreste mit 1 bis 30 Kohlenstoffatomen stehen, R<sup>3</sup> für H oder einen Methyl-, Ethyl-, n-Propyl-, iso-Propyl-, n-Butyl-, 2-Butyl- oder 2-Methyl-2-Butylrest steht, x für Werte zwischen 1 und 30, k und j für Werte zwischen 1 und 12, vorzugsweise zwischen 1 und 5 stehen. Wenn der Wert x ≥ 2 ist, kann jedes R<sup>3</sup> in der oben stehenden Formel R<sup>1</sup>O[CH<sub>2</sub>CH(R<sup>3</sup>)O]<sub>x</sub>[CH<sub>2</sub>]<sub>k</sub>CH(OH)[CH<sub>2</sub>]OR<sup>2</sup> unterschiedlich sein. R<sup>1</sup> und R<sup>2</sup> sind vorzugsweise lineare oder verzweigte, gesättigte oder ungesättigte, aliphatische oder aromatische Kohlenwasserstoffreste mit 6 bis 22 Kohlenstoffatomen, wobei Reste mit 8 bis 18 C-Atomen besonders bevorzugt sind. Für den Rest R<sup>3</sup> sind H, -CH<sub>3</sub> oder -CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub> besonders bevorzugt. Besonders bevorzugte Werte für x liegen im Bereich von 1 bis 20, insbesondere von 6 bis 15.

[0027] Wie vorstehend beschrieben, kann jedes R<sup>3</sup> in der oben stehenden Formel unterschiedlich sein, falls x ≥ 2 ist. Hierdurch kann die Alkylenoxideinheit in der eckigen Klammer variiert werden. Steht x beispielsweise für 3, kann der Rest R<sup>3</sup> ausgewählt werden, um Ethylenoxid- (R<sup>3</sup> = H) oder Propylenoxid- (R<sup>3</sup> = CH<sub>3</sub>) Einheiten zu bilden, die in jedweder Reihenfolge aneinandergesetzt sein können, beispielsweise (EO)(PO)(EO), (EO)(EO)(PO), (EO)(EO)(EO), (PO)(EO)(PO), (PO)(PO)(EO) und (PO)(PO)(PO). Der Wert 3 für x ist hierbei beispielhaft gewählt worden und kann durchaus größer sein, wobei die Variationsbreite mit steigenden x-Werten zunimmt und beispielsweise eine große Anzahl (EO)-Gruppen, kombiniert mit einer geringen Anzahl (PO)-Gruppen einschließt, oder umgekehrt.

[0028] Besonders bevorzugte endgruppenverschlossene poly(oxyalkylierte) Alkohole der oben stehenden Formel weisen Werte von k = 1 und j = 1 auf, so dass sich die vorstehende Formel zu R<sup>1</sup>O[CH<sub>2</sub>CH(R<sup>3</sup>)O]<sub>x</sub>CH<sub>2</sub>CH(OH)CH<sub>2</sub>OR<sup>2</sup> vereinfacht. In der letztgenannten Formel sind R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup> und R<sup>3</sup> wie oben definiert und x steht für Zahlen von 1 bis 30, vorzugsweise von 1 bis 20 und insbesondere von 6 bis 18. Besonders bevorzugt sind Tenside, bei denen die Reste R<sup>1</sup> und R<sup>2</sup> 9 bis 14 C-Atome aufweisen, R<sup>3</sup> für H steht und x Werte von 6 bis 15 annimmt.

[0029] Als besonders wirkungsvoll haben sich schließlich die nichtionischen Tenside der allgemeine Formel R<sup>1</sup>-CH(OH)CH<sub>2</sub>O-(AO)<sub>w</sub>-R<sup>2</sup> erwiesen, in der

- 30 - R<sup>1</sup> für einen geradkettigen oder verzweigten, gesättigten oder ein- bzw. mehrfach ungesättigten C<sub>6</sub>-24-Alkyl- oder -Alkenylrest steht;
- R<sup>2</sup> für einen linearen oder verzweigten Kohlenwasserstoffrest mit 2 bis 20 Kohlenstoffatomen steht;
- A für einen Rest aus der Gruppe CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>, -CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>, -CH<sub>2</sub>-CH(CH<sub>3</sub>) steht, und
- w für Werte zwischen 10 und 120, vorzugsweise 10 bis 80, insbesondere 20 bis 40 steht.

[0030] Zur Gruppe dieser nichtionischen Tenside zählen beispielsweise die C<sub>4</sub>-22 Fettalkohol-(EO)<sub>10-80</sub>-2-hydroxyalkylether, insbesondere auch die C<sub>8</sub>-12 Fettalkohol-(EO)<sub>22</sub>-2-hydroxydecylether und die C<sub>4</sub>-22 Fettalkohol-(EO)<sub>40-80</sub>-2-hydroxyalkylether.

[0031] Erfindungsgemäße Reinigungsmittelkombination, dadurch gekennzeichnet, dass als nichtionisches Tensid in der Zusammensetzung B und/oder C ein Tensid der allgemeinen Formel R<sup>1</sup>CH(OH)CH<sub>2</sub>O-(CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>O)<sub>10-120</sub>-R<sup>2</sup> eingesetzt wird, in der R<sup>1</sup> und R<sup>2</sup> unabhängig voneinander für einen linearen oder verzweigten aliphatischen Kohlenwasserstoffrest mit 2 bis 20 Kohlenstoffatomen stehen, werden erfindungsgemäß bevorzugt.

[0032] Die Reinigungsmittelzubereitungen B der erfindungsgemäßen Reinigungsmittelkombinationen enthalten als einen weiteren wesentlichen Bestandteil mindestens ein wasch- oder reinigungsaktives Enzym. Der Gewichtsanteil des wasch- oder reinigungsaktiven Enzyms am Gesamtgewicht der Reinigungsmittelzubereitung B beträgt vorzugsweise zwischen 5 und 80 Gew.-%, bevorzugt zwischen 5 und 60 Gew.-%, besonders bevorzugt zwischen 10 und 50 Gew.-% und insbesondere zwischen 10 und 30 Gew.-%.

[0033] Die Zusammensetzung einiger beispielhafter flüssiger erfindungsgemäßer Reinigungsmittelkombinationen, bei denen mindestens 20 Gew.-%, vorzugsweise zwischen 20 und 80 Gew.-%, besonders bevorzugt zwischen 30 und 75 Gew.-% und insbesondere zwischen 40 und 70 Gew.-% der Gesamtensidmenge der Reinigungsmittelkombination in der Reinigungsmittelzubereitung B enthalten ist, können der folgenden Tabelle 2 entnommen werden:

	Rezeptur 1		Rezeptur 2	
	B [Gew.-%]	C [Gew.-%]	B [Gew.-%]	C [Gew.-%]
Nichtionisches Tensid	0,1 bis 30	Ja	2,0 bis 20	ja
Enzym-Zubereitung	5 bis 80	--	10 bis 30	--

(fortgesetzt)

	Rezeptur 1		Rezeptur 2	
	B [Gew.-%]	C [Gew.-%]	B [Gew.-%]	C [Gew.-%]
Misc	Add 100	Add 100	Add 100	Add 100

[0034] In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform enthält die erfindungsgemäße Reinigungsmittelkombination für die automatische Dosierung beim maschinellen Geschirrspülen ein nichtionisches Tensid der allgemeinen Formel  $R^1O(AlkO)_xM(OAlk)_yOR^2$ , in der

- $R^1$  und  $R^2$  unabhängig voneinander für einen verzweigten oder unverzweigten, gesättigten oder ungesättigten, gegebenenfalls hydroxylierten Alkylrest mit 4 bis 22 Kohlenstoffatomen;
- Alk für eine verzweigten oder unverzweigten Alkylrest mit 2 bis 4 Kohlenstoffatomen;
- $x$  und  $y$  unabhängig voneinander für Werte zwischen 1 und 70; und
- M für einen Alkylrest aus der Gruppe  $CH_2$ ,  $CHR^3$ ,  $CR^3R^4$ ,  $CH_2CHR^3$  und  $CHR^3CHR^4$ , wobei  $R^3$  und  $R^4$  unabhängig voneinander für einen verzweigten oder unverzweigten, gesättigten oder ungesättigten Alkylrest mit 1 bis 18 Kohlenstoffatomen steht.

Diese speziellen nichtionischen Tenside werden nachfolgend als Y-Tenside bezeichnet.

[0035] Zwei besonders bevorzugte nichtionische Tenside aus der Gruppe der Y-Tenside sind

a) das nichtionische Tensid der allgemeinen Formel  $R^1-CH(OH)CH_2-O(CH_2CH_2O)_xCH_2CHR(OCH_2CH_2)_yO-CH_2CH(OH)-R^2$ , in der

- R,  $R^1$  und  $R^2$  unabhängig voneinander für einen Alkylrest oder Alkenylrest mit 6 bis 22 Kohlenstoffatomen und
- $x$  und  $y$  unabhängig voneinander für Werte zwischen 1 und 40 stehen;

b) das nichtionische Tensid der allgemeinen Formel  $R^1-O(CH_2CH_2O)_xCH_2(OCH_2CH_2)_yO-R^2$ , in der

- $R^1$  und  $R^2$  unabhängig voneinander für einen Alkylrest oder Alkenylrest mit 4 bis 22 Kohlenstoffatomen und
- $x$  und  $y$  unabhängig voneinander für Werte zwischen 1 und 40 stehen.

[0036] Die Y-Tenside können Bestandteil der Reinigungsmittelzubereitung B und/oder der Reinigungsmittelzubereitung C sein. Bevorzugt erfolgt der Einsatz eines oder mehrerer Y-Tenside in Kombination mit einem oder mehreren Hydroxymischethern. Die Kombination von Hydroxymischether und Y-Tensid hat sich insbesondere in Bezug auf die Klarspülleistung als vorteilhaft herausgestellt. Die besten Klarspülergebnisse wurden durch Zusatz der Y-Tenside zur Reinigungsmittelzusammensetzung C erhalten, wobei diese Ergebnisse wiederum durch Zusatz von Hydroxymischethern zur Reinigungsmittelzubereitung B und C gesteigert werden konnte.

[0037] Ein bevorzugter Gegenstand der vorliegenden Anmeldung ist daher eine Reinigungsmittelkombination für die automatische Dosierung beim maschinellen Geschirrspülen, umfassend

- eine Reinigungsmittelzubereitung B, enthaltend

b1) wenigstens ein nichtionisches Tensid und  
b2) wenigstens ein reinigungsaktives Enzym;

- eine Klarspülzusammensetzung C, enthaltend

c2) wenigstens ein nichtionisches Tensid der allgemeinen Formel  $R^1O(AlkO)_xM(OAlk)_yOR^2$ , in der

- $R^1$  und  $R^2$  unabhängig voneinander für einen verzweigten oder unverzweigten, gesättigten oder ungesättigten, gegebenenfalls hydroxylierten Alkylrest mit 4 bis 22 Kohlenstoffatomen stehen;
- Alk für eine verzweigten oder unverzweigten Alkylrest mit 2 bis 4 Kohlenstoffatomen steht;
- $x$  und  $y$  unabhängig voneinander für Werte zwischen 1 und 70 stehen; und
- M für einen Alkylrest aus der Gruppe  $CH_2$ ,  $CHR^3$ ,  $CR^3R^4$ ,  $CH_2CHR^3$  und  $CHR^3CHR^4$  steht, wobei  $R^3$  und  $R^4$  unabhängig voneinander für einen verzweigten oder unverzweigten, gesättigten oder ungesättigten Alkylrest mit 1 bis 18 Kohlenstoffatomen steht.

R<sup>4</sup> unabhängig voneinander für einen verzweigten oder unverzweigten, gesättigten oder ungesättigten Alkylrest mit 1 bis 18 Kohlenstoffatomen stehen.

**[0038]** Besonders bevorzugt sind Reinigungsmittelkombinationen für die automatische Dosierung beim maschinellen Geschirrspülen, umfassend

- eine Reinigungsmittelzubereitung B, enthaltend

b1) wenigstens ein nichtionisches Tensid der allgemeine Formel R<sup>1</sup>-CH(OH)CH<sub>2</sub>O-(AO)<sub>w</sub>-R<sup>2</sup>, in der

- R<sup>1</sup> für einen geradkettigen oder verzweigten, gesättigten oder ein- bzw. mehrfach ungesättigten C<sub>6-24</sub>-Alkyl- oder -Alkenylrest steht;
- R<sup>2</sup> für einen linearen oder verzweigten Kohlenwasserstoffrest mit 2 bis 20 Kohlenstoffatomen steht;
- A für einen Rest aus der Gruppe CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>, -CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>, -CH<sub>2</sub>-CH(CH<sub>3</sub>) steht, und
- w für Werte zwischen 10 und 120, vorzugsweise 10 bis 80, insbesondere 20 bis 40 steht;

b2) wenigstens ein reinigungsaktives Enzym;

- eine Klarspülzusammensetzung C, enthaltend

c2) wenigstens ein nichtionisches Tensid der allgemeinen Formel R<sup>1</sup>O(AlkO)<sub>x</sub>M(OAlk)<sub>y</sub>OR<sup>2</sup>, in der

- R<sup>1</sup> und R<sup>2</sup> unabhängig voneinander für einen verzweigten oder unverzweigten, gesättigten oder ungesättigten, gegebenenfalls hydroxylierten Alkylrest mit 4 bis 22 Kohlenstoffatomen stehen;
- Alk für eine verzweigten oder unverzweigten Alkylrest mit 2 bis 4 Kohlenstoffatomen steht;
- x und y unabhängig voneinander für Werte zwischen 1 und 70 stehen; und
- M für einen Alkylrest aus der Gruppe CH<sub>2</sub>, CHR<sup>3</sup>, CR<sup>3</sup>R<sup>4</sup>, CH<sub>2</sub>CHR<sup>3</sup> und CHR<sup>3</sup>CHR<sup>4</sup> steht, wobei R<sup>3</sup> und R<sup>4</sup> unabhängig voneinander für einen verzweigten oder unverzweigten, gesättigten oder ungesättigten Alkylrest mit 1 bis 18 Kohlenstoffatomen stehen.

**[0039]** Ganz besonders bevorzugt sind Reinigungsmittelkombinationen für die automatische Dosierung beim maschinellen Geschirrspülen, umfassend

- eine Reinigungsmittelzubereitung B, enthaltend

b1) wenigstens ein nichtionisches Tensid der allgemeine Formel R<sup>1</sup>-CH(OH)CH<sub>2</sub>O-(AO)<sub>w</sub>-R<sup>2</sup>, in der

- R<sup>1</sup> für einen geradkettigen oder verzweigten, gesättigten oder ein- bzw. mehrfach ungesättigten C<sub>6-24</sub>-Alkyl- oder -Alkenylrest steht;
- R<sup>2</sup> für einen linearen oder verzweigten Kohlenwasserstoffrest mit 2 bis 20 Kohlenstoffatomen steht;
- A für einen Rest aus der Gruppe CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>, -CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>, -CH<sub>2</sub>-CH(CH<sub>3</sub>) steht, und
- w für Werte zwischen 10 und 120, vorzugsweise 10 bis 80, insbesondere 20 bis 40 steht;

b2) wenigstens ein reinigungsaktives Enzym;

- eine Klarspülzusammensetzung C, enthaltend

c1) wenigstens ein nichtionisches Tensid der allgemeine Formel R<sup>1</sup>-CH(OH)CH<sub>2</sub>O-(AO)<sub>w</sub>-R<sup>2</sup>, in der

- R<sup>1</sup> für einen geradkettigen oder verzweigten, gesättigten oder ein- bzw. mehrfach ungesättigten C<sub>6-24</sub>-Alkyl- oder -Alkenylrest steht;
- R<sup>2</sup> für einen linearen oder verzweigten Kohlenwasserstoffrest mit 2 bis 20 Kohlenstoffatomen steht;
- A für einen Rest aus der Gruppe CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>, -CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>, -CH<sub>2</sub>-CH(CH<sub>3</sub>) steht, und
- w für Werte zwischen 10 und 120, vorzugsweise 10 bis 80, insbesondere 20 bis 40 steht;

c2) wenigstens ein nichtionisches Tensid der allgemeinen Formel R<sup>1</sup>O(AlkO)<sub>x</sub>M(OAlk)<sub>y</sub>OR<sup>2</sup>, in der

- R<sup>1</sup> und R<sup>2</sup> unabhängig voneinander für einen verzweigten oder unverzweigten, gesättigten oder ungesät-

- tigten, gegebenenfalls hydroxylierten Alkylrest mit 4 bis 22 Kohlenstoffatomen stehen;
- Alk für eine verzweigten oder unverzweigten Alkylrest mit 2 bis 4 Kohlenstoffatomen steht;
  - x und y unabhängig voneinander für Werte zwischen 1 und 70 stehen; und
  - M für einen Alkylrest aus der Gruppe  $\text{CH}_2$ ,  $\text{CHR}^3$ ,  $\text{CR}^3\text{R}^4$ ,  $\text{CH}_2\text{CHR}^3$  und  $\text{CHR}^3\text{CHR}^4$  steht, wobei  $\text{R}^3$  und  $\text{R}^4$  unabhängig voneinander für einen verzweigten oder unverzweigten, gesättigten oder ungesättigten Alkylrest mit 1 bis 18 Kohlenstoffatomen stehen.

**[0040]** Der Gewichtsanteil der Y-Tenside am Gesamtgewicht der erfindungsgemäßen Reinigungsmittelkombination beträgt vorzugsweise 0,2 und 15 Gew.-%, bevorzugt zwischen 0,5 und 12 Gew.-%, besonders bevorzugt zwischen 1,0 und 8,0 Gew.-% und insbesondere zwischen 2,0 und 6,0 Gew.-%.

**[0041]** Die erfindungsgemäßen Y-Tensid-haltigen maschinellen Geschirrspülmittel verfügen vorzugsweise über ein Enthärtersystem, beispielsweise mindestens ein Sulfonsäuregruppen-haltiges Polymer.

**[0042]** Zu den erfindungsgemäß mit besonderem Vorzug eingesetzten Enzymen zählen insbesondere Proteasen, Amylasen, Lipasen, Hemicellulasen, Cellulasen, Perhydrolasen oder Oxidoreduktasen, sowie vorzugsweise deren Gemische. Diese Enzyme sind im Prinzip natürlichen Ursprungs; ausgehend von den natürlichen Molekülen stehen für den Einsatz in Wasch- oder Reinigungsmitteln verbesserte Varianten zur Verfügung, die entsprechend bevorzugt eingesetzt werden. Wasch- oder Reinigungsmittel enthalten Enzyme vorzugsweise in Gesamtmengen von  $1 \times 10^{-6}$  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.

**[0043]** Die erfindungsgemäße stabilisierende Wirkung wurde in besonderem Maße bei den Amylasen und den Proteasen beobachtet, weshalb erfindungsgemäße Reinigungsmittelzubereitungen B, dadurch gekennzeichnet, dass diese ein wasch- oder reinigungsaktives Enzym aus der Gruppe der Amylasen und/oder Proteasen enthalten, bevorzugt werden.

**[0044]** Unter den Proteasen sind solche vom Subtilisin-Typ bevorzugt. Beispiele hierfür sind die Subtilisine BPN' und Carlsberg sowie deren weiterentwickelte Formen, die Protease PB92, die Subtilisine 147 und 309, die Alkalische Protease aus *Bacillus lentinus*, Subtilisin DY und die den Subtilasen, nicht mehr jedoch den Subtilisinen im engeren Sinne zuzuordnenden Enzyme Thermitase, Proteinase K und die Proteinase TW3 und TW7.

**[0045]** Erfindungsgemäß bevorzugte Reinigungsmittelzubereitungen B enthalten, bezogen auf das Gesamtgewicht der Wasch- oder Reinigungsmittelzubereitung B, 5 bis 50 Gew.-%, vorzugsweise 7 bis 40 Gew.-% und insbesondere 10 bis 30 Gew.-% Protease-Zubereitungen. Besonders bevorzugt werden Reinigungsmittelzubereitungen B, die bezogen auf ihr Gesamtgewicht, 15 bis 25 Gew.-% Protease-Zubereitungen enthalten.

**[0046]** Beispiele für erfindungsgemäß einsetzbare Amylasen sind die  $\alpha$ -Amylasen aus *Bacillus licheniformis*, aus B. *amylolyquefaciens*, aus B. *stearothermophilus*, aus *Aspergillus niger* und *A. oryzae* sowie die für den Einsatz in Wasch- und Reinigungsmitteln verbesserten Weiterentwicklungen der vorgenannten Amylasen. Des Weiteren sind für diesen Zweck die  $\alpha$ -Amylase aus *Bacillus* sp. A 7-7 (DSM 12368) und die Cyclodextrin-Glucanotransferase (CGTase) aus B. *agaradherens* (DSM 9948) hervorzuheben.

**[0047]** Erfindungsgemäß bevorzugte Reinigungsmittelzubereitungen B enthalten, bezogen auf das Gesamtgewicht der Reinigungsmittelzubereitung B, 0,1 bis 30 Gew.-%, vorzugsweise 1,0 bis 25 Gew.-% und insbesondere 2,0 bis 20 Gew.-% Amylase-Zubereitungen. Besonders bevorzugt werden Reinigungsmittelzubereitungen B, die bezogen auf ihr Gesamtgewicht, 4,0 bis 16 Gew.-% Amylase-Zubereitungen enthalten.

**[0048]** Reinigungsaktive Proteasen und Amylasen werden in der Regel nicht in Form des reinen Proteins sondern vielmehr in Form stabilisierter, lager- und transportfähiger Zubereitungen bereitgestellt. Zu diesen vorkonfektionierten Zubereitungen zählen beispielsweise die durch Granulation, Extrusion oder Lyophilisierung erhaltenen festen Präparationen oder, insbesondere bei flüssigen oder gelförmigen Mitteln, Lösungen der Enzyme, vorteilhafterweise möglichst konzentriert, wasserarm und/oder mit Stabilisatoren oder weiteren Hilfsmitteln versetzt.

**[0049]** Alternativ können die Enzyme sowohl für die feste als auch für die flüssige Darreichungsform verkapselt werden, beispielsweise durch Sprühtröcknung oder Extrusion der Enzymlösung zusammen mit einem vorzugsweise natürlichen Polymer oder in Form von Kapseln, beispielsweise solchen, bei denen die Enzyme wie in einem erstarrten Gel eingeschlossen sind oder in solchen vom Kern-Schale-Typ, bei dem ein enzymhaltiger Kern mit einer Wasser-, Luft- und/oder Chemikalien-undurchlässigen Schutzschicht überzogen ist. In aufgelagerten Schichten können zusätzlich weitere Wirkstoffe, beispielsweise Stabilisatoren, Emulgatoren, Pigmente, Bleich- oder Farbstoffe aufgebracht werden. Derartige Kapseln werden nach an sich bekannten Methoden, beispielsweise durch Schüttel- oder Rollgranulation oder in Fluid-bed-Prozessen aufgebracht. Vorteilhafterweise sind derartige Granulate, beispielsweise durch Aufbringen polymerer Filmbildner, staubarm und aufgrund der Beschichtung lagerstabil.

**[0050]** Weiterhin ist es möglich, zwei oder mehrere Enzyme zusammen zu konfektionieren, so dass ein einzelnes Granulat mehrere Enzymaktivitäten aufweist.

**[0051]** Wie aus der vorherigen Ausführungen ersichtlich, bildet das Enzym-Protein nur einen Bruchteil des Gesamtgewichts üblicher Enzym-Zubereitungen. Erfindungsgemäß bevorzugt eingesetzte Protease- und Amylase-Zubereitun-

gen 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.

[0052] Erfindungsgemäß einsetzbar sind weiterhin Lipasen oder Cutinasen, insbesondere wegen ihrer Triglycerid-spaltenden Aktivitäten, aber auch, um aus geeigneten Vorstufen *in situ* Persäuren zu erzeugen. Hierzu gehören beispielsweise die ursprünglich aus *Humicola lanuginosa* (*Thermomyces lanuginosus*) erhältlichen, beziehungsweise weiterentwickelten Lipasen, insbesondere solche mit dem Aminosäureaustausch D96L. Des Weiteren sind beispielsweise die Cutinasen einsetzbar, die ursprünglich aus *Fusarium solani pisi* und *Humicola insolens* isoliert worden sind. Einsetzbar sind weiterhin Lipasen, beziehungsweise Cutinasen, deren Ausgangsenzyme ursprünglich aus *Pseudomonas mendocina* und *Fusarium solani* isoliert worden sind.

[0053] Weiterhin können Enzyme eingesetzt werden, die unter dem Begriff Hemicellulasen zusammengefasst werden. Hierzu gehören beispielsweise Mannanasen, Xanthanlyasen, Pektinlyasen (=Pektinasen), Pektinesterasen, Pektatlyasen, Xyloglucanases (=Xylanases), Pullulanases und β-Glucanases.

[0054] Zur Erhöhung der bleichenden Wirkung können erfindungsgemäß Oxidoreduktasen, beispielsweise Oxidasen, Oxygenasen, Katalasen, Peroxidasen, wie Halo-, Chlоро-, Bromo-, Lignin-, Glucose- oder Mangan-peroxidases, Dioxygenasen oder Laccasen (Phenoloxidases, Polyphenoloxidases) 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).

[0055] Bevorzugt werden mehrere Enzyme und/oder Enzymzubereitungen, vorzugsweise flüssige Protease-Zubereitungen und/oder Amylase-Zubereitungen eingesetzt.

[0056] Die Zusammensetzung einiger beispielhafter flüssiger erfindungsgemäßer Reinigungsmittelkombinationen, bei denen mindestens 20 Gew.-%, vorzugsweise zwischen 20 und 80 Gew.-%, besonders bevorzugt zwischen 30 und 75 Gew.-% und insbesondere zwischen 40 und 70 Gew.-% der Gesamttonsidmenge der Reinigungsmittelkombination in der Reinigungsmittelzubereitung B enthalten ist, können der folgenden Tabelle 3 entnommen werden:

	Rezeptur 1		Rezeptur 2		
	B [Gew.-%]	C [Gew.-%]	B [Gew.-%]	C [Gew.-%]	
30	Nichtionisches Tensid	0,1 bis 30	ja	2,0 bis 20	ja
	Protease-Zubereitung	5,0 bis 50	--	10 bis 30	--
	Amylase-Zubereitung	0,1 bis 30	--	2,0 bis 20	--
35	Misc	Add 100	Add 100	Add 100	Add 100

[0057] Wie eingangs ausgeführt umfassen bevorzugte erfindungsgemäße Reinigungsmittelkombinationen mindestens eine flüssige Reinigungsmittelzubereitung, wobei als Lösungsmittel neben Wasser weiterhin die dem Fachmann bekannten organischen Lösungsmittel, insbesondere die ein- oder mehrwertigen Alkohole, eingesetzt werden.

[0058] Der Wassergehalt der Reinigungsmittelzubereitungen kann, bezogen auf ihr Gesamtgewicht, zwischen 10 und 90 Gew.-% betragen. In einer bevorzugten Ausführungsform enthält insbesondere die Reinigungsmittelzubereitung C, bezogen auf ihr Gesamtgewicht, Wasser in Mengen zwischen 20 bis 90 Gew.-%, vorzugsweise zwischen 30 und 80 Gew.-% und insbesondere zwischen 40 und 70 Gew.-%.

[0059] Die Bezeichnung "Wassergehalt" umfasst die gesamte in den erfindungsgemäßen Mitteln enthaltene Wassermenge, die sich aus dem in den Mitteln enthaltenen freien Wasser sowie dem über die wasch- und reinigungsaktiven in gebundener Form in die Wasch- oder Reinigungsmittelzubereitungen eingetragenen Wasser zusammensetzt. Der Wassergehalt ist beispielsweise als Trocknungsverlust oder nach Karl Fischer zu bestimmen.

[0060] Ein weiterer bevorzugter Bestandteil der erfindungsgemäßen Wasch- oder Reinigungsmittelzubereitungen B oder C ist ein organisches Lösungsmittel. Bevorzugte organische Lösungsmittel stammen aus der Gruppe ein- oder mehrwertigen Alkohole, Alkanolamine oder Glykolether. Vorzugsweise werden die Lösungsmittel ausgewählt aus Ethanol, n- oder i-Propanol, Butanol, Glykol, Propan- oder Butandiol, Glycerin, Diglykol, Propyl- oder Butyldiglykol, Hexenglycol, Ethylenglykolmethylether, Ethylenglykolethylether, Ethylenglykolpropylether, Etheylenglykolmono-n-butylether, Diethylenglykolmethylether, Di-ethylenglykolethylether, Propylenglykolmethyl-, -ethyl- oder -propylether, Dipropylenglykolmethyl-, oder -ethylether, Methoxy-, Ethoxy- oder Butoxytriglykol, 1-Butoxyethoxy-2-propanol, 3-Methyl-3-methoxybutanol, Propylen-glykol-t-butylether sowie Mischungen dieser Lösungsmittel. Der Gewichtsanteil dieser organischen Lösungsmittel am Gesamtgewicht erfindungsgemäßer Reinigungsmittelzubereitungen beträgt vorzugsweise 5 bis 80 Gew.-%, bevorzugt 10 bis 70 Gew.-% und insbesondere 12 bis 60 Gew.-%.

[0061] Eine erfindungsgemäß bevorzugte Reinigungsmittelkombination ist dadurch gekennzeichnet, dass die Zusam-

mensetzung B und/oder C, bezogen auf ihr Gesamtgewicht, zwischen 5,0 und 80 Gew.-%, vorzugsweise zwischen 10 und 70 Gew.-% und insbesondere zwischen 12 und 60 Gew.-% organische(s) Lösungsmittel enthält.

**[0062]** Ein besonders bevorzugtes und in Bezug auf die Stabilisierung der Enzym-haltigen Reinigungsmittelzubereitung B besonders wirksames organisches Lösungsmittel ist das 1,2 Propylenglykol. Der Gewichtsanteil des 1,2 Propylenglykols am Gesamtgewicht der erfindungsgemäßen Reinigungsmittelzubereitung B kann in weiten Grenzen variieren, jedoch haben sich solche Zubereitungen als besonders stabil erwiesen, die ein organisches Lösungsmittel, vorzugsweise 1,2 Propylenglycol, enthalten, wobei der Gewichtsanteil des 1,2 Propylenglycols, jeweils bezogen auf das Gesamtgewicht der Reinigungsmittelzubereitung B, vorzugsweise 15 bis 80 Gew.-%, bevorzugt 30 bis 70 Gew.-% und insbesondere 40 bis 60 Gew.-% beträgt.

**[0063]** Durch den Einsatz flüssiger Reinigungsmittelzubereitungen bzw. flüssiger Reinigungsmittelkombinationen wird die wiederholte automatische Dosierung dieser Aktivsubstanzgemische erleichtert.

**[0064]** Die Zusammensetzung einiger beispielhafter flüssiger erfindungsgemäßer Reinigungsmittelkombinationen, bei denen mindestens 20 Gew.-%, vorzugsweise zwischen 20 und 80 Gew.-%, besonders bevorzugt zwischen 30 und 75 Gew.-% und insbesondere zwischen 40 und 70 Gew.-% der Gesamttenidmenge der Reinigungsmittelkombination in der Reinigungsmittelzubereitung B enthalten ist, können der folgenden Tabelle 4 entnommen werden:

	Rezeptur 1		Rezeptur 2		
	B [Gew.-%]	C [Gew.-%]	B [Gew.-%]	C [Gew.-%]	
20	Nichtionisches Tensid	2,0 bis 20	ja	5,0 bis 15	ja
	Protease-Zubereitung	5,0 bis 50	--	10 bis 30	--
	Amylase-Zubereitung	0,1 bis 30	--	2,0 bis 20	--
	Org. Lösungsmittel	5,0 bis 80	5,0 bis 60	12 bis 60	12 bis 60
	Wasser	10 bis 70	20 bis 80	10 bis 40	40 bis 70
	Misc	Add 100	Add 100	Add 100	Add 100

**[0065]** Neben den weiter oben beschriebenen Inhaltsstoffen wie Enzymen, Lösungsmitteln und nichtionischen Tensiden aus der Gruppe der Hydroxymischether können die erfindungsgemäßen Wasch- oder Reinigungsmittelzubereitungen B und C weitere Inhaltsstoffe, beispielsweise Wirkstoffe aus der Gruppe der Gerüststoffe, der Bleichmittel, der wasch- und reinigungsaktiven Polymere, der Korrosionsinhibitoren, der Duft- oder Farbstoffe enthalten. Im Gegensatz zu üblichen Wasch- oder Reinigungsmitteln enthalten bevorzugte erfindungsgemäße Wasch- oder Reinigungsmittelzubereitungen B und C diese weiteren Inhaltsstoffe jedoch nur in untergeordnetem Maße.

**[0066]** Erfindungsgemäß bevorzugt werden insbesondere solche Reinigungsmittelzubereitungen B und C, die weniger als 20 Gew.-%, vorzugsweise weniger als 10 Gew.-% und insbesondere weniger als 5 Gew.-% Gerüststoffe enthalten. Besonders bevorzugt werden insbesondere solche Reinigungsmittelzubereitungen B und C, die frei von Gerüststoffen sind.

**[0067]** Bevorzugt werden weiterhin solche Reinigungsmittelzubereitungen B und C, die weniger als 10 Gew.-%, vorzugsweise weniger als 5 Gew.-% und insbesondere weniger als 2 Gew.-% Bleichmittel enthalten. Besonders bevorzugt werden insbesondere solche Reinigungsmittelzubereitungen B und C, die frei von Bleichmitteln sind.

**[0068]** Die Zusammensetzung einiger beispielhafter flüssiger erfindungsgemäßer Reinigungsmittelkombinationen, bei denen mindestens 20 Gew.-%, vorzugsweise zwischen 20 und 80 Gew.-%, besonders bevorzugt zwischen 30 und 75 Gew.-% und insbesondere zwischen 40 und 70 Gew.-% der Gesamttenidmenge der Reinigungsmittelkombination in der Reinigungsmittelzubereitung B enthalten ist, können der folgenden Tabelle 5 entnommen werden:

**EP 3 260 524 A1**

	Rezeptur 1		Rezeptur 2		
	B [Gew.-%]	C [Gew.-%]	B [Gew.-%]	C [Gew.-%]	
5	Nichtionisches Tensid	2,0 bis 20	ja	5,0 bis 15	ja
	Protease-Zubereitung	5,0 bis 50	--	10 bis 30	--
	Amylase-Zubereitung	0,1 bis 30	--	2,0 bis 20	--
10	Gerüststoffe	<10	<10	<5	<5
	Org. Lösungsmittel	5,0 bis 80	5,0 bis 60	12 bis 60	12 bis 60
	Wasser	10 bis 70	20 bis 80	10 bis 40	40 bis 70
15	Misc	Add 100	Add 100	Add 100	Add 100

	Rezeptur 3		Rezeptur 4		
	B [Gew.-%]	C [Gew.-%]	B [Gew.-%]	C [Gew.-%]	
20	Nichtionisches Tensid	2,0 bis 20	ja	5,0 bis 15	ja
	Protease-Zubereitung	5,0 bis 50	--	10 bis 30	--

25

30

35

40

45

50

55

5	Amylase-Zubereitung	0,1 bis 30	--	2,0 bis 20	--
	Bleichmittel	<10	--	--	--
	Org. Lösungsmittel	5,0 bis 80	5,0 bis 60	12 bis 60	12 bis 60
	Wasser	10 bis 70	20 bis 80	10 bis 40	40 bis 70
	Misc	Add 100	Add 100	Add 100	Add 100

10

		Rezeptur 5		Rezeptur 6	
		B [Gew.-%]	C [Gew.-%]	B [Gew.-%]	C [Gew.-%]
15	Nichtionisches Tensid	2,0 bis 20	ja	5,0 bis 15	ja
	Protease-Zubereitung	5,0 bis 50	--	10 bis 30	--
	Amylase-Zubereitung	0,1 bis 30	--	2,0 bis 20	--
	Gerüststoffe	<10	<10	<5	<5
20	Bleichmittel	<10	--	--	--
	Org. Lösungsmittel	5,0 bis 80	5,0 bis 60	12 bis 60	12 bis 60
	Wasser	10 bis 70	20 bis 80	10 bis 40	40 bis 70
25	Misc	Add 100	Add 100	Add 100	Add 100

20

30

		Rezeptur 7		Rezeptur 8	
		B [Gew.-%]	C [Gew.-%]	B [Gew.-%]	C [Gew.-%]
30	Nichtionisches Tensid 1*	2,0 bis 20	ja	5,0 bis 15	ja
	Nichtionisches Tensid 2**	optional	ja	optional	ja
	Protease-Zubereitung	5,0 bis 50	--	10 bis 30	--
35	Amylase-Zubereitung	0,1 bis 30	--	2,0 bis 20	--
	Gerüststoffe	<10	<10	<5	<5
	Bleichmittel	<10	--	--	--
40	Org. Lösungsmittel	5,0 bis 80	5,0 bis 60	12 bis 60	12 bis 60
	Wasser	10 bis 70	20 bis 80	10 bis 40	40 bis 70
45	Misc	Add 100	Add 100	Add 100	Add 100

\* nichtionisches Tensid aus der Gruppe der Hydroxymischether

\*\* nichtionisches Tensid aus der Gruppe der Y-Tenside

45

50

55

[0069] Auch wenn die vorgenannten weiteren wasch- oder reinigungsaktiven Inhaltsstoffe vorzugsweise nur in untergeordnetem Maße in den erfindungsgemäßen Reinigungsmittelkombinationen enthalten sind, also unmittelbar mit diesen vermischt sind, so ist es dennoch wünschenswert, diese weiteren Inhaltsstoffe gemeinsam mit den erfindungsgemäßen Reinigungsmittelzubereitungen B und C zu einem Reinigungsmittel zu konfektionieren. Hierzu bieten sich dem Fachmann alle ihm bekannten Konfektionsformen für Kombinationsprodukte mit Flüssiganteil an, wobei sich insbesondere solche Kombinationsprodukte als geeignet erwiesen haben, welche die gemeinsame Konfektionierung von drei, vier oder mehr voneinander getrennten flüssigen Zubereitungen ermöglichen.

[0070] Erfindungsgemäße Reinigungsmittelkombinationen, umfassend die Reinigungsmittelzubereitungen B und C, enthalten vorzugsweise weniger als 10 Gew.-%, besonders bevorzugt weniger als 5 Gew.-% und insbesondere weniger als 2 Gew.-% Phosphat. Phosphat-freie Reinigungsmittelkombinationen werden erfindungsgemäß ganz besonders bevorzugt. Bevorzugt werden weiterhin solche erfindungsgemäßen Reinigungsmittelkombinationen, umfassend die Rei-

nigungsmittelzubereitungen B und C, die weniger als 5 Gew.-%, vorzugsweise weniger als 3 Gew.-% und insbesondere weniger als 1 Gew.-% Silikat enthalten. Ganz besonders bevorzugte erfindungsgemäße maschinelle Reinigungsmittelkombinationen sind Silikat-frei. Sowohl die Absenkung des Phosphatgehalts als auch die Absenkung des Silikatgehalts haben sich als für die Stabilität der erfindungsgemäßen Reinigungsmittelkombinationen als vorteilhaft erwiesen.

5 [0071] Die erfindungsgemäßen Reinigungsmittelkombinationen zeichnen sich trotz ihrer hohen physikalischen wie chemischen Stabilität durch eine geringe rezepturelle Komplexität aus. Dieser geringe Grad an Komplexität vereinfacht die Herstellung der Reinigungsmittel und verringert damit die bei der Bereitstellung dieser Reinigungsmittel auftretenden Kosten.

10 [0072] Die erfindungsgemäßen Reinigungsmittelkombinationen werden in einer weiteren Ausführungsform mit einer oder mehreren weiteren Reinigungsmitteln kombiniert.

Eine Reinigungsmittelkombination, umfassend

15 a) eine erfindungsgemäße Reinigungsmittelkombination, umfassend die Reinigungsmittelzubereitungen B und C;

b) mindestens eine weitere von B und C verschiedene Reinigungsmittelzubereitung A ist ein weiterer Gegenstand der vorliegenden Anmeldung.

[0073] Bei der mit der erfindungsgemäßen Reinigungsmittelkombination kombinierten weiteren Reinigungsmittelzubereitung A handelt es sich vorzugsweise um ein Gerüststoff-haltiges Reinigungsmittel.

20 [0074] Bei der mit der erfindungsgemäßen Reinigungsmittelkombination kombinierten weiteren Reinigungsmittelzubereitung A handelt es sich vorzugsweise um ein flüssiges Reinigungsmittel.

[0075] Bei der mit der erfindungsgemäßen Reinigungsmittelkombination kombinierten weiteren Reinigungsmittelzubereitung A handelt es sich vorzugsweise um ein Bleichmittel- und/oder Phosphat-freies Reinigungsmittel.

25 [0076] Bei der mit der erfindungsgemäßen Reinigungsmittelkombination kombinierten weiteren Reinigungsmittelzubereitung A handelt es sich vorzugsweise um ein Tensid-freies Reinigungsmittel.

[0077] Bei der mit der erfindungsgemäßen Reinigungsmittelkombination kombinierten weiteren Reinigungsmittelzubereitung A handelt es sich vorzugsweise um ein Enzym-freies Reinigungsmittel.

30 [0078] Bei der mit der erfindungsgemäßen Reinigungsmittelkombination kombinierten weiteren Reinigungsmittelzubereitung A handelt es sich mit besonderem Vorzug um ein Gerüststoff-haltiges, Phosphat-, Bleichmittel-, Tensid- und Enzym-freies, flüssiges Reinigungsmittel.

[0079] Die Zusammensetzung einiger beispielhafter flüssiger erfindungsgemäßer Reinigungsmittelkombinationen, bei denen mindestens 20 Gew.-%, vorzugsweise zwischen 20 und 80 Gew.-%, besonders bevorzugt zwischen 30 und 75 Gew.-% und insbesondere zwischen 40 und 70 Gew.-% der Gesamtensidmenge der Reinigungsmittelkombination in der Reinigungsmittelzubereitung B enthalten ist, können der folgenden Tabelle 6 entnommen werden:

35

40

45

50

55

**EP 3 260 524 A1**

	Rezeptur 1			Rezeptur 2			
	A [Gew.-%]	B [Gew.-%]	C [Gew.-%]	A [Gew.-%]	B [Gew.-%]	C [Gew.-%]	
5	Nichtionisches Tensid	optional	2,0 bis 20	ja	optional	5,0 bis 15	ja
10	Protease-Zubereitung	--	5,0 bis 50	--	--	10 bis 30	--
15	Amylase-Zubereitung	--	0,1 bis 30	--	--	2,0 bis 20	--
20	Gerüststoffe	5,0 bis 60	<10	<10	15 bis 40	<5	<5
	Phosphat	--	--	--	--	--	--
	Org. Lösungsmittel	optional	5,0 bis 80	5,0 bis 60	optional	12 bis 60	12 bis 60
	Wasser	5,0 bis 50	10 bis 70	20 bis 80	5,0 bis 50	10 bis 40	40 bis 70
	Misc	Add 100	Add 100				

25

	Rezeptur 3			Rezeptur 4			
	A [Gew.-%]	B [Gew.-%]	C [Gew.-%]	A [Gew.-%]	B [Gew.-%]	C [Gew.-%]	
30	Nichtionisches	optional	2,0 bis 20	ja	optional	5,0 bis 15	ja

35

40

45

50

55

**EP 3 260 524 A1**

	Tensid					
5	Protease-Zubereitung	--	5,0 bis 50	--	--	10 bis 30
	Amylase-Zubereitung	--	0,1 bis 30	--	--	2,0 bis 20
10	Gerüststoffe	5,0 bis 60	<10	<10	15 bis 40	<5
	Bleichmittel	--	--	--	--	--
15	Org. Lösungsmittel	optional	5,0 bis 80	5,0 bis 60	optional	12 bis 60
	Wasser	5,0 bis 50	10 bis 70	20 bis 80	5,0 bis 50	10 bis 40
	Misc	Add 100				

		Rezeptur 5			Rezeptur 6		
		A [Gew.-%]	B [Gew.-%]	C [Gew.-%]	A [Gew.-%]	B [Gew.-%]	C [Gew.-%]
20	Nichtionisches Tensid	optional	2,0 bis 20	ja	optional	5,0 bis 15	ja
25	Protease-Zubereitung	--	5,0 bis 50	--	--	10 bis 30	--
30	Amylase-Zubereitung	--	0,1 bis 30	--	--	2,0 bis 20	--
35	Gerüststoffe	5,0 bis 60	<10	<10	15 bis 40	<5	<5
	Phosphat	--	--	--	--	--	--
	Bleichmittel	--	--	--	--	--	--
40	Org. Lösungsmittel	optional	5,0 bis 80	5,0 bis 60	optional	12 bis 60	12 bis 60
	Wasser	5,0 bis 50	10 bis 70	20 bis 80	5,0 bis 50	10 bis 40	40 bis 70
	Misc	Add 100					

		Rezeptur 5			Rezeptur 6		
		A [Gew.-%]	B [Gew.-%]	C [Gew.-%]	A [Gew.-%]	B [Gew.-%]	C [Gew.-%]
50	Nichtionisches Tensid	optional	2,0 bis 20	ja	optional	5,0 bis 15	ja
55	Protease-Zubereitung	--	5,0 bis 50	--	--	10 bis 30	--

**EP 3 260 524 A1**

5	Amylase-Zubereitung	--	0,1 bis 30	--	--	2,0 bis 20	--
	Gerüststoffe	5,0 bis 60	<10	<10	15 bis 40	<5	<5
	Silikat	--	--	--	--	--	--
	Bleichmittel	--	--	--	--	--	--
10	Org. Lösungsmittel	optional	5,0 bis 80	5,0 bis 60	optional	12 bis 60	12 bis 60
	Wasser	5,0 bis 50	10 bis 70	20 bis 80	5,0 bis 50	10 bis 40	40 bis 70
	Misc	Add 100	Add 100				

15

	Rezeptur 9			Rezeptur 10			
	A [Gew.-%]	B [Gew.-%]	C [Gew.-%]	A [Gew.-%]	B [Gew.-%]	C [Gew.-%]	
	Nichtionisches Tensid	optional	2,0 bis 20	ja	optional	5,0 bis 15	ja
20	Protease-Zubereitung	--	5,0 bis 50	--	--	10 bis 30	--
	Amylase-Zubereitung	--	0,1 bis 30	--	--	2,0 bis 20	--
	Gerüststoffe	5,0 bis 60	<10	<10	15 bis 40	<5	<5
	Phosphat	--	--	--	--	--	--
	Silikat	--	--	--	--	--	--
25	Bleichmittel	--	--	--	--	--	--
	Org. Lösungsmittel	optional	5,0 bis 80	5,0 bis 60	optional	12 bis 60	12 bis 60
	Wasser	5,0 bis 50	10 bis 70	20 bis 80	5,0 bis 50	10 bis 40	40 bis 70
	Misc	Add 100	Add 100	Add 100	Add 100	Add 100	Add 100

30

35

40

45

50

55

	Rezeptur 11			Rezeptur 12			
	A [Gew.-%]	B [Gew.-%]	C [Gew.-%]	A [Gew.-%]	B [Gew.-%]	C [Gew.-%]	
	Nichtionisches Tensid 1 *	optional	2,0 bis 20	ja	optional	5,0 bis 15	ja
	Nichtionisches Tensid 2 **	optional	optional	ja	optional	optional	ja
	Protease-Zubereitung	--	5,0 bis 50	--	--	10 bis 30	--

**EP 3 260 524 A1**

5	Amylase-Zubereitung	--	0,1 bis 30	--	--	2,0 bis 20	--
	Gerüststoffe	5,0 bis 60	<10	<10	15 bis 40	<5	<5
	Phosphat	--	--	--	--	--	--
	Bleichmittel	--	--	--	--	--	--
10	Org. Lösungsmittel	optional	5,0 bis 80	5,0 bis 60	optional	12 bis 60	12 bis 60
	Wasser	5,0 bis 50	10 bis 70	20 bis 80	5,0 bis 50	10 bis 40	40 bis 70
	Misc	Add 100	Add 100				

	Rezeptur 13			Rezeptur 14			
	A [Gew.-%]	B [Gew.-%]	C [Gew.-%]	A [Gew.-%]	B [Gew.-%]	C [Gew.-%]	
20	Nichtionisches Tensid 1 *	optional	2,0 bis 20	ja	optional	5,0 bis 15	ja
	Nichtionisches Tensid 2 **	optional	optional	ja	optional	optional	ja
	Protease-Zubereitung	--	5,0 bis 50	--	--	10 bis 30	--
30	Amylase-Zubereitung	--	0,1 bis 30	--	--	2,0 bis 20	--
	Gerüststoffe	5,0 bis 60	<10	<10	15 bis 40	<5	<5
	Silikat	--	--	--	--	--	--
40	Bleichmittel	--	--	--	--	--	--
	Org. Lösungsmittel	optional	5,0 bis 80	5,0 bis 60	optional	12 bis 60	12 bis 60
	Wasser	5,0 bis 50	10 bis 70	20 bis 80	5,0 bis 50	10 bis 40	40 bis 70
	Misc	Add 100	Add 100	Add 100	Add 100	Add 100	Add 100

	Rezeptur 15			Rezeptur 16			
	A [Gew.-%]	B [Gew.-%]	C [Gew.-%]	A [Gew.-%]	B [Gew.-%]	C [Gew.-%]	
50	Nichtionisches Tensid 1 *	optional	2,0 bis 20	ja	optional	5,0 bis 15	ja
	Nichtionisches Tensid 2 **	optional	optional	ja	optional	optional	ja
55	Protease-Zubereitung	--	5,0 bis 50	--	--	10 bis 30	--

	Amylase-Zubereitung	--	0,1 bis 30	--	--	2,0 bis 20	--
5	Gerüststoffe	5,0 bis 60	<10	<10	15 bis 40	<5	<5
	Phosphat	--	--	--	--	--	--
10	Silikat	--	--	--	--	--	--
	Bleichmittel	--	--	--	--	--	--
15	Org. Lösungsmittel	optional	5,0 bis 80	5,0 bis 60	optional	12 bis 60	12 bis 60
	Wasser	5,0 bis 50	10 bis 70	20 bis 80	5,0 bis 50	10 bis 40	40 bis 70
	Misc	Add 100	Add 100				

\* nichtionisches Tensid aus der Gruppe der Hydroxymischether

\*\* nichtionisches Tensid aus der Gruppe der Y-Tenside

- 20 [0080] Erfindungsgemäße Reinigungsmittelkombinationen, umfassend die Reinigungsmittelzubereitungen A, B und C, enthalten vorzugsweise weniger als 10 Gew.-%, besonders bevorzugt weniger als 5 Gew.-% und insbesondere weniger als 2 Gew.-% Phosphat. Phosphat-freie Reinigungsmittelkombinationen, umfassend die Reinigungsmittelzubereitungen A, B und C, werden erfindungsgemäß ganz besonders bevorzugt. Bevorzugt werden weiterhin solche erfindungsgemäßen Reinigungsmittelkombinationen, umfassend die Reinigungsmittelzubereitungen A, B und C, die weniger als 5 Gew.-%, vorzugsweise weniger als 3 Gew.-% und insbesondere weniger als 1 Gew.-% Silikat enthalten. Ganz besonders bevorzugte erfindungsgemäße Reinigungsmittelkombinationen sind Silikat-frei. Sowohl die Absenkung des Phosphatgehalts als auch die Absenkung des Silikatgehalts haben sich als für die Stabilität der erfindungsgemäßen Reinigungsmittelkombinationen als vorteilhaft erwiesen.
- 25 [0081] Die weitere Reinigungsmittelzubereitung A kann beispielsweise wasch- oder reinigungsaktive Substanzen aus der Gruppe der Gerüststoffe, Glaskorrosionsinhibitoren, Korrosionsinhibitoren, Duftstoffe und Parfümträger enthalten.
- [0082] Zur Gruppe der Gerüststoffe zählen nach Maßgabe der vorliegenden Anmeldung die organischen Komplexbildner ebenso wie die Alkaliträger und die reinigungsaktiven anionischen Polymere. Der hohe Gerüststoffgehalt erfindungsgemäßer Reinigungsmittelzubereitungen von 30 bis 90 Gew.-% verteilt sich auf diese drei Gruppen von Gerüststoffen.
- 30 Die Gruppe der organischen Komplexbildner schließt insbesondere Polycarboxylate / Polycarbonsäuren, polymere Carboxylate, Asparaginsäure, Polyacetale, Dextrine und weitere organische Cobuilder wie die Phosphonate ein. Diese Stoffklassen werden nachfolgend beschrieben.
- [0083] Brauchbare organische Komplexbildner 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, Ethylenimidbernsteinsäure, Glutarsäure, Äpfelsäure, Weinsäure, Maleinsäure, Fumarsäure, Zuckersäuren, Aminocarbonsäuren, Nitritriessigsäure (NTA), sofern ein derartiger Einsatz aus ökologischen Gründen nicht zu beanstanden ist, sowie Mischungen aus diesen. Die freien Säuren besitzen neben ihrer Builderwirkung typischerweise auch die Eigenschaft einer Säuerungskomponente und dienen somit auch zur Einstellung eines niedrigeren und milderer pH-Wertes von Wasch- oder Reinigungsmitteln. Insbesondere sind hierbei Citronensäure, Bernsteinsäure, Glutarsäure, Adipinsäure, Gluconsäure und beliebige Mischungen aus diesen zu nennen. Ebenso sind als weitere bevorzugte Buildersubstanzen polymere Aminodicarbonsäuren, deren Salze oder deren Vorläufersubstanzen zu nennen. Besonders bevorzugt sind Polysparaginsäuren bzw. deren Salze.
- 40 [0084] Weitere geeignete organische Komplexbildner sind Polyacetale, welche durch Umsetzung von Dialdehyden mit Polyolcarbonsäuren, welche 5 bis 7 C-Atome und mindestens 3 Hydroxylgruppen aufweisen, erhalten werden können. Bevorzugte Polyacetale werden aus Dialdehyden wie Glyoxal, Glutaraldehyd, Terephthalaldehyd sowie deren Gemischen und aus Polyolcarbonsäuren wie Gluconsäure und/oder Glucoheptonsäure erhalten.
- 45 [0085] Weitere geeignete organische Komplexbildner sind Dextrine, beispielsweise Oligomere bzw. Polymere von Kohlenhydraten, die durch partielle Hydrolyse von Stärken erhalten werden können. Die Hydrolyse kann nach üblichen, beispielsweise säure- oder enzymkatalysierten Verfahren durchgeführt werden. Vorzugsweise handelt es sich um Hydrolyseprodukte mit mittleren Molmassen im Bereich von 400 bis 500000 g/mol. Dabei ist ein Polysaccharid mit einem Dextrose-Äquivalent (DE) im Bereich von 0,5 bis 40, insbesondere von 2 bis 30 bevorzugt, wobei DE ein gebräuchliches

Maß für die reduzierende Wirkung eines Polysaccharids im Vergleich zu Dextrose, welche ein DE von 100 besitzt, ist. Brauchbar sind sowohl Maltodextrine mit einem DE zwischen 3 und 20 und Trockenglucosesirupe mit einem DE zwischen 20 und 37 als auch sogenannte Gelbdextrine und Weißdextrine mit höheren Molmassen im Bereich von 2000 bis 30000 g/mol.

5 [0086] Bei den oxidierten Derivaten derartiger Dextrine handelt es sich um deren Umsetzungsprodukte mit Oxidationsmitteln, welche in der Lage sind, mindestens eine Alkoholfunktion des Saccharidrings zur Carbonsäurefunktion zu oxidieren.

10 [0087] Auch Oxydisuccinate und andere Derivate von Disuccinaten, vorzugsweise Ethylenediamindisuccinat, sind weitere geeignete Cobuilder. Dabei wird Ethylenediamin-N,N'-disuccinat (EDDS) bevorzugt in Form seiner Natrium- oder Magnesiumsalze verwendet. Weiterhin bevorzugt sind in diesem Zusammenhang auch Glyceridisuccinate und Glycerintrisuccinate. Geeignete Einsatzmengen liegen bei 3 bis 15 Gew.-%.

15 [0088] Mit besonderem Vorzug enthalten die erfindungsgemäßen maschinelle Geschirrspülmittel Methylglycindessigsäure oder ein Salz der Methylglycindiessigsäure.

[0089] Weitere brauchbare organische Komplexbildner sind beispielsweise acetylierte Hydroxycarbonsäuren bzw. 20 deren Salze, welche gegebenenfalls auch in Lactonform vorliegen können und welche mindestens 4 Kohlenstoffatome und mindestens eine Hydroxygruppe sowie maximal zwei Säuregruppen enthalten.

25 [0090] Bevorzugte erfindungsgemäße Reinigungsmittelkombinationen sind dadurch gekennzeichnet, dass die Reinigungsmittelzubereitung A, bezogen auf ihre Gesamtgewicht, 5,0 bis 60 Gew.-%, vorzugsweise 10 bis 50 Gew.-% und insbesondere 15 bis 40 Gew.-% Gerüststoff(e) aus der Gruppe der organischen Komplexbilder enthält. Bevorzugt werden Gehalte an organischen Komplexbildnern oberhalb 25 Gew.-%, besonders bevorzugt oberhalb 30 Gew.-% und insbesondere oberhalb 35 Gew.-% realisiert. Die Obergrenze des Gehalts an organischen Komplexbildnern beträgt vorzugsweise 85 Gew.-% und insbesondere 75 Gew.-%.

30 [0091] Besonders bevorzugte erfindungsgemäße maschinelle Geschirrspülmittel enthalten als einen ihrer wesentlichen organischen Komplexbildner Citrat. Erfindungsgemäße Reinigungsmittelkombinationen, dadurch gekennzeichnet, dass die Reinigungsmittelzubereitung A 2,0 bis 50 Gew.-%, vorzugsweise 4,0 bis 40 Gew.-% und insbesondere 5,0 bis 30 Gew.-% Citrat enthält, werden erfindungsgemäß bevorzugt.

35 [0092] Ein zweiter wichtiger organischer Komplexbildner ist die Ethylenediamindibernsteinsäure (EDDS), wobei bevorzugte Reinigungsmittelzubereitungen A dadurch gekennzeichnet sind, dass diese, bezogen auf ihr Gesamtgewicht, 3,0 bis 65 Gew.-%, vorzugsweise 5,0 bis 60 Gew.-% und insbesondere 10 bis 50 Gew.-% Ethylenediamindibernsteinsäure enthalten. Bevorzugt werden Gehalte an Ethylenediamindibernsteinsäure oberhalb 12 Gew.-%, besonders bevorzugt oberhalb 15 Gew.-% und insbesondere oberhalb 20 Gew.-% realisiert. Die Obergrenze des Gehalts an Ethylenediamindibernsteinsäure beträgt vorzugsweise 55 Gew.-% und insbesondere 45 Gew.-%.

40 [0093] Ethylenediamindibernsteinsäure hat sich insbesondere in Phosphat-freien Reinigungsmittelzubereitungen als im Hinblick auf die Teereinigung beim maschinellen Geschirrspülen als besonders wirkungsvoll erwiesen.

45 [0094] Die Bezeichnung "Ethylenediamindibernsteinsäure" (EDDS) umfasst neben den freien Säuren auch deren Salze, beispielsweise deren Natrium- oder Kaliumsalze. Bezüglich des in den erfindungsgemäßen Mitteln eingesetzten Gewichtsanteils der Ethylenediamindibernsteinsäure ist bei Einsatz des Säuresalzes auf den Gewichtsanteil der freien Säure abzustellen, das heißt, vom Gewichtsanteil des Salzes auf den Gewichtsanteil der Säure umzurechnen.

50 [0095] Die komplexbildenden Phosphonate bilden eine Gruppe weiterer mit Vorzug in den erfindungsgemäßen Reinigungsmittelzubereitungen A eingesetzten organischen Komplexbildner, wobei diese Gruppe neben der 1-Hydroxyethan-1,1-diphosphonsäure eine Reihe unterschiedlicher Verbindungen wie beispielsweise Diethylentriaminpenta(methylenphosphonsäure) (DTPMP) umfasst. In dieser Anmeldung bevorzugt sind insbesondere Hydroxyalkan- bzw. Aminoalkanphosphonate. Unter den Hydroxyalkanphosphonaten ist das 1-Hydroxyethan-1,1-diphosphonat (HEDP) von besonderer Bedeutung als Cobuilder. Es wird vorzugsweise als Natriumsalz eingesetzt, wobei das Dinatriumsalz neutral und das Tetranatriumsalz alkalisch (pH 9) reagiert. Als Aminoalkanphosphonate kommen vorzugsweise Ethylenediaminetetramethylenphosphonat (EDTMP), Diethylentriaminpentamethylenphosphonat (DTPMP) sowie deren höhere Homologe in Frage. Sie werden vorzugsweise in Form der neutral reagierenden Natriumsalze, z. B. als Hexanatriumsalz der EDTMP bzw. als Hepta- und Octa-Natriumsalz der DTPMP, eingesetzt. Als Builder wird dabei aus der Klasse der Phosphonate bevorzugt HEDP verwendet. Die Aminoalkanphosphonate besitzen zudem ein ausgeprägtes Schwermetallbindevermögen. Dementsprechend kann es, insbesondere wenn die Mittel auch Bleiche enthalten, bevorzugt sein, Aminoalkanphosphonate, insbesondere DTPMP, einzusetzen, oder Mischungen aus den genannten Phosphonaten zu verwenden.

55 [0096] Ein im Rahmen dieser Anmeldung bevorzugtes maschinelles Geschirrspülmittel enthält ein oder mehrere Phosphonat(e) aus der Gruppe

- a) Aminotrimethylenphosphonsäure (ATMP) und/oder deren Salze;
- b) Ethylenediamintetra(methylenphosphonsäure) (EDTMP) und/oder deren Salze;
- c) Diethylentriaminpenta(methylenphosphonsäure) (DTPMP) und/oder deren Salze;

- d) 1-Hydroxyethan-1,1-diphosphonsäure (HEDP) und/oder deren Salze;  
 e) 2-Phosphonobutan-1,2,4-tricarbonsäure (PBTC) und/oder deren Salze;  
 f) Hexamethylendiamintetra(methylenphosphonsäure) (HDTMP) und/oder deren Salze;  
 g) Nitrilotri(methylenphosphonsäure) (NTMP) und/oder deren Salze.

- 5 [0097] Besonders bevorzugt werden maschinelle Geschirrspülmittel, welche als Phosphonate 1-Hydroxyethan-1,1-diphosphonsäure (HEDP) oder Diethylentriaminpenta(methylenphosphonsäure) (DTPMP) enthalten.
- [0098] Selbstverständlich können die erfindungsgemäßen Reinigungsmittelzubereitungen zwei oder mehr unterschiedliche Phosphonate enthalten.
- 10 [0099] Der Gewichtsanteil der Phosphonate am Gesamtgewicht erfindungsgemäßer Reinigungsmittelzubereitungen A beträgt vorzugsweise 1 bis 8 Gew.-%, vorzugsweise 1,2 bis 6 Gew.-% und insbesondere 1,5 bis 4 Gew.-%.
- [0100] Eine zweite Gruppe der Gerüststoffe bilden die Alkaliträger. Zur Gruppe der Alkaliträger zählen dabei die Carbonate und/oder Hydrogencarbonate ebenso wie die Alkalimetallhydroxide. Die Gruppe der Carbonate und Hydrogencarbonate wird im Rahmen dieser Anmeldung durch die Bezeichnung (Hydrogen)carbonat zusammengefasst.
- 15 [0101] Bevorzugte erfindungsgemäße Reinigungsmittelkombinationen sind dadurch gekennzeichnet, dass die Reinigungsmittelzubereitung A, bezogen auf ihr Gesamtgewicht, 1,0 bis 30 Gew.-%, vorzugsweise 2,0 bis 25 Gew.-% und insbesondere 5,0 bis 20 Gew.-% Gerüststoff(e) aus der Gruppe der Alkaliträger enthält.
- [0102] Besonders bevorzugt ist der Einsatz (Hydrogen)carbonat(en), vorzugsweise Alkali(hydrogen)carbonat(en), besonders bevorzugt Natrium(hydrogen)carbonat oder Kalium(hydrogen)carbonat in Mengen 1,0 bis 40 Gew.-%, vorzugsweise 2,0 bis 30 Gew.-% und insbesondere 4,0 bis 15 Gew.-% bezogen auf das Gesamtgewicht der Reinigungsmittelzubereitung A.
- 20 [0103] Zur Erhöhung bzw. Einstellung der Alkalität enthalten bevorzugte erfindungsgemäße Reinigungsmittelzubereitungen Alkalimetallhydroxid(e). Die Alkalimetallhydroxide werden in den Reinigungsmitteln vorzugsweise in Mengen zwischen 2,0 und 20 Gew.-%, vorzugsweise zwischen 3,0 und 15 Gew.-% und insbesondere zwischen 4,0 und 12 Gew.-%, jeweils bezogen auf das Gesamtgewicht des Reinigungsmittels, eingesetzt. Mit besonderem Vorzug enthalten die erfindungsgemäßen Reinigungsmittelzubereitungen A Kaliumhydroxid. Erfindungsgemäße Reinigungsmittelzubereitungen enthalten vorzugsweise weniger als 10 Gew.-%, besonders bevorzugt weniger als 5 Gew.-% und insbesondere weniger als 2 Gew.-% Phosphat. Phosphat-freie Reinigungsmittelzubereitungen A werden erfindungsgemäß ganz besonders bevorzugt. Bevorzugt werden weiterhin solche erfindungsgemäßen Reinigungsmittelzubereitungen, die weniger als 2 Gew.-%, vorzugsweise weniger als 1 Gew.-% und insbesondere weniger als 0,5 Gew.-% Silikat enthalten. Ganz besonders bevorzugte erfindungsgemäße maschinelle Geschirrspülmittel sind Silikat-frei. Durch den Verzicht auf Silikat wird überraschenderweise die physikalische Stabilität der automatisch zu dosierenden erfindungsgemäßen maschinellen Geschirrspülmittel verbessert.
- 25 [0104] Die reinigungsaktiven anionischen Polymere bilden eine dritte Gruppe der in den erfindungsgemäßen Reinigungsmittelzubereitungen enthaltenen Gerüststoffe.
- [0105] Die reinigungsaktiven anionischen Polymere können zwei, drei, vier oder mehr unterschiedliche Monomereinheiten aufweisen. Die Gruppe dieser Polymere umfasst neben den homo- und copolymeren Polycarboxylaten u.a. auch die copolymeren Polysulfonate, die neben einem Monomer aus der Gruppe der ungesättigten Carbonsäuren mindestens ein weiteres Monomer aus der Gruppe der ungesättigten Sulfonsäuren aufweisen.
- 30 [0106] Der Gewichtsanteil reinigungsaktiver anionischer Polymere am Gesamtgewicht der Reinigungsmittelzubereitung A beträgt vorzugsweise 1,0 bis 30 Gew.-%, vorzugsweise 2,0 bis 25 Gew.-% und insbesondere 5,0 bis 20 Gew.-%.
- [0107] Die polymeren Polycarboxylate bilden eine erste Gruppe reinigungsaktiver anionischer Polymere. Beispiele für derartige Polymere sind die Alkalimetallsalze der Polyacrylsäure oder der Polymethacrylsäure, beispielsweise solche mit einer relativen Molekülmasse von 500 bis 70000 g/mol.
- 35 [0108] Geeignete anionische Polymere sind insbesondere Polyacrylate, die bevorzugt eine Molekülmasse von 2000 bis 20000 g/mol aufweisen. Aufgrund ihrer überlegenen Löslichkeit können aus dieser Gruppe wiederum die kurzkettigen Polyacrylate, die Molmassen von 2000 bis 10000 g/mol, und besonders bevorzugt von 3000 bis 5000 g/mol, aufweisen, bevorzugt sein.
- [0109] Geeignet sind weiterhin copolymerre Polycarboxylate, insbesondere solche der Acrylsäure mit Methacrylsäure und der Acrylsäure oder Methacrylsäure mit Maleinsäure. Als besonders geeignet haben sich Copolymerre der Acrylsäure mit Maleinsäure erwiesen, die 50 bis 90 Gew.-% Acrylsäure und 50 bis 10 Gew.-% Maleinsäure enthalten. Ihre relative Molekülmasse, bezogen auf freie Säuren, beträgt im allgemeinen 2000 bis 70000 g/mol, vorzugsweise 20000 bis 50000 g/mol und insbesondere 30000 bis 40000 g/mol.
- 40 [0110] Der Gehalt bevorzugter maschineller Geschirrspülmittel an (co-)polymeren Polycarboxylaten beträgt vorzugsweise 0,5 bis 20 Gew.-% und insbesondere 3 bis 10 Gew.-%, jeweils bezogen auf das Gesamtgewicht der maschinellen Geschirrspülmittel.
- [0111] Bevorzugte copolymerre Polysulfonate C enthalten neben Sulfonsäuregruppen-haltigem(n) Monomer(en) wenigstens ein Monomer aus der Gruppe der ungesättigten Carbonsäuren.

[0112] Als ungesättigte Carbonsäure(n) wird/werden mit besonderem Vorzug ungesättigte Carbonsäuren der Formel R<sup>1</sup>(R<sup>2</sup>)C=C(R<sup>3</sup>)COOH eingesetzt, in der R<sup>1</sup> bis R<sup>3</sup> unabhängig voneinander für -H, -CH<sub>3</sub>, 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<sub>2</sub>, -OH oder -COOH substituierte Alkyl- oder Alkenylreste wie vorstehend definiert oder für -COOH oder -COOR<sup>4</sup> steht, wobei R<sup>4</sup> ein gesättigter oder ungesättigter, geradkettiger oder verzweigter Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis 12 Kohlenstoffatomen ist.

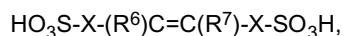
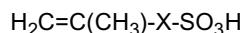
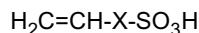
[0113] Besonders bevorzugte ungesättigte Carbonsäuren sind Acrylsäure, Methacrylsäure, Ethacrylsäure,  $\alpha$ -Chloroacrylsäure,  $\alpha$ -Cyanoacrylsäure, Crotonsäure,  $\alpha$ -Phenyl-Acrysäure, Maleinsäure, Maleinsäureanhydrid, Fumarsäure, Itaconsäure, Citraconsäure, Methylenmalonsäure, Sorbinsäure, Zimtsäure oder deren Mischungen. Einsetzbar sind selbstverständlich auch die ungesättigten Dicarbonsäuren.

[0114] Bei den Sulfonsäuregruppen-haltigen Monomeren sind solche der Formel



bevorzugt, in der R<sup>5</sup> bis R<sup>7</sup> unabhängig voneinander für -H, -CH<sub>3</sub>, 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<sub>2</sub>, -OH oder -COOH substituierte Alkyl- oder Alkenylreste oder für -COOH oder -COOR<sup>4</sup> steht, wobei R<sup>4</sup> 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 -(CH<sub>2</sub>)<sub>n</sub>- mit n = 0 bis 4, -COO-(CH<sub>2</sub>)<sub>k</sub>- mit k = 1 bis 6, -C(O)-NH-C(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>- und -C(O)-NH-CH(CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>)-.

[0115] Unter diesen Monomeren bevorzugt sind solche der Formeln



in denen R<sup>6</sup> und R<sup>7</sup> unabhängig voneinander ausgewählt sind aus -H, --CH<sub>3</sub>, -CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>, -CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>, -CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub> und X für eine optional vorhandene Spacergruppe steht, die ausgewählt ist aus -(CH<sub>2</sub>)<sub>n</sub>- mit n = 0 bis 4, -COO-(CH<sub>2</sub>)<sub>k</sub>- mit k = 1 bis 6, -C(O)-NH-C(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>- und -C(O)-NH-CH(CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>)-.

[0116] 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-propenoxy)propansulfonsäure, 2-Methyl-2-propen-1-sulfonsäure, Styrolsulfonsäure, Vinylsulfonsäure, 3-Sulfopropylacrylat, 3-Sulfopropylmethacrylat, Sulfomethacrylamid, Sulfomethylmethacrylamid sowie Mischungen der genannten Säuren oder deren wasserlösliche Salze.

[0117] In den Polymeren können die Sulfonsäuregruppen ganz oder teilweise in neutralisierter Form vorliegen, d.h. 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 sulfonsäuregruppenhaltigen Copolymeren ist erfindungsgemäß bevorzugt.

[0118] Die Monomerenverteilung der erfindungsgemäß bevorzugt eingesetzten Copolymeren beträgt bei Copolymeren, die nur Monomere aus den Gruppen i) und ii) enthalten, vorzugsweise jeweils 5 bis 95 Gew.-% i) bzw. ii), besonders bevorzugt 50 bis 90 Gew.-% Monomer aus der Gruppe ii) und 10 bis 50 Gew.-% Monomer aus der Gruppe i), jeweils bezogen auf das Polymer.

[0119] Die Molmasse der erfindungsgemäß bevorzugt eingesetzten Sulfo-Copolymere kann variiert werden, um die Eigenschaften der Polymere dem gewünschten Verwendungszweck anzupassen. Bevorzugte maschinelle Geschirrspülmittel sind dadurch gekennzeichnet, dass die Copolymeren Molmassen von 2000 bis 200.000 g mol<sup>-1</sup>, vorzugsweise von 4000 bis 25.000 g mol<sup>-1</sup> und insbesondere von 5000 bis 15.000 g mol<sup>-1</sup> aufweisen.

[0120] In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform umfassen die Copolymerne neben Carboxylgruppen-haltigem Monomer und Sulfonsäuregruppen-haltigen Monomer weiterhin wenigstens ein nichtionisches, vorzugsweise hydrophobes Monomer. Durch den Einsatz dieser hydrophob modifizierten Polymere konnte insbesondere die Klarspülleistung erfindungsgemäßer maschineller Geschirrspülmittel verbessert werden.

[0121] Maschinelle Geschirrspülmittel, dadurch gekennzeichnet, dass das maschinelle Geschirrspülmittel als anionisches Copolymer ein Copolymer, umfassend

i) Carbonsäuregruppen-haltige Monomer(e)

ii) Sulfonsäuregruppen-haltige Monomer(e)

iii) nichtionische Monomer(e).

enthält, werden erfindungsgemäß bevorzugt.

**[0122]** Als nichtionische Monomere werden vorzugsweise Monomere der allgemeinen Formel  $R^1(R^2)C=C(R^3)-X-R^4$  eingesetzt, in der  $R^1$  bis  $R^3$  unabhängig voneinander für -H, -CH<sub>3</sub> oder -C<sub>2</sub>H<sub>5</sub> steht, X für eine optional vorhandene Spacergruppe steht, die ausgewählt ist aus -CH<sub>2</sub>- , -C(O)O- und -C(O)-NH-, und  $R^4$  für einen geradkettigen oder verzweigten gesättigten Alkylrest mit 2 bis 22 Kohlenstoffatomen oder für einen ungesättigten, vorzugsweise aromatischen Rest mit 6 bis 22 Kohlenstoffatomen steht.

**[0123]** 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-Diemethylhexen-1, 2,5-Dimethylhexen-1, 3,5-Dimethylhexen-1, 4,4-Dimehtylhexan-1, Ethylcyclohexyn, 1-Octen,  $\alpha$ -Olefine mit 10 oder mehr Kohlenstoffatomen wie beispielsweise 1-Decen, 1-Dodecen, 1-Hexadecen, 1-Oktadecen und C22- $\alpha$ -Olefin, 2-Styrol,  $\alpha$ -Methylstyrol, 3-Methylstyrol, 4-Propylstyrol, 4-Cyclohexylstyrol, 4-Dodecylstyrol, 2-Ethyl-4-Benzylstyrol, 1-Vinylnaphthalin, 2,Vinylnaphthalin, Acrylsäuremethylester, Acrylsäureeethylester, Acrylsäurepropylester, Acrylsäurebutylester, Acrylsäurepentylester, Acrylsäurehexylester, Methacrylsäuremethylester, N-(Methyl)acrylamid, Acrylsäure-2-Ethylhexylester, Methacrylsäure-2-Ethylhexylester, N-(2-Ethylhexyl)acrylamid, Acrylsäureoctylester, Methacrylsäureoctylester, N-(Octyl)acrylamid, Acrylsäurelaurylester, Methacrylsäurelaurylester, N-(Lauryl)acrylamid, Acrylsäurestearylester, Methacrylsäurestearylester, N-(Stearyl)acrylamid, Acrylsäurebehenylester, Methacrylsäurebehenylester und N-(Behenyl)acrylamid oder deren Mischungen.

**[0124]** Bevorzugte erfindungsgemäße Reinigungsmittelkombination sind dadurch gekennzeichnet, dass die Reinigungsmittelkombination ein weiteres, vorzugsweise flüssiges, Reinigungsmittel A, enthaltend

- a1) mindestens einen Gerüststoff aus der Gruppe der organischen Komplexbildner
- a2) mindestens einen Gerüststoff aus der Gruppe der reinigungsaktiven Polymere umfasst.

**[0125]** Die Konfektionierung der zuvor beschriebenen Kombination von Reinigungsmitteln erfolgt beispielsweise mittels eines Verpackungsmittels, in dem die Wasch- oder Reinigungsmittelzubereitungen B und C getrennt voneinander vorliegen. Diese Trennung kann beispielsweise durch voneinander getrennte Aufnahmekammern erreicht werden, wobei jede dieser Aufnahmekammern eines der miteinander kombinierten Reinigungsmittel enthält. Beispiele für derartige Konfektionsformen sind Kartuschen mit zwei, drei, vier oder mehr voneinander getrennten Aufnahmekammern, beispielsweise Zwei-, Drei-, Vier- oder Mehrkammerflaschen. Durch die Trennung der Reinigungsmittel unterschiedlicher Zusammensetzung können unerwünschte Reaktionen aufgrund chemischer Unverträglichkeit ausgeschlossen werden.

**[0126]** Ein weiterer Gegenstand der vorliegenden Anmeldung ist eine Reinigungsmittelangebotsform für die automatische Dosierung beim maschinellen Geschirrspülen, umfassend

- a) eine erfindungsgemäße Reinigungsmittelkombination in einer für die mindestens zweimalige, vorzugsweise mindestens viermalige und insbesondere mindestens achtmalige Durchführung eines maschinellen Geschirrspülverfahrens ausreichenden Menge;
- b) eine Kartusche für die Reinigungsmittelkombination, in der die vorzugsweise flüssigen Reinigungsmittel B und C getrennt voneinander vorliegen. Hierfür eignen sich insbesondere die in den Tabellen 1 bis 5 offenbarten Rezepturen.

**[0127]** Ein weiterer bevorzugter Gegenstand der vorliegenden Anmeldung ist eine Reinigungsmittelangebotsform für die automatische Dosierung beim maschinellen Geschirrspülen, umfassend

- a) eine Reinigungsmittelkombination, umfassend

- eine Reinigungsmittelzubereitung A, enthaltend

- a1) wenigstens einen Gerüststoff aus der Gruppe der organischen Komplexbildner

- eine Reinigungsmittelzubereitung B, enthaltend

- b1) wenigstens ein nichtionisches Tensid;

- b2) wenigstens ein reinigungsaktives Enzym

- eine Klarspülzusammensetzung C, enthaltend

c1) wenigstens ein nichtionisches Tensid

- in einer für die mindestens zweimalige, vorzugsweise mindestens viermalige und insbesondere mindestens achtmalige Durchführung eines maschinellen Geschirrspülverfahrens ausreichenden Menge;
- 5 b) eine Kartusche für die Reinigungsmittelkombination, in der die vorzugsweise flüssigen Reinigungsmittel A, B und C getrennt voneinander vorliegen.

Hierfür eignen sich insbesondere die in den Tabellen 1 bis 6 offenbarten Rezepturen.

[0128] In einer bevorzugten Ausführungsform werden die zuvor beschriebenen Kartuschen der Reinigungsmittelangebotsformen mit einer von der Kartusche lösbarer Dosiergerät versehen. Ein solches Dosiergerät kann mit der Kartusche beispielsweise mittels einer Haft-, Rast-, Schnapp- oder Steckverbindung verbunden sein. Durch die Trennung von Kartusche und Dosiergerät wird beispielsweise die Befüllung der Kartusche vereinfacht. Alternativ ermöglicht die lösbare Verbindung von Kartusche und Dosiergerät den Austausch der Kartuschen an dem Dosiergerät. Ein solcher Austausch kann beispielsweise bei einer Änderung des Reinigungsprogramms oder nach der vollständigen Leerung der Kartusche angezeigt sein.

[0129] Ein weiterer Gegenstand der vorliegenden Anmeldung ist ein Reinigungsmitteldosiersystem für die automatische Dosierung beim maschinellen Geschirrspülen, umfassend

- 20 a) eine erfindungsgemäße Reinigungsmittelkombination in einer für die mindestens zweimalige, vorzugsweise mindestens viermalige und insbesondere mindestens achtmalige Durchführung eines maschinellen Geschirrspülverfahrens ausreichenden Menge;
- b) eine Kartusche für die Reinigungsmittelkombination, in der die vorzugsweise flüssigen Reinigungsmittel B und C getrennt voneinander vorliegen;
- c) ein mit der Kartusche lösbar verbundenes Dosiergerät.

Hierfür eignen sich insbesondere die in den Tabellen 1 bis 5 offenbarten Rezepturen.

[0130] Ein zusätzlicher bevorzugter Gegenstand der vorliegenden Anmeldung ist ein Reinigungsmitteldosiersystem für die automatische Dosierung beim maschinellen Geschirrspülen, umfassend

- 30 a) eine Reinigungsmittelkombination, umfassend
- eine Reinigungsmittelzubereitung A, enthaltend
    - a1) wenigstens einen Gerüststoff aus der Gruppe der organischen Komplexbildner
- 35 - eine Reinigungsmittelzubereitung B, enthaltend
  - b1) wenigstens ein nichtionisches Tensid;
  - b2) wenigstens ein reinigungsaktives Enzym
- 40 - eine Klarspülzusammensetzung C, enthaltend
  - c1) wenigstens ein nichtionisches Tensid

- 45 in einer für die mindestens zweimalige, vorzugsweise mindestens viermalige und insbesondere mindestens achtmalige Durchführung eines maschinellen Geschirrspülverfahrens ausreichenden Menge;
- b) eine Kartusche für die Reinigungsmittelkombination, in der die vorzugsweise flüssigen Reinigungsmittel A, B und C getrennt voneinander vorliegen.
- c) ein mit der Kartusche lösbar verbundenes Dosiergerät.

Hierfür eignen sich insbesondere die in den Tabellen 1 bis 6 offenbarten Rezepturen.

[0131] Selbstverständlich sind auch Reinigungsmitteldosiersysteme denkbar, bei denen die Kartusche und das Dosiergerät unlösbar miteinander verbunden sind. Allerdings hat die lösbare Verbindung zwischen Kartusche und Dosiergerät den Vorteil, dass das Dosiergerät mehrfach, das heißt, in Kombination mit mehreren Kartuschen gebraucht werden kann (Mehrwegdosiergerät).

[0132] Ein Gegenstand der vorliegenden Anmeldung ist weiterhin ein Reinigungsmitteldosiersystem, umfassend

- a) eine erfindungsgemäße Reinigungsmittelkombination in einer für die mindestens zweimalige, vorzugsweise min-

- destens viermalige und insbesondere mindestens achtmalige Durchführung eines maschinellen Geschirrspülverfahrens ausreichenden Menge;
- b) eine Kartusche für die Reinigungsmittelkombination, in der die flüssigen Reinigungsmittel B und C getrennt voneinander vorliegen;
- 5 c) ein mit der Kartusche unlösbar verbundenes Dosiergerät.

Hierfür eignen sich insbesondere die in den Tabellen 1 bis 5 offenbarten Rezepturen.

**[0133]** Ein zusätzlicher bevorzugter Gegenstand der vorliegenden Anmeldung ist ein Reinigungsmitteldosiersystem für die automatische Dosierung beim maschinellen Geschirrspülen, umfassend

- 10 a) eine Reinigungsmittelkombination, umfassend
- eine Reinigungsmittelzubereitung A, enthaltend
- 15 b1) wenigstens einen Gerüststoff aus der Gruppe der organischen Komplexbildner
- eine Reinigungsmittelzubereitung B, enthaltend
- 20 b2) wenigstens ein nichtionisches Tensid;
- eine Klarspülzusammensetzung C, enthaltend
- 25 c1) wenigstens ein nichtionisches Tensid

in einer für die mindestens zweimalige, vorzugsweise mindestens viermalige und insbesondere mindestens achtmalige Durchführung eines maschinellen Geschirrspülverfahrens ausreichenden Menge;

b) eine Kartusche für die Reinigungsmittelkombination, in der die vorzugsweise flüssigen Reinigungsmittel A, B und C getrennt voneinander vorliegen.

- 30 c) ein mit der Kartusche unlösbar verbundenes Dosiergerät.

Hierfür eignen sich insbesondere die in den Tabellen 1 bis 6 offenbarten Rezepturen.

**[0134]** Die vorgenannten Reinigungsmitteldosiersysteme, umfassend die erfindungsgemäße Reinigungsmittelangebotsform (sowie optional ein oder zwei weitere, von dem erfindungsgemäßen Reinigungsmittelzubereitungen B und C verschiedene Reinigungsmitte), eine Kartusche und ein lösbar mit der Kartusche verbundenes Dosiergerät liegen in einer bevorzugten Ausführungsform in einer gemeinsamen Umverpackung vor, wobei die gefüllte Kartusche und das Dosiergerät besonders bevorzugt getrennt voneinander in der Umverpackung enthalten sind. Die Umverpackung dient der Lagerung, dem Transport und der Präsentation der erfindungsgemäßen Reinigungsmittelangebotsform und schützt diese vor Verschmutzung, Schlag und Stoß. Insbesondere zum Zweck der Präsentation sollte die Umverpackung wenigstens anteilsweise transparent gestaltet sein.

**[0135]** Alternativ oder in Ergänzung zu einer Umverpackung besteht selbstverständlich die Möglichkeit, die erfindungsgemäße Reinigungsmittelangebotsform in Verbindung mit einer Geschirrspülmaschine zu vermarkten. Eine solche Kombination ist insbesondere in den Fällen vorteilhaft, in denen der Verlauf des maschinellen Geschirrspülverfahrens (z.B. Dauer, Temperaturverlauf, Wasserzufluhr) und die Reinigungsmittelrezeptur bzw. die Steuerelektronik des Dosiergeräts aufeinander abgestimmt sind.

**[0136]** Das erfindungsgemäße Dosiersystem besteht aus den Grundbauelementen einer mit dem erfindungsgemäßen Reinigungsmittel gefüllten Kartusche und einem mit der Kartusche kuppelbaren Dosiergerät, welches wiederum aus weiteren Baugruppen, wie beispielsweise Bauelementträger, Aktuator, Verschlusselement, Sensor, Energiequelle und/oder Steuereinheit, gebildet ist.

**[0137]** Es ist bevorzugt, dass das erfindungsgemäße Dosiersystem beweglich ist. Beweglich im Sinne dieser Anmeldung bedeutet, dass das Dosiersystem nicht unlösbar mit einer wasserführenden Vorrichtung wie beispielsweise einer Geschirrspülmaschine, Waschmaschine, Wäschetrockner oder dergleichen verbunden ist, sondern beispielsweise aus einer Geschirrspülmaschine durch den Benutzer entnehmbar oder in einer Geschirrspülmaschine positionierbar, also eigenständig handhabbar, ist

**[0138]** Gemäß einer alternativen Ausgestaltung der Erfindung ist es auch denkbar, dass das Dosiergerät für den Benutzer nicht lösbar mit einer wasserführenden Vorrichtung wie beispielsweise einer Geschirrspülmaschine, Waschmaschine, Wäschetrockner oder dergleichen verbunden ist und lediglich die Kartusche beweglich ist.

**[0139]** Da die zu dosierenden Zubereitungen je nach beabsichtigtem Verwendungszweck einen pH-Wert zwischen 2

und 12 aufweisen können, sollten alle Komponenten des Dosiersystems, die in Kontakt mit den Zubereitungen kommen, eine entsprechende Säure- und/oder Alkaliresistenz aufweisen. Ferner sollten die diese Komponenten durch eine geeignete Materialauswahl weitestgehend chemisch inert, beispielsweise gegen nichtionische Tenside, Enzyme und/oder Duftstoffe sein.

5

## Kartusche

**[0140]** Unter einer Kartusche im Sinne dieser Anmeldung wird ein Packmittel verstanden, das dazu geeignet ist, fließfähige oder streufähige Zubereitungen zu umhüllen oder zusammenzuhalten und das zur Abgabe der Zubereitung an ein Dosiergerät koppelbar ist.

10

**[0141]** Insbesondere kann eine Kartusche auch mehrere Kammern umfassen, die mit voneinander verschiedenen Zusammensetzungen befüllbar sind. Auch ist es denkbar, dass eine Behältermehrzahl zu einer Kartuscheneinheit angeordnet wird.

15

**[0142]** Es ist vorteilhaft, dass die Kartusche wenigstens eine Auslassöffnung aufweist, die derart angeordnet ist, dass eine schwerkraftbewirkte Zubereitungsfreisetzung aus dem Behälter in der Gebrauchsstellung des Dosiergeräts bewirkt werden kann. Hierdurch werden keine weiteren Fördermittel zur Freisetzung von Zubereitung aus dem Behälter benötigt, wodurch der Aufbau des Dosiergeräts einfach und die Herstellungskosten niedrig gehalten werden können.

20

**[0143]** In einer bevorzugten Ausgestaltungsform der Erfindung ist wenigstens eine zweite Kammer zur Aufnahme wenigstens einer zweiten fließ- oder streufähigen Zubereitung vorgesehen, wobei die zweite Kammer wenigstens eine Auslassöffnung aufweist, die derart angeordnet ist, dass eine schwerkraftbewirkte Produktfreisetzung aus der zweiten Kammer in der Gebrauchsstellung des Dosiergeräts bewirkt ist. Die Anordnung einer zweiten Kammer ist insbesondere dann vorteilhaft, wenn in den voneinander getrennten Behältern Zubereitungen bevoorratet sind, die üblicherweise nicht miteinander lagerstabil sind, wie beispielsweise Bleichmittel und Enzyme.

25

**[0144]** Des Weiteren ist es vorstellbar, dass mehr als zwei, insbesondere drei bis vier Kammern in bzw. an einer Kartusche vorgesehen sind. Insbesondere kann einer der Kammern zur Abgabe von flüchtigen Zubereitungen wie etwa eines Duftstoffs an die Umgebung ausgestaltet sein.

25

**[0145]** In einer weiteren Ausgestaltung der Erfindung ist die Kartusche einstückig ausgebildet. Hierdurch lassen sich die Kartuschen, insbesondere durch geeignete Blasformverfahren, kostengünstig in einem Herstellungsschritt ausbilden. Die Kammern einer Kartusche können hierbei beispielsweise durch Stege oder Materialbrücken voneinander separiert sein.

30

**[0146]** Die Kartusche kann auch mehrstückig durch im Spritzguss hergestellte und anschließend zusammengefügte Bauteile gebildet sein.

35

**[0147]** Ferner ist es denkbar, dass die Kartusche in derart mehrstückig ausgeformt ist, dass wenigstens eine Kammer, vorzugsweise alle Kammern, einzeln aus dem Dosiergerät entnehmbar oder in das Dosiergerät einsetzbar sind. Hierdurch ist es möglich, bei einem unterschiedlich starken Verbrauch einer Zubereitung aus einer Kammer, eine bereits entleerte Kammer auszutauschen, während die übrigen, die noch mit Zubereitung befüllt sein können, in dem Dosiergerät verbleiben. Somit kann ein gezieltes und bedarfsgerechtes Nachfüllen der einzelnen Kammern bzw. deren Zubereitungen erreicht werden.

40

**[0148]** Die Kammern einer Kartusche können durch geeignete Verbindungsmethoden aneinander fixiert sein, so dass eine Behältereinheit gebildet ist. Die Kammern können durch eine geeignete formschlüssige, kraftschlüssige oder stoffschlüssige Verbindung lösbar oder unlösbar gegeneinander fixiert sein. Insbesondere kann die Fixierung durch eine oder mehrere der Verbindungsarten aus der Gruppe der Snap-In Verbindungen, Klettverbindungen, Pressverbindungen, Schmelzverbindungen, Klebverbindungen, Schweißverbindungen, Lötverbindungen, Schraubverbindungen, Keilverbindungen, Klemmverbindungen oder Prellverbindungen erfolgen. Insbesondere kann die Fixierung auch durch einen Schrumpfschlauch (sog. Sleeve) ausgebildet sein, der in einem erwärmten Zustand über die gesamte oder Abschnitte der Kartusche gezogen wird und die Kammern bzw. die Kartusche im abgekühlten Zustand fest umschließt.

45

**[0149]** Um vorteilhafte Restentleerungseigenschaften der Kammern bereitzustellen, kann der Boden der Kammern trichterförmig zur Abgabeöffnung hin geneigt sein. Des Weiteren kann die Innenwand einer Kammer durch geeignete Materialwahl und/oder Oberflächenausgestaltung in derart ausgebildet sein, dass eine geringe Materialanhafung der Zubereitung an der inneren Kammerwand realisiert ist. Auch durch diese Maßnahme lässt sich die Restentleerbarkeit einer Kammer weiter optimieren.

50

**[0150]** Die Kammern einer Kartusche können gleiche oder voneinander verschiedene Füllvolumina aufweisen. Bei einer Konfiguration mit zwei Kammern beträgt das Verhältnis der Behältervolumina bevorzugt 5:1, bei einer Konfiguration mit drei Kammern bevorzugt 4:1:1, wobei diese Konfigurationen insbesondere zur Verwendung in Geschirrspülmaschinen geeignet sind.

55

**[0151]** Wie oben erwähnt, besitzt die Kartusche vorzugsweise 3 Kammern. Für den Einsatz einer derartigen Kartusche in einer Geschirrspülmaschine ist es insbesondere bevorzugt, dass die erste Kammer eine alkalische Reinigungszubereitung, die zweite Kammer eine enzymatische Zubereitung und die dritte Kammer einen Klarspüler beinhaltet, wobei

das Volumenverhältnis der Kammern in etwa 4:1:1 beträgt.

[0152] In oder an einer Kammer kann eine Dosierkammer, in Fließrichtung der Zubereitung vor der Auslassöffnung ausgebildet sein. Durch die Dosierkammer wird die Zubereitungsmenge, die bei der Freisetzung von Zubereitung aus der Kammer an die Umgebung abgegeben werden soll, festgelegt. Dies ist insbesondere dann vorteilhaft, wenn das

5 Verschlusselement des Dosiergeräts, das die Zubereitungsabgabe aus einer Kammer an die Umgebung bewirkt, nur in einen Abgabe- und einen Verschlusszustand ohne Kontrolle der Abgabemenge versetzt werden kann. Durch die Dosierkammer wird dann gewährleistet, dass ohne eine unmittelbare Rückkopplung der abgegebenen Zubereitungsmenge eine vordefinierte Menge an Zubereitung freigesetzt wird. Die Dosierkammern können einstückig oder mehrstufig ausgebaut sein.

10 [0153] Gemäß einer weiteren vorteilhaften Weiterentwicklung der Erfindung weist eine oder weisen mehrere Kammern neben einer Auslassöffnung jeweils eine flüssigkeitsdicht verschließbare Kammeröffnung auf. Durch diese Kammeröffnung ist es beispielsweise ermöglicht, in dieser Kammer aufbewahrte Zubereitung nachzufüllen.

[0154] Zur Belüftung der Kartuschenkammern können insbesondere im Kopfbereich der Kartusche Belüftungsmöglichkeiten vorgesehen sein, um einen Druckausgleich bei fallendem Befüllstand der Kammern zwischen dem Inneren 15 der Kartuschenkammern und der Umgebung zu gewährleisten. Diese Belüftungsmöglichkeiten können beispielsweise als Ventil, insbesondere Silikonventil, Micro-Öffnungen in der Kartuschenwand oder dergleichen ausgebildet sein.

[0155] Sollte gemäß einer weiteren Ausgestaltung nicht die Kartuschenkammern direkt belüftet werden, sondern über das Dosiergerät oder keine Belüftung, z.B. bei der Verwendung flexibler Behältnisse, wie beispielsweise Beutel, vorgesehen sein, so hat dies den Vorteil, dass bei erhöhten Temperaturen im Laufe eines Spülzyklus eines Geschirrspülers 20 durch die Erwärmung des Kammerinhalts ein Druck aufgebaut wird, der die zu dosierenden Zubereitungen in Richtung der Auslassöffnungen drückt, so dass hierdurch eine gute Restentleerbarkeit der Kartusche erreichbar ist. Ferner besteht bei einer derartigen, luftfreien Verpackung nicht die Gefahr einer Oxidation von Substanzen der Zubereitung, was eine Beutelverpackung oder auch Bag-In-Bottle-Verpackung insbesondere für oxidationsempfindliche Zubereitungen zweckmäßig erscheinen lässt.

25 [0156] Die Kartusche weist üblicherweise ein Füllvolumen von <5.000 ml, insbesondere <1.000 ml, bevorzugt <500ml, besonders bevorzugt <250 ml, ganz besonders bevorzugt < 50 ml auf.

[0157] Die Kartusche kann jede beliebige Raumform annehmen. Sie kann beispielsweise würfelförmig, kugelförmig oder plattenartig ausgebildet sein.

[0158] Die Kartusche und das Dosiergerät können insbesondere derart bezüglich ihrer Raumform ausgestaltet sein, 30 dass sie einen möglichst geringen Nutzvolumenverlust insbesondere in einer Geschirrspülmaschine gewährleisten.

[0159] Zur Verwendung des Dosiergeräts in Geschirrspülmaschinen ist es besonders vorteilhaft, das Gerät in Anlehnung an in Geschirrspülmaschinen zu reinigendem Geschirr auszuformen. So kann dieses beispielsweise plattenförmig, 35 in etwa in den Abmessungen eines Tellers, ausgebildet sein. Hierdurch kann das Dosiergerät platzsparend z.B. im Unterkorb des Geschirrspülers positioniert werden. Ferner erschließt sich die richtige Positionierung der Dosiereinheit dem Benutzer unmittelbar intuitiv durch die tellerartige Formgebung. Bevorzugt weist die Kartusche ein Verhältnis von Höhe:Breite:Tiefe zwischen 5:5:1 und 50:50:1, insbesondere bevorzugt von etwa 10:10:1 auf. Durch die "schlanke" Ausbildung des Dosiergeräts und der Kartusche ist es insbesondere möglich, das Gerät in dem unteren Besteckkorb einer Geschirrspülmaschine in den für Teller vorgesehenen Aufnahmen zu positionieren. Dies hat den Vorteil, dass die 40 aus dem Dosiergerät abgegebenen Zubereitungen direkt in die Waschflotte gelangen und nicht an anderem Spülgut anhaften können.

[0160] Üblicherweise sind handelsübliche Haushaltsgeschirrspülmaschinen in derart konzipiert, dass die Anordnung von größerem Spülgut, wie etwa Pfannen oder große Teller, im unteren Korb der Geschirrspülmaschine vorgesehen ist. Um eine nicht optimale Positionierung des Dosiersystems durch den Benutzer im oberen Korb zu vermeiden, ist in einer vorteilhaften Ausgestaltung der Erfindung das Dosiersystem derart dimensioniert, dass eine Positionierung des 45 Dosiersystems lediglich in den dafür vorgesehenen Aufnahmen des unteren Korbes ermöglicht ist. Hierzu können die Breite und die Höhe des Dosiersystems insbesondere zwischen 150mm und 300mm, besonders bevorzugt zwischen 175mm und 250mm gewählt sein.

[0161] Es ist jedoch auch denkbar, die Dosiereinheit in Becherform mit einer im Wesentlichen kreisrunden oder quadratischen Grundfläche auszubilden.

50 [0162] Um hitzeempfindliche Bestandteile einer in einer Kartusche befindlichen Zubereitung vor Wärmeeinwirkung zu schützen, ist es von Vorteil, die Kartusche aus einem Material mit einer geringen Wärmeleitfähigkeit herzustellen.

[0163] Eine weitere Möglichkeit zur Verminderung des Hitzeinflusses auf eine Zubereitung in einer Kammer der Kartusche ist es, die Kammer durch geeignete Maßnahmen zu isolieren z.B. durch die Verwendung von Wärmedämmmaterialien wie etwa Styropor, die die Kammer oder die Kartusche in geeigneter Weise ganz oder teilweise umschließen.

55 [0164] In einer bevorzugten Ausführungsform der Erfindung, weist die Kartusche ein RFID-Etikett auf, dass zumindest Informationen über den Inhalt der Kartusche beinhaltet und das durch die Sensoreinheit auslesbar ist.

[0165] Diese Informationen können verwendet werden, um ein in der Steuereinheit gespeichertes Dosierprogramm auszuwählen. Hierdurch kann sichergestellt werden, dass stets ein für eine bestimmte Zubereitung optimales Dosier-

programm verwendet wird. Es kann auch vorgesehen sein, dass bei nicht Vorhandensein eines RFID-Labels oder bei einem RFID-Label mit einer falschen oder fehlerhaften Kennung, keine Dosierung durch das Dosiergerät erfolgt und statt dessen ein optisches oder akustisches Signal erzeugt wird, dass den Benutzer auf den vorliegenden Fehler hinweist.

**[0166]** Um einen Fehlgebrauch der Kartusche auszuschließen, können die Kartuschen auch strukturelle Elemente aufweisen, die mit korrespondierenden Elementen des Dosiergeräts nach dem Schlüssel-Schloss-Prinzip zusammenwirken, so dass beispielsweise nur Kartuschen eines bestimmten Typs an das Dosiergerät koppelbar sind. Ferner ist es durch diese Ausgestaltung möglich, dass Informationen über die an das Dosiergerät gekoppelten Kartusche an die Steuereinheit übertragen werden, wodurch eine auf den Inhalt des dementsprechenden Behälters abgestimmte Steuerung des Dosiergeräts erfolgen kann.

**[0167]** Die Kartusche ist insbesondere zur Aufnahme von fließfähigen Wasch- oder Reinigungsmittel ausgebildet. Besonders bevorzugt weist eine derartige Kartusche eine Mehrzahl von Kammern zur räumlich separierten Aufnahme jeweils voneinander verschiedener Zubereitungen eines Wasch- oder Reinigungsmittels auf.

Die Kartusche kann so ausgebildet sein, dass sie lösbar oder fest in oder an der Geschirrspülmaschine angeordnet werden kann.

#### 15 Dosiergerät

**[0168]** In dem Dosiergerät sind die zum Betrieb notwendige Steuereinheit, Sensoreinheit sowie wenigstens ein Aktuator integriert. Bevorzugt ist ebenfalls eine Energiequelle in dem Dosiergerät angeordnet.

**[0169]** Vorzugsweise besteht das Dosiergerät aus einem spritzwassergeschütztem Gehäuse, dass das Eindringen von Spritzwasser, wie es beispielsweise bei der Verwendung in einer Geschirrspülmaschine auftreten kann, in das Innere des Dosiergeräts verhindert.

**[0170]** Es ist besonders bevorzugt, dass das Dosiergerät wenigstens eine erste Schnittstelle umfasst, welche in oder an einem wasserführendem Gerät wie insbesondere ein wasserführendes Haushaltsgerät, bevorzugt eine Geschirrspül- oder Waschmaschine ausgebildeten korrespondierenden Schnittstelle in derart zusammenwirkt, dass eine Übertragung von elektrischer Energie von dem wasserführenden Gerät zum Dosiergerät verwirklicht ist.

**[0171]** In einer Ausgestaltung der Erfindung sind die Schnittstellen durch Steckverbinder ausgebildet. In einer weiteren Ausgestaltung können die Schnittstellen in derart ausgebildet sein, dass eine drahtlose Übertragung von elektrischer Energie bewirkt ist.

**[0172]** In einer vorteilhaften Weiterentwicklung der Erfindung ist jeweils eine zweite Schnittstelle am Dosiergerät und dem wasserführenden Gerät, wie etwa einer Geschirrspülmaschine, zur Übertragung von elektromagnetischen Signalen, welche insbesondere Betriebszustands-, Mess- und/oder Steuerinformationen des Dosiergeräts und/oder des wasserführenden Geräts wie einer Geschirrspülmaschine repräsentieren, ausgebildet.

#### 35 Adapter

**[0173]** Durch einen Adapter kann eine einfache Kopplung des Dosiersystems mit einem wasserführendem Haushaltsgerät realisiert. Der Adapter dient der mechanischen und/oder elektrischen Verbindung des Dosiersystems mit dem wasserführenden Haushaltsgerät.

**[0174]** Der Adapter ist, bevorzugt fest, mit einer wasserführenden Leitung des Haushaltsgeräts verbunden. Es ist jedoch auch denkbar, den Adapter für eine Positionierung im oder am Haushaltsgerät vorzusehen, in der der Adapter vom Wasserfluss und/oder Sprühstrahl des Haushaltsgeräts erfasst ist.

**[0175]** Durch den Adapter wird es möglich ein Dosiersystem sowohl für eine autarke als auch "buildin" Version auszuführen. Auch ist es möglich, den Adapter als eine Art Aufladestation für das Dosiersystem auszubilden, in der beispielsweise die Energiequelle des Dosiergeräts aufgeladen wird oder Daten zwischen dem Dosiergerät und dem Adapter ausgetauscht werden.

**[0176]** Der Adapter kann in einer Geschirrspülmaschine an einer der inneren Wände der Spülkammer, insbesondere an der inneren Seite der Geschirrspülmaschinentür, angeordnet sein. Es ist jedoch auch denkbar, dass der Adapter als solches nicht zugänglich für den Benutzer im wasserführenden Haushaltsgerät positioniert ist, so dass das Dosiergerät beispielsweise während der Montage mit dem Haushaltsgerät in den Adapter eingesetzt wird, wobei der Adapter, das Dosiergerät und das Haushaltsgerät in derart ausgebildet sind, dass eine Kartusche vom Benutzer mit dem Dosiergerät gekoppelt werden kann.

**[0177]** Wie eingangs ausgeführt, zeichnen sich die erfindungsgemäßen Reinigungsmittel durch eine besondere physikalische und chemische Stabilität, insbesondere gegenüber Temperaturschwankungen, aus. Die erfindungsgemäßen Reinigungsmittel eignen sich damit ausnehmend für die Dosierung mittels eines im Innenraum einer Wasch- oder Geschirrspülmaschine befindlichen Dosiersystems. Ein derartiges Dosiersystem, das unbeweglich in den Innenraum der Wasch- oder Geschirrspülmaschine integriert sein kann (Maschinenintegriertes Dosiergerät) aber selbstverständlich auch als bewegliche Vorrichtung in den Innenraum eingebracht werden kann (autarkes Dosiergerät), enthält die mehr-

fache zur Durchführung eines maschinellen Reinigungsverfahrens benötigte Menge des Reinigungsmittels.

[0178] Beweglich im Sinne dieser Anmeldung bedeutet, dass das Abgabe- und Dosiersystem nicht unlösbar mit einer Vorrichtung wie beispielsweise einer Geschirrspülmaschine, Waschmaschine, Wäschetrockner oder dergleichen verbunden ist, sondern beispielsweise aus einer Geschirrspülmaschine entnehmbar oder in einer Geschirrspülmaschine positionierbar ist.

[0179] Die Verwendung einer erfindungsgemäßen Reinigungsmittelkombination zur Befüllung

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

mit einer für die mindestens zweimalige, vorzugsweise mindestens viermalige und insbesondere mindestens achtmalige Durchführung eines maschinellen Geschirrspülverfahrens ausreichenden Menge dieser Reinigungsmittelkombination, ist ein weiterer Gegenstand der vorliegenden Anmeldung. Die Reinigungsmittelkombination kann dabei, wie weiter oben ausgeführt, zwei Reinigungsmittelzubereitungen B und C oder alternativ drei Reinigungsmittelzubereitungen A, B und C umfassen. Für die vorgenannte Verwendung eignen sich insbesondere die in den Tabellen 1 bis 6 offenbarten Rezepturen.

[0180] Alternativ zu der erfindungsgemäßen Reinigungsmittelkombination kann selbstverständlich auch eine erfindungsgemäße Reinigungsmittelangebotsform, umfassend die

20 Reinigungsmittelkombination und eine die Reinigungsmittelzubereitungen B und C enthaltende Kartusche zur Befüllung eines Dosiergeräts eingesetzt werden.

[0181] Die Verwendung einer Reinigungsmittelangebotsform als Reinigungsmittelreservoir für

- 25 i) ein unbeweglich in den Innenraum einer Geschirrspülmaschine integriertes Dosiergerät oder
- ii) ein für die Positionierung im Innenraum einer Geschirrspülmaschine vorgesehenes bewegliches Dosiergerät, ist daher ein weiterer Gegenstand der vorliegenden Anmeldung.

[0182] Beansprucht wird insbesondere die Verwendung einer erfindungsgemäßen  
Reinigungsmittelangebotsform zur Befüllung

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

mit einer für die mindestens zweimalige, vorzugsweise mindestens viermalige und insbesondere mindestens achtmalige Durchführung eines maschinellen Geschirrspülverfahrens ausreichenden Menge dieser Reinigungsmittelangebotsform sind ebenfalls Gegenstände dieser Anmeldung. Die Reinigungsmittelangebotsform kann dabei, wie weiter oben ausgeführt, zwei Reinigungsmittelzubereitungen B und C oder alternativ drei Reinigungsmittelzubereitungen A, B und C umfassen. Für die vorgenannte Verwendung eignen sich insbesondere die in den Tabellen 1 bis 6 offenbarten Rezepturen.

[0183] Ein Beispiel für eine unbeweglich Kartusche ist ein unbeweglich in den Innenraum, beispielsweise in die Seitenwand oder die Innenverkleidung der Tür einer Geschirrspülmaschine integrierter Behälter.

[0184] Ein Beispiel für eine bewegliche Kartusche ist ein Behälter, der vom Verbraucher in den Innenraum der Geschirrspülmaschine eingebracht wird und dort während des gesamten Verlaufs eines Reinigungsgangs verbleibt. Eine solche Kartusche ist, beispielsweise durch einfaches Einstellen in den Besteck- oder Geschirrkorb, in den Innenraum integrierbar kann jedoch vom Verbraucher auch wieder aus dem Innenraum der Geschirrspülmaschine entnommen werden.

[0185] Die Dosierung des Reinigungsmittels bzw. der Reinigungsmittelkombination aus der Kartusche in den Innenraum der Geschirrspülmaschine erfolgt wie weiter oben beschrieben vorzugsweise mittels eines von der Kartusche lösaren Dosiergeräts. Ein solches Dosiergerät kann mit der Kartusche mittels einer Haft-, Rast-, Schnapp- oder Steckverbindung verbunden sein. Kartuschen mit unlösbar verbundenem Dosiergerät sind jedoch selbstverständlich auch einsetzbar.

[0186] Die Verwendung einer erfindungsgemäßen Reinigungsmittelangebotsform als  
Reinigungsmittelreservoir für

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

Die Reinigungsmittelangebotsform kann dabei, wie weiter oben ausgeführt, zwei Reinigungsmittelzubereitungen B und C oder alternativ drei Reinigungsmittelzubereitungen A, B und C umfassen. Für die vorgenannte Verwendung eignen sich insbesondere die in den Tabellen 1 bis 6 offenbarten Rezepturen.

**[0187]** Die Verwendung eines erfindungsgemäßen Reinigungsmitteldosiersystems als Reinigungsmittelreservoir für eine Geschirrspülmaschine ist ein weiterer Gegenstand der vorliegenden Anmeldung.

**[0188]** Zwei weitere Gegenstände dieser Anmeldung sind die Verwendung einer erfindungsgemäßen Reinigungsmittelangebotsform, umfassend

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

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

15 c) eine Kartusche für die Reinigungsmittelzubereitungen B und C, in welcher die Reinigungsmittelzubereitungen B und C in voneinander getrennten Aufnahmekammern vorliegen als Reinigungsmittelreservoir für

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

**[0189]** Für die vorgenannte Verwendung eignen sich insbesondere die in den Tabellen 1 bis 5 offenbarten Rezepturen.

**[0190]** Beansprucht wird weiterhin die Verwendung einer erfindungsgemäßen Reinigungsmittelangebotsform, umfassend

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

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

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

d) eine Kartusche für die Reinigungsmittelzubereitungen A, B und C, in welcher die Reinigungsmittelzubereitungen A, B und C in voneinander getrennten Aufnahmekammern vorliegen als Reinigungsmittelreservoir für

- 40 iii) ein unbeweglich in den Innenraum einer Geschirrspülmaschine integriertes Dosiergerät oder  
iv) ein für die Positionierung im Innenraum einer Geschirrspülmaschine vorgesehenes bewegliches Dosiergerät.

Für die vorgenannte Verwendung eignen sich insbesondere die in den Tabellen 1 bis 6 offenbarten Rezepturen.

**[0191]** Zusammenfassend eignen sich sowohl die erfindungsgemäßen Reinigungsmittelkombinationen als auch die erfindungsgemäßen Reinigungsmittelangebotsformen als Nachfüllpackungen für unbeweglich in den Innenraum einer Geschirrspülmaschine integrierte Dosiergeräte als auch für zur Positionierung im Innenraum einer Geschirrspülmaschine vorgesehene bewegliche Dosiergeräte.

**[0192]** Die erfindungsgemäßen Reinigungsmittel und Reinigungsmittelkombinationen werden, wie zuvor ausgeführt, als maschinelle Geschirrspülmittel eingesetzt. In den erfindungsgemäßen Geschirrspülverfahren können selbstverständlich nicht nur die erfindungsgemäßen Reinigungsmittelangebotsformen sondern auch die erfindungsgemäßen Reinigungsmitteldosiersysteme eingesetzt werden.

**[0193]** Maschinelle Geschirrspülverfahren unter Einsatz einer erfindungsgemäßen Reinigungsmittelkombination oder einer erfindungsgemäßen Reinigungsmittelangebotsform oder eines erfindungsgemäßen Reinigungsmitteldosiersystems dadurch gekennzeichnet, dass in ihrem Verlauf aus einer im Innenraum der Geschirrspülmaschine befindlichen Kartusche

55 - eine Teilmenge b der in der Kartusche befindlichen Reinigungsmittelzubereitung B in den Innenraum der Geschirrspülmaschine dosiert wird, wobei eine Restmenge der in der Kartusche befindlichen Reinigungsmittelzubereitung B bis zum Ende des Geschirrspülverfahrens in der Kartusche verbleibt und diese Restmenge mindestens der doppelten, vorzugsweise mindestens der vierfachen und insbesondere mindestens der achtfachen Menge der Teil-

menge b entspricht; und

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

sind ein weiterer Gegenstand der vorliegenden Anmeldung.

Für das vorgenannte Verfahren eignen sich insbesondere die in den Tabellen 1 bis 5 offenbarten Rezepturen.

**[0194]** Bevorzugte maschinelle Geschirrspülverfahren unter Einsatz einer erfindungsgemäßen Reinigungsmittelkombination oder einer erfindungsgemäßen Reinigungsmittelangebotsform oder eines erfindungsgemäßen Reinigungsmitteldosiersystems sind dadurch gekennzeichnet, dass in ihrem Verlauf aus einer im Innenraum der Geschirrspülmaschine befindlichen Kartusche

- eine Teilmenge a der in der Kartusche befindlichen Reinigungsmittelzubereitung A in den Innenraum der Geschirrspülmaschine dosiert wird, wobei eine Restmenge der in der Kartusche befindlichen Reinigungsmittelzubereitung A bis zum Ende des Geschirrspülverfahrens in der Kartusche verbleibt und diese Restmenge mindestens der doppelten, vorzugsweise mindestens der vierfachen und insbesondere mindestens der achtfachen Menge der Teilmenge a entspricht; und

- eine Teilmenge b der in der Kartusche befindlichen Reinigungsmittelzubereitung B in den Innenraum der Geschirrspülmaschine dosiert wird, wobei eine Restmenge der in der Kartusche befindlichen Reinigungsmittelzubereitung B bis zum Ende des Geschirrspülverfahrens in der Kartusche verbleibt und diese Restmenge mindestens der doppelten, vorzugsweise mindestens der vierfachen und insbesondere mindestens der achtfachen Menge der Teilmenge b entspricht; und

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

Für das vorgenannte Verfahren eignen sich insbesondere die in den Tabellen 1 bis 6 offenbarten Rezepturen.

**[0195]** In einer bevorzugten Ausführungsform erfolgt die Dosierung der Reinigungsmittelzubereitung B und der Reinigungsmittelzubereitung C zu unterschiedlichen Zeiten der Reinigungsgang. Maschinelle Geschirrspülverfahren, dadurch gekennzeichnet, dass die Dosierung der Reinigungsmittel B und C zeitversetzt erfolgt, wobei die Dosierung der Reinigungsmittelzubereitung B vorzugsweise im Verlauf des Hauptreinigungsgangs erfolgt, während die Klarspülzusammensetzung C vorzugsweise im Verlauf des Klarspülgangs dosiert wird, sind erfindungsgemäß bevorzugt.

**[0196]** Ein weiterer bevorzugter Gegenstand dieser Anmeldung ist daher ein maschinelles Geschirrspülverfahren unter Einsatz einer erfindungsgemäßen Reinigungsmittelkombination, einer erfindungsgemäßen Reinigungsmittelangebotsform oder eines erfindungsgemäßen Reinigungsmitteldosiersystems, in dessen Verlauf

a) zu einem Zeitpunkt t1 aus einer im Innenraum der Geschirrspülmaschine befindlichen Kartusche eine Teilmenge b der in der Kartusche befindlichen erfindungsgemäßen Reinigungsmittelzubereitung B in den Innenraum der Geschirrspülmaschine dosiert wird, wobei eine Restmenge der in der Kartusche befindlichen Reinigungsmittelzubereitung bis zum Ende des Geschirrspülverfahrens in der Kartusche verbleibt, welche der mindestens doppelten, vorzugsweise der mindestens vierfachen und insbesondere mindestens der achtfachen Menge der Teilmenge b entspricht;

b) zu mindestens einem weiteren Zeitpunkt t2 ≠ t1 aus einer im Innenraum der Geschirrspülmaschine befindlichen Kartusche eine Teilmenge c des in der zweiten Kartusche befindlichen von der erfindungsgemäßen Reinigungsmittelzubereitung B unterschiedliche Reinigungsmittelzubereitung C in den Innenraum der Geschirrspülmaschine dosiert wird, wobei eine Restmenge des in dieser Kartusche befindlichen Reinigungsmittels bis zum Ende des Geschirrspülverfahrens in der Kartusche verbleibt, welche mindestens der doppelten, vorzugsweise mindestens der vierfachen und insbesondere mindestens der achtfachen Menge der Teilmenge c entspricht.

**[0197]** In bevorzugten Ausführungsformen der zuvor beschriebenen maschinellen Geschirrspülverfahren mit zeitversetzter Dosierung der Wasch- oder Reinigungsmittelzubereitungen B und C bzw. A, B und C liegt der Zeitpunkt t2 zeitlich mindestens 1 Minute, vorzugsweise mindestens 2 Minuten und insbesondere zwischen 3 und 20 Minuten vor oder nach dem Zeitpunkt t1 liegt. Vorzugsweise liegt der Zeitpunkt t2 zeitlich mindestens 1 Minute, vorzugsweise mindestens 2 Minuten und insbesondere zwischen 3 und 20 Minuten nach dem Zeitpunkt t1. Für diese Verfahren eignen sich insbe-

sondere die in den Tabellen 1 bis 6 offenbarten Rezepturen.

[0198] Diese Anmeldung beansprucht weiterhin ein maschinelles Geschirrspülverfahren unter Einsatz eines erfindungsgemäßen Reinigungsmittels oder einer erfindungsgemäßen Reinigungsmittelkombination oder einer erfindungsgemäßen Reinigungsmittelangebotsform oder eines erfindungsgemäßen Reinigungsmitteldosiersystems, in dessen Verlauf

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

[0199] Die Verwendung einer erfindungsgemäßen Reinigungsmittelkombination, einer erfindungsgemäßen Reinigungsmittelangebotsform oder eines erfindungsgemäßen Reinigungsmitteldosiersystems zur Geschirreinigung in einem maschinellen Geschirrspülverfahren ist ein letzter Gegenstand der vorliegenden Anmeldung.

## Patentansprüche

1. Reinigungsmittelkombination für die automatische Dosierung beim maschinellen Geschirrspülen, umfassend

- 35 - eine Reinigungsmittelzubereitung B, enthaltend
  - b1) wenigstens ein nichtionisches Tensid und
  - b2) wenigstens ein reinigungsaktives Enzym;
- 40 - eine Klarspülzusammensetzung C, enthaltend
  - c1) wenigstens ein nichtionisches Tensid.

45 2. Reinigungsmittelkombination nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet, dass** mindestens 20 Gew.-%, vorzugsweise zwischen 20 und 80 Gew.-%, besonders bevorzugt zwischen 30 und 75 Gew.-% und insbesondere zwischen 40 und 70 Gew.-% der Gesamtensidmenge der Reinigungsmittelkombination in der Reinigungsmittelzubereitung B enthalten sind.

50 3. Reinigungsmittelkombination nach einem der vorherigen Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet, dass** als nichtionisches Tensid in der Zusammensetzung B und/oder C ein Tensid der allgemeinen Formel  $R^1CH(OH)CH_2O-(CH_2CH_2O)_{10-120}-R^2$  eingesetzt wird, in der  $R^1$  und  $R^2$  unabhängig voneinander für einen linearen oder verzweigten aliphatischen Kohlenwasserstoffrest mit 2 bis 20 Kohlenstoffatomen stehen.

55 4. Reinigungsmittelkombination nach einem der vorherigen Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet, dass** der Gewichtsanteil des nichtionischen Tensids am Gesamtgewicht der Reinigungsmittelzubereitung B zwischen 0,1 und 30 Gew.-%, vorzugsweise zwischen 1,0 und 25 Gew.-%, besonders bevorzugt zwischen 2,0 und 20 Gew.-% und insbesondere zwischen 5,0 und 15 Gew.-% beträgt.

5. Reinigungsmittelkombination nach einem der vorherigen Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet, dass** die Zusammensetzung B und/oder C, bezogen auf ihr Gesamtgewicht, zwischen 5,0 und 80 Gew.-%, vorzugsweise zwischen 10 und 70 Gew.-% und insbesondere zwischen 12 und 60 Gew.-% organische(s) Lösungsmittel enthält.
- 5    6. Reinigungsmittelkombination nach einem der vorherigen Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet, dass** die Reinigungsmittelzubereitung B, bezogen auf ihr Gesamtgewicht, 0,1 bis 30 Gew.-%, vorzugsweise 1,0 bis 25 Gew.-% und insbesondere 2,0 bis 20 Gew.-% Amylase-Zubereitung und/oder 5 bis 50 Gew.-%, bevorzugt 7 bis 40 Gew.-% und insbesondere 10 bis 30 Gew.-% Protease-Zubereitung enthält.
- 10    7. Reinigungsmittelkombination nach einem der vorherigen Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet, dass** die Reinigungsmittelkombination ein weiteres, vorzugsweise flüssiges, Reinigungsmittel A, enthaltend
  - a1) mindestens einen Gerüststoff aus der Gruppe der organischen Komplexbildner und
  - a2) mindestens einen Gerüststoff aus der Gruppe der reinigungsaktiven Polymere umfasst.
- 15    8. Reinigungsmittelkombination nach Anspruch 7, **dadurch gekennzeichnet, dass** die Reinigungsmittelzubereitung A, bezogen auf ihr Gesamtgewicht, 5,0 bis 60 Gew.-%, vorzugsweise 10 bis 50 Gew.-% und insbesondere 15 bis 40 Gew.-% Gerüststoff(e) aus der Gruppe der organischen Komplexbilder enthält.
- 20    9. Verwendung einer Reinigungsmittelkombination nach einem der Ansprüche 1 bis 8 zur Befüllung
  - i) einer unbeweglich in den Innenraum einer Geschirrspülmaschine integrierten Kartusche eines Dosiersystems oder
  - ii) einer für die Positionierung im Innenraum einer Geschirrspülmaschine vorgesehenen beweglichen Kartusche eines Dosiersystems

mit einer für die mindestens zweimalige, vorzugsweise mindestens viermalige und insbesondere mindestens achtmalige Durchführung eines maschinellen Geschirrspülverfahrens ausreichenden Menge dieser Reinigungsmittelkombination.
- 30    10. Reinigungsmittelangebotsform, umfassend
  - a) eine Reinigungsmittelkombination nach einem der Ansprüche 1 bis 8 in einer für die mindestens zweimalige, vorzugsweise mindestens viermalige und insbesondere mindestens achtmalige Durchführung eines maschinellen Geschirrspülverfahrens ausreichenden Menge;
  - 35    b) eine Kartusche für die Reinigungsmittelkombination, in der die vorzugsweise flüssigen Reinigungsmittel B und C getrennt voneinander vorliegen.
- 40    11. Verwendung einer Reinigungsmittelangebotsform gemäß Anspruch 10 als Reinigungsmittelreservoir für
  - i) ein unbeweglich in den Innenraum einer Geschirrspülmaschine integriertes Dosiergerät oder
  - ii) ein für die Positionierung im Innenraum einer Geschirrspülmaschine vorgesehenes bewegliches Dosiergerät.
- 45    12. Reinigungsmitteldosiersystem, umfassend
  - a) eine Reinigungsmittelkombination nach einem der Ansprüche 1 bis 8 in einer für die mindestens zweimalige, vorzugsweise mindestens viermalige und insbesondere mindestens achtmalige Durchführung eines maschinellen Geschirrspülverfahrens ausreichenden Menge;
  - 50    b) eine Kartusche für die Reinigungsmittelkombination, in der die vorzugsweise flüssigen Reinigungsmittel B und C getrennt voneinander vorliegen;
  - c) ein mit der Kartusche lösbar verbundenes Dosiergerät.
- 55    13. Verwendung einer Reinigungsmittelkombination nach einem der Ansprüche 1 bis 8, einer Reinigungsmittelangebotsform nach Anspruch 10 oder eines Reinigungsmitteldosiersystems nach Anspruch 12 zur Geschirreinigung in einem maschinellen Geschirrspülverfahren.
14. Maschinelles Geschirrspülverfahren unter Einsatz einer Reinigungsmittelkombination nach einem der Ansprüche 1 bis 8 oder einer Reinigungsmittelangebotsform nach Anspruch 10 oder eines Reinigungsmitteldosiersystems nach

Anspruch 12, **dadurch gekennzeichnet, dass** in seinem Verlauf aus einer im Innenraum der Geschirrspülmaschine befindlichen Kartusche

- 5            - eine Teilmenge b der in der Kartusche befindlichen Reinigungsmittelzubereitung B in den Innenraum der Geschirrspülmaschine dosiert wird, wobei eine Restmenge der in der Kartusche befindlichen Reinigungsmittelzubereitung B bis zum Ende des Geschirrspülverfahrens in der Kartusche verbleibt und diese Restmenge mindestens der doppelten, vorzugsweise mindestens der vierfachen und insbesondere mindestens der achtfachen Menge der Teilmenge b entspricht; und
- 10          - eine Teilmenge c der in der Kartusche befindlichen Reinigungsmittelzubereitung C in den Innenraum der Geschirrspülmaschine dosiert wird, wobei eine Restmenge der in der Kartusche befindlichen Reinigungsmittelzubereitung C bis zum Ende des Geschirrspülverfahrens in der Kartusche verbleibt und diese Restmenge mindestens der doppelten, vorzugsweise mindestens der vierfachen und insbesondere mindestens der achtfachen Menge der Teilmenge c entspricht.
- 15          **15.** Maschinelles Geschirrspülverfahren nach Anspruch 14, **dadurch gekennzeichnet, dass** die Dosierung der Reinigungsmittel B und C zeitversetzt erfolgt, wobei die Dosierung der Reinigungsmittelzubereitung B vorzugsweise im Verlauf des Hauptreinigungsgangs erfolgt, während die Klarspülzusammensetzung C vorzugsweise im Verlauf des Klarspülgangs dosiert wird.

20

25

30

35

40

45

50

55



## EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

Nummer der Anmeldung  
EP 17 18 1064

5

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betrieff Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (IPC)
10	X EP 1 026 230 A1 (UNILEVER PLC [GB]; UNILEVER NV [NL]) 9. August 2000 (2000-08-09) * Absätze [0036] - [0037], [0056] - [0057], [0079] - [0082], [0100]; Ansprüche; Beispiele *	1-15	INV. C11D17/04 C11D11/00 C11D3/386 C11D1/72 A47L15/44
15	X EP 0 561 446 A2 (UNILEVER NV [NL]; UNILEVER PLC [GB]) 22. September 1993 (1993-09-22) * Seite 3, Zeilen 26-29; Ansprüche; Beispiele 2-3 *	1-15	
20	X DE 10 2007 042857 A1 (HENKEL AG & CO KGAA [DE]) 12. März 2009 (2009-03-12) * Absätze [0198], [0229]; Ansprüche; Beispiele *	1-15	
25	X DE 10 2007 039655 A1 (HENKEL AG & CO KGAA [DE]) 26. Februar 2009 (2009-02-26) * Absätze [0012], [0034], [0034], [0052] - [0053], [0062] - [0064], [0095], [0156] - [0168]; Ansprüche; Beispiele *	1-15	
30			RECHERCHIERTE SACHGEBiete (IPC)
35			C11D A47L
40			
45			
50	1 Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt		
55	Recherchenort München	Abschlußdatum der Recherche 8. September 2017	Prüfer Pfannenstein, Heide
KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTE			
X : von besonderer Bedeutung allein betrachtet Y : von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer anderen Veröffentlichung derselben Kategorie A : technologischer Hintergrund O : nichtschriftliche Offenbarung P : Zwischenliteratur			
T : der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze E : älteres Patentdokument, das jedoch erst am oder nach dem Anmelde datum veröffentlicht worden ist D : in der Anmeldung angeführtes Dokument L : aus anderen Gründen angeführtes Dokument ..... & : Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument			

**ANHANG ZUM EUROPÄISCHEN RECHERCHENBERICHT  
ÜBER DIE EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG NR.**

EP 17 18 1064

5 In diesem Anhang sind die Mitglieder der Patentfamilien der im obengenannten europäischen Recherchenbericht angeführten Patendokumente angegeben.  
Die Angaben über die Familienmitglieder entsprechen dem Stand der Datei des Europäischen Patentamts am  
Diese Angaben dienen nur zur Unterrichtung und erfolgen ohne Gewähr.

08-09-2017

10	Im Recherchenbericht angeführtes Patendokument	Datum der Veröffentlichung		Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung	
15	EP 1026230 A1	09-08-2000	AR	022520 A1	04-09-2002	
			AU	2293500 A	25-08-2000	
			EP	1026230 A1	09-08-2000	
			FR	2789291 A1	11-08-2000	
			GB	2346319 A	09-08-2000	
			IT	T0200000024 U1	06-08-2001	
			PT	102413 A	31-08-2000	
			WO	0046341 A1	10-08-2000	
20	<hr/>					
25	EP 0561446 A2	22-09-1993	DE	69319643 D1	20-08-1998	
			DE	69319643 T2	17-12-1998	
			EP	0561446 A2	22-09-1993	
			ES	2121047 T3	16-11-1998	
30	DE 102007042857 A1	12-03-2009	DE	102007042857 A1	12-03-2009	
			EP	2190337 A1	02-06-2010	
			KR	20100069647 A	24-06-2010	
			US	2010163076 A1	01-07-2010	
			WO	2009034067 A1	19-03-2009	
			<hr/>			
35	DE 102007039655 A1	26-02-2009	CA	2697247 A1	26-02-2009	
			CN	101784649 A	21-07-2010	
			DE	102007039655 A1	26-02-2009	
			EP	2181185 A1	05-05-2010	
			KR	20100046018 A	04-05-2010	
			RU	2010110434 A	27-09-2011	
			US	2010216683 A1	26-08-2010	
40	<hr/>					
45						
50						
55						

EPO FORM P0461

Für nähere Einzelheiten zu diesem Anhang : siehe Amtsblatt des Europäischen Patentamts, Nr.12/82

**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**

- EP 1759624 A2 [0005]
- DE 102005062479 A1 [0005]
- DE 2038103, Henkel [0007]
- EP 646170 B1 [0007]