

(19)



(11)

EP 3 353 273 B2

(12)

NEUE EUROPÄISCHE PATENTSCHRIFT
Nach dem Einspruchsverfahren

(45) Veröffentlichungstag und Bekanntmachung des
Hinweises auf die Entscheidung über den Einspruch:
06.12.2023 Patentblatt 2023/49

(51) Internationale Patentklassifikation (IPC):
C11D 3/20 (2006.01) C11D 11/00 (2006.01)

(45) Hinweis auf die Patenterteilung:
24.02.2021 Patentblatt 2021/08

(52) Gemeinsame Patentklassifikation (CPC):
C11D 3/2086; C11D 11/0023; C11D 11/0041

(21) Anmeldenummer: **16770918.7**

(86) Internationale Anmeldenummer:
PCT/EP2016/072357

(22) Anmeldetag: **21.09.2016**

(87) Internationale Veröffentlichungsnummer:
WO 2017/050796 (30.03.2017 Gazette 2017/13)

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

METHOD FOR THE CARE AND CLEANING OF AN AUTOMATIC DISHWASHER

PROCÉDÉ POUR L'ENTRETIEN ET LE NETTOYAGE D'UN LAVE-VAISSELLE AUTOMATIQUE

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

(30) Priorität: **25.09.2015 DE 102015218475**

(43) Veröffentlichungstag der Anmeldung:
01.08.2018 Patentblatt 2018/31

(73) Patentinhaber: **Henkel AG & Co. KGaA
40589 Düsseldorf (DE)**

(72) Erfinder:
• **WEBER, Thomas**
35037 Marburg (DE)
• **BELLOMI, Luca**
40627 Düsseldorf (DE)
• **JANKE, Hans Hartmut**
41352 Korschenbroich (DE)

- **BLANK, Volker**
51375 Leverkusen (DE)
- **VOCKENROTH, Inga Kerstin**
40597 Düsseldorf (DE)
- **WRUBBEL, Noelle**
40591 Düsseldorf (DE)
- **ZIPFEL, Johannes**
40593 Düsseldorf (DE)
- **PAULUS, Thomas**
40597 Düsseldorf (DE)

(56) Entgegenhaltungen:
EP-A1- 1 679 363 EP-A1- 2 333 042
WO-A1-03/035819 WO-A1-2007/068920
DE-A1- 2 259 830 DE-U1- 20 022 229
US-A1- 2003 148 907 US-A1- 2011 139 182
US-A1- 2015 252 301

EP 3 353 273 B2

Beschreibung

[0001] Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zur Pflege und Reinigung von automatischen Geschirrspülmaschinen, das Fett- und Kalkablagerungen in einer automatischen Geschirrspülmaschine beseitigt und zusammen mit einem maschinellen Geschirrspülmittel in einem normalen Geschirrspülgang einsetzbar ist.

[0002] Die zunehmende Verwendung von Niedrigtemperatur- und Kurzprogrammen bei automatischen Geschirrspülmaschinen führt dazu, dass weniger Fettrückstände entfernt werden. Dies kann zu einer Ansammlung dieser Rückstände führen. Genauso wie Kalkablagerungen, die sich mit der Zeit im Innenraum der Geschirrspülmaschine bilden, können diese Fettablagerungen die Spülleistung beeinträchtigen und Defekte der Geschirrspülmaschine hervorrufen. Weiterhin kann Fehlbedienung im Haushalt, beispielsweise unzureichende Entfernung von Speiseresten vom Spülgut, Vernachlässigung der Reinigung der Maschine, Unterschätzung der Wasserhärte und Unterlassen des Auffüllens des Salztanks für die Enthärteranlage der Maschine, zu Fett- und/ oder Kalkablagerungen kommen. Die Ablagerungen stellen dabei nicht nur ein technisches, sondern auch ein ästhetisches Problem dar. Weiterhin stellen Speisereste und Verschmutzungen, insbesondere im Sieb der Spülmaschine, einen Nährboden für unerwünschte Keime dar.

[0003] Pflegemittel zur Beseitigung solcher Ablagerungen sind im Stand der Technik bekannt. Die bekannten Pflegemittel werden allerdings nicht bei den normalen Geschirrspülprogrammen zur Reinigung von Geschirr zusammen mit einem Geschirrspülmittel eingesetzt, sondern üblicherweise in die leere Geschirrspülmaschine dosiert. Das ist insbesondere dadurch begründet, dass die bekannten Pflegemittel die Reinigungswirkung üblicher Geschirrspülmittel stark negativ beeinflussen. Um die Anwendung solcher Pflegemittel für den Verbraucher zu vereinfachen, ist es allerdings wünschenswert, Pflegemittel bereitzustellen, die zusammen mit einem Geschirrspülmittel in einem normalen Reinigungszyklus zur Reinigung von schmutzigem Geschirr eingesetzt werden können und dabei den Innenraum der Geschirrspülmaschine effizient von unerwünschten Fett- und Kalkablagerungen befreien, ohne die Reinigungswirkung auf das angeschmutzte Geschirr deutlich zu verschlechtern bzw. nicht wesentlich nachteilig zu beeinflussen.

[0004] Es wurde nun gefunden, dass Pflegemittel, die mindestens ein nichtionisches Tensid und mindestens eine Säure oder ein Puffersystem umfassend mindestens eine Säure und mindestens eine Base enthalten und die in einer Lösung von 10 Gew.-% in Wasser einen pH-Wert von <6,5 aufweisen, diese Anforderungen erfüllen, indem sie sehr gute fett- und kalklösende Eigenschaften aufweisen, sowie die Reinigungsleistung des Geschirrspülmittels für das Geschirr nicht wesentlich beeinflussen.

[0005] Die US20030148907 A1 offenbart Maschinenreiniger, die sich erst bei Temperaturen über 49 °C auflösen sollen.

[0006] In der US-Patentanmeldung US 20110139182 wird die Verwendung eines Geschirrspülmittels, welches mindestens 250 ppm nichtionisches Tensid in dem Geschirrspülgang freisetzt, zur Reinigung der inneren Teile eines Geschirrspülers offenbart.

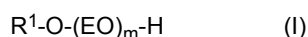
[0007] Die WO03035819 A1 beschreibt zwei- oder mehrphasige Tabletten zur Verhinderung von Filmbildung auf Gläsern während des Geschirrspülens.

[0008] Aus der EP1679363 A1 geht ein Reinigungsprodukt mit einem pH-Wert zwischen 1,8 und 2,6 hervor, das in Abwesenheit einer Beladung mit Geschirr eingesetzt wird.

[0009] Die DE2259830 A1 sowie die DE20022229U betreffen jeweils Kombinationen aus Reinigungs- und Klarspülmittel.

[0010] In einem ersten Aspekt richtet sich die vorliegende Erfindung folglich auf Verfahren zur Reinigung und/oder Pflege einer automatischen Geschirrspülmaschine, dadurch gekennzeichnet, dass in einem normalen Reinigungszyklus zur Reinigung von Spülgut, insbesondere schmutzigem Geschirr, mit einem maschinellen Geschirrspülmittel ein getrennt vom Geschirrspülmittel formuliertes Pflegemittel für automatische Geschirrspülmaschinen zudosiert wird, wobei das Pflegemittel (a) mindestens ein nichtionisches Tensid, vorzugsweise ein Fettalkoholalkoxylat, und (b) mindestens eine Säure oder ein Puffersystem aus mindestens einer Säure und mindestens einer Base enthält, und wobei eine 10 Gew.-%ige Lösung des Pflegemittels in Wasser bei 20°C einen pH-Wert von <6,5, vorzugsweise <6,0, noch bevorzugter 5,0-5,6 aufweist, wobei sich das Pflegemittel in einer wasserlöslichen Verpackung, insbesondere in einer Polyvinylalkohol-haltigen Folie, befindet und

dass mindestens ein nichtionisches Tensid ein Fettalkoholethoxylat der Formel (I) ist,



wobei R¹ eine lineare oder verzweigte, substituierte oder unsubstituierte Alkylgruppe mit 12 bis 24 C-Atomen ist;

EO eine Ethylenoxid-Einheit ist; und

m 10 bis 50 ist.

[0011] In den erfindungsgemäßen Verfahren wird das Pflegemittel zusammen mit einem maschinellen Geschirrspülmittel in einem normalen Reinigungszyklus zur Reinigung von schmutzigem Spülgut, d.h. in Anwesenheit von zu reinigendem Spülgut (bzw. Geschirr), eingesetzt. Dies hat den Vorteil, dass ein Leerlauf der Maschine bei hohen Wassertemperaturen vermieden wird. Energie und Wasser werden somit nicht verschwendet. Weiterhin muss der Verbraucher die Maschine im täglichen Betrieb nicht leer räumen, sondern kann gleichzeitig mit dem Geschirr auch die Maschine reinigen. Aufgrund dieses minimalen Aufwands für den Verbraucher wird eine regelmäßige Reinigung der Maschine erleichtert. Es kommt in einem solchen Fall erst gar nicht zur Ansammlung hartnäckiger und nur unter harschen Bedingungen entfernbaren Verschmutzungen der Geschirrspülmaschine. Des Weiteren wird durch die gleichzeitige Nutzung des Pflegemittels im üblichen Geschirreinigungszyklus mit Spülgut Zeit, Wasser und Energie gespart. Auch werden die Speisereste und Verschmutzungen, insbesondere im Sieb der Spülmaschine, die einen Nährboden für ungewünschte Keime darstellen, deutlich reduziert und tragen somit zu einer Verbesserung des mikrobiologischen Zustands der Maschine bei

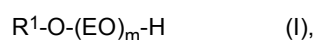
[0012] "Mindestens ein", wie hierin verwendet, schließt ein, ist aber nicht begrenzt auf, 1, 2, 3, 4, 5, 6 und mehr.

[0013] Die in dieser Anmeldung genannten Angaben in Gew.-% beziehen sich, soweit nichts anderes erwähnt, auf den Aktivstoffgehalt in g bezogen auf das Gewicht der gesamten Zusammensetzung in g.

[0014] "Normaler Reinigungszyklus", wie hierin verwendet, bezieht sich auf ein Programm zum Reinigen von Spülgut (Geschirr) einer automatischen Geschirrspülmaschine. Ein solcher Reinigungszyklus kann einen oder mehrere Vorspülschritte, einen oder mehrere Hauptspülschritte und einen oder mehrere Trocknungsschritte umfassen. Ein solcher Reinigungszyklus beinhaltet das automatische Reinigen/Spülen von verschmutztem Spülgut bzw. Geschirr.

[0015] Diese und weitere Aspekte, Merkmale und Vorteile der Erfindung werden für den Fachmann aus dem Studium der folgenden detaillierten Beschreibung und Ansprüche ersichtlich. Dabei kann jedes Merkmal aus einem Aspekt der Erfindung in jedem anderen Aspekt der Erfindung eingesetzt werden. Ferner ist es selbstverständlich, dass die hierin enthaltenen Beispiele die Erfindung beschreiben und veranschaulichen sollen, diese aber nicht einschränken und insbesondere die Erfindung nicht auf diese Beispiele beschränkt ist. Alle Prozentangaben sind, sofern nicht anders angegeben, Gewichts-%. Numerische Bereiche, die in dem Format "von x bis y" angegeben sind, schließen die genannten Werte ein. Wenn mehrere bevorzugte numerische Bereiche in diesem Format angegeben sind, ist es selbstverständlich, dass alle Bereiche, die durch die Kombination der verschiedenen Endpunkte entstehen, ebenfalls erfasst werden.

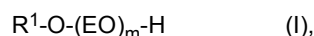
[0016] In bevorzugten Ausführungsformen hat das Fettalkoholethoxylat die Formel (I)



wobei

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

[0017] In besonders bevorzugten Ausführungsformen hat das Fettalkoholethoxylat die Formel (I)



wobei

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

[0018] In einer Ausführungsform ist die Alkylgruppe R^1 eine lineare, vorzugsweise unsubstituierte, Alkylgruppe mit 16 bis 18 C-Atomen.

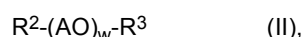
[0019] Das Fettalkoholalkoxylat, bevorzugt das Fettalkoholethoxylat, insbesondere das Fettalkoholethoxylat der Formel (I) ist in dem Pflegemittel in einer Menge von von 1 bis 40 Gew.%, vorzugsweise 2 bis 20 Gew.%, besonders bevorzugt 5 bis 15 Gew.% bezogen auf das Pflegemittel enthalten. Derartige Mengen sind erforderlich um eine ausreichende Fettlösung und -entfernung zu gewährleisten.

[0020] Die absolute Menge des mindestens einen Fettalkoholalkoxylats, bevorzugt Fettalkoholethoxylats, insbesondere Fettalkoholethoxylats der Formel (I) in der Zusammensetzung beträgt 0,1 bis 4 g/job, vorzugsweise 1 bis 3 g/job, insbesondere 1,5 bis 2,5 g/job, beispielsweise 2 g/job. Die Angabe "g/job" bedeutet in diesem Zusammenhang, dass das Pflegemittel in einer für eine einmalige Anwendung gedachten Menge und Form die genannte Menge an Fettalko-

holethoxylat enthält. Es hat sich gezeigt, dass sich insbesondere mit Mengen des Pflegemittels von 10 g und mehr, typischerweise 10 bis 50 g, vorzugsweise 15 bis 30 g, insbesondere 20 bis 25g, pro Anwendung gute Ergebnisse bei der Fett- und Kalkablösung erzielen lassen. In verschiedenen Ausführungsformen ist die Menge an Pflegemittel so bemessen, dass das Pflegemittel den pH-Wert der Spülflotte absenkt, vorzugsweise um bis zu maximal 2 Einheiten, noch bevorzugter auf einen pH-Wert im Bereich von größer 7 bis kleiner dem pH-Wert der Spülflotte in Abwesenheit des Pflegemittels, am bevorzugtesten auf einen pH-Wert im Bereich von größer 8 bis kleiner dem pH-Wert der Spülflotte in Abwesenheit des Pflegemittels. "pH-Wert der Spülflotte in Abwesenheit des Pflegemittels" bezieht sich auf den pH-Wert der Spülflotte in Anwesenheit von nur dem maschinellen Geschirrspülmittel aber ohne das erfindungsgemäße Pflegemittel.

[0021] Das Fettalkoholalkoxylat, bevorzugt das Fettalkoholethoxylat, insbesondere das Fettalkoholethoxylat der Formel (I) ist vorzugsweise ein bei Standardbedingungen (Temperatur 25°C, Druck 1013 mbar) festes Fettalkoholethoxylat und kann vorzugsweise in Form eines Pulvers oder Granulats eingesetzt werden.

[0022] in verschiedenen Ausführungsformen enthalten die hierin beschriebenen Mittel mindestens ein zweites Fettalkoholalkoxylat der Formel (II)



wobei,

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

[0023] In verschiedenen Ausführungsformen, beträgt das Verhältnis der Ethylenoxid-Einheiten und der höheren Alkylenoxid-Einheiten in dem Fettalkoholalkoxylat der Formel (II) 12:1 bis 1:1, vorzugsweise 10:1 bis 2:1, insbesondere 6:1 bis 3:1. Besonders bevorzugt sind solche Fettalkoholalkoxylate der Formel (II), bei denen R^2 eine lineare Alkylgruppe mit 12-16 C-Atomen sowie $R^3=H$ und $w=10$ bis 30 ist.

[0024] Das Fettalkoholalkoxylat der Formel (II) ist in dem Pflegemittel insbesondere in einer Menge von 0,01 bis 3 Gew.%, vorzugsweise 0,1 bis 2 Gew.%, noch bevorzugter 1 Gew.% bezogen auf die Zusammensetzung enthalten. Die absolute Menge des Fettalkoholalkoxylats der Formel (II) in der Zusammensetzung beträgt insbesondere 0,001 bis 3 g/job, vorzugsweise 0,01 bis 1 g/job, noch bevorzugter 0,1 bis 0,5, ganz besonders bevorzugt 0,2 g/job. In verschiedenen optionalen Ausführungsformen der Erfindung beträgt das Gewichts-Verhältnis des Fettalkoholalkoxylats, bevorzugt des Fettalkoholethoxylats, insbesondere des Fettalkoholethoxylats der Formel (I) und des Fettalkoholalkoxylats der Formel (II) 20:1 bis 1:1, vorzugsweise 15:1 bis 5:1, insbesondere 10:1.

[0025] Bevorzugt sind Kombinationen von 1 bis 18 Gew.-% eines Fettalkoholethoxylats der Formel (I) mit 0,1 bis 2 Gew.-% eines Fettalkoholalkoxylats der Formel (II), insbesondere Kombinationen von 6 bis 13 Gew.-% eines Fettalkoholethoxylats der Formel (I) mit 0,1 bis 2 Gew.-% eines Fettalkoholalkoxylats der Formel (II), beispielsweise auch 9 bis 10 Gew.-% eines Fettalkoholethoxylats der Formel (I) mit 0,1 bis 2 Gew.-% eines Fettalkoholalkoxylats der Formel (II). Es ist bei den vorstehend genannten Kombinationen insbesondere bevorzugt, wenn das Fettalkoholethoxylat gemäß Formel (I) folgende Parameter aufweist: R^1 = linear C16-18 Alkyl-, $m=25$ und/oder das Fettalkoholalkoxylat gemäß Formel (II), wobei R^2 eine lineare Alkylgruppe mit 12-16 C-Atomen sowie $R^3=H$ und $w=10$ bis 30 ist.

[0026] Bevorzugt sind weiterhin Kombinationen von 1 bis 18 Gew.-% eines Fettalkoholethoxylats der Formel (I) mit 0,5 bis 1,5 Gew.-% eines Fettalkoholalkoxylats der Formel (II), insbesondere Kombinationen von 6 bis 13 Gew.-% eines Fettalkoholethoxylats der Formel (I) mit 0,5 bis 1,5 Gew.-% eines Fettalkoholalkoxylats der Formel (II), beispielsweise auch 9 bis 10 Gew.-% eines Fettalkoholethoxylats der Formel (I) mit 0,5 bis 1,5 Gew.-% eines Fettalkoholalkoxylats der Formel (II). Es ist bei den vorstehend genannten Kombinationen insbesondere bevorzugt, wenn das Fettalkoholethoxylat gemäß Formel (I) folgende Parameter aufweist: R^1 = linear C16-18 Alkyl-, $m=25$ und/oder das Fettalkoholalkoxylat gemäß Formel (II), wobei R^2 eine lineare Alkylgruppe mit 12-16 C-Atomen sowie $R^3=H$ und $w=10$ bis 30 ist.

[0027] Das Fettalkoholethoxylat der Formel (II) ist vorzugsweise ebenfalls ein bei Standardbedingungen (Temperatur 25°C, Druck 1013 mbar) festes Fettalkoholethoxylat und wird vorzugsweise auch in Form eines Pulvers oder Granulats eingesetzt.

[0028] Die hierin beschriebenen Mittel können mindestens ein weiteres nichtionisches Tensid enthalten. Als nichtionische Tenside können dabei alle dem Fachmann bekannten nichtionischen Tenside eingesetzt werden.

[0029] Als nichtionische Tenside eignen sich beispielsweise Alkylglykoside der allgemeinen Formel $RO(G)_x$, in der R einem primären lineare oder methylverzweigten, insbesondere in 2-Stellung methylverzweigten aliphatischen Rest mit

8 bis 22, vorzugsweise 12 bis 18 C-Atomen entspricht und G das Symbol ist, das für eine Glykose-Einheit mit 5 oder 6 C-Atomen, vorzugsweise für Glucose, steht. Der Oligomerisierungsgrad x, der die Verteilung von Monoglykosiden und Oligoglykosiden angibt, ist eine beliebige Zahl zwischen 1 und 10; vorzugsweise liegt x bei 1,2 bis 1,4.

[0030] Eine weitere Klasse einsetzbarer nichtionischer Tenside sind alkoxylierte, vorzugsweise ethoxylierte oder ethoxylierte und propoxylierte Fettsäurealkylester, vorzugsweise mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen in der Alkylkette.

[0031] Auch nichtionische Tenside vom Typ der Aminoxide, beispielsweise N-Kokosalkyl-N,N-dimethylaminoxid und N-Talgalkyl-N,N-dihydroxyethylaminoxid, und der Fettsäurealkanolamide können geeignet sein. Die Menge dieser nichtionischen Tenside beträgt vorzugsweise nicht mehr als die der ethoxylierten Fettalkohole, insbesondere nicht mehr als die Hälfte davon.

[0032] Weitere geeignete Tenside sind die als PHFA bekannten Polyhydroxyfettsäureamide.

[0033] Schließlich können auch weitere schwachschäumende nichtionische Tenside aus der Gruppe der alkoxylierten Alkohole eingesetzt werden.

[0034] Die hierin beschriebenen Pflegezusammensetzungen enthalten ferner pH-Regulatoren in Form mindestens einer Säure bzw. eines Puffersystems, das mindestens eine Säure und mindestens eine Base enthält. Darüber kann der pH-Wert des Mittels derart eingestellt werden, dass eine 10-%ige Lösung (w/w) in destilliertem Wasser bei 20°C einen pH-Wert von <6,5, vorzugsweise <6,0 aufweist. Bevorzugt liegt dieser pH-Wert zwischen 4,7 und 6,4, insbesondere zwischen 5,0 und 6,0, ganz besonders bevorzugt zwischen 5,0 und 5,6. Bevorzugt werden als Säure organische Säuren, wie beispielsweise Zitronensäure, Oxalsäure oder deren Hydrate, ganz besonders bevorzugt Zitronensäure eingesetzt. Generell sind als Säuren Polycarbonsäuren geeignet, wobei unter Polycarbonsäuren solche Carbonsäuren verstanden werden, die mehr als eine Säurefunktion tragen. Beispielsweise sind dies Oxalsäure, Zitronensäure, Adipinsäure, Bernsteinsäure, Glutarsäure, Äpfelsäure, Weinsäure, Maleinsäure, Fumarsäure, Zuckersäuren, Aminocarbonsäuren, Nitriolotriessigsäure (NTA), sofern ein derartiger Einsatz aus ökologischen Gründen nicht zu beanstanden ist, sowie Mischungen aus diesen.

[0035] Vertreter der Aminocarbonsäuren schließen Asparaginsäure, Methylglycindiessigsäure (MGDA) sowie Glutaminsäure (GLDA) oder Ethylendiamindiessigsäure ein. Ebenfalls geeignet sind Iminodibernsteinsäure (IDS) und Iminodiessigsäure (IDA). Es ist allerdings bevorzugt, dass die eingesetzten Säuren keine Aminocarbonsäuren sind.

[0036] Geeignete Basen sind alle im Stand der Technik für Geschirrspülmittel bekannten Basen. Es ist allerdings bevorzugt, dass in dem Puffersystem aus Säure und Base, die zu der Säure korrespondierende Base eingesetzt wird, d.h. beispielsweise Citrat wenn als Säure Zitronensäure verwendet wird. Vorzugsweise werden daher organische Säuren und ihre korrespondierenden Basen eingesetzt.

[0037] Die Säure bzw. das Puffersystem aus Säure und Base ist in dem Pflegemittel in einer Menge von von 1 bis 80 Gew.%, vorzugsweise 5 bis 60 Gew.%, besonders bevorzugt 20 bis 45 Gew.% bezogen auf das Pflegemittel, bezogen auf die jeweilige (kristall-)wasserfreie Form, enthalten. Derartige Mengen sind erforderlich um eine ausreichende Kalkentfernung zu gewährleisten.

[0038] Die absolute Menge der mindestens einen Säure oder des Puffersystems in der Zusammensetzung beträgt, bezogen auf die jeweilige (kristall-)wasserfreie Form, 0,2 bis 16 g/job, vorzugsweise 3 bis 10 g/job, besonders bevorzugt 4 bis 9 g/job, beispielsweise 7 bis 8 g/job. Wenn ein Puffersystem aus Säure und Base eingesetzt wird, beziehen sich die angegebenen Mengen auf die Summe aus Säure und Base. Beispielsweise können von 2 bis 5 g/job, vorzugsweise 2,1 bis 4,6 g/job, noch bevorzugter 4 bis 4,6 g/job Säure, beispielsweise Zitronensäure, und von 2 bis 5 g/job, vorzugsweise 2 bis 4 g/job, noch bevorzugter 3 bis 3,5 g/job Base, beispielsweise Citrat, eingesetzt werden. Es ist selbstverständlich, dass die Mengen an Säure und Base in dem Puffersystem so gewählt werden müssen, dass der gewünschte pH-Bereich erzielt wird.

[0039] Die eingesetzten Säure und ggf. auch Basen sind vorzugsweise bei Standardbedingungen (Temperatur 25°C, Druck 1013 mbar) fest und können vorzugsweise in Form eines Pulvers, feinkristallin oder in Form eines Granulats eingesetzt werden.

[0040] Die erfindungsgemäßen Mittel können mindestens einen weiteren Bestandteil enthalten, vorzugsweise ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus weiteren Tensiden, insbesondere anionischen Tensiden, weiteren Gerüststoffen, Enzymen, Verdickern, Sequestrierungsmitteln, Elektrolyten, Korrosionsinhibitoren, insbesondere Silberschutzmitteln, Glaskorrosionsinhibitoren, Schauminhibitoren, Farbstoffen, Duftstoffen, Bitterstoffen, und antimikrobiellen Wirkstoffen.

[0041] In bevorzugten Ausführungsformen ist das Mittel phosphat- und/oder phosphonatfrei. In weiteren bevorzugten Ausführungsformen ist das Mittel bleichmittelfrei. "Phosphatfrei" und "phosphonatfrei", wie hierin verwendet, bedeutet, dass die betreffende Zusammensetzung im Wesentlichen frei von Phosphaten bzw. Phosphonaten ist, d.h. insbesondere Phosphate bzw. Phosphonate in Mengen kleiner als 0,1 Gew.-%, vorzugsweise kleiner als 0,01 Gew.-% bezogen auf die Gesamtzusammensetzung enthält. Bevorzugt ist, dass eine Gesamtmenge an Phosphor von 0,3 g pro Job vorzugsweise 0,03 g nicht überschritten wird.

[0042] Bevorzugte anionische Tenside sind Fettalkoholsulfate, Fettalkoholethersulfate, Dialkylethersulfate, Monoglyceridsulfate, Alkylbenzolsulfonate, Olefinsulfonate, Alkansulfonate, Ethersulfonate, n-Alkylethersulfonate, Estersulfonate und Ligninsulfonate. Ebenfalls im Rahmen der vorliegenden Erfindung verwendbar sind Fettsäurecyanamide, Sulfo-

succinate (Sulfobernsteinsäureester), insbesondere Sulfobernsteinsäuremono- und -di-Alkylester mit 8 bis 18 C-Atomen, Sulfosuccinamate, Sulfosuccinamide, Fettsäureisethionate, Acylaminoalkansulfonate (Fettsäuretauride), Fettsäuresarcosinate, Ethercarbonsäuren und Alkyl(ether)phosphate sowie α -Sulfofettsäuresalze, Acylglutamate, Monoglyceriddisulfate und Alkylether des Glycerindisulfats.

[0043] Die anionischen Tenside werden vorzugsweise als Natriumsalze eingesetzt, können aber auch als andere Alkali- oder Erdalkalimetallsalze, beispielsweise Kalium- oder Magnesiumsalze, sowie in Form von Ammonium- oder Mono-, Di-, Tri- bzw. Tetraalkylammoniumsalzen enthalten sein, im Falle der Sulfonate auch in Form ihrer korrespondierenden Säure, z.B. Dodecylbenzolsulfonsäure.

[0044] Zu den einsetzbaren weiteren Gerüststoffen zählen Carbonate und Silikate, wobei deren Einsatz bei der Formulierung der Säuremenge bzw. des Puffersystems hinsichtlich Pufferkapazität und pH-Wert entsprechend zu berücksichtigen ist.

[0045] Möglich ist beispielsweise der Einsatz von Carbonat(en) und/oder Hydrogencarbonat(en), vorzugsweise Alkalicarbonat(en), besonders bevorzugt Natriumcarbonat. Alkalicarbonat, insbesondere Natriumcarbonat, sind in verschiedenen Ausführungsformen der Erfindung in einer Menge von 0 bis 15 Gew.%, vorzugsweise 0 bis 10 Gew.% bezogen auf das Pflegemittel/die Zusammensetzung enthalten.

[0046] Die Mittel können als Gerüststoff weiterhin kristalline schichtförmige Silikate der allgemeinen Formel $\text{NaMSi}_x\text{O}_{2x+i} \cdot y \text{H}_2\text{O}$, worin M Natrium oder Wasserstoff darstellt, x eine Zahl von 1,9 bis 22, vorzugsweise von 1,9 bis 4, wobei besonders bevorzugte Werte für x 2, 3 oder 4 sind, und y für eine Zahl von 0 bis 33, vorzugsweise von 0 bis 20 steht. Einsetzbar sind auch amorphe Natriumsilikate mit einem Modul $\text{Na}_2\text{O} : \text{SiO}_2$ von 1:2 bis 1:3,3, vorzugsweise von 1:2 bis 1:2,8 und insbesondere von 1:2 bis 1:2,6, welche vorzugsweise löseverzögert sind und Sekundärwascheigenschaften aufweisen. In bevorzugten Mitteln wird der Gehalt an Silikaten, bezogen auf das Gesamtgewicht des Geschirrspülmittels, auf Mengen unterhalb 10 Gew.-%, vorzugsweise unterhalb 5 Gew.-% und insbesondere unterhalb 2 Gew.-% begrenzt. Besonders bevorzugte Mittel sind Silikat-frei.

[0047] Als Parfümöle bzw. Duftstoffe können im Rahmen der vorliegenden Erfindung einzelne Riechstoffverbindungen, z.B. die synthetischen Produkte vom Typ der Ester, Ether, Aldehyde, Ketone, Alkohole und Kohlenwasserstoffe verwendet werden. Bevorzugt werden jedoch Mischungen verschiedener Riechstoffe verwendet, die gemeinsam eine ansprechende Duftnote erzeugen. Solche Parfümöle können auch natürliche Riechstoffgemische enthalten, wie sie aus pflanzlichen Quellen zugänglich sind, z.B. Pinien-, Citrus-, Jasmin-, Patchouli-, Rosen- oder Ylang-Ylang-Öl.

[0048] Die Konfektionierung hierin beschriebener Pflegemittel kann in unterschiedlicher Weise erfolgen. Die Mittel können in fester oder flüssiger sowie als Kombination fester und flüssiger Angebotsformen vorliegen. Als feste Angebotsformen eignen sich insbesondere Pulver, Granulate, Extrudate, Kompaktate, insbesondere Tabletten. Die flüssigen Angebotsformen auf Basis von Wasser und/oder organischen Lösungsmitteln können verdickt, in Form von Gelen vorliegen.

[0049] In bevorzugten Ausführungsformen liegt das Pflegemittel in einer festen Angebotsform vor. "Fest" bedeutet in diesem Zusammenhang, dass die Zusammensetzung bei Standardbedingungen (Temperatur 25°C, Druck 1013 mbar) in fester Form vorliegt. In verschiedenen Ausführungsformen liegt das mindestens eine Tensid und/oder die mindestens eine Säure bzw. das Puffersystem bei 25°C (Druck 1013 mbar) im festen Zustand, beispielsweise als Pulver oder Granulat, vor und mindert - verarbeitet mit den weiteren Bestandteilen des festen Pflegemittels - nicht die Rieselfähigkeit des produzierten Pflegemittels und kann daher in beliebigen Mengen eingearbeitet werden.

[0050] Die hierin beschriebenen Mittel werden vorzugsweise zu Dosiereinheiten vorkonfektioniert. Diese Dosiereinheiten umfassen vorzugsweise die für einen Reinigungsgang notwendige Menge an wasch- oder reinigungsaktiven Substanzen. Bevorzugte Dosiereinheiten weisen ein Gewicht zwischen 10 und 50 g, bevorzugt zwischen 20 und 30 g und insbesondere 25 g auf. Um ein optimales Reinigungsergebnis zu erzielen, werden solche Mittel bevorzugt, die in Form einer vorgefertigten Dosiereinheit vorliegen. Das Volumen der vorgenannten Dosiereinheiten sowie deren Raumform können so gewählt sein, dass die Dosierbarkeit der vorkonfektionierten Einheiten nicht über die Dosierkammer einer Geschirrspülmaschine erfolgen kann, sondern die Einheit direkt in den Innenraum der Geschirrspülmaschine gegeben werden muss.

[0051] Die hierin beschriebenen Mittel und Zusammensetzungen weisen eine wasserlösliche Umhüllung auf. Besonders bevorzugt werden die vorgefertigten Dosiereinheiten durch eine wasserlösliche Umhüllung einer entsprechenden Portionsmenge an erfindungsgemäßer Zusammensetzung gebildet, die vorgefertigte Dosiereinheit umfasst also bevorzugt ein erfindungsgemäßes Mittel sowie eine wasserlösliche Umhüllung/Verpackung.

[0052] Die wasserlösliche Umhüllung wird vorzugsweise aus einem wasserlöslichen Folienmaterial, welches ausgewählt ist aus der Gruppe, bestehend aus Polymeren oder Polymergemischen, gebildet. Die Umhüllung kann aus einer oder aus zwei oder mehr Lagen aus dem wasserlöslichen Folienmaterial gebildet werden. Das wasserlösliche Folienmaterial der ersten Lage und der weiteren Lagen, falls vorhanden, kann gleich oder unterschiedlich sein. Besonders bevorzugt sind Folien, die beispielsweise zu Verpackungen wie Schläuchen oder Kissen verklebt und/oder versiegelt werden können, nachdem sie mit einem Mittel befüllt wurden.

[0053] Bei den wasserlöslichen Umhüllungen/Verpackungen handelt es sich vorzugsweise um Tiefziehkörper oder

Spritzgußkörper.

[0054] Die wasserlöslichen Behälter/Umhüllungen/Verpackungen können auch durch Spritzgießen hergestellt werden. Spritzgießen bezeichnet dabei das Umformen einer Formmasse derart, daß die in einem Massezylinder für mehr als einen Spritzgießvorgang enthaltene Masse unter Wärmeeinwirkung plastisch erweicht und unter Druck durch eine Düse in den Hohlraum eines vorher geschlossenen Werkzeuges einfließt. Das Verfahren wird hauptsächlich bei nichthärtbaren Formmassen angewendet, die im Werkzeug durch Abkühlen erstarren. Der Spritzguß ist ein sehr wirtschaftliches modernes Verfahren zur Herstellung spanlos geformter Gegenstände und eignet sich besonders für die automatisierte Massenfertigung. Im praktischen Betrieb erwärmt man die thermoplastische Formmassen (Pulver, Körner, Würfel, Pasten u. a.) bis zur Verflüssigung (bis 180 °C) und spritzt sie dann unter hohem Druck (bis 140 MPa) in geschlossene, zweiteilige, das heißt aus Gesenk (früher Matrize) und Kern (früher Patrize) bestehende, vorzugsweise wassergekühlte Hohlformen, wo sie abkühlen und erstarren. Einsetzbar sind Kolben- und Schneckenstritzgußmaschinen.

[0055] Solche Formkörper können ebenfalls ein, zwei, drei oder mehrere Kammern aufweisen und mit flüssigen und/oder festen Zusammensetzungen befüllt sein, von denen eine der Zusammensetzungen eine der erfindungsgemäßen Zusammensetzungen ist. Es ist beispielsweise möglich, die Kammern auf der offenen Seite entweder mit einem zweiten Formgußkörper oder mit einer oder mehreren wasserlöslichen Folien (insbesondere wie hierin beschrieben) zu verschließen. So die Freisetzung der in den Kammern befindlichen Zusammensetzungen beliebig nach dem gewünschten Freisetzeitpunkt gesteuert werden, entweder kann alles auf einmal (entweder direkt zu Beginn des Reinigungszyklus oder zu einem bestimmten Zeitpunkt im Verlauf des Reinigungszyklus) oder durch eine Variation der Folienzusammensetzung zu bestimmten, von einander verschiedenen Zeitpunkten innerhalb des Zyklus der Geschirrspülmaschine (beispielsweise in Abhängigkeit von der Temperatur des Spülwassers) freigesetzt werden.

[0056] Es ist bevorzugt, dass die wasserlösliche Umhüllung Polyvinylalkohol oder ein Polyvinylalkoholcopolymer enthält. Wasserlösliche Umhüllungen, die Polyvinylalkohol oder ein Polyvinylalkoholcopolymer enthalten, weisen eine gute Stabilität bei einer ausreichend hohen Wasserlöslichkeit, insbesondere Kaltwasserlöslichkeit, auf.

[0057] Geeignete wasserlösliche Folien zur Herstellung der wasserlöslichen Umhüllung basieren bevorzugt auf einem Polyvinylalkohol oder einem Polyvinylalkoholcopolymer, dessen Molekulargewicht im Bereich von 10.000 bis 1.000.000 g/mol⁻¹, vorzugsweise von 20.000 bis 500.000 g/mol⁻¹, besonders bevorzugt von 30.000 bis 100.000 g/mol⁻¹ und insbesondere von 40.000 bis 80.000 g/mol⁻¹ liegt.

[0058] Die Herstellung von Polyvinylalkohol geschieht üblicherweise durch Hydrolyse von Polyvinylacetat, da der direkte Syntheseweg nicht möglich ist. Ähnliches gilt für Polyvinylalkoholcopolymere, die aus entsprechend aus Polyvinylacetatcopolymeren hergestellt werden. Bevorzugt ist, wenn wenigstens eine Lage der wasserlöslichen Umhüllung einen Polyvinylalkohol umfasst, dessen Hydrolysegrad 70 bis 100 Mol-%, vorzugsweise 80 bis 90 Mol-%, besonders bevorzugt 81 bis 89 Mol-% und insbesondere 82 bis 88 Mol-% ausmacht.

[0059] Einem zur Herstellung der wasserlöslichen Umhüllung geeignetem Polyvinylalkohol-enthaltendem Folienmaterial kann zusätzlich ein Polymer ausgewählt aus der Gruppe umfassend (Meth)Acrylsäure-haltige (Co)Polymere, Polyacrylamide, Oxazolin-Polymere, Polystyrolsulfonate, Polyurethane, Polyester, Polyether, Polymilchsäure oder Mischungen der vorstehenden Polymere zugesetzt sein. Ein bevorzugtes zusätzliches Polymer sind Polymilchsäuren.

[0060] Bevorzugte Polyvinylalkoholcopolymere umfassen neben Vinylalkohol Dicarbonsäuren als weitere Monomere. Geeignete Dicarbonsäuren sind Itaconsäure, Malonsäure, Bernsteinsäure und Mischungen daraus, wobei Itaconsäure bevorzugt ist.

[0061] Ebenfalls bevorzugte Polyvinylalkoholcopolymere umfassen neben Vinylalkohol eine ethylenisch ungesättigte Carbonsäure, deren Salz oder deren Ester. Besonders bevorzugt enthalten solche Polyvinylalkoholcopolymere neben Vinylalkohol Acrylsäure, Methacrylsäure, Acrylsäureester, Methacrylsäureester oder Mischungen daraus.

[0062] Es kann bevorzugt sein, dass das Folienmaterial weitere Zusatzstoffe enthält. Das Folienmaterial kann beispielsweise Weichmacher wie Dipropylenglycol, Ethylenglycol, Diethylenglycol, Propylenglycol, Glycerin, Sorbitol, Mannitol oder Mischungen daraus enthalten. Weitere Zusatzstoffe umfassen beispielsweise Freisetzungshilfen, Füllmittel, Vernetzungsmittel, Tenside, Antioxidationsmittel, UV-Absorber, Antiblockmittel, Antiklebmittel oder Mischungen daraus.

[0063] Geeignete wasserlösliche Folien zum Einsatz in den wasserlöslichen Umhüllungen der wasserlöslichen Verpackungen gemäß der Erfindung sind Folien, die von der Firma MonoSol LLC beispielsweise unter der Bezeichnung M8630, C8400 oder M8900 vertrieben werden. Andere geeignete Folien umfassen Folien mit der Bezeichnung Solublon® PT, Solublon® GA, Solublon® KC oder Solublon® KL von der Aicello Chemical Europe GmbH oder die Folien VF-HP von Kuraray.

[0064] Die Verwendung des erfindungsgemäßen Pflegemittels in einer wasserlöslichen Umhüllung hat den Vorteil, dass im Gegensatz zu den verkehrsüblichen Flaschen, welche mit einem Wachssiegel verschlossen sind, welches sich erst bei hohen Wassertemperaturen löst, die vorproportionierten Dosiereinheiten bereits bei niedrigeren Temperaturen und daher ggf. auch frühzeitiger im Ablauf des Reinigungsverfahrens bzw. im Spülgang freigesetzt werden können. Auch nimmt eine solchermaßen vorproportionierte Dosiereinheit in der Regel weniger Platz als eine der bisher genutzten verkehrsüblichen Flaschen in Anspruch, die entweder in die Maschine eingehängt oder im Besteckkorb platziert werden

müssen. Sie kann darüber hinaus an jeder beliebigen Stelle im inneren der Spülmaschine platziert werden.

[0065] In den erfindungsgemäßen ein Verfahren kann das erfindungsgemäße Pflegemittel vor oder während des Durchlaufens eines Geschirrspülprogramms (in Anwesenheit von zu reinigendem Spülgut, insbesondere schmutzigem Geschirr) entweder vor Beginn des Hauptspülgangs oder im Verlaufe des Hauptspülgangs in den Innenraum einer Geschirrspülmaschine eindosiert werden. Die Eindosierung bzw. der Eintrag des erfindungsgemäßen Mittels in den Innenraum der Geschirrspülmaschine kann manuell erfolgen. In verschiedenen Ausführungsformen wird das Pflegemittel direkt zu Beginn des Reinigungszyklus, vorzugsweise vor dem maschinellen Geschirrspülmittel, in den Innenraum der automatischen Geschirrspülmaschine dosiert. Bevorzugt erfolgt die Eindosierung des Pflegemittels in den Innenraum der Geschirrspülmaschine vor oder zu Beginn des Spülzyklus und vor der Eindosierung des maschinellen Geschirrspülmittels über die Dosierkammer zu Beginn des Hauptspülgangs.

[0066] Das erfindungsgemäße Verfahren mit einem erfindungsgemäßen Pflegemittel kann bei allen handelsüblichen Geschirrspülmaschinen, insbesondere Haushaltsgeschirrspülmaschinen, möglichen Programmen angewendet werden. In bevorzugten Verfahren werden aber Niedertemperatur-Geschirrspülprogramme verwendet. Diese werden im Haushalt zur Geschirreinigung eingesetzt, um Energie zu sparen. Solche Programme haben in der Regel Nenn-Spültemperaturen von üblicherweise 45 bis 55°C.

[0067] In einer bevorzugten Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens wird das Verfahren dadurch gekennzeichnet, dass in seinem Verlauf die Temperatur der Reinigungsflotte im Hauptspülgang auf Werte kleiner 70°C, vorzugsweise kleiner 60°C und bevorzugt auf Temperaturen zwischen 30 und 58°C, bevorzugt auf Temperaturen zwischen etwa 40 und etwa 55°C ansteigt.

Beispiele

Beispiel 1: Beeinflussung der Reinigungsleistung eines Multifunktions-Maschinengeschirrspülmittel-Tabs

[0068] Es wurde die folgende Formulierung aufgemischt:

	%	g/job
C ₁₃ -C ₁₅ FAEO mit EO/BuO	2,62	0,55
C ₁₆₋₁₈ FAEO mit 25 EO	9,52	2,00
Natriumcitrat, wasserfrei	46,38	9,74
Zitronensäure-Monohydrat	19,52	4,10
Soda	8,00	1,68
Natriumsulfat	10,85	2,28
PEG 4000	3,00	0,63
Parfum	0,10	0,02
Gesamt	100,0	21,0

[0069] In einem Versuch zur Ermittlung der Reinigungsleistung gemäß IKW-Methode (Miele 698, 50°C, 3 min. Haltezeit, 21° dH) wurden zu jedem Lauf zusätzlich zum herkömmlichen Reiniger (Somat 7) 21 g der Formulierung unmittelbar vor dem Starten des Programms auf den Maschinenboden dosiert. Ein Vergleichsversuch wurde identisch, jedoch ohne den Zusatz der Formulierung, durchgeführt.

[0070] Als signifikante Unterschiede in der Reinigungsleistung werden bei einer Differenz von mehr als einer Einheit angesehen. Die folgenden Reinigungsleistungen wurden ermittelt:

	Tee BOP	Hackfleisch	Stärke
Ohne Pflegemittel	4,8	9,1	8,4
Mit Pflegemittel	4,8	8,8	8,4

[0071] Alle getesteten Anschmutzungen zeigen keine signifikanten Einbußen in der Reinigungsleistung. Insbesondere bleiben die bleichbaren Anschmutzungen (Tee) sowie die amylasesensitiven Anschmutzungen (Spaghetti, Stärke) auf dem ursprünglichen Leistungsniveau.

EP 3 353 273 B2

Beispiel 2: Rezepturen

[0072]

	E1		E2		E3		E4	
	%	g/job	%	g/job	%	g/job	%	g/job
5	C13-C15 FAEO mit EO/BuO	2,62	0,55					
10	C ₁₆₋₁₈ FAEO mit 25 EO	9,52	2,00	9,52	2,00	9,52	2,00	2,00
	Na-Citrat, wasserfrei	46,38	9,74	24,38	5,12	17,40	3,66	16,86
	Zitronensäure, wasserfrei			15,00	3,15	22,00	4,62	22,00
15	Polyacrylat Homopolymer Granulat 90%AS			21,00	4,41	21,00	4,41	21,00
	Zitronensäure, Monohydrat	19,52	4,10					
	Soda	8,00	1,68	8,00	1,68	8,00	1,68	8,00
20	Natriumsulfat	10,85	2,28					
	Füllstoff ohne Leistung			22,00	4,62	22,00	4,62	22,52
	PEG 4000	3,00	0,63					
	Parfum	0,10	0,02	0,10	0,02	0,10	0,02	0,10
25	Gesamt	100,0	21,0	100,0	21,0	100,0	21,0	100,0

Beispiel 3: pH-Werte

30 **[0073]** Rezepturen E2 und E3 wurden aufgemischt und der pH-Wert einer 10%-igen Lösung in destilliertem Wasser bestimmt:

E2: (Wasser) pH 5,78

35 E3: (Wasser) pH 4,96

[0074] Rezeptur E4 wurde analog untersucht, zusätzlich wurden 21 g der Formulierung auf den Boden des mit einem Somat 7-Tab (Henkel) im Dosierfach beladenen Geschirrspüler-Innenraums gegeben und der pH-Wert der Spülflotte unmittelbar nach Auflösen der Maschinenreiniger-Formel im Spülwasser gemessen, und später der pH-Wert der Spülflotte nach Auflösen des Somat 7-Tabs. 10%ig: pH 5,2
 40 direkt nach Auflösen: pH 6,06
 nach Auflösen des Tabs: pH 8,83

Beispiel 4: Fettentfernung

45 **[0075]** Um die Leistung eines Pflegemittels gegen Fett zu ermitteln, wurde der Filter der automatischen Geschirrspülmaschine zunächst mit Fett angeschmutzt, um dann in dieser angeschmutzten Maschine die Leistung des Pflegemittels zu bestimmen:

50 Maschine: Bosch SMS 86M12
 Fettanschmutzung: 5g Butter + 5g Margarine
 Produkt: Ein handelsüblicher Maschinengeschirrspülerreiniger, der in weniger als 10 Zyklen den gewünschten Fettaufbau zulässt. Geeignet sind beispielsweise Formulierungen mit ausreichender Menge Trocknungstensid.

55 **[0076]** Vor dem Durchgang wird der Filter (zweiteilig) trocken gewogen. Die Fettanschmutzung wird direkt in den oberen Korb der Maschine gegeben, und der Geschirrr-Reiniger im Dosierfach platziert. Dann wird ein Zyklus mit dem "Glas 40°C" Programm laufen gelassen. Anschließend entnimmt man den Filter, lässt das restliche Wasser 30 min abtropfen und bestimmt mittels einer Wage die aufgebaute Fettmenge. Der Vorgang wird wiederholt, bis eine Fettmasse

von ca. 10 g aufgebaut ist.

[0077] Dann setzt man den angeschnitzten Filter wieder in die Maschine ein, gibt den Geschirr-Reiniger in die Dosierkammer und die zu testende Pflegemittel-Rezeptur auf den Boden des Spülraums und lässt ein "Glas 40°C" Programm laufen. Anschließend wird der Filter wieder entnommen und nach 30 min Abtropfen gewogen. So wird die durch das Produkt entfernte Fettmenge bestimmt und die noch verbleibende Restfettmenge wird in % der ursprünglichen Fettmenge angegeben.

[0078] Die Formulierung E4 (21 g) wurde mit unterschiedlichen handelsüblichen Geschirrspülmitteln getestet. Die verbleibende Fettmenge mit Pflegemittel war dabei um 23 - 32 % geringer als die verbleibende Fettmenge ohne das Pflegemittel.

Beispiel 5: Kalkentfernung

[0079] Marmorplatten mit der Größe von ca. 15cm * 7,5cm und eine Dicke von ca. 0,5cm werden unter bestimmten Bedingungen in einer Geschirrspülmaschine gespült. Anschließend wird der Abtrag, das Kalklösevermögen mittels Rückwägung bestimmt. Geeignete Platten können z.B. bezogen werden von Naturstein Kohlenberg in Düsseldorf, Deutschland als IPP Testplatten aus Bianco Carrara "CD" Marmor im Format 150 / 75 / 5 mm. Die Marmorplatten werden von grobem Schmutz und Staub mit Hilfe eines trockenen Tuches befreit. Anschließend werden sie mit Ethanol abgespült und nochmals mit einem trockenen, sauberen Tuch abgewischt, danach trocknen sie ca. 5min an der Luft. Nun werden die Platten durch Gravur gekennzeichnet und auf einer Analysenwaage gewogen.

[0080] Es werden jeweils drei Marmorplatten in den oberen Spülkorb der Spülmaschine platziert. Der zu prüfende Maschinenreiniger wird auf den Boden des Spülraums gegeben und das Spülprogramm (50°C) gestartet. Nach Ende des Programms werden die Marmorplatten bei 105°C im Trockenschrank 2 Std. getrocknet. Nach vollständiger Abkühlung wird das Kalklösevermögen des Maschinenreinigers mittels Rückwägung bestimmt.

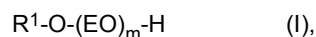
[0081] Folgende Formulierungen wurden getestet:

	E5	E6	E7	E8	E9
C ₁₆₋₁₈ FAEO mit 25 EO	9,52	9,52	9,52	9,52	9,52
Füllstoffe ohne Entkalkungs- oder Fettentfernungsleistung	22,50	22,50	22,50	22,50	22,50
Polyacrylat Homopolymer Granulat 90%AS	21,00	21,00	21,00	21,00	21,00
Soda rot	8,00	8,00	8,00	8,00	8,00
Citronensäure wasserfrei	22,00	15,00	10,00	7,50	5,00
Na-Citrat wasserfrei	16,88	23,88	28,88	31,38	33,88
Parfüm	0,10	0,10	0,10	0,10	0,10
Gesamt	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00
pH-Wert, 10%ig in Wasser	5,12	5,62	5,98	6,54	7,58
Kalkabtrag (% des Max.werts)	100	14,7	7,0	0	0

Patentansprüche

- Verfahren zur Reinigung und/oder Pflege einer automatischen Geschirrspülmaschine, **dadurch gekennzeichnet, dass** in einem normalen Reinigungszyklus zur Reinigung von Spülgut, insbesondere schmutzigem Geschirr, mit einem maschinellen Geschirrspülmittel ein getrennt vom Geschirrspülmittel formuliertes Pflegemittel für automatische Geschirrspülmaschinen zudosiert wird, wobei das Pflegemittel (a) mindestens ein nichtionisches Tensid, vorzugsweise ein Fettalkoholalkoxylat, und (b) mindestens eine Säure oder ein Puffersystem aus mindestens einer Säure und mindestens einer Base enthält, und wobei eine 10 Gew.-%ige Lösung des Pflegemittels in Wasser bei 20°C einen pH-Wert von <6,5, vorzugsweise <6,0, noch bevorzugter 5,0-5,6 aufweist, wobei sich das Pflegemittel in einer wasserlöslichen Verpackung, insbesondere in einer Polyvinylalkohol-haltigen Folie, befindet und

dass mindestens ein nichtionisches Tensid ein Fettalkoholethoxylat der Formel (I) ist,



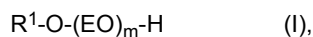
wobei

R¹ eine lineare oder verzweigte, substituierte oder unsubstituierte Alkylgruppe mit 12 bis 24 C-Atomen ist;

EO eine Ethylenoxid-Einheit ist; und

m 10 bis 50 ist.

2. Verfahren nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet, dass** mindestens ein nichtionisches Tensid ein Fettalkoholethoxylat der Formel (I) ist,



wobei

R¹ eine lineare oder verzweigte, substituierte oder unsubstituierte Alkylgruppe mit 14 bis 20, insbesondere 16 bis 18 C-Atomen ist;

EO eine Ethylenoxid-Einheit ist; und

m 20 bis 30, vorzugsweise 22 bis 27, insbesondere 25 ist.

3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, **dadurch gekennzeichnet, dass** das mindestens eine nichtionische Tensid in einer Menge von 1 bis 40 Gew.%, vorzugsweise 2 bis 20 Gew.%, besonders bevorzugt 5 bis 15 Gew.% bezogen auf das Pflegemittel enthalten ist, und die absolute Menge des mindestens einen nichtionischen Tensids in der Zusammensetzung 0,1 bis 4 g/job, vorzugsweise 1 bis 3 g/job, besonders bevorzugt 1,5 bis 2,5 g/job, beispielsweise 2 g/job beträgt.

4. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 3, **dadurch gekennzeichnet, dass** (a) die mindestens eine Säure eine organische Säure, insbesondere Zitronensäure ist, oder (b) das Puffersystem aus mindestens einer organischen Säure, insbesondere Zitronensäure, und der korrespondierenden Base, insbesondere Citrat, besteht.

5. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 4, **dadurch gekennzeichnet, dass** die mindestens eine Säure oder das Puffersystem aus mindestens einer Säure und mindestens einer Base in einer Menge von 1 bis 80 Gew.%, vorzugsweise 5 bis 60 Gew.%, besonders bevorzugt 20 bis 45 Gew.% bezogen auf das Pflegemittel enthalten ist, und die absolute Menge der mindestens einen Säure oder des Puffersystems in der Zusammensetzung 0,2 bis 16 g/job, vorzugsweise 3 bis 10 g/job, besonders bevorzugt 4 bis 9 g/job, beispielsweise 7 bis 8 g/job beträgt.

6. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 5, **dadurch gekennzeichnet, dass** das Pflegemittel

(a) in fester Form vorliegt; und/oder

(b) in vorportionierter Form vorliegt; und/oder

(c) in einer Menge von 10 bis 50 g/job, insbesondere 20-25 g/job eingesetzt wird.

7. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 6, **dadurch gekennzeichnet, dass** das Pflegemittel phosphat- und/oder phosphonatfrei ist.

8. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 7, **dadurch gekennzeichnet, dass** das Pflegemittel/die Zusammensetzung mindestens einen weiteren Bestandteil ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus weiteren Gerüststoffen, weiteren Tensiden, Polymeren, Enzymen, Korrosionsinhibitoren, Glaskorrosionsinhibitoren, Desintegrationshilfsmitteln, Duftstoffen und Parfümträgern umfasst.

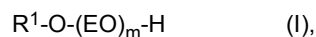
9. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 8, **dadurch gekennzeichnet, dass** das Pflegemittel den pH-Wert der Spülflotte absenkt, vorzugsweise um bis zu maximal 2 Einheiten, noch bevorzugter auf einen pH-Wert im Bereich von größer 7 bis kleiner dem pH-Wert der Spülflotte in Abwesenheit des Pflegemittels, am bevorzugtesten auf einen pH-Wert im Bereich von größer 8 bis kleiner dem pH-Wert der Spülflotte in Abwesenheit des Pflegemittels.

10. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 9, **dadurch gekennzeichnet, dass** das Pflegemittel zu Beginn des Reinigungszyklus, vorzugsweise vor dem maschinellen Geschirrspülmittel, in den Innenraum der automatischen Geschirrspülmaschine dosiert wird.

Claims

1. A method for the cleaning and/or maintenance of an automatic dishwasher, **characterized in that**, in a normal cleaning cycle for cleaning items to be washed, in particular dirty dishes, a maintenance product for automatic dishwashers is metered in together with an automatic dishwashing detergent, which maintenance product is formulated separately from the dishwashing detergent, the maintenance product having (a) at least one non-ionic surfactant, preferably a fatty alcohol alkoxylate, and (b) at least one acid or a buffer system consisting of at least one acid and at least one base, and a solution of 10 wt.% of the maintenance product in water at 20 °C having a pH of <6.5, preferably <6.0, even more preferably 5.0-5.6, the maintenance product being in a water-soluble packaging, in particular in a film containing polyvinyl alcohol and

wherein at least one non-ionic surfactant is a fatty alcohol ethoxylate of formula (I),



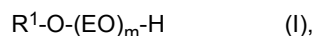
where

R¹ is a linear or branched, substituted or unsubstituted alkyl group having 12 to 24 C atoms;

EO is an ethylene oxide unit; and

m is 10 to 50.

2. The method according to claim 1, **characterized in that** at least one non-ionic surfactant is a fatty alcohol ethoxylate of formula (I),



where

R¹ is a linear or branched, substituted or unsubstituted alkyl group having 14 to 20, in particular 16 to 18 C atoms;

EO is an ethylene oxide unit; and

m is 20 to 30, preferably 22 to 27, in particular 25.

3. The method according to claim 1 or 2, **characterized in that** the at least one non-ionic surfactant is contained in an amount of from 1 to 40 wt.%, preferably 2 to 20 wt.%, particularly preferably 5 to 15 wt.%, based on the maintenance product, and the absolute amount of the at least one non-ionic surfactant in the composition is from 0.1 to 4 g/job, preferably 1 to 3 g/job, particularly preferably 1.5 to 2.5 g/job, for example 2 g/job.

4. The method according to one of claims 1 to 3, **characterized in that** (a) the at least one acid is an organic acid, in particular citric acid, or (b) the buffer system consists of at least one organic acid, in particular citric acid, and the corresponding base, in particular citrate.

5. The method according to one of claims 1 to 4, **characterized in that** the at least one acid or the buffer system consisting of at least one acid and at least one base is contained in an amount of from 1 to 80 wt.%, preferably 5 to 60 wt.%, particularly preferably 20 to 45 wt.%, based on the maintenance product, and the absolute amount of the at least one acid or of the buffer system in the composition is from 0.2 to 16 g/job, preferably 3 to 10 g/job, particularly preferably 4 to 9 g/job, for example 7 to 8 g/job.

6. The method according to one of claims 1 to 5, **characterized in that** the maintenance product

(a) is in solid form; and/or

(b) is in pre-portioned form; and/or

(c) is used in an amount of from 10 to 50 g/job, in particular 20-25 g/job.

7. The method according to one of claims 1 to 6, **characterized in that** the maintenance product is phosphate-free and/or phosphonate-free.

8. The method according to one of claims 1 to 7, **characterized in that** the maintenance product/composition comprises at least one additional component selected from the group consisting of additional builders, additional surfactants, polymers, enzymes, corrosion inhibitors, glass corrosion inhibitors, disintegration aids, fragrances and perfume

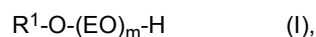
carriers.

9. The method according to one of claims 1 to 8, **characterized in that** the maintenance product lowers the pH of the rinsing liquor, preferably by up to a maximum of 2 units, more preferably to a pH in the range of from greater than 7 to less than the pH of the rinsing liquor in the absence of the maintenance product, most preferably to a pH in the range of from greater than 8 to less than the pH of the rinsing liquor in the absence of the maintenance product.
10. The method according to one of claims 1 to 9, **characterized in that** the maintenance product is metered into the interior of the automatic dishwasher at the beginning of the cleaning cycle, preferably before the automatic dish-washing detergent.

Revendications

1. Procédé de nettoyage et/ou d'entretien d'un lave-vaisselle automatique, **caractérisé en ce qu'un** agent d'entretien pour lave-vaisselle automatiques, lequel est formulé séparément du détergent pour vaisselle, est ajouté dans un cycle de nettoyage normal destiné au nettoyage d'articles à laver, en particulier de vaisselle sale, à l'aide d'un détergent pour lave-vaisselle automatique, l'agent d'entretien contenant (a) au moins un tensioactif non ionique, de préférence un alcoxyolate d'alcool gras, et (b) au moins un acide ou un système tampon constitué d'au moins un acide et d'au moins une base, et une solution à 10 % en poids de l'agent d'entretien dans de l'eau à 20 °C présentant un pH d'une valeur < 6,5, de préférence < 6,0, plus préférablement de 5,0 à 5,6, l'agent d'entretien se trouvant dans un emballage hydrosoluble, en particulier dans un film contenant de l'alcool polyvinylique et

en ce qu'au moins un tensioactif non ionique est un éthoxylate d'alcool gras de formule (I),



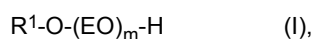
dans laquelle

R¹ est un groupe alkyle linéaire ou ramifié, substitué ou non substitué, comportant 12 à 24 atomes de carbone ;

EO est une unité d'oxyde d'éthylène ; et

m représente 10 à 50.

2. Procédé selon la revendication 1, **caractérisé en ce qu'au moins un tensioactif non ionique est un éthoxylate d'alcool gras de formule (I),**



dans laquelle

R¹ est un groupe alkyle linéaire ou ramifié, substitué ou non substitué, comportant 14 à 20, en particulier 16 à 18 atomes de carbone ;

EO est une unité d'oxyde d'éthylène ; et

m représente 20 à 30, de préférence 22 à 27, en particulier 25.

3. Procédé selon la revendication 1 ou 2, **caractérisé en ce que** l'au moins un tensioactif non ionique est contenu en une quantité de 1 à 40 % en poids, de préférence de 2 à 20 % en poids, de manière particulièrement préférée de 5 à 15 % en poids, par rapport à l'agent d'entretien, et la quantité absolue de l'au moins un tensioactif non ionique dans la composition est de 0,1 à 4 g/application, de préférence de 1 à 3 g/application, de manière particulièrement préférée de 1,5 à 2,5 g/application, par exemple de 2 g/application.

4. Procédé selon l'une des revendications 1 à 3, **caractérisé en ce que** (a) l'au moins un acide est un acide organique, en particulier l'acide citrique, ou (b) le système tampon est constitué d'au moins un acide organique, en particulier d'acide citrique, et de la base correspondante, en particulier de citrate.

5. Procédé selon l'une des revendications 1 à 4, **caractérisé en ce que** l'au moins un acide ou le système tampon constitué d'au moins un acide et d'au moins une base est contenu en une quantité de 1 à 80 % en poids, de préférence de 5 à 60 % en poids, de manière particulièrement préférée de 20 à 45 % en poids, par rapport à l'agent d'entretien, et la quantité absolue de l'au moins un acide ou du système tampon dans la composition est de 0,2 à

16 g/application, de préférence de 3 à 10 g/application, de manière particulièrement préférée de 4 à 9 g/application, par exemple de 7 à 8 g/application.

6. Procédé selon l'une des revendications 1 à 5, **caractérisé en ce que** l'agent d'entretien

(a) se présente sous forme solide ; et/ou
(b) se présente sous forme pré-portionnée ; et/ou
(c) est utilisé en une quantité de 10 à 50 g/application, en particulier de 20 à 25 g/application.

7. Procédé selon l'une des revendications 1 à 6, **caractérisé en ce que** l'agent d'entretien est exempt de phosphate et/ou de phosphonate.

8. Procédé selon l'une des revendications 1 à 7, **caractérisé en ce que** l'agent d'entretien/la composition comprend au moins un autre constituant choisi dans le groupe constitué d'autres adjuvants, d'autres tensioactifs, des polymères, des enzymes, des inhibiteurs de corrosion, des inhibiteurs de corrosion du verre, des auxiliaires de désintégration, des substances odoriférantes et des supports de parfum.

9. Procédé selon l'une des revendications 1 à 8, **caractérisé en ce que** l'agent d'entretien abaisse la valeur de pH du bain de lavage, de préférence d'au plus 2 unités, plus préférablement jusqu'à une valeur de pH dans la plage de plus de 7 à moins de la valeur de pH du bain de lavage en l'absence de l'agent d'entretien, plus préférablement encore jusqu'à une valeur de pH dans la plage de plus de 8 à moins de la valeur de pH du bain de lavage en l'absence de l'agent d'entretien.

10. Procédé selon l'une des revendications 1 à 9, **caractérisé en ce que** l'agent d'entretien est ajouté dans l'espace intérieur du lave-vaisselle automatique au début du cycle de nettoyage, de préférence avant le détergent pour lave-vaisselle automatique.

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

- US 20030148907 A1 [0005]
- US 20110139182 A [0006]
- WO 03035819 A1 [0007]
- EP 1679363 A1 [0008]
- DE 2259830 A1 [0009]
- DE 20022229 U [0009]