

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 951 942**

51 Int. Cl.:

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

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **24.11.2020** **E 20209366 (2)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **21.06.2023** **EP 3835397**

54 Título: **Detergentes**

30 Prioridad:

12.12.2019 DE 102019219448

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:

25.10.2023

73 Titular/es:

HENKEL AG & CO. KGAA (100.0%)
Henkelstraße 67
40589 Düsseldorf, DE

72 Inventor/es:

DOERING, THOMAS y
KEMPEN, BRIGITTE

74 Agente/Representante:

ISERN JARA, Jorge

ES 2 951 942 T3

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín Europeo de Patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre Concesión de Patentes Europeas).

DESCRIPCIÓN

Detergentes

- 5 La invención se refiere a composiciones limpiadoras, preferentemente composiciones lavavajillas a máquina que tienen un pH de 10 a 13, que comprenden un colorante seleccionado de la clase de los trifenilmetanos y un(os) formador(es).
- 10 El consumidor prefiere que las composiciones detergentes tengan un color atractivo, lo que se consigue mediante el uso de colorantes en las composiciones detergentes. Al mismo tiempo, sin embargo, el colorante utilizado en los detergentes lavavajillas debe ser seguro para los alimentos. Sin embargo, si los productos de limpieza se exponen a la radiación UV, también, por ejemplo, a la luz del día, estos colorantes no suelen ser estables en cuanto al color, es decir, a veces se decoloran de forma muy significativa, a menudo incluso completamente, cuando se exponen a la radiación UV.
- 15 En particular, estos productos de limpieza, preferentemente detergentes para lavavajillas a máquina, se ven afectados por la decoloración del colorante bajo la luz UV, que se utilizan en envases transparentes o translúcidos, por ejemplo, envases de plástico transparente, como botellas de plástico transparente, cartuchos o blísteres.
- 20 El consumidor percibe negativamente tales cambios de color y los asocia a una menor utilidad de los productos de limpieza.
- El documento DE 10 2009 046240 A1 da a conocer un proceso de lavado a máquina de vajillas que utiliza una formulación detergente sin lejía que comprende tres preparados detergentes A, B y C.
- 25 El objeto de la presente invención es, por lo tanto, proporcionar un detergente que contenga colorante, preferentemente un detergente para lavavajillas a máquina, que, además de un buen rendimiento de limpieza, también presente una buena estabilidad del color durante un almacenamiento prolongado, en particular a temperaturas ambiente variables, por ejemplo durante el transporte en camiones no refrigerados en verano o al pasar por varios ciclos de lavado en un lavavajillas, y/o irradiación UV.
- 30 La presente invención se refiere a
- a) una composición detergente líquida (20 °C) A que comprende
- 35 i) un colorante seleccionado de la clase de los trifenilmetanos,
- ii) del 4 al 40 % en peso de citratos
- iii) formadores de aminocarboxilatos en una cantidad inferior al 4,5 % en peso, preferentemente inferior al 2,5 % en peso, en particular inferior al 0,1 % en peso, en particular menos del 0,1 % en peso;
- 40 en donde dicha composición tiene un pH de 10 a 13, preferentemente de 10,5 a 12,5, más preferentemente de 11 a 12 (medido con un electrodo de pH de hidrógeno, 20 °C), y además al menos un polímero que contiene un grupo ácido sulfónico, preferentemente en una cantidad del 1 al 20 % en peso, preferentemente del 2 al 15 % en peso, más preferentemente del 4 al 10 % en peso,
- b) un preparado detergente líquido (20 °C) B que difiere del preparado detergente A y contiene
- b1) al menos un 5 % en peso de al menos un preparado de enzimas limpiadoras activas y/o
- b2) al menos un tensioactivo, preferentemente al menos un tensioactivo no iónico;
- 45 c) un preparado detergente líquido (20 °C) C, que contiene
- c1) un agente acidificante,
- c2) un inhibidor de la corrosión del vidrio,
- c3) opcionalmente, un tensioactivo no iónico,
- c4) opcionalmente un hidrófobo, y
- 50 c5) opcionalmente menos del 1 % en peso, preferentemente menos del 0,5 % en peso, en particular menos del 0,1 % en peso de preparado enzimático, y
- d) un medio de envasado en el que las formulaciones detergentes A, B y C estén presentes por separado unos de otros.
- 55 El preparado detergente A tiene un pH de 10 a 13, preferentemente de 10,5 a 12,5, en particular de 11 a 12. La medición se realiza a 20 °C, utilizando un electrodo de pH de hidrógeno estándar. Si
- es necesario, el valor del pH puede ajustarse mediante agentes adecuados de ajuste del pH, en particular hidróxido de sodio o de potasio.
- 60 El agente es líquido a 20 °C y presión normal (1,013 bar).

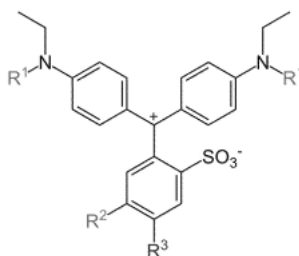
Todos los porcentajes indicados en relación con las composiciones aquí descritas se refieren

como porcentajes en peso de la mezcla, a menos que se indique explícitamente lo contrario. Cuando en la presente solicitud se mencionan estados de agregación (sólido, líquido), se refieren a temperatura ambiente (20 °C) a presión normal de 1,013 bar, salvo que se indique lo contrario.

- 5 De acuerdo con una forma de realización particularmente preferida, la composición de limpieza contiene al menos un 10 % en peso, en particular al menos un 20 % en peso, preferentemente de un 25 a un 85 % en peso de agua.

El colorante que se utiliza según la invención pertenece a los colorantes de trifenilmetano. Por supuesto, pueden utilizarse simultáneamente dos o más colorantes seleccionados entre los colorantes de trifenilmetano. Además, también es posible utilizar otros colorantes además del colorante o colorantes del grupo de los colorantes de trifenilmetano. No obstante, es preferible utilizar un solo colorante en un preparado detergente. Los colorantes de trifenilmetano tienen un carbono central sustituido por un derivado triple de fenilo. Los ligandos tienen al menos dos grupos amino y opcionalmente otros sustituyentes, en particular grupo(s) de ácido sulfónico.

- 15 De manera particularmente preferente, el colorante se selecciona del grupo de los colorantes de trifenilmetano según la fórmula (I)



Fórmula I

20 en donde

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

R2 representa H, OH

R3 representa H, SO₃⁻.

25 Se prefiere el Acid Blue ácido 3-(4-[4,4'-bis(dietilamino)-α-hidroxi-benzhidrido]-6-hidroxi-benceno-1,3-disulfónico o también 2,4-disulfon-5-hidroxi-4',4''-bis(dietilamino)-trifenilcarbinol, también llamado azul patente V) según la fórmula I con R1= C₂H₅, R2=OH y R3=SO₃⁻, preferentemente como sal cálcica.

30 También se prefiere el Acid Blue 9 (también llamado azul patente IX o azul patente AE) según la fórmula I con (R1=CH₂-C₆H₄-SO₃⁻, R2=H, R3=H). También se prefiere el Acid Blue 7 (también conocido como Azul Patente A o AF) según la fórmula I con (R1=CH₂-C₆H₅, R2=OH o H y R3=SO₃⁻ preferentemente con calcio o sodio como contraión, así como el Acid Blue 1 (también conocido como Azul Patente VF, Azul Disulfina VN 150) según la fórmula I con R1= C₂H₅, R2=H y R3=SO₃⁻, preferentemente como sal sódica.

35 De acuerdo con otra forma de realización preferida de la composición de limpieza, el colorante se selecciona del grupo que consiste en Acid Bue 3, Acid Bue 9, Acid Bue 1, Acid Bue 7, Acid Bue 5, Acid Bue 93, Acid Bue 104, en particular preferentemente Acid Bue 3 y Acid Bue 9.

40 En particular, el colorante, en particular un colorante seleccionado de los colorantes Acid Bue, preferentemente del grupo seleccionado entre Acid Bue 3, Acid Bue 9, Acid Bue 1, Acid Bue 5, Acid Bue 7, Acid Bue 104 y/o Acid Bue 93, más preferentemente Acid Bue 3, Acid Bue 9, Acid Bue 1, Acid Bue 5 y/o Acid Bue 7, más preferentemente Acid Bue 3 y/o Acid Bue 9, más preferentemente Acid Bue 3 en una cantidad del 0,00001 al 0,9 % en peso, preferentemente en una cantidad del 0,00001 al 0,9 % en peso, preferentemente en una cantidad del 0,0001 al 0,5 % en peso, en particular en una cantidad del 0,001 al 0,5 % en peso. De acuerdo con una forma de realización particularmente preferida, el Acid Bue 3 está presente en una cantidad del 0,0001 al 0,5 % en peso, en particular en una cantidad del 0,001 al 0,5 % en peso, en cada caso en base al peso total de la composición.

50 La composición de limpieza según la invención contiene citratos como formador en una cantidad del 4 al 40 % en peso. Son adecuados, por ejemplo, citrato de sodio, citrato de potasio, citrato de litio, citrato de diamonio, citrato de magnesio, citrato de zinc, citrato de bismuto. Preferentemente, se utiliza citrato de sodio. De manera particularmente preferente, los citratos se utilizan en una cantidad del 5 al 25 % en peso, preferentemente del 7,5 al 20 % en peso, en particular del 10 al 17 % en peso. Es particularmente preferible que el citrato de sodio esté presente en una cantidad del 5 al 25% en peso, preferentemente del 7,5 al 20% en peso, en particular del 10 al 17 % en peso, en cada caso en base al peso total de la composición de limpieza (o composición de limpieza A).

Preferentemente, la composición de limpieza contiene al menos un agente de carga adicional. Los formadores incluyen en particular carbonatos, coadyuvantes orgánicos y silicatos. Las composiciones de limpieza según la invención se caracterizan preferentemente porque el formador, además de los citratos, preferentemente el citrato de sodio, se selecciona del grupo que consiste en los carbonatos, los hidrógeno-carbonatos, los silicatos y los carboxilatos poliméricos o mezclas de los mismos.

Los detergentes preferidos son aquellos que, en base a su peso total, contienen del 5 al 50 % en peso, preferentemente del 6 al 45 % en peso y, en particular, del 10 al 40 % en peso de potenciadores (incluidos los citratos).

Además de los citratos preferidos, se prefiere el uso de coadyuvantes del grupo de los carbonatos y/o hidrógeno-carbonatos, preferentemente carbonatos de metales alcalinos, en particular preferentemente carbonato de sodio, en cantidades del 2 al 30 % en peso, preferentemente del 3 al 20 % en peso y en particular del 4 al 15 % en peso, en base en cada caso al peso del detergente (o detergente A).

Los coadyuvantes orgánicos son, en particular, policarboxilatos / ácidos policarboxílicos, carboxilatos poliméricos, ácido (poli)aspártico, poliacetales, dextrinas y coadyuvantes orgánicos. Estas clases de sustancias se describen a continuación.

Las sustancias formadoras orgánicas útiles son, por ejemplo, los ácidos policarboxílicos, que pueden utilizarse en forma de ácido libre y/o sus sales de sodio, entendiéndose por ácidos policarboxílicos aquellos ácidos carboxílicos que llevan más de una función ácida. Por ejemplo, se trata del ácido adípico, el ácido succínico, el ácido glutárico, el ácido málico, el ácido tartárico, el ácido maleico, el ácido fumárico, los ácidos de azúcar, siempre que tal uso no sea objetable por razones ecológicas, así como mezclas de los mismos. Preferentemente, se entiende que los ácidos policarboxílicos son policarboxilatos no poliméricos. Tales policarboxilatos poliméricos tienen un número mayor, preferentemente 4 o más, de monómeros que contienen ácido carboxílico. Además de su efecto constructor, los ácidos libres suelen tener también la propiedad de un componente acidificante y, por lo tanto, sirven también para ajustar un valor de pH más bajo y suave de los agentes de limpieza. Cabe mencionar en particular el ácido cítrico, el ácido succínico, el ácido glutárico, el ácido adípico, el ácido glucónico y cualquier mezcla de estos.

Los policarboxilatos poliméricos también son adecuados como formadores, por ejemplo las sales de metales alcalinos del ácido poliacrílico o del ácido polimetacrílico, por ejemplo los que tienen una masa molecular relativa de 500 a 70.000 g/mol.

Los polímeros adecuados son, en particular, los poliacrilatos, que tienen preferentemente una masa molecular de 2000 a 20000 g/mol. Debido a su solubilidad superior, los poliacrilatos de cadena corta que tienen masas moleculares de 2.000 a 10000 g/mol, y particularmente preferentes de 3.000 a 5000 g/mol, pueden preferirse de nuevo de este grupo.

Además, son adecuados los policarboxilatos copoliméricos, en particular los de ácido acrílico con ácido metacrílico y los de ácido acrílico o ácido metacrílico con ácido maleico. Los copolímeros de ácido acrílico con ácido maleico que contienen del 50 al 90% en peso de ácido acrílico y del 50 al 10% en peso de ácido maleico han demostrado ser especialmente adecuados. Su masa molecular relativa, basada en ácidos libres, es generalmente de 2000 a 70000 g/mol, preferentemente de 20000 a 50000 g/mol y en particular de 30000 a 40000 g/mol.

El contenido de policarboxilatos (co)poliméricos en las composiciones para lavavajillas a máquina es preferentemente del 0,5 al 20 % en peso y más preferentemente del 3 al 10 % en peso.

Los detergentes para lavavajillas a máquina según la invención pueden utilizar como formador silicatos estratificados cristalinos de la fórmula general $\text{NaMSi}_x\text{O}_{2x+1}$ y H_2O , en donde M representa sodio o hidrógeno, x es un número de 1,9 a 22, preferentemente de 1,9 a 4, siendo valores particularmente preferidos para x 2, 3 o 4, e y es un número de 0 a 33, preferentemente de 0 a 20.

Silicatos de sodio amorfos con un módulo $\text{Na}_2\text{O} : \text{SiO}_2$ de 1:2 a 1:3,3, preferentemente de 1:2 a 1:2,8 y en particular de 1:2 a 1:2,6, que son preferentemente de solubilidad retardada y tienen propiedades de lavado secundarias.

En las composiciones para lavavajillas automáticos preferidas según la invención, el contenido de silicatos, basado en el peso total de la composición para lavavajillas automáticos, se limita a cantidades inferiores al 10% en peso, preferentemente inferiores al 5% en peso y en particular inferiores al 2% en peso. Los detergentes para lavavajillas automáticos particularmente preferidos según la invención no contienen silicatos.

Por supuesto, las composiciones para lavavajillas automáticos según la invención pueden contener los citados formadores tanto en forma de sustancias individuales como en forma de mezclas de sustancias de dos, tres, cuatro o más formadores.

5 Los detergentes lavavajillas automáticos líquidos particularmente preferidos se caracterizan porque el detergente lavavajillas contiene al menos citratos y carbonatos como formadores, siendo la proporción en peso de estos dos formadores, en base a su peso total del detergente lavavajillas automático, preferentemente del 6 al 55 % en peso, preferentemente del 8 al 45 % en peso y en particular del 11 al 35 % en peso. La combinación de dos o más formadores del grupo anterior ha demostrado ser ventajosa para el rendimiento de limpieza y aclarado de los detergentes para lavavajillas automáticos según la invención. Se prefieren en particular el citrato de sodio en una cantidad del 5 al 25 % en peso, preferentemente del 7,5 al 20 % en peso, en particular del 10 al 17 % en peso, en cada caso en base al peso total del detergente (o detergente A), y el carbonato de sodio, en cantidades del 2 al 30 % en peso, preferentemente del 3 al 20 % en peso y en particular del 4 al 15 % en peso, en cada caso en base al peso del detergente (o detergente A).

15 El producto de limpieza se caracteriza porque los preparados de limpieza no contienen fosfato, es decir, contienen menos del 1 % en peso de fosfato, preferentemente menos del 0,5 % en peso de fosfato, de particular preferencia, menos del 0,1 % en peso de fosfato y en particular ninguno fosfato.

Las composiciones de limpieza según la invención contienen formadores de aminocarboxilato en una cantidad inferior al 4,5 % en peso, en cada caso en base al peso total de la composición de limpieza.

20 Los formadores de aminocarboxilatos incluyen en particular el ácido hidroxietilendiamintetraacético, el ácido etilendiamintetraacético, el ácido dietilendiamintepentaacético, el ácido glutamindiacético, en particular el ácido L-glutamin-N,N-diacético, el ácido iminodisuccínico, el ácido hidroximinodisuccínico, el ácido metilglucindiacético, el ácido aspártico-diacético y sus sales o mezclas, preferentemente el ácido L-glutamin-N,N-diacético y/o el ácido metilglucindiacético y sus sales. Los términos ácido metilglucindiacético o ácido L-glutamin-N,N-diacético incluyen no solo los ácidos libres sino también sus sales, por ejemplo, sus sales sódicas o potásicas.

25 De acuerdo con una forma de realización preferida, la composición de limpieza según la invención contiene formador de aminocarboxilato en una cantidad inferior al 3 % en peso, preferentemente inferior al 1 % en peso, en particular inferior al 0,1 % en peso.

30 De acuerdo con otra forma de realización preferida, la composición de limpieza según la invención contiene menos del 1 % en peso, preferentemente menos del 0,1 % en peso, en particular menos del 0,01 % en peso, de particular preferencia, ninguna polialquilenimina.

35 De acuerdo con otra forma de realización particularmente preferida, la composición de limpieza según la invención contiene menos del 1 % en peso, preferentemente menos del 0,1 % en peso, en particular menos del 0,01 % en peso, de particular preferencia, ninguna polietilenimina.

40 De acuerdo con una forma de realización muy particularmente preferida, la composición de limpieza según la invención contiene menos del 1 % en peso de MGDA y menos del 0,1 % en peso de polietileniminas, en particular menos del 0,1 % en peso de MGDA y menos del 0,01% en peso de polietileniminas, de preferencia muy particular, menos del 0,1 % en peso de MGDA y menos del 0,01 % en peso de polialquileniminas.

45 Otra sustancia activa que, según la invención, no debe contarse entre los formadores, como se ha descrito anteriormente, son los polímeros que contienen grupos de ácido sulfónico. El polímero que contiene grupos sulfona es preferentemente un sulfopolímero, preferentemente un polisulfonato copolimérico, preferentemente un polisulfonato copolimérico modificado hidrofóticamente. Los copolímeros pueden tener dos, tres, cuatro o más unidades monoméricas diferentes. Los polisulfonatos copoliméricos preferidos contienen, además de monómero(s) que contienen grupos de ácido sulfónico, al menos un monómero del grupo de los ácidos carboxílicos insaturados. De acuerdo con la invención, los detergentes A comprenden al menos un polímero que contiene grupos ácido sulfónico, preferentemente en una cantidad del 1 al 20 % en peso, preferentemente del 2 al 15 % en peso, en particular del 4 al 10 % en peso.

50 El(los) ácido(s) carboxílico(s) insaturado(s) utilizado(s) es(n) de forma particularmente preferida ácidos carboxílicos insaturados de fórmula $R_1(R_2)C=C(R_3)COOH$, en la que R1 a R3 representan independientemente -H, -CH₃, una cadena lineal o ramificada radical alquilo saturado de 2 a 12 átomos de carbono, un radical alqueno lineal o ramificado, mono o poliinsaturado de 2 a 12 átomos de carbono, radicales alquilo o alqueno sustituidos por -NH₂, -OH o -COOH como se ha definido anteriormente o -COOH o -COOR₄, donde R4 es un radical hidrocarbonado de cadena lineal o ramificada, saturado o insaturado, que tiene de 1 a 12 átomos de carbono.

60 Los ácidos carboxílicos insaturados particularmente preferidos son el ácido acrílico, el ácido metacrílico, el ácido etacrílico, el ácido α -cloroacrílico, el ácido α -cianoacrílico, el ácido crotónico, el ácido α -fenilacrílico, el ácido maleico, el anhídrido maleico, el ácido fumárico, el ácido itacónico, el ácido citracónico, el ácido metilenemalónico, el ácido sórbico, el ácido cinámico o mezclas de los mismos. Por supuesto, también pueden utilizarse los ácidos dicarboxílicos insaturados.

65

Entre los monómeros que contienen grupos de ácido sulfónico, se prefieren los de fórmula $R^5(R^6)C=C(R^7)-X-SO_3H$, en los que R^5 a R^7 representan independientemente -H, $-CH_3$, un radical alquilo saturado de cadena recta o ramificada que tiene de 2 a 12 átomos de carbono, un radical alqueno de cadena lineal o ramificada, mono- o poliinsaturado que tiene de 2 a 12 átomos de carbono, un radical sustituido por $-NH_2$, $-OH$ o $-COOH$ sustituido por radicales alquilo o alqueno o es $-COOH$ o $-COOR_4$, en donde R_4 es un radical hidrocarbonado saturado o insaturado, de cadena lineal o ramificada, que tiene de 1 a 12 átomos de carbono y X es un grupo espaciador opcional seleccionado de $-(CH_2)_n$ con $n = 0$ a 4, $-COO-(CH_2)_k-$ con $k = 1$ a 6, $-C(O)-NH-C(CH_3)_2-$, $-C(O)-NH-C(CH_3)_2-CH_2-$ y $-C(O)-NH-CH(CH_3)-CH_2-$.

Entre estos monómeros, se prefieren aquellos de las fórmulas $H_2C=CH-X-SO_3H$, $H_2C=C(CH_3)-X-SO_3H$ o $HO_3S-X-(R^6)C=C(R^7)-X-SO_3H$, en los que R^6 y R^7 se seleccionan, de modo independiente, de -H, $-CH_3$, $-CH_2CH_3$, $-CH_2CH_2CH_3$ y $-CH(CH_3)_2$ y X representa un grupo espaciador opcional, que está seleccionado de $-(CH_2)_n-$ con $n = 0$ a 4, $-COO-(CH_2)_k-$ con $k = 1$ a 6, $-C(O)-NH-C(CH_3)_2-$, $-C(O)-NH-C(CH_3)_2-CH_2-$ y $-C(O)-NH-CH(CH_3)-CH_2-$.

De acuerdo con una forma de realización particularmente preferida, una composición detergente contiene un polímero de este tipo que comprende como monómero con contenido de grupo ácido sulfónico ácidos acrilamidopropanosulfónico, metacrilamidometilpropanosulfónico o ácido acrilamidometilpropanosulfónico.

Los monómeros que contienen grupos de ácido sulfónico especialmente preferidos son ácido 1-acrilamido-1-propanosulfónico, ácido 2-acrilamido-2-propanosulfónico, ácido 2-acrilamido-2-metil-1-propanosulfónico, ácido 2-metacrilamido-2-metil-1-propanosulfónico, ácido 3-metacrilamido-2-hidroxi-propanosulfónico, ácido alilsulfónico, ácido metalilsulfónico, ácido aliloxibencenosulfónico, ácido metaloxibencenosulfónico, ácido 2-hidroxi-3-(2-propenilo)propanosulfónico, ácido 2-metil-2-propen-1-sulfónico, ácido estirenosulfónico, ácido vinilsulfónico, 3-sulfopropilacrilato, 3-sulfopropilmetacrilato, sulfometacrilamida, sulfometilmetacrilamida y mezclas de los ácidos mencionados o sus sales solubles en agua. En los polímeros, los grupos de ácido sulfónico pueden estar total o parcialmente presentes en forma neutralizada, es decir, el átomo de hidrógeno ácido del grupo de ácido sulfónico en algunos o todos los grupos de ácido sulfónico puede intercambiarse por iones metálicos, preferentemente iones de metales alcalinos y, en particular, por iones sodio. Según la invención, se prefiere el uso de copolímeros parcial o totalmente neutralizados que contengan grupos de ácido sulfónico.

La distribución de monómeros de los copolímeros utilizados preferentemente según la invención es, en el caso de copolímeros que contienen únicamente monómeros que contienen grupos ácido carboxílico y monómeros que contienen grupos ácido sulfónico, preferentemente de 5 a 95 % en peso en cada caso, de particular preferencia, la proporción del monómero que contiene grupos ácido sulfónico es de 50 a 90 % en peso y la proporción del monómero que contiene grupos ácido carboxílico es de 10 a 50 % en peso, los monómeros en este caso se seleccionan preferentemente entre los mencionados anteriormente. La masa molar de los copolímeros sulfó preferentemente utilizados según la invención puede variarse para adaptar las propiedades de los polímeros a la aplicación deseada. Los detergentes preferidos se caracterizan porque los copolímeros tienen masas molares de 2000 a 200.000 $g \cdot mol^{-1}$, preferentemente de 4000 a 25.000 $g \cdot mol^{-1}$ y en particular de 5000 a 15.000 $g \cdot mol^{-1}$.

En una forma de realización preferida adicional, los copolímeros comprenden además, además del monómero que contiene el grupo carboxilo y el monómero que contiene el grupo ácido sulfónico, al menos un monómero no iónico, preferentemente hidrófobo. El uso de estos polímeros modificados hidrofóticamente ha mejorado en particular el rendimiento de aclarado de las composiciones lavavajillas según la invención.

Más preferentemente, los agentes de limpieza comprenden un copolímero que comprende

- i) monómeros que contienen grupos ácido carboxílico
- ii) monómeros que contienen grupos ácido sulfónico
- iii) monómeros opcionalmente no iónicos, en particular monómeros hidrófobos.

Los monómeros no iónicos utilizados son preferentemente monómeros de fórmula general $R_1(R_2)C=C(R_3)-XR_4$, en la que R_1 a R_3 representan independientemente -H, $-CH_3$ o $-C_2H_5$, X representa un grupo espaciador opcionalmente presente que se selecciona de $-CH_2-$, $-C(O)O-$ y $-C(O)-NH-$, y R_4 es un radical alquilo saturado de cadena lineal o ramificada que tiene de 2 a 22 átomos de carbono o un radical insaturado, preferentemente aromático, de 6 a 22 carbonos átomos.

Los monómeros no iónicos particularmente preferidos son buteno, isobuteno, penteno, 3-metilbuteno, 2-metilbuteno, ciclopenteno, hexeno, hexeno-1, 2-metilpenteno-1, 3-metilpenteno-1, ciclohexeno, metilciclopenteno, ciclohepteno, metilciclohexeno, 2,4,4-trimetilpenteno-1, 2,4,4-trimetilpenteno-2, 2,3-dimetilhexeno-1, 2,4-dimetilhexeno-1, 2,5-dimetilhexeno-1, 3, 5-dimetilhexeno-1, 4,4-dimetilhexano-1, etilciclohexeno, 1-octeno, -olefinas con 10 o más átomos de carbono como 1-deceno, 1-dodeceno, 1-hexadeceno, 1-octadeceno y C22- α -olefina, 2-estireno, α -metilestireno, 3-metilestireno, 4-propilestireno, 4-ciclohexilestireno, 4-dodecilestireno, 2-etil-4-bencilestireno, 1-vinilnaftaleno, 2-vinilnaftaleno, éster metílico del ácido acrílico, éster etílico del ácido acrílico, éster propílico del ácido acrílico, éster butílico del ácido acrílico, éster pentílico del ácido acrílico, éster hexílico del ácido acrílico, éster metílico del ácido metacrílico, N-(metil)acrilamida, éster 2-etilhexílico del ácido acrílico, éster 2-etilhexílico del ácido metacrílico, N-(2-

etilhexil)acrilamida, éster octílico del ácido acrílico, éster octílico del ácido metacrílico, N-(octil)acrilamida, éster laurílico del ácido acrílico, éster laurílico del ácido metacrílico, N-(lauril)acrilamida, éster estearílico del ácido acrílico, éster estearílico del ácido metacrílico, N-(estearil)acrilamida, éster behenílico del ácido acrílico, éster behenílico del ácido metacrílico y N-(behenil)acrilamida o sus mezclas, en particular ácido acrílico, acrilato de etilo, ácido 2-acrilamido-2-metilpropanosulfónico (AMPS) y sus mezclas.

En otra forma de realización preferida, el producto de limpieza según la invención contiene un formador de complejos que se diferencia de los formadores mencionados anteriormente y de los formadores de aminocarboxilato. Los fosfonatos forman un grupo preferido de formadores de complejos. Además del ácido 1-hidroxietano-1,1-difosfónico, los fosfonatos complejantes incluyen una serie de compuestos diferentes como el ácido dietilentriaminopenta-(metilfosfónico) (DTPMP). En esta solicitud, se da preferencia particular a los fosfonatos de hidroxialcano o aminoalcano. Entre los fosfonatos de hidroxialcano, el 1-hidroxietano-1,1-difosfonato (HEDP) es especialmente importante como coadyuvante. Se utiliza preferentemente como sal sódica, siendo la sal disódica de reacción neutra y la sal tetrasódica alcalina (pH 9). Los fosfonatos de aminoalcano preferidos son el fosfonato de etilendiaminotetrametileno (EDTMP), el fosfonato de dietilentriaminopentametileno (DTPMP) y sus homólogos superiores. Se utilizan preferentemente en forma de sales de sodio neutras, por ejemplo, como sal hexasódica de EDTMP o como sal heptasódica y octasódica de DTPMP. Como formador de complejos se usa preferentemente el HEDP de la clase de los fosfonatos. Los fosfonatos de aminoalcano también tienen una pronunciada capacidad de unión a metales pesados. En consecuencia, puede ser preferible, especialmente si las composiciones también contienen lejía, utilizar fosfonatos de aminoalcano, en particular DTPMP, o utilizar mezclas de dichos fosfonatos.

Una composición de limpieza preferida dentro del ámbito de esta solicitud contiene uno o más fosfonato(s) seleccionado(s) del grupo que consiste en

- a) ácido aminotrimetilfosfónico (ATMP) y/o sus sales
- b) ácido etilendiaminotetra(metilfosfónico) (EDTMP) y/o sales del mismo;
- c) ácido dietilentriaminopenta(metilfosfónico) (DTPMP) y/o sales de los mismos;
- d) ácido 1-hidroxietano-1,1-difosfónico (HEDP) y/o sus sales;
- e) ácido 2-fosfonobutano-1,2,4-tricarboxílico (PBTC) y/o sus sales;
- f) ácido hexametildiaminotetra(metilfosfónico) (HDTMP) y/o sus sales;
- g) nitrilotri(ácido metilfosfónico) (NTMP) y/o sus sales.

Se prefieren especialmente las composiciones detergentes A que contienen como fosfonatos el ácido 1-hidroxietano-1,1-difosfónico (HEDP) o el ácido dietilentriaminopenta(metilfosfónico) (DTPMP).

Por supuesto, los detergentes para lavavajillas automáticos según la invención pueden contener dos o más fosfonatos diferentes. La proporción en peso de fosfonatos en el peso total de las composiciones detergentes A según la invención es preferentemente de 1 a 8 % en peso, preferentemente de 1,2 a 6 % en peso, preferentemente de 1,3 a 5 % en peso; de particular preferencia, de 1,4 a 4,5 % en peso y especialmente de 1,5 a 4 % en peso

de citrato o ácido cítrico, en particular en combinación con fosfonato, especialmente ácido 1-hidroxietano-1,1-difosfónico, y/o los polímeros que contienen grupos de ácido sulfónico, han demostrado ser los constructores más eficaces en términos de rendimiento de limpieza, como el rendimiento de aclarado claro y, en particular, la inhibición de depósitos.

Las composiciones de limpieza descritas anteriormente se utilizan como producto combinado con otras composiciones de limpieza en una formulación de composición de limpieza. En este contexto, los agentes de limpieza según la invención se denominan entonces agente de limpieza A o preparado de agente de limpieza A.

Preparado de agente limpiador A. Los contenidos de sustancia en % en peso indicados anteriormente para el agente limpiador se refieren en cada caso al peso del agente limpiador A o del preparado de agente limpiador A en el caso de las formas de suministro de agente limpiador descritas, y no al peso total de todos los preparados de agente limpiador A y B, así como C y eventualmente -D.

Según la invención, el preparado de detergente B contiene tensioactivos, preferentemente tensioactivos no iónicos. Los tensioactivos no iónicos utilizados son preferentemente alcoxilados, ventajosamente etoxilados, en particular alcoholes primarios con preferentemente de 8 a 18 átomos de C y una media de 1 a 12 moles de óxido de etileno (OE) por mol de alcohol, en los que el radical de alcohol puede ser lineal o preferentemente ramificado en metilo en la posición 2 o puede contener radicales lineales y ramificados en metilo en la mezcla, como suelen estar presentes en los radicales de oxoalcohol. En particular, sin embargo, se prefieren los alcoholes etoxilados con residuos lineales de alcoholes de origen nativo con 12 a 18 átomos de C, por ejemplo de coco, palma, grasa de sebo o alcohol oleílico, y una media de 2 a 8 EO por mol de alcohol. Los alcoholes etoxilados preferidos incluyen, por ejemplo, alcoholes C12-14 con 3 EO, 4 EO o 7 EO, alcohol C9-11 con 7 EO, alcoholes C13-15 con 3 EO, 5 EO, 7 EO u 8 EO, alcoholes C12-18 con 3 EO, 5 EO o 7 EO y mezclas de los mismos, como mezclas de alcohol C12-14 con 3 EO y alcohol C12-18 con 7 EO. Los grados de etoxilación indicados representan medias estadísticas, que pueden ser un número entero o fraccionario para un producto concreto. Los etoxilatos de alcohol preferidos tienen una distribución homóloga estrecha (etoxilatos de rango estrecho, NRE). Además de estos tensioactivos no iónicos, también pueden

utilizarse alcoholes grasos con más de 12 EO. Algunos ejemplos son los alcoholes grasos de sebo con 14 EO, 25 EO, 30 EO o 40 EO. Los tensioactivos no iónicos que contienen grupos EO y PO juntos en la molécula también pueden utilizarse según la invención. Aquí pueden utilizarse copolímeros en bloque con unidades en bloque EO-PO o unidades en bloque PO-EO, pero también copolímeros EO-PO-EO o copolímeros PO-EO-PO. Por supuesto, también pueden utilizarse niosurfactantes alcoxilados mixtos, en los que las unidades EO y PO no se distribuyen en bloques sino estadísticamente. Tales productos se obtienen por acción simultánea de etileno y óxido de propileno sobre alcoholes grasos.

En una forma de realización preferida, el contenido de tensioactivos no iónicos en el preparado de limpieza B es del 5 al 30% en peso, preferentemente del 7 al 20% en peso y en particular del 9 al 15% en peso, basándose en la cantidad total del preparado de limpieza B.

Las formulaciones detergentes B según la invención contienen al menos una enzima detergente activa como primer constituyente. La proporción en peso de la preparación de enzima limpiadora activa en el peso total de la preparación de composición limpiadora B es preferentemente entre 5 y 80 % en peso, preferentemente entre 5 y 60 % en peso, de particular preferencia, entre 10 y 50 % en peso y especialmente entre 10 y 30 % en peso. Las preparaciones enzimáticas utilizadas de este modo contienen cada una de 0,1 a 40 % en peso, preferentemente de 0,2 a 30 % en peso y de particular preferencia, de 0,4 a 20 % en peso y en particular de 0,8 a 10 % en peso de proteína enzimática activa.

Las enzimas utilizadas con especial preferencia incluyen en particular proteasas, amilasas, lipasas, hemicelulasas, celulasas, perhidrolasas u oxidorreductasas, y preferentemente mezclas de las mismas. Estas enzimas son en principio de origen natural; a partir de las moléculas naturales, se dispone de variantes mejoradas para su uso en agentes de limpieza, que en consecuencia se utilizan preferentemente. Los detergentes contienen preferentemente enzimas en cantidades totales de 1×10^{-6} a 5% en peso basadas en proteínas activas. La concentración de proteína puede determinarse por métodos conocidos, por ejemplo el método BCA o el método Biuret.

El efecto estabilizador según la invención se observó en particular con las amilasas, proteasas, celulasas y mananasas, razón por la cual se prefieren las formulaciones detergentes líquidas B según la invención, caracterizados porque contienen al menos una enzima detergente-activa del grupo de las amilasas y/o proteasas y/o celulasas y/o mananasas, en particular del grupo de las amilasas y/o proteasas.

Entre las proteasas, se prefieren las de tipo subtilisina. Ejemplos de éstas son las subtilisinas BPN' y Carlsberg y sus formas más desarrolladas, la proteasa PB92, las subtilisinas 147 y 309, la proteasa alcalina de *Bacillus lentus*, la subtilisina DY y las enzimas termitasa, proteinasa K y las proteasas TW3 y TW7, que pueden asignarse a las subtilasas pero ya no a las subtilisinas en sentido estricto.

Las preparaciones detergentes líquidas B preferidas según la invención contienen, basándose en el peso total de la preparación detergente, de 5 a 50% en peso, preferentemente de 7 a 40% en peso y en particular de 10 a 30% en peso de preparaciones de proteasa. Se prefieren especialmente las formulaciones detergentes B que contienen del 15 al 25% en peso, basándose en su peso total, de preparados de proteasa.

Ejemplos de amilasas que pueden utilizarse según la invención son las α -amilasas de *Bacillus licheniformis*, de *B. amyloliquefaciens*, de *B. stearothermophilus*, de *Aspergillus niger* y *A. oryzae*, así como los desarrollos posteriores de las amilasas mencionadas que se han mejorado para su uso en agentes de limpieza. Además, para este fin, cabe destacar la α -amilasa de *Bacillus sp. A 7-7* (DSM 12368) y la ciclodextrina glucanotransferasa (CGTasa) de *B. Agaradherens* (DSM 9948).

Las formulaciones detergentes líquidas B preferidas según la invención contienen, basándose en el peso total del preparado detergente, de 0,1 a 30% en peso, preferentemente de 1,0 a 25% en peso y en particular de 2,0 a 20% en peso de preparados de amilasa. Se prefieren especialmente las formulaciones detergentes B que contienen, en base a su peso total, de 4,0 a 16% en peso de preparados de amilasa.

Otras composiciones de limpieza líquidas B preferidas según la invención contienen, basándose en el peso total de la composición de limpieza, de 0,1 a 30 % en peso, preferentemente de 1,0 a 25 % en peso y en particular de 2,0 a 20 % en peso de preparados de celulasa.

Otras preparaciones de limpieza líquidas B preferidas según la invención contienen, basándose en el peso total de la preparación de limpieza, de 0,1 a 30 % en peso, preferentemente de 1,0 a 25 % en peso y en particular de 2,0 a 20 % en peso de preparaciones de mananasa.

También pueden utilizarse lipasas o cutinasas según la invención, en particular debido a sus actividades de limpieza de triglicéridos, pero también para producir perácidos in situ a partir de precursores adecuados. Estas incluyen, por ejemplo, las lipasas obtenibles originalmente de *Humicola lanuginosa* (*Thermomyces lanuginosus*) o lipasas desarrolladas posteriormente, en particular aquellas con el intercambio de aminoácidos D96L. Además, pueden utilizarse cutinasas aisladas originalmente de *Fusarium solani* pisi y *Humicola insolens*. También pueden utilizarse

lipasas o cutinasas cuyas enzimas parentales se aislaron originalmente de *Pseudomonas mendocina* y *Fusarium solanii*.

5 Otras preparaciones de limpieza líquidas B preferidas según la invención contienen, basándose en el peso total de la preparación de limpieza, de 0,1 a 30 % en peso, preferentemente de 1,0 a 25 % en peso y en particular de 2,0 a 20 % en peso de preparaciones de lipasa.

10 Además, pueden utilizarse enzimas que se resumen bajo el término hemicelulasas. Además de la mananasa ya mencionada, éstas incluyen, por ejemplo, xantano liasas, pectina liasas (=pectinasas), pectina esterases, pectato liasas, xiloglucanasas (=xilanasas), pullulanasas y β -glucanasas.

15 Según la invención, pueden utilizarse oxidorreductasas, por ejemplo oxidasas, oxigenasas, catalasas, peroxidasas, como halo-, cloro-, bromo-, lignina-, glucosa- o manganeso-peroxidasas, dioxigenasas o lacasas (fenoloxidasas, polifenoloxidasas) para aumentar el efecto blanqueador. Ventajosamente, se añaden además compuestos orgánicos, sobre todo aromáticos, que interactúan con las enzimas para potenciar la actividad de las oxidorreductasas en cuestión (potenciadores) o para garantizar el flujo de electrones en caso de potenciales redox muy diferentes entre las enzimas oxidantes y la suciedad (mediadores).

20 Las enzimas limpiadoras activas, especialmente las proteasas y las amilasas, no suelen suministrarse en forma de proteína pura, sino en forma de preparados estabilizados que pueden almacenarse y transportarse. Estas preparaciones preenvasadas incluyen, por ejemplo, las preparaciones sólidas obtenidas por granulación, extrusión o liofilización o, especialmente en el caso de la forma líquida o gel, soluciones de las enzimas, ventajosamente lo más concentradas posible, con la menor cantidad de agua posible y/o con estabilizadores u otros agentes auxiliares añadidos.

25 Como alternativa, las enzimas pueden encapsularse tanto en forma sólida como líquida, por ejemplo, mediante secado por pulverización o extrusión de la solución enzimática junto con un polímero preferentemente natural o en forma de cápsulas, por ejemplo, aquellas en las que las enzimas están encerradas como en un gel solidificado o en las de tipo núcleo-cápsula en las que un núcleo que contiene enzimas está recubierto con una capa protectora impermeable al agua, al aire y/o a los productos químicos. Los ingredientes activos adicionales, por ejemplo, estabilizadores, emulsionantes, pigmentos, agentes blanqueadores o colorantes, pueden aplicarse en capas superpuestas. Tales cápsulas se aplican por métodos conocidos per se, por ejemplo mediante granulación por agitación o rodamiento o en procesos de lecho fluido. Ventajosamente, tales gránulos, por ejemplo aplicando formadores de película polimérica, son bajos en polvo y estables en el almacenamiento debido al recubrimiento.

35 Además, es posible confeccionar dos o más enzimas juntas de modo que un solo gránulo tenga múltiples actividades enzimáticas.

40 Como se desprende de lo anterior, la proteína enzimática constituye sólo una fracción del peso total de los preparados enzimáticos convencionales. Los preparados enzimáticos usados preferentemente según la invención, en particular la proteasa y amilasa, contienen de 0,1 a 40 % en peso, preferentemente de 0,2 a 30 % en peso, de particular preferencia, de 0,4 a 20 % en peso y especialmente de 0,8 a 10 % en peso de la proteína enzimática.

45 Las preparaciones detergentes líquidas B particularmente preferidas según la invención contienen por tanto, basándose en el peso total de la preparación detergente, de 7 a 40% en peso, en particular de 10 a 30% en peso, de preparaciones de proteasa y de 2 a 20% en peso, en particular de 4,0 a 16% en peso, de preparaciones de amilasa empleadas, cada una de las cuales contiene de 0,4 a 20% en peso, en particular de 0,8 a 10% en peso, de proteína activa.

50 Preferentemente, se utilizan varias enzimas y/o preparados enzimáticos, preferentemente preparados de proteasa líquida y/o preparados de amilasa, y opcionalmente preparados de celulasa y/o preparados de mananasa.

55 Un pH preferido de las formulaciones detergentes B según la invención está entre 6 y 9. Por ejemplo, la composición puede tener un pH de 7,5, 7,6, 7,7, 7,8, 7,9, 8,0, 8,1, 8,2, 8,3, 8,4 u 8,5.

60 Un componente opcional de los preparados de composición limpiadora según la invención, en particular del preparado de composición limpiadora B, son disolventes orgánicos. Los disolventes orgánicos preferidos pertenecen al grupo de los alcoholes mono o polihídricos, las alcanolaminas o los éteres de glicol. Preferentemente, los disolventes se seleccionan entre etanol, n- o i-propanol, butanol, glicol, propano o butano diol, glicerol, monoetanolamina, diglicol, propil o butil diglicol, hexilenglicol, éter metílico de etilenglicol, éter etílico de etilenglicol, éter propílico de etilenglicol, éter mono-n-butílico de etilenglicol, éter metílico de dietilenglicol, éter etílico de dietilenglicol, éter metílico, etílico o propílico de propilenglicol, éter metílico o etílico de dipropilenglicol, metoxi, etoxi o butoxi-triglicol, 1-butoxi-2-propanol, 3-metil-3-metoxibutanol, t-butil éter de propilenglicol y mezclas de estos disolventes. Los disolventes preferidos se seleccionan preferentemente entre glicerol, 1,2-propilenglicol, 1,3-propilenglicol, dipropilenglicol y polietilenglicoles, en particular los polietilenglicoles que tienen un peso molecular medio comprendido entre 100 y 800, preferentemente entre 200 y 600 g/mol. La proporción en peso de estos

disolventes orgánicos en el peso total de las composiciones de limpieza respectivas según la invención es preferentemente de 5 a 80 % en peso, preferentemente de 10 a 60 % en peso y en particular de 20 a 50 % en peso.

5 Un disolvente orgánico particularmente preferido que es particularmente eficaz en términos de estabilización de la preparación de composición de limpieza, en particular la preparación de composición de limpieza B, es 1,2-propilenglicol. La proporción en peso del 1,2-propilenglicol en el peso total de los preparados de agente limpiador B según la invención puede variar dentro de amplios límites, pero han demostrado ser particularmente estables aquellos preparados que, basándose en el peso total del respectivo preparado de agente limpiador B, contienen del 5 al 80% en peso, preferentemente del 10 al 60% en peso y en particular del 20 al 50% en peso de 1,2-propilenglicol. Por lo tanto, se prefieren los preparados correspondientes según la invención.

15 Otro componente opcional de las preparaciones de composición de limpieza B según la invención es un ácido bórico o un derivado de ácido bórico. Además del ácido bórico, se utilizan preferentemente los ácidos borónicos o sus sales o ésteres, incluyendo en particular los derivados con grupos aromáticos, por ejemplo los ácidos fenilborónicos orto-, meta- o para-sustituídos, en particular el ácido 4-formilfenilborónico (4-FPBA), o las sales o ésteres de dichos compuestos. La proporción en peso del ácido bórico o de los derivados del ácido bórico en el peso total de las composiciones de limpieza B según la invención está preferentemente comprendida entre 0,001 y 10% en peso, preferentemente entre 0,002 y 6% en peso y en particular entre 0,05 y 3% en peso.

20 Otro componente opcional de las preparaciones de composición de limpieza según la invención es una fuente de iones Ca o Mg. La proporción en peso de la fuente de iones Ca o Mg en el peso total de los preparados de composición limpiadora B según la invención es preferentemente de 0,01 a 10% en peso, preferentemente de 0,2 a 8% en peso y en particular de 0,5 a 5% en peso.

25 Las sales orgánicas de calcio han demostrado ser fuentes particularmente preferidas y particularmente eficaces de iones Ca con respecto a la estabilización de la formulación detergente B.

30 La proporción en peso de las sales orgánicas de calcio en el peso total de las formulaciones detergentes según la invención puede variar dentro de amplios límites, pero han demostrado ser particularmente estables aquellos preparados que, basándose en el peso total del preparado detergente, contienen de 0,01 a 10% en peso, preferentemente de 0,2 a 8% en peso y en particular de 0,5 a 5% en peso. Por lo tanto, se prefieren los preparados correspondientes según la invención. Para la estabilización enzimática, las formulaciones detergentes B según la invención pueden contener además polioles, en particular sorbitol.

35 Basándose en su peso total, las preparaciones de composición limpiadora líquida B contienen preferentemente un 30% en peso o menos, preferentemente un 25% en peso o menos, en particular un 15% en peso o menos de agua. En otra forma de realización preferida, las formulaciones detergentes B contienen, basándose en su peso total, de 0,5 a 30 % en peso, preferentemente de 1,0 a 25 % en peso y en particular de 1,5 a 30 % en peso de agua.

40 De acuerdo con la invención, la formulación detergente comprende además una preparación detergente líquida C, en la que la preparación detergente C es diferente de las preparaciones detergentes A y B. Opcionalmente, una o más composiciones de ingredientes activos adicionales pueden estar contenidas por separado en la forma de oferta de detergente.

45 En el proceso automático de lavado de vajilla según la invención, las formulaciones detergentes A y B y, opcionalmente, la composición opcional de ingredientes activos descrita a continuación se utilizan en combinación con al menos otro preparado detergente C. Cuando se utiliza en un proceso de lavado de vajilla, este preparado detergente C contiene preferentemente tensioactivos y/o ácidos, preferentemente tensioactivos y ácidos.

50 Utilizando un preparado detergente C que contenga tensioactivos y/o ácidos, puede mejorarse el rendimiento del aclarado en los procesos de lavado de vajilla según la invención. Esto se aplica en particular a aquellas variantes de proceso preferidas en las que la dosificación de las formulaciones detergentes A, B y C tiene lugar con un retardo de tiempo. Los tensioactivos no iónicos descritos anteriormente son especialmente adecuados como aditivos tensioactivos para el preparado de detergente C. Preferentemente, sin embargo, tensioactivos no iónicos de la fórmula general $R^1-CH(OH)CH_2O-(AO)_w-(A'O)_x-(A''O)_y-(A-O)_z-R^2$,

55 en la que - R¹ representa un radical alquilo o alqueno C₆₋₂₄ lineal o ramificado, saturado o mono- o poliinsaturado;
 - R² representa un radical hidrocarbonado lineal o ramificado que contiene de 2 a 26 átomos de carbono;
 - A, A', A'' y A- representan, de modo independientemente entre sí, un radical seleccionado del grupo -CH₂CH₂, -CH₂CH₂-CH₂, -CH₂-CH(CH₃), -CH₂-CH₂-CH₂-CH₂, -CH₂-CH(CH₃)-CH₂-, -CH₂-CH(CH₂-CH₃),
 60 - w, x, y y z representan valores comprendidos entre 0,5 y 120, pudiendo ser x, y y/o z también 0. Los tensioactivos no iónicos de fórmula general $R^1-CH(OH)CH_2O-(AO)_w-R^2$, en la que
 - R¹ es un radical alquilo o alqueno C₆₋₂₄, lineal o ramificado, saturado o mono- o poliinsaturado;
 - R² representa un radical hidrocarbonado lineal o ramificado que contiene de 2 a 26 átomos de carbono;
 - A es un radical del grupo CH₂CH₂, -CH₂CH₂-CH₂, -CH₂-CH(CH₃) y
 65 - w representa valores comprendidos entre 1 y 120, preferentemente entre 10 y 80, en particular entre 20 y 40.

El grupo de estos tensioactivos no iónicos incluye, por ejemplo, los éteres de alcoholes grasos C₄₋₂₂ (EO)₁₀₋₈₀₋₂-hidroxialquilos, en particular también los éteres de alcoholes grasos C₈₋₁₂ (EO)₂₂₋₂-hidroxidecílicos y los éteres de alcoholes grasos C₄₋₂₂ (EO)₄₀₋₈₀₋₂-hidroxialquilos.

5 La proporción en peso del tensioactivo no iónico en el peso total del preparado detergente C es preferentemente de 1,0 a 20 % en peso, preferentemente de 2,0 a 18, de particular preferencia, de 4,0 a 15 % en peso y especialmente de 6,0 a 12 % en peso.

10 En otra forma de realización particularmente preferida, al menos un preparado detergente, en particular al menos un preparado detergente que comprende además un tensioactivo no iónico, particularmente preferido al menos la formulación detergente B y/o C contiene al menos un hidrotropo (en lo sucesivo también denominado solubilizante). Los hidrotropos preferidos son el sulfonato de xileno, el sulfonato de cumeno, la urea y/o la N-metilacetamida, particularmente preferidos el sulfonato de cumeno y/o el sulfonato de xileno, especialmente el sulfonato de cumeno. Se comprobó

15 que el uso de hidrotropos, especialmente el sulfonato de cumeno, mejora enormemente la estabilidad de fase con respecto a las fluctuaciones de temperatura. En particular, esto puede observarse en los preparados que contienen al menos un tensioactivo no iónico. Se prefiere especialmente que al menos el preparado de detergente C, en particular los preparados de detergente C y B contengan al menos un hidrotropo, preferentemente sulfonato de xileno, sulfonato de cumeno, urea y/o N-metilacetamida, de particular preferencia, sulfonato de cumeno y/o sulfonato de xileno, especialmente sulfonato de cumeno, preferentemente en una cantidad del 2 al 25 % en peso, en particular del 4 al 20 % en peso, y de particular preferencia, en una cantidad del 6 al 15 % en peso, por ejemplo del 7 al 12 % en peso, sobre el peso total del preparado detergente respectivo.

20 Preferentemente, la proporción en peso del al menos un tensioactivo no iónico con respecto al al menos un hidrotropo es preferentemente sulfonato de xileno, sulfonato de cumeno, urea y/o N-metilacetamida, de particular preferencia, sulfonato de cumeno y/o sulfonato de xileno, especialmente sulfonato de cumeno. 2:1 a 1:2, en particular 1,6:1 a 1:1.

30 Además o como alternativa a los tensioactivos no iónicos, las composiciones de limpieza C según la invención contienen invención al menos un agente acidificante cuando se utilizan en un proceso de lavado de vajilla. Pueden añadirse acidificantes a las composiciones de limpieza C según la invención para bajar el pH del licor en el ciclo de aclarado. Tanto los ácidos inorgánicos como los orgánicos son adecuados para este fin, siempre que sean compatibles con los demás ingredientes. Por razones de protección del consumidor y seguridad de manipulación, los ácidos sólidos mono-, oligo- y policarboxílicos son particularmente adecuados. De este grupo, se prefieren el ácido fórmico, el ácido cítrico, el ácido tartárico, el ácido succínico, el ácido malónico, el ácido adípico, el ácido maleico, el ácido fumárico, el ácido oxálico y el ácido poliacrílico. También pueden utilizarse ácidos sulfónicos orgánicos como el ácido amidosulfónico. Sokalan® DCS (marca comercial de BASF), una mezcla de ácido succínico (máx. 31 % en peso), ácido glutárico (máx. 50 % en peso) y ácido adípico (máx. 33 % en peso), está disponible comercialmente y también se puede utilizar preferentemente como agente acidificante en el ámbito de la presente invención. Preparados detergentes C que contienen, sobre el peso total del preparado detergente C, uno o varios acidulantes, preferentemente ácidos mono-, oligo- y policarboxílicos, particularmente preferentes ácido fórmico, ácido tartárico, ácido succínico, ácido malónico, ácido adípico, ácido maleico, ácido fumárico, ácido oxálico y ácido poliacrílico y, en particular, ácido fórmico, ácido acético y/o ácido cítrico en cantidades del 0,1 al 12% en peso, preferentemente del 0,2 al 12% en peso. Las formas de realización preferidas de la presente invención son de 0,2 a 10 % en peso y, en particular, de 0,3 a 8,0 % en peso.

45 Se prefiere el uso de ácido fórmico porque, además de la función ácida de mejorar el resultado del aclarado, también tiene una influencia positiva en la estabilidad de almacenamiento del preparado de limpieza C, que está sujeto a fuertes fluctuaciones de temperatura debido al almacenamiento en el interior del lavavajillas, como se ha explicado anteriormente. Además, tiene un efecto desinfectante, de modo que cuando se utiliza ácido fórmico en el ciclo de aclarado, se reduce el número de bacterias. Esto se aplica tanto a las bacterias del líquido de aclarado del ciclo de aclarado como a las bacterias del líquido de aclarado que permanecen en el sumidero del lavavajillas durante y después del ciclo de aclarado, así como en el interior del lavavajillas. Esto también puede reducir el número de gérmenes residuales en la vajilla lavada.

50 Resulta especialmente ventajoso si en el preparado C se utiliza como agente acidificante una composición de principios activos, que comprende en particular fragancias y/o eliminadores de fragancias, y al mismo tiempo ácido fórmico. El propio ácido fórmico tiene un olor ligeramente acre que resulta desagradable para los consumidores sensibles. El almacenamiento separado de la composición de ingrediente activo y la liberación del al menos un ingrediente activo D, en particular si se trata de una o más fragancias, en particular las preferidas anteriormente, y/o uno o más secuestrantes de fragancias, en particular por ejemplo ricinoleato de zinc, no da lugar a un olor desagradable en el interior del lavavajillas, ni durante el proceso de lavado ni en el tiempo entre ciclos de limpieza.

65

ES 2 951 942 T3

Los preparados de detergente A, B y C descritos anteriormente difieren en cuanto a su composición, es decir, no son idénticos.

5 Además, el preparado de composición limpiadora C según la invención contiene al menos un inhibidor de la corrosión del vidrio. De manera particularmente preferente, el preparado o preparados A y/o el preparado o preparados C contienen una cantidad correspondiente de inhibidor o inhibidores de la corrosión del vidrio. Preferentemente, estos inhibidores de la corrosión del vidrio se seleccionan entre sales de zinc solubles en agua, preferentemente cloruro de zinc, sulfato de zinc y/o acetato de zinc, particularmente preferente acetato de zinc.

10 En una forma de realización preferida, los preparados según la invención, en particular los preparados A y/o C, contienen como constituyente adicional al menos una sal de zinc, en particular inorgánica u orgánica, como inhibidor de la corrosión del vidrio. La sal de zinc inorgánica se selecciona preferentemente del grupo formado por el bromuro de zinc, el cloruro de zinc, el yoduro de zinc, el nitrato de zinc y el sulfato de zinc. La sal orgánica de zinc se selecciona preferentemente del grupo que consiste en sales de zinc de ácidos orgánicos monoméricos o poliméricos, en particular del grupo acetato de zinc, acetilacetato de zinc, benzoato de zinc, formiato de zinc, lactato de zinc, gluconato de zinc, ricinoleato de zinc, abietato de zinc, valerato de zinc y p-toluenosulfonato de zinc. En una forma de realización particularmente preferida según la invención, se utiliza acetato de zinc como sal de zinc.

20 La sal de zinc está presente preferentemente en los preparados de composición de limpieza según la invención en una cantidad del 0,01 % en peso al 5 % en peso, de particular preferencia, en una cantidad del 0,05 % en peso al 3 % en peso, en particular en una cantidad del 0,1 % en peso al 2 % en peso, basada en el peso total del respectivo preparado de composición de limpieza, en particular del respectivo preparado de composición de limpieza A o C.

25 La composición de algunas composiciones detergentes ejemplares según la invención que comprenden las composiciones detergentes A, B y C puede tomarse de las tablas siguientes.

	Receta 1	Receta 2	Receta 3	Receta 4
Ingredientes W y R preparación A	[% en peso]	[% en peso]	[% en peso]	[% en peso]
Formadores incl. citratos	5 a 50	6 a 45	10 a 40	12 a 30
De ellos, citratos	4 a 40	5 a 25	7,5 a 20	10 a 17
Formadores de aminocarboxilato	< 2,5	< 0,1	0	0
Fosfonatos, siempre que sean regulatoriamente admisibles	0 a 10	1 a 8	1,2 a 6	1,5 a 4
Colorante del grupo de los colorantes de trifenilmetano	0,0001 a 0,9	0,0001 a 0,5	0,001 a 0,5	0,001 a 0,5
Misc	ad 100	ad 100	ad 100	ad 100
Ingredientes W y R preparación B				
Tensioactivos	2 a 40	4 a 40	5 a 35	5 a 35
Preparación enzimática, preferentemente proteasa y/o amilasa	al menos 5	al menos 5	al menos 5	al menos 5
Agentes complejantes	< 2,5	< 2,5	< 2,5	< 2,5
Misc	ad 100	ad 100	ad 100	ad 100
Ingredientes W y R preparación C				
Tensioactivos, preferentemente tensioactivos no iónicos	0-40	2,0-35	5,0-30	6,0-12,0
Ácido, preferentemente ácido fórmico	0,1-12	0,2-10	0,3-8,0	0,3-8,0
Sal de zinc	0,01-5,0	0,05-3,0	0,05-3,0	0,1-2,0
Hidrotropo, en especial sulfonato de cumeno	2-25	4-20	6-15	6-15
Misc	ad 100	ad 100	ad 100	ad 100

30 El envasado de la combinación de agentes limpiadores descrita anteriormente se lleva a cabo mediante un medio de envasado en el que los preparados de agentes limpiadores A y B, así A, B y C están bien separados. Esta separación puede conseguirse, por ejemplo, mediante cámaras receptoras separadas, conteniendo cada una de estas cámaras receptoras uno de los agentes limpiadores combinados. Ejemplos de tales formas de confección son los cartuchos con dos, tres, cuatro o más cámaras receptoras separadas entre sí, por ejemplo botellas de dos, tres, cuatro o varias cámaras. Al separar los agentes de limpieza de diferentes composiciones, pueden excluirse las reacciones indeseables debidas a la incompatibilidad química.

35 Preferentemente, la viscosidad de todas las preparaciones detergentes es de 1 a 100 mPas, en particular de 10 a 80 mPas, preferentemente de 20 a 60 mPas (medida a 20 °C con un instrumento Brookfield LVDV II+, huso 31, 100 rpm). Esto tiene la ventaja de que los preparados de detergente pueden dispensarse desde los medios de envasado únicamente abriendo una válvula en la parte inferior de los medios de envasado (en particular el cartucho) por

5 gravedad, preferentemente sin la participación de medios eléctricos o electrónicos, como bombas, etc. Al mismo tiempo, las cámaras se vacían preferentemente por completo, es decir, sin cantidades residuales importantes de las composiciones detergentes que se van a dispensar. Esto es ventajoso para el consumidor y para el medio ambiente, ya que sólo pequeñas cantidades de las formulaciones detergentes permanecen sin utilizar en las cámaras de los medios de envasado o cartucho.

10 Además de las preparaciones A y B, de acuerdo con una forma de realización preferida, el medio de envasado contiene adicionalmente al menos una composición de ingrediente activo que preferentemente está presente por separado de las preparaciones de agente limpiador, en particular de las preparaciones de agente limpiador A y B, y que contiene al menos un material portador, preferentemente un material portador polimérico, en particular un material portador insoluble en agua, y al menos un ingrediente activo D.

15 En una forma de realización particularmente preferida de la presente invención, el material portador polimérico de las partículas consiste al menos en parte en un copolímero de etileno/acetato de vinilo. Otro objeto preferido de la presente solicitud es, por lo tanto, una forma de dosificación de detergente como la descrita anteriormente, caracterizada porque el material portador polimérico comprende al menos un 10 % en peso, preferentemente al menos un 30 % en peso, más preferentemente al menos un 70 % en peso de copolímero de etileno/acetato de vinilo, preferentemente hecho enteramente de copolímero de etileno/acetato de vinilo.

20 El copolímero de etileno/acetato de vinilo es el nombre que reciben los copolímeros de etileno y acetato de vinilo. La producción de este polímero se realiza básicamente en un proceso comparable a la producción de polietileno de baja densidad (LDPE). Con una proporción creciente de acetato de vinilo, se interrumpe la cristalinidad del polietileno y, de este modo, se reducen los puntos de fusión y ablandamiento o la dureza de los productos resultantes. El acetato de vinilo también hace que el copolímero sea más polar y, por tanto, mejora su adhesión a sustratos polares.

25 Los copolímeros de etileno/acetato de vinilo descritos anteriormente están ampliamente disponibles en el mercado, por ejemplo, bajo la marca Elvax® (Dupont). Los alcoholes polivinílicos particularmente adecuados en el contexto de la presente invención son, por ejemplo, Elvax® 265, Elvax® 240, Elvax® 205 W, Elvax® 200 W y Elvax® 360. Otros productos adecuados son, por ejemplo, los disponibles bajo la marca Evatane® (Arkema).

30 En el contexto de la presente invención, en particular en el área de aromatizar el interior de los lavavajillas automáticos, se prefieren especialmente las composiciones de sustancias activas en las que se usa copolímero de etileno/acetato de vinilo como material de soporte polimérico y este copolímero contiene de 5 a 50 % en peso de acetato de vinilo, preferentemente de 10 a 40 % en peso de acetato de vinilo y en particular de 20 a 30 % en peso de acetato de vinilo, referido en cada caso al peso total del copolímero.

Otros materiales portadores adecuados son las ciclodextrinas.

40 Como alternativa o además de los materiales portadores mencionados, se siguen utilizando preferentemente materiales portadores inorgánicos. Particularmente preferidas son las formas de suministro de detergente, caracterizadas porque al menos uno de los materiales portadores es un material portador inorgánico, preferentemente un silicato, fosfato o borato.

45 Los silicatos, fosfatos o boratos se presentan preferentemente en forma de un vidrio, particularmente preferente en forma de un vidrio soluble en agua. Se prefieren especialmente los vidrios que contienen zinc y/o bismuto, en particular los vidrios que contienen fosfato de bismuto y/o fosfato de zinc. En tal caso, el material portador es soluble en agua y ya contiene directamente en su sustancia el ingrediente activo, en particular los inhibidores de corrosión del vidrio zinc y/o bismuto) en el material portador.

50 En una forma de realización preferida, las formas de suministro del agente de limpieza pueden contener tales vidrios que contienen zinc o bismuto, de particular preferencia, vidrio que contiene fosfato de zinc, además de una composición de ingrediente activo adicional que comprende un material de soporte, preferentemente un material de soporte insoluble en agua y al menos un ingrediente activo D. Estos pueden estar contenidos en una cámara común o en cámaras separadas, en particular en una o más cámaras que tengan aberturas, en particular aberturas tales que el licor de enjuague y/o el aire puedan fluir a través de ellas. Se prefieren tales composiciones limpiadoras que comprenden un fosfato de zinc o un fosfato de bismuto que contienen vidrio y que comprenden además al menos una, preferentemente dos, tres, o más composiciones de ingredientes activos que comprenden una o más fragancias y/o uno o más eliminadores de fragancias como ingredientes activos.

60 En el contexto de la presente aplicación, se prefieren especialmente los materiales de soporte termoplásticos o los materiales de soporte que se deforman plásticamente bajo la influencia de las temperaturas ambiente que se producen durante el uso. La deformación plástica de los materiales portadores en el curso de una o más aplicaciones tiene como resultado un cambio en la superficie del material portador, en particular un cambio en el tamaño de la superficie del material portador, que a su vez tiene un efecto beneficioso sobre el perfil de liberación y la cinética de liberación de los ingredientes activos limpiadores contenidos en las composiciones de ingredientes

activos. Los dosificadores, caracterizados porque al menos un material portador polimérico tiene un punto de fusión o ablandamiento entre 40 y 125°C, preferentemente entre 60 y 100°C, de particular preferencia, un punto de fusión de 70 a 90°C y especialmente entre 73 y 80°C (método preferido para determinar el punto de fusión según ISO 11357-3), son preferidos según la invención.

Las formas de dosificación de detergente según la invención son particularmente adecuadas para la dosificación múltiple de los ingredientes activos comprendidos en las mismas. Para asegurar tal dosificación múltiple sobre una pluralidad de procesos de limpieza, ha resultado ventajoso utilizar exclusivamente materiales portadores insolubles en agua. Estos materiales portadores insolubles en agua también simplifican la producción de formas de suministro según la invención. Las formas de dosificación preferidas se caracterizan, por tanto, por el hecho de que todos los materiales portadores utilizados son insolubles en agua.

Las composiciones de ingrediente activo pueden en principio asumir todos los estados agregados y/o formas espaciales que es realizable dependiendo de las propiedades químicas y físicas de los materiales cargadores. En un más lejano embodiment, al menos uno de las composiciones de ingrediente activo es presente como un gel.

En otra forma de realización, al menos una de las composiciones de sustancias activas se presenta como un sólido. Con preferencia particular, composiciones de ingrediente activo están utilizadas en la forma de bloques individuales que comprenden una composición de ingrediente activo entero.

Preferentemente, las composiciones de ingrediente activo pueden estar en forma de partículas, con preferencia particular dada a composiciones de ingrediente activo en las que el material portador de al menos una de las composiciones de ingrediente activo está en forma de partículas, estas partículas preferentemente tienen un diámetro medio de 0,5 a 20 mm, preferentemente de 1 a 10 mm y en particular de 3 a 6 mm.

Se prefieren especialmente las composiciones de principios activos que comprenden al menos una composición de principios activos coloreada. Al colorear al menos una de las composiciones de principios activos, se puede lograr una diferenciación visual de estas composiciones y aclarar de manera sencilla los múltiples beneficios de estas diferentes composiciones. Además, los colorantes también son adecuados como indicador, en particular como indicador de consumo de las composiciones de principios activos teñidas.

Los colorantes preferidos, cuya selección no presenta ninguna dificultad para el experto, tienen una gran estabilidad de almacenamiento e insensibilidad a los demás ingredientes de las composiciones y a la luz, así como una sustantividad no pronunciada a los sustratos que se van a tratar con las composiciones que contienen colorante, como el vidrio, la cerámica o las vajillas de plástico, para no mancharlos.

Al elegir el colorante, debe garantizarse que los colorantes tengan una elevada estabilidad de almacenamiento e insensibilidad a la luz, así como que no tengan una afinidad excesiva con el vidrio, la cerámica o la vajilla de plástico. Al mismo tiempo, a la hora de elegir los colorantes adecuados, también hay que tener en cuenta que los colorantes tienen diferentes estabilidades frente a la oxidación. En general, los colorantes insolubles en agua son más estables frente a la oxidación que los solubles en agua. La concentración del colorante en los productos de limpieza varía en función de la solubilidad y, por tanto, también de la sensibilidad a la oxidación. En el caso de los colorantes fácilmente solubles en agua, suelen elegirse concentraciones de colorante del orden de 10^{-2} a 10^{-3} % en peso. Por el contrario, en el caso de tintes pigmentarios que se prefieren especialmente por su brillantez, pero que son menos fácilmente solubles en agua, la concentración adecuada del agente colorante en los agentes de limpieza suele estar en el intervalo de unos 10^{-3} a 10^{-4} % en peso.

Según una forma de realización preferida, la formulación detergente se caracteriza porque el al menos un ingrediente activo D se selecciona del grupo de fragancias, preferentemente acetato de linalilo, dihidromircenol, citrionelónitrilo, acetato de mentilo, metilfenilbutanol, eucaliptol y mezclas de los mismos; secuestrantes de fragancias, tales como. ricinoleato de cinc, ciclodextrinas, 2-mentil-5-ciclohexilpentanol y 1-ciclohexiletanol, en particular ricinoleato de cinc; colorantes, inhibidores de la corrosión del vidrio, agentes antimicrobianos, germicidas o fungicidas y sus mezclas, preferentemente mezclas de al menos un eliminador de fragancias, preferentemente con una, dos, tres o más fragancias y/o al menos un colorante. También se prefieren las mezclas de al menos una fragancia, preferentemente dos, tres o más fragancias y al menos un colorante.

En el contexto de la presente invención, los compuestos perfumados individuales, por ejemplo, los productos sintéticos del tipo éster, éter, aldehído, cetona, alcohol e hidrocarburo, pueden utilizarse como aceites de perfume o sustancias perfumadas. Sin embargo, es preferible que se utilicen mezclas de diferentes sustancias aromáticas que, en conjunto, produzcan una nota de fragancia atractiva. Estos aceites de perfume también pueden contener mezclas de fragancias naturales accesibles a partir de fuentes vegetales, por ejemplo, aceite de pino, cítricos, jazmín, pachulí, rosa o ylang-ylang.

Para ser perceptible, una fragancia debe ser volátil. Además de la naturaleza de los grupos funcionales y la estructura del compuesto químico, la masa molar también desempeña un papel importante. Así, la mayoría de los odorantes tienen masas molares de hasta unos 200 daltons, mientras que las masas molares de 300 daltons y

superiores son más bien una excepción. Debido a la diferente volatilidad de las fragancias, el olor de un perfume o fragancia compuesto por varias fragancias cambia durante la evaporación, por lo que las impresiones olfativas se dividen en "nota de cabeza", "nota media" y "nota de fondo" (seca). Dado que la percepción olfativa también se basa en gran medida en la intensidad del olor, la nota de cabeza de un perfume o fragancia no consiste únicamente en compuestos altamente volátiles, mientras que la nota de fondo está formada en su mayor parte por odorantes menos volátiles, es decir, adhesivos. En la composición de perfumes, las fragancias más volátiles pueden, por ejemplo, unirse a ciertos fijadores, lo que evita que se evaporen demasiado rápido. Por tanto, la siguiente clasificación de las sustancias odoríferas en sustancias odoríferas "más volátiles" o "adhesivas" no dice nada sobre la impresión olfativa y sobre si la sustancia odorífera correspondiente se percibe como una nota de cabeza o de corazón.

Las fragancias pueden procesarse directamente, pero también puede resultar ventajoso aplicarlas a soportes que proporcionen una fragancia duradera al liberar la fragancia más lentamente. Las ciclodextrinas, por ejemplo, han demostrado ser adecuadas como tales materiales portadores, y los complejos ciclodextrina-perfume pueden recubrirse además con otros excipientes.

Las fragancias particularmente preferidas según la invención son el acetato de linalilo, el dihidromircenol, el citranelonitrilo, el acetato de mentol, el metilfenilbutanol y/o el eucaliptol y sus mezclas.

Por ejemplo, los ricenoleatos conocidos, en particular los ricenoleatos de zinc, pueden utilizarse como secuestrantes de fragancias (o, como sinónimo en lo sucesivo, neutralizadores de olores o neutralizadores de fragancias, agentes contra el mal olor o los malos olores). También se prefieren como secuestrantes de fragancias el 2-mentil-5-ciclohexilpentanol y el 1-ciclohexiletanol. Con especial preferencia, pueden utilizarse además carbón activado y/o ciclodextrinas y/o zeolitas, preferentemente zeolitas modificadas con ácido. Se prefiere especialmente el ricinoleato de zinc solo o en combinación con una o varias de las fragancias y/o secuestrantes de fragancias preferidos antes mencionados, ya que también tiene un efecto positivo en la inhibición de la corrosión del vidrio durante el proceso de aclarado.

Para combatir los microorganismos, se pueden utilizar agentes antimicrobianos como alternativa o complemento de las fragancias y/o secuestrantes de fragancias antes mencionados. Según el espectro antimicrobiano y el mecanismo de acción, se distingue entre agentes bacteriostáticos y bactericidas, agentes fungistáticos y fungicidas, etc. Sustancias importantes de estos grupos son, por ejemplo, los cloruros de benzalconio, los alcarilsulfonatos, los fenoles halogenados y el mercuriacetato de fenol, aunque también se puede prescindir completamente de estos compuestos.

En principio, los principios activos pueden estar contenidos en los preparados de principios activos en cualquier cantidad. Sin embargo, se da especial preferencia a los dispositivos de dosificación en los que la proporción en peso de la(s) sustancia(s) activa(s) es de 1 a 70 % en peso, preferentemente de 10 a 60 % en peso, de manera particularmente preferida de 20 a 50 % en peso, en particular de 30 al 40 % en peso, en cada caso basado en el peso total de la(s) composición(es) de ingrediente activo.

Si más de una composición de ingrediente activo está presente en la forma de dosificación de detergente, pueden estar presentes separadamente o lado a lado en el embalaje significa de la forma de dosificación de detergente. Las diferentes composiciones de sustancias activas pueden estar presentes preferentemente juntas, es decir, en contacto directo entre sí, en los medios de envasado de la forma de suministro del agente de limpieza.

Otro objeto de la presente solicitud es una forma de suministro de detergente que comprende una forma de suministro de detergente según la invención, en la que

a) un preparado detergente A según la invención en cantidad suficiente para efectuar un lavado a máquina al menos dos veces, preferentemente al menos cuatro veces y en particular al menos ocho veces;

b) al menos otro preparado detergente B distinto de A, en cantidad suficiente para efectuar un proceso de lavado automático de vajilla al menos dos veces, preferentemente al menos cuatro veces y en particular al menos ocho veces; y

c) otro preparado de detergente C, diferente de A y B, en cantidad suficiente para llevar a cabo un proceso de lavado automático de vajilla al menos dos veces, preferentemente al menos cuatro veces y en particular al menos ocho veces;

d) opcionalmente, al menos otra composición de sustancias activas distinta de A y B, en cantidad suficiente para llevar a cabo un proceso de lavado automático de vajilla al menos dos veces, preferentemente al menos cuatro veces y en particular al menos ocho veces, que contenga al menos un material de soporte, preferentemente un material de soporte insoluble en agua, y al menos una sustancia activa D;

e) un cartucho para las formulaciones detergentes A, B y C o A, B, C y D, en el que las formulaciones detergentes A, B, C o A, B, C y D están presentes en cámaras receptoras separadas.

Otro objeto de la presente solicitud es un sistema dispensador de detergente que comprende una forma dispensadora de detergente según la invención, en la que

a) un preparado detergente A según la invención en cantidad suficiente para efectuar un lavado a máquina al menos dos veces, preferentemente al menos cuatro veces y en particular al menos ocho veces;

b) al menos otro preparado detergente B distinto de A, en cantidad suficiente para efectuar un proceso de lavado automático de vajilla al menos dos veces, preferentemente al menos cuatro veces y en particular al menos ocho veces; y

5 c) otro preparado de detergente C, diferente de A y B, en cantidad suficiente para llevar a cabo un proceso de lavado automático de vajilla al menos dos veces, preferentemente al menos cuatro veces y en particular al menos ocho veces;

d) opcionalmente, al menos otra composición de sustancias activas distinta de A, B y C, en cantidad suficiente para llevar a cabo un proceso de lavado automático de vajilla al menos dos veces, preferentemente al menos cuatro veces y en particular al menos ocho veces, que contenga al menos un material de soporte, preferentemente un material de soporte insoluble en agua, y al menos una sustancia activa D;

10 e) un cartucho para las formulaciones detergentes A, B y C o A, B, C y D, en el que las formulaciones detergentes A, B, C o A, B, C y D están presentes en cámaras receptoras separadas;

f) un dispositivo dosificador conectado de forma segura al cartucho.

15 En una forma de realización preferida, los cartuchos anteriormente descritos de las formas de oferta de detergente están provistos de un dispositivo dosificador separable del cartucho. Dicho dispositivo de dosificación puede estar conectado al cartucho, por ejemplo, mediante una conexión adhesiva, de pestillo, a presión o de tapón. Al separar el cartucho y el dispositivo de dosificación, por ejemplo, se simplifica el llenado del cartucho. Alternativamente, la conexión separable de cartucho y dosificador permite el intercambio de los cartuchos en el dosificador. Dicho intercambio puede indicarse, por ejemplo, cuando se cambia el programa de limpieza o después de que el cartucho se haya vaciado completamente.

Otro objeto particularmente preferido de la presente solicitud es un sistema de dosificación de productos de limpieza que comprende

25 a) una formulación detergente según la invención, que comprende una cantidad de formulaciones detergentes A, B y C o A, B, C y D suficiente para llevar a cabo un proceso de lavado a máquina de la vajilla al menos dos veces, preferentemente al menos cuatro veces y en particular al menos ocho veces;

b) un dispositivo dosificador conectado de forma separable a la forma de suministro de detergente.

30 Por supuesto, también son concebibles formas de suministro de detergente en las que el cartucho y el dispositivo dosificador estén conectados entre sí de forma no desmontable.

Un objeto de la presente solicitud es además un sistema de dosificación de detergente que comprende a) una forma de suministro de detergente según la invención, que comprende una cantidad de preparados de detergente A, B y C o A, B, C y D suficiente para llevar a cabo un proceso de lavado a máquina de vajilla al menos dos veces, preferentemente al menos cuatro veces y en particular al menos ocho veces;

35 b) un dispositivo de dosificación conectado inseparablemente a la forma de suministro de detergente.

40 En una forma de realización preferida, los sistemas dispensadores de detergente mencionados anteriormente, que comprenden la formulación de detergente según la invención (y opcionalmente una o dos composiciones adicionales que difieren de las formulaciones de detergente A, B y C o A, B, C y D según la invención), un cartucho y un dispositivo dispensador conectado de forma separable al cartucho están presentes en un envase exterior común, estando el cartucho lleno y el dispositivo dispensador contenidos de forma particularmente preferente por separado el uno del otro en el envase exterior. El embalaje exterior sirve para almacenar, transportar y presentar la composición limpiadora según la invención y la protege de la suciedad, los impactos y los golpes.

45 Alternativa o adicionalmente a un envase exterior, es por supuesto posible comercializar la formulación detergente según la invención en combinación con un lavavajillas. Dicha combinación es especialmente ventajosa en los casos en que se coordinan el transcurso del proceso de lavado automático de vajilla (por ejemplo, la duración, el transcurso de la temperatura, el suministro de agua) y la formulación del detergente o la electrónica de control del dispositivo de dosificación.

50 El sistema de dosificación según la invención consta de los componentes básicos de un cartucho lleno del agente de limpieza según la invención y un dispositivo de dosificación que puede acoplarse al cartucho y que a su vez está formado por otros conjuntos, como por ejemplo, portador de componentes, actuador, elemento de cierre, sensor, fuente de energía y/o unidad de control.

55 Se prefiere que el sistema de dosificación según la invención sea móvil. Movable en el sentido de la presente solicitud significa que el sistema de dosificación no está inseparablemente conectado a un dispositivo de transporte de agua, tal como, por ejemplo, una máquina lavavajillas, o similar, sino que puede, por ejemplo, ser retirado de una máquina lavavajillas por el usuario o colocado en una máquina lavavajillas, es decir, puede manejarse independientemente.

60 De acuerdo con una forma de realización alternativa de la invención, también es concebible que el dispositivo de dosificación no esté conectado de forma separable por el usuario a un dispositivo de transporte de agua como, por ejemplo, una máquina lavavajillas o similar, y sólo el cartucho sea móvil.

65

5 Dado que los preparados que deben dosificarse pueden tener un valor de pH comprendido entre 2 y 14, en particular entre 2 y 12, en función del uso previsto, todos los componentes del sistema de dosificación que entran en contacto con los preparados deben tener la correspondiente resistencia a los ácidos y/o álcalis. Además, estos componentes deben ser, en la medida de lo posible, químicamente inertes, por ejemplo frente a tensioactivos no iónicos, enzimas y/o fragancias, mediante una elección adecuada de los materiales.

10 En el sentido de la presente solicitud, se entiende por cartucho un medio de envasado adecuado para envolver o mantener juntos preparados fluidos o untables y que puede acoplarse a un dispositivo de dosificación para dispensar el preparado. En particular, un cartucho también puede comprender varias cámaras que pueden llenarse con diferentes composiciones. También es concebible que se disponga una pluralidad de recipientes para formar una unidad de cartucho.

15 Es ventajoso que el cartucho tenga al menos una abertura de salida que esté dispuesta de tal manera que pueda efectuarse una liberación inducida por gravedad de la preparación desde el recipiente en la posición de uso del dispositivo de dosificación. Esto significa que no se requieren otros medios de transporte para la liberación del preparado del recipiente, con lo que la construcción del dispositivo de dosificación puede mantenerse sencilla y los costes de fabricación bajos.

20 En una forma de realización preferida de la invención, se proporciona al menos una segunda cámara para recibir al menos un segundo preparado fluido o untable, teniendo la segunda cámara al menos una abertura de salida dispuesta para efectuar una liberación inducida por gravedad del producto desde la segunda cámara en la posición de uso del dispositivo dosificador. La disposición de una segunda cámara es especialmente ventajosa si en los recipientes se almacenan preparados que están separados entre sí y que normalmente no son almacenables entre sí, como los agentes blanqueadores y las enzimas.

25 Además, es necesario según la invención que se proporcionen más de dos, en particular tres, cuatro o cinco cámaras en o sobre un cartucho. En particular, al menos una de las cámaras para dispensar el (los) ingrediente(s) activo(s) D, como un inhibidor de la corrosión del vidrio, una fragancia o, en particular, un neutralizador de olores al medio ambiente, está diseñada de tal manera que tiene aberturas a través de las cuales puede fluir el licor de enjuague y/o el aire.

30 En otra forma de realización de la invención, el cartucho está formado de una sola pieza. Esto permite que los cartuchos se formen de manera económica en una sola etapa de fabricación, en particular mediante procesos adecuados de moldeo por soplado. Las cámaras de un cartucho pueden estar separadas entre sí, por ejemplo, por bandas o puentes de material.

35 El cartucho también puede formarse en varias piezas mediante componentes producidos por moldeo por inyección y posteriormente unidos entre sí. Además, es concebible que el cartucho se forme en varias piezas de tal manera que al menos una cámara, preferentemente todas las cámaras, puedan extraerse individualmente del dispositivo de dosificación o introducirse en él. Esto permite, en caso de consumo variable de un preparado de una cámara, cambiar una cámara que ya se ha vaciado, mientras que las otras, que pueden estar aún llenas de preparado, permanecen en el dispositivo de dosificación. De este modo, se puede conseguir un rellenado específico y orientado a la demanda de las cámaras individuales o de sus preparaciones.

40 Las cámaras de un cartucho pueden fijarse entre sí mediante procedimientos de conexión adecuados, de manera que se forme una unidad de envase. Las cámaras pueden fijarse entre sí de manera liberable o no liberable mediante una conexión adecuada de ajuste de forma, de ajuste de fuerza o de ajuste de material.

45 En particular, la fijación puede efectuarse mediante uno o varios tipos de conexión del grupo de las conexiones a presión, las conexiones de velcro, las conexiones a presión, las conexiones de fusión, las conexiones adhesivas, las conexiones soldadas, las conexiones soldadas suaves, las conexiones de tornillo, las conexiones de cuña, las conexiones de abrazadera o las conexiones de rebote. En particular, la fijación también puede estar formada por una manguera retráctil (llamada manga), que se tira sobre la totalidad o secciones del cartucho en estado calentado y encierra firmemente las cámaras o el cartucho en estado enfriado.

50 Con el fin de proporcionar ventajosas propiedades de vaciado residual de las cámaras, el fondo de las mismas puede estar inclinado en forma de embudo hacia la abertura de dispensación. Además, la pared interior de una cámara puede estar formada por una elección adecuada de material y/o diseño de superficie de tal manera que se consiga una baja adherencia material del preparado a la pared interior de la cámara. Esta medida también puede utilizarse para optimizar aún más la capacidad de drenaje residual de una cámara.

55 Las cámaras de un cartucho pueden tener volúmenes de llenado iguales o diferentes. En una configuración con dos cámaras, la relación de los volúmenes de los recipientes es preferentemente de 5:1, y en una configuración con tres cámaras, la relación es preferentemente de 4:1:1, siendo estas configuraciones especialmente adecuadas para su uso en lavavajillas.

- 5 Como se ha mencionado anteriormente, el cartucho tiene preferentemente 3, 4, 5 o 6 cámaras. Para el uso de un cartucho de este tipo en un lavavajillas, se prefiere especialmente que la primera cámara contenga un preparado de limpieza alcalino, la segunda cámara contenga un preparado enzimático y la tercera cámara contenga un abrillantador, siendo la relación de volumen de las cámaras de aproximadamente 4:1:1. La cuarta cámara contiene la composición de al menos un ingrediente activo que comprende el ingrediente activo D y un material portador, preferentemente un material portador insoluble en agua.
- 10 Puede formarse una cámara de dosificación en o sobre una cámara aguas arriba de la abertura de salida en la dirección de flujo de la preparación. La cámara de dosificación determina la cantidad de preparado que debe liberarse al medio ambiente cuando el preparado sale de la cámara. Esto es especialmente ventajoso si el elemento de cierre del dispositivo de dosificación, que hace que el preparado se dispense desde una cámara al entorno, sólo puede ajustarse a un estado de dosificación y a un estado de cierre sin controlar la cantidad dispensada. De este modo, la cámara de dosificación garantiza la liberación de una cantidad predefinida de preparado sin que se produzca una retroalimentación inmediata de la cantidad de preparado dispensada. Las cámaras de dosificación pueden estar formadas en una sola pieza o en múltiples piezas.
- 15 De acuerdo con otro desarrollo ventajoso de la invención, una o más cámaras tienen cada una una abertura de cámara que puede cerrarse de forma estanca a los líquidos, además de una abertura de salida. A través de esta abertura de la cámara es posible, por ejemplo, rellenar la preparación almacenada en esta cámara.
- 20 Para la ventilación de las cámaras del cartucho, pueden verse posibilidades de ventilación, en particular en la zona de la cabeza del cartucho, con el fin de garantizar una igualación de la presión entre el interior de las cámaras del cartucho y el entorno cuando desciende el nivel de llenado de las cámaras. Estas posibilidades de ventilación pueden diseñarse, por ejemplo, como una válvula, en particular una válvula de silicona, microaperturas en la pared del cartucho o similares.
- 25 Si, de acuerdo con otra forma de realización, las cámaras del cartucho no se ventilan directamente, sino a través del dispositivo de dosificación, o si no se proporciona ventilación, por ejemplo, cuando se utilizan recipientes flexibles como bolsas, esto tiene la ventaja de que a temperaturas elevadas en el curso de un ciclo de aclarado de un lavavajillas, el calentamiento del contenido de la cámara genera una presión que presiona los preparados a dosificar en la dirección de las aberturas de salida, de modo que como resultado se puede lograr un buen vaciado residual del cartucho. Además, con este tipo de envase sin aire no hay riesgo de oxidación de las sustancias del preparado, lo que hace que un envase en bolsa o un envase en botella parezca apropiado, especialmente para preparados sensibles a la oxidación.
- 30 El cartucho suele tener un volumen de llenado de <5.000 ml, en particular <1.000 ml, preferentemente <500 ml, de particular preferencia, <250 ml, lo más preferentemente <50 ml.
- 35 El cartucho puede adoptar cualquier forma espacial. Por ejemplo, puede tener forma de cubo, de esfera o de plato.
- 40 El cartucho y el dispositivo de dosificación pueden, en particular, diseñarse con respecto a su forma espacial de manera que garanticen la menor pérdida posible de volumen útil, en particular en un lavavajillas.
- 45 Para el uso del dispositivo dosificador en máquinas lavavajillas, es especialmente ventajoso darle una forma acorde con la vajilla que se va a limpiar en las máquinas lavavajillas. Por ejemplo, puede tener forma de plato, aproximadamente del tamaño de un plato. Esto permite colocar el dosificador ahorrando espacio, por ejemplo, en la cesta inferior del lavavajillas. Además, gracias a la forma de plato, el usuario puede intuir inmediatamente la posición correcta del dosificador. Preferentemente, el cartucho tiene una relación altura:anchura:profundidad de entre 5:5:1 y 50:50:1, más preferentemente de aproximadamente 10:10:1. El diseño "delgado" del dosificador y del cartucho permite, en particular, colocar el dispositivo en la cesta inferior de cubiertos de un lavavajillas, en los receptáculos previstos para los platos. Esto tiene la ventaja de que los preparados dispensados desde el dosificador van directamente al líquido de aclarado y no pueden adherirse a otros artículos que se vayan a aclarar.
- 50 Por lo general, las máquinas lavavajillas domésticas disponibles en el mercado están diseñadas de tal manera que la disposición de los artículos más grandes que se van a lavar, como sartenes o platos grandes, está prevista en la cesta inferior de la máquina lavavajillas. Para evitar que el usuario coloque el sistema de dosificación de forma no óptima en la cesta superior, en una forma de realización ventajosa de la invención el sistema de dosificación está dimensionado de tal manera que la colocación del sistema de dosificación sólo es posible en los receptáculos previstos para este fin en la cesta inferior. Con este fin, la anchura y la altura del sistema de dosificación pueden seleccionarse en particular entre 150 mm y 300 mm, de particular preferencia, entre 175 mm y 250 mm. Sin embargo, también es concebible formar la unidad de dosificación en forma de taza con una base sustancialmente circular o cuadrada.
- 55 Para proteger de los efectos del calor los componentes termosensibles de un preparado contenido en un cartucho, es ventajoso fabricar el cartucho con un material de baja conductividad térmica.
- 60
- 65

Otra forma de reducir la influencia del calor sobre un preparado contenido en una cámara del cartucho consiste en aislar la cámara mediante medidas adecuadas, por ejemplo utilizando materiales de aislamiento térmico como el poliestireno, que encierran la cámara o el cartucho de forma adecuada, ya sea total o parcialmente.

5 En una forma de realización preferida de la invención, el cartucho comprende una etiqueta RFID que contiene al menos información sobre el contenido del cartucho y que es legible por la unidad sensora.

10 Esta información puede utilizarse para seleccionar un programa de dosificación almacenado en la unidad de control. Esto puede garantizar que siempre se utilice un programa de dosificación óptimo para una preparación determinada. También se puede prever que si una etiqueta RFID no está presente o si una etiqueta RFID tiene una identificación incorrecta o defectuosa, el dispositivo de dosificación no realice ninguna dosificación y, en su lugar, se genere una señal visual o acústica para informar al usuario del error presente.

15 Para excluir el uso indebido del cartucho, los cartuchos también pueden tener elementos estructurales que interactúen con los elementos correspondientes del dispositivo de dosificación según el principio de bloqueo por llave, de modo que, por ejemplo, sólo puedan acoplarse al dispositivo de dosificación cartuchos de un determinado tipo. Además, este diseño hace posible que la información sobre el cartucho acoplado al dispositivo de dosificación se transmita a la unidad de control, con lo que puede tener lugar un control del dispositivo de dosificación adaptado al contenido del recipiente correspondiente.

20 En particular, el cartucho está diseñado para contener agente limpiador fluido. De manera particularmente preferente, dicho cartucho tiene una pluralidad de cámaras para el alojamiento espacialmente separado de diferentes preparaciones de un agente de limpieza. El cartucho puede diseñarse de tal manera que pueda colocarse de forma desmontable o fija en o sobre el lavavajillas.

25 La unidad de control, la unidad de sensores y al menos un accionador necesario para el funcionamiento están integrados en el dispositivo de dosificación. Preferentemente, también hay una fuente de energía en el dispositivo de dosificación.

30 Preferentemente, el dispositivo de dosificación consta de una carcasa a prueba de salpicaduras que impide la penetración en el interior del dispositivo de dosificación de salpicaduras de agua, como las que pueden producirse durante el uso en un lavavajillas.

35 Se prefiere en particular que el dispositivo de dosificación comprenda al menos una primera interfaz que interactúe con una interfaz correspondiente formada en o sobre un aparato portador de agua, en particular un aparato doméstico portador de agua, preferentemente un lavavajillas, de manera que se impida la transmisión de energía eléctrica desde el aparato portador de agua al dispositivo de dosificación.

40 En una forma de realización de la invención, las interfaces están formadas por conectores. En otra forma de realización, las interfaces pueden diseñarse de manera que se efectúe una transmisión inalámbrica de energía eléctrica.

45 En un desarrollo ulterior ventajoso de la invención, se forma una segunda interfaz en cada caso en el dispositivo de dosificación y en el aparato de transporte de agua, tal como un lavavajillas, para transmitir señales electromagnéticas que representan, en particular, el estado de funcionamiento, la medición y/o la información de control del dispositivo de dosificación y/o del aparato de transporte de agua, tal como un lavavajillas.

50 Mediante un adaptador, puede realizarse un acoplamiento sencillo del sistema de dosificación con un aparato doméstico de transporte de agua. El adaptador sirve para conectar mecánica y/o eléctricamente el sistema de dosificación al electrodoméstico que transporta el agua.

55 El adaptador está conectado, preferentemente de forma fija, a una tubería de transporte de agua del electrodoméstico. Sin embargo, también es posible colocar el adaptador en o sobre el aparato doméstico, en el que el adaptador es detectado por el flujo de agua y/o el chorro de pulverización del aparato doméstico.

60 El adaptador permite diseñar un sistema de dosificación tanto en versión autónoma como "empotrada". También es posible diseñar el adaptador como una especie de estación de carga para el sistema de dosificación, en la que, por ejemplo, se carga la fuente de energía del dispositivo de dosificación o se intercambian datos entre el dispositivo de dosificación y el adaptador.

65 El adaptador puede colocarse en un lavavajillas en una de las paredes interiores de la cámara de lavado, en particular en el lado interior de la puerta del lavavajillas. Sin embargo, también es concebible que el adaptador como tal esté colocado de forma inaccesible para el usuario en el electrodoméstico portador de agua, de modo que el dispositivo de dosificación se inserte en el adaptador, por ejemplo durante el montaje del electrodoméstico, estando

el adaptador, el dispositivo de dosificación y el electrodoméstico configurados de tal manera que el usuario pueda acoplar un cartucho al dispositivo de dosificación.

5 Las formas de dosificación de detergente según la invención son adecuadas para su uso en el lavado de vajilla, no obstante se prefiere el uso de una forma o sistema de dosificación de detergente según la invención para el lavado de vajilla en un proceso de lavado a máquina.

10 Como se ha indicado al principio, las composiciones de limpieza según la invención se caracterizan por una estabilidad física y química particular, en particular con respecto a las fluctuaciones de temperatura. Los agentes de limpieza según la invención son así excepcionalmente adecuados para la dosificación por medio de un sistema de dosificación situado en el interior de una máquina lavavajillas. Dicho sistema de dosificación, que puede estar integrado de forma inamovible en el interior de la máquina lavavajillas (dispositivo de dosificación integrado en la máquina), pero que, por supuesto, también puede introducirse en el interior como dispositivo móvil (dispositivo de dosificación autosuficiente), contiene la cantidad múltiple de detergente necesaria para llevar a cabo un proceso de limpieza de la máquina.

15 Movable en el sentido de la presente solicitud significa que el sistema de dosificación y dosificación no está unido inseparablemente a un dispositivo como, por ejemplo, un lavavajillas o similar, sino que puede extraerse de un lavavajillas o colocarse en un lavavajillas, por ejemplo.

20 El uso de una forma de suministro de detergente según la invención para llenar
 i) un cartucho de un sistema de dosificación integrado inamoviblemente en el interior de un lavavajillas, o
 ii) un cartucho móvil de un sistema de dosificación destinado a ser posicionado en el interior de un lavavajillas con una cantidad suficiente de dicha forma de suministro de detergente para llevar a cabo un proceso de lavado de vajilla a máquina al menos dos veces, preferentemente al menos cuatro veces y en particular al menos ocho veces.

25 Un ejemplo de cartucho inamovible es un recipiente integrado de forma inamovible en el interior, por ejemplo en la pared lateral o en el revestimiento interior de la puerta de una máquina lavavajillas. Un ejemplo de cartucho móvil es un recipiente que el consumidor introduce en el interior del lavavajillas y permanece en él durante todo el ciclo de limpieza. Dicho cartucho puede integrarse en el interior, por ejemplo simplemente colocándolo en la cesta de los cubiertos o la vajilla, pero también puede ser extraído del interior del lavavajillas por el consumidor.

30 El detergente o la combinación de detergentes se dosifica desde el cartucho al interior del lavavajillas, como se ha descrito anteriormente, preferentemente mediante un dispositivo dosificador que puede separarse del cartucho. Dicho dispositivo dosificador puede conectarse al cartucho mediante una conexión adhesiva, a presión, a presión o enchufable. No obstante, también pueden utilizarse cartuchos con un dispositivo de dosificación no desmontable.

35 Se prefiere el uso de una forma de suministro de detergente según la invención como depósito de detergente para i) un dispositivo de dosificación integrado de forma inamovible en el interior de un lavavajillas o ii) un dispositivo de dosificación móvil destinado a colocarse en el interior de un lavavajillas.

40 El uso de un sistema de dosificación de detergente según la invención como depósito de detergente para una máquina lavavajillas es otro objeto de la presente solicitud.

45 Otros dos objetos de la presente solicitud son el uso de un dosificador de detergente según la invención, que comprende

a) un preparado detergente A en cantidad suficiente para efectuar un lavado a máquina al menos dos veces, preferentemente al menos cuatro veces y en particular al menos ocho veces;

50 b) al menos otro preparado detergente B distinto de A, en cantidad suficiente para efectuar un proceso de lavado automático de vajilla al menos dos veces, preferentemente al menos cuatro veces y en particular al menos ocho veces; y

c) otro preparado de detergente C, diferente de A y B, en cantidad suficiente para llevar a cabo un proceso de lavado automático de vajilla al menos dos veces, preferentemente al menos cuatro veces y en particular al menos ocho veces;

55 d) opcionalmente, al menos otra composición de sustancias activas distinta de A, B y C, en cantidad suficiente para llevar a cabo un proceso de lavado automático de vajilla al menos dos veces, preferentemente al menos cuatro veces y en particular al menos ocho veces, que contenga al menos un material de soporte, preferentemente un material de soporte insoluble en agua, y al menos una sustancia activa D;

e) un cartucho para las formulaciones detergentes A, B y C o A, B, C y D, en el que las formulaciones detergentes A, B, C o A, B, C y D están presentes en cámaras receptoras separadas como reservorio de agente de limpieza;

60 i) un dispositivo dosificador integrado inamoviblemente en el interior de un lavavajillas, o

ii) un dispositivo de dosificación móvil destinado a colocarse en el interior de un lavavajillas.

65 Las composiciones limpiadoras y las combinaciones de composiciones limpiadoras según la invención se utilizan preferentemente como composiciones lavavajillas a máquina, como se ha indicado anteriormente.

Procedimiento de lavado de vajilla a máquina mediante una forma de suministro de detergente o un sistema de dosificación de detergente de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el curso del cual desde un cartucho situado en el interior del lavavajillas

5 - una cantidad parcial a del preparado de detergente A situado en el cartucho se dosifica en el interior del lavavajillas, permaneciendo en el cartucho una cantidad residual del preparado de detergente situado en el cartucho hasta el final del proceso de lavado de vajilla, caracterizada porque esta cantidad residual corresponde al menos al doble, preferentemente al menos al cuádruple y en particular al menos al óctuple de la cantidad de la cantidad parcial a; y

10 - una cantidad parcial b del preparado de detergente B situado en el cartucho se dosifica en el interior del lavavajillas, permaneciendo en el cartucho una cantidad residual del preparado de detergente situado en el cartucho hasta el final del proceso de lavado de vajilla, caracterizada porque esta cantidad residual corresponde al menos al doble, preferentemente al menos a cuatro veces y en particular al menos a ocho veces la cantidad de la cantidad parcial b; y

15 - opcionalmente, una cantidad parcial c del preparado de detergente C opcionalmente presente en el cartucho se dosifica en el interior del lavavajillas, permaneciendo en el cartucho una cantidad residual del preparado de detergente presente en el cartucho hasta el final del proceso de lavado de la vajilla, caracterizada porque esta cantidad residual corresponde al menos al doble, preferentemente al menos al cuádruple y en particular al menos al óctuple de la cantidad parcial c.

20 - opcionalmente, se dosifica en el interior del lavavajillas una cantidad parcial d de los ingredientes activos D presentes opcionalmente en el cartucho, permaneciendo en el cartucho una cantidad residual del ingrediente activo presente en el cartucho hasta el final del proceso de lavado de vajilla, caracterizada porque esta cantidad residual corresponde al menos al doble, preferentemente al menos al cuádruple y en particular al menos al óctuple de la cantidad parcial d.

25 De acuerdo con una forma de realización preferida, la invención también se refiere a un proceso de lavado de vajilla a máquina en el que la composición de ingrediente activo se encuentra en el cartucho y a través del cual el licor de aclarado y/o el aire fluyen a través de aberturas. Cuando el aire fluye a través, tiene lugar en particular la liberación de fragancia(s) al aire en el interior de la máquina lavavajillas y, por lo tanto, además de perfumar el licor de lavado durante el proceso de lavado de la vajilla, también conduce a una situación de olor agradable para el consumidor
30 entre los ciclos de lavado individuales al abrir y cargar la máquina lavavajillas.

En los procesos de lavado de vajilla según la invención, no sólo se pueden utilizar las formas de suministro de detergente según la invención, sino también los sistemas de dosificación de detergente según la invención.

35 En una forma de realización preferida, el preparado de detergente A y el preparado de detergente B, y el preparado de detergente C, se dosifican en momentos diferentes del ciclo de lavado.

Otro objeto preferido de la presente solicitud es, por lo tanto, un proceso de lavado de vajilla a máquina que utiliza una forma de suministro de agente limpiador o un sistema de dosificación de agente limpiador según la invención, en el curso del cual

40 a) en un tiempo t_1 , una cantidad parcial a del preparado de detergente A según la invención contenido en el cartucho se dosifica en el interior de la máquina lavavajillas desde un cartucho situado en el interior de la máquina lavavajillas, permaneciendo en el cartucho una cantidad residual del detergente situado en el cartucho hasta el final del proceso de lavado de la vajilla, cantidad residual que corresponde al menos al doble, preferentemente al menos a cuatro veces y en particular al menos a ocho veces la cantidad de la cantidad parcial a;

45 b) al menos en otro momento $t_2 \neq t_1$, una cantidad parcial b del preparado de detergente B que es diferente del preparado de detergente A según la invención y está presente en el segundo cartucho se dosifica en el interior del lavavajillas desde un cartucho situado en el interior del lavavajillas, una cantidad residual del producto de limpieza presente en este cartucho permanece en el cartucho hasta el final del proceso de lavado de la vajilla, cantidad que
50 corresponde al menos al doble, preferentemente al menos al cuádruple y en particular al menos al óctuple de la cantidad de la cantidad parcial b;

55 c) al menos en otro momento $t_3 \neq t_2 \neq t_1$, se dosifica en el interior del lavavajillas, desde un cartucho situado en el interior del lavavajillas, una cantidad parcial d del preparado de detergente C que difiere de los preparados de detergente A y B según la invención y que se encuentra en otro cartucho, una cantidad residual del producto de limpieza presente en este cartucho permanece en el cartucho hasta el final del proceso de lavado de la vajilla, cantidad que corresponde al menos al doble, preferentemente al menos al cuádruple y en particular al menos al
60 óctuple de la cantidad de la cantidad parcial d

65 En formas de realización preferidas de los procedimientos de lavado a máquina descritos anteriormente con dosificación retardada de las formulaciones detergentes A, B y C, el tiempo t_2 es temporalmente de al menos 1 minuto, preferentemente de al menos 2 minutos y en particular entre 3 y 30 minutos, en particular entre 3 y 20 minutos, antes o después, preferentemente antes del tiempo t_1 . En formas de realización preferidas del método de lavado a máquina descrito anteriormente con dosificación temporizada del minuto, preferentemente al menos 2 minutos y más preferentemente entre 3 y 30 minutos, más preferentemente entre 3 y 20 minutos, antes o después, preferentemente después del tiempo t_1 .

ES 2 951 942 T3

En una forma de realización preferida, el preparado de limpieza B se añade al interior a una temperatura de 20-35°C, a continuación se añade el preparado de limpieza A a una temperatura de 30-60°C y después se añade el preparado de limpieza C a una temperatura inferior a 20°C.

5 Ejemplos:

Salvo que se indique lo contrario, los datos se refieren a la cantidad de sustancia activa respectiva:

	E	V1	V2	V3
MGDA, sal trisódica	-	14,2	-	-
Citrato de sodio	14	-	-	11,2
GLDA, sal tetrasódica	-	-	14,2	2,7
HEDP	4,5	4,5	4,5	4,5
KOH	5,6	5,6	5,6	5,6
Carbonato de sodio	8,8	8,8	8,8	8,8
Acusol® 588 (38% AS, Dow, polímero con contenido de grupo ácido sulfónico)	16	16	16	16
Acid blue 3 (JMK 1-0-7, Sensient)	0,05	0,05	0,05	0,05
Agua	ad 100	ad 100	ad 100	ad 100
pH	11,3	11,3	11,3	11,3

10 Resultados del ensayo:

Estabilidad UV (1350 W/m ² , SOL 500S)	>72h	<3h	5h	5h
Capacidad de purificación a 21°dH*	6,1	6,1	5,8	5,9
Cambio de color tras 4 semanas a 50°C	azul ultramar estable	verde	violeta	violeta
* determinado según el método IKW, valor medio sobre todos los suelos				

15 En el ciclo de aclarado principal, se añadieron por separado 30 mg de proteína activa/job (correspondiente al contenido de proteína enzimática activa/adecuada para una aplicación de limpieza) proteasa según Seq ID n° 2 de WO2013/060621, 0,3 g del preparado de amilasa (Stainzyme® Plus 12 L de Novozymes), así como 0,3 g de tensioactivo no iónico en forma de preparado de detergente B para la determinación del rendimiento de limpieza en el ámbito de una formulación de detergente según la invención.

20 Como se desprende de los experimentos anteriores, incluso pequeñas cantidades de aminocarboxilato constructor en los agentes existentes conducen a la inestabilidad del colorante.

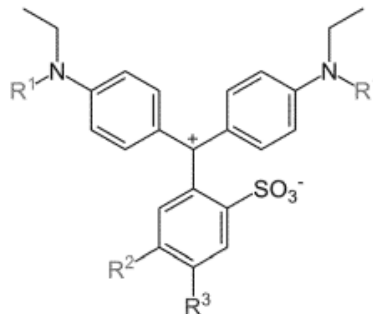
25 Se observó además que el colorante en la composición de limpieza según la invención era suficientemente estable incluso después de 36 ciclos de limpieza en un lavavajillas (tipo Miele GSL 2) con los cambios de temperatura asociados entre aproximadamente 15 °C y 65 °C (programa de limpieza a 65 °C/ 10 min de tiempo de mantenimiento/ aclarado a 65 °C) y el tono de color azul no cambió.

REIVINDICACIONES

1. Forma de suministro de detergente que comprende
 a) una composición detergente líquida a 20 °C) A que comprende
 5 i) un colorante seleccionado de la clase de los trifenilmetanos,
 ii) del 4 al 40 % en peso de citratos
 iii) formadores de aminocarboxilatos en una cantidad inferior al 4,5 % en peso, preferentemente inferior al 2,5 % en peso, en particular inferior al 0,1 % en peso;
 en donde dicha composición presenta un pH de 10 a 13, preferentemente de 10,5 a 12,5, más preferentemente de
 10 11 a 12, medido con un electrodo de pH de hidrógeno a 20 °C, y además al menos un polímero que contiene un grupo ácido sulfónico, preferentemente en una cantidad del 1 al 20 % en peso, preferentemente del 2 al 15 % en peso, más preferentemente del 4 al 10 % en peso,
 b) un preparado detergente B líquido a 20 °C, diferente del preparado detergente A que contiene
 b1) al menos un 5 % en peso de al menos un preparado de enzimas limpiadoras activas y/o
 15 b2) al menos un tensioactivo, preferentemente al menos un tensioactivo no iónico;
 c) un preparado detergente líquido C a 20 °C, que contiene
 c1) un agente acidificante,
 c2) un inhibidor de la corrosión del vidrio,
 c3) opcionalmente, un tensioactivo no iónico,
 20 c4) opcionalmente un hidrótrofo, y
 c5) opcionalmente menos del 1 % en peso, preferentemente menos del 0,5 % en peso, en particular menos del 0,1 % en peso de preparado enzimático, y
 d) un medio de envasado en el que las formulaciones detergentes A, B y C estén presentes por separado unos de otros.

25 2. Forma de suministro de detergente de acuerdo con la reivindicación 1, caracterizada porque la formulación detergente A contiene al menos el 10 % en peso, en particular al menos el 20 % en peso, preferentemente del 25 al 85 % en peso de agua.

30 3. Forma de suministro de detergente de acuerdo con la reivindicación 1 o 2, caracterizada porque el colorante se selecciona del grupo de colorantes de trifenilmetano según la fórmula (I),



Fórmula I

35 en donde
 R1 representa H, C2H5, CH2-C6H5, CH2-C6H4-SO3.
 R2 representa H, OH
 40 R3 representa H, SO3

45 4. Forma de suministro de detergente de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizada porque el colorante se selecciona del grupo que consiste en Acid Bue 3, Acid Bue 9, Acid Bue 1, Acid Bue 5, Acid Bue 7, Acid Bue 93, Acid Bue 104, más preferentemente Acid Bue 3 y Acid Bue 9.

5. Forma de suministro de detergente de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizada porque el colorante se utiliza en una cantidad del 0,00001 al 0,9 % en peso, preferentemente en una cantidad del 0,0001 al 0,5 % en peso, más preferentemente en una cantidad del 0,001 al 0,5 % en peso.

50 6. Forma de suministro de detergente de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizada porque la formulación detergente A contiene el formador aminocarboxilato en una cantidad inferior al 3 % en peso, preferentemente inferior al 1 % en peso, en particular inferior al 0,1 % en peso.

7. Forma de suministro de detergente de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizada porque la formulación detergente A contiene menos del 1 % en peso, preferentemente menos del 0,1 % en peso, en particular menos del 0,01 % en peso, de particular preferencia, ninguna polialquilenimina.
- 5 8. Forma de suministro de detergente de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizada porque la formulación detergente A contiene menos del 1 % en peso, preferentemente menos del 0,1 % en peso, en particular menos del 0,01 % en peso, de particular preferencia, ninguna polialquilenimina.
- 10 9. Forma de suministro de detergente de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizada porque la formulación detergente A contiene citrato de sodio en una cantidad del 5 al 25% en peso, preferentemente del 7,5 al 20% en peso, en particular del 10 al 17% en peso, y opcionalmente otros formadores.
- 15 10. Forma de suministro de detergente de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 9, caracterizada porque la formulación detergente B y/o C contiene tensioactivos en cada caso en una cantidad del 5 al 35 % en peso, en particular del 10 al 30 % en peso, basándose en el peso total de la formulación respectiva.
- 20 11. Forma de suministro de detergente de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 10, caracterizada porque la formulación detergente B contiene una enzima detergente activa del grupo de las amilasas y/o proteasas y/o celulasas y/o hemicelulasas y/o lipasas, en particular amilasas y/o proteasas.
- 25 12. Forma de suministro de detergente de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 11, caracterizada porque la formulación detergente B contiene, en base a su peso total, 30 % en peso y menos, preferentemente 25 % en peso y menos, en particular 15 % en peso y menos de agua y/o la formulación detergente B contiene disolvente orgánico, preferentemente seleccionado de glicerol, 1,2-propilenglicol, 1,3-propilenglicol, dipropilenglicol y polietilenglicoles, en particular 1,2-propilenglicol, en donde la proporción en peso del 1,2-propilenglicol, en base al peso total de la formulación detergente, es preferentemente del 5 al 80 % en peso, preferentemente del 10 al 60 % en peso y en particular del 20 al 50 % en peso.
- 30 13. Forma de suministro de detergente de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 12, caracterizada porque la formulación detergente C contiene el agente acidificante c1) seleccionado de ácido fórmico, ácido tartárico, ácido succínico, ácido malónico, ácido adípico, ácido maleico, ácido fumárico, ácido oxálico y/o ácido poliacrílico, en particular ácido fórmico, ácido acético y/o ácido cítrico, y/o la formulación detergente C contiene el agente acidificante c1) preferentemente en cantidades del 0,1 al 12 % en peso, de manera particularmente preferente del 0,2 al 10 % en peso y, en particular, del 0,3 al 8,0 % en peso, en cada caso en base al peso total de la formulación detergente C.
- 35 14. Forma de suministro de detergente de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 13, caracterizado porque la formulación detergente C contiene un inhibidor de la corrosión del vidrio c2) que se selecciona preferentemente de sales de zinc solubles en agua, preferentemente cloruro de zinc, sulfato de zinc y/o acetato de zinc, de particular preferencia, acetato de zinc, y/o la formulación detergente C contiene el inhibidor de la corrosión del vidrio c2) preferentemente en cantidades del 0,01 % en peso al 5 % en peso, de particular preferencia, del 0,05% en peso al 3 % en peso, en particular del 0,1% en peso al 2 % en peso, en base al peso total de la formulación detergente C.
- 40 15. Forma de suministro de detergente de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 14, caracterizado porque la formulación detergente C contiene un hidrotropo c3) que se selecciona preferentemente de sulfonato de xileno, sulfonato de cumeno, y/o N-metilacetamida, de particular preferencia, sulfonato de cumeno y/o sulfonato de xileno, en particular sulfonato de cumeno, y/o la formulación detergente C contiene el hidrotropo c3) en una cantidad del 2 al 25 % en peso, en particular del 4 al 20 % en peso, en particular del 4 al 20 % en peso y, de manera particularmente preferente, en una cantidad del 6 al 15, por ejemplo del 7 al 12 % en peso, en base al peso total de la formulación detergente C.
- 45 16. Uso de una forma de suministro de detergente de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 15 como depósito de detergente para
- 50 i) un dispositivo dosificador integrado inamoviblemente en el interior de un lavavajillas, o
ii) un dispositivo de dosificación móvil destinado a ser colocado en el interior de un lavavajillas.
- 55 17. Uso de una forma de suministro de detergente de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 15 como depósito de detergente para llenar
- 60 i) un cartucho de un sistema de dosificación integrado inamoviblemente en el interior de un lavavajillas, o
ii) un cartucho móvil de un sistema de dosificación destinado a colocarse en el interior de un lavavajillas con una cantidad de esta forma de suministro de detergente suficiente para llevar a cabo un proceso de lavado de vajilla a máquina o un proceso de lavado de textiles a máquina al menos dos veces, preferentemente al menos cuatro veces y en particular al menos ocho veces.
- 65 18. Sistema de suministro de detergente que comprende

- a) una forma de suministro de detergente de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 15, que comprende una cantidad de formulación detergente A, B y C suficiente para llevar a cabo un proceso de lavado a máquina de vajilla al menos dos veces, preferentemente al menos cuatro veces y en particular al menos ocho veces;
- b) un dispositivo dosificador conectado de forma separable a la forma de suministro de detergente.

5 19. Uso de una forma de suministro de detergente o de un sistema de dosificación de detergente de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones anteriores para el lavado de vajilla en un proceso de lavado de vajilla a máquina.

10 20. Procedimiento de lavado de vajilla a máquina utilizando una forma de suministro de detergente de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 15 o un sistema dispensador de detergente de acuerdo con la reivindicación 18, en el curso del cual, a partir de un cartucho situado en el interior del lavavajillas

15 a. una cantidad parcial a de la formulación detergente A situada en el cartucho se dosifica en el interior del lavavajillas, permaneciendo en el cartucho una cantidad residual de la formulación detergente situada en el cartucho hasta el final del procedimiento de lavado de vajilla, caracterizado porque esta cantidad residual corresponde al menos al doble, preferentemente al menos al cuádruple y en particular al menos al óctuple de la cantidad de la cantidad parcial a; y

20 b. una cantidad parcial b de la formulación detergente B situada en el cartucho se dosifica en el interior del lavavajillas, permaneciendo en el cartucho una cantidad residual de la formulación detergente situada en el cartucho hasta el final del procedimiento de lavado de vajilla, caracterizado porque esta cantidad residual corresponde al menos al doble, preferentemente al menos a cuádruple y en particular al menos el óctuple de la cantidad de la cantidad parcial b; y

25 - c. se dosifica en el interior del lavavajillas una cantidad parcial c de la formulación detergente C situada en el cartucho, permaneciendo en el cartucho una cantidad residual de la formulación detergente presente en el cartucho hasta el final del procedimiento de lavado de vajilla, caracterizado porque esta cantidad residual corresponde al menos al doble, preferentemente al menos al cuádruple y en particular al menos al óctuple de la cantidad de la cantidad parcial c.