

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 680 670**

51 Int. Cl.:

C11D 3/33 (2006.01)

C11D 3/36 (2006.01)

C11D 3/37 (2006.01)

A47L 15/44 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **29.10.2010 PCT/EP2010/066420**

87 Fecha y número de publicación internacional: **05.05.2011 WO11051419**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **29.10.2010 E 10778610 (5)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **30.05.2018 EP 2494019**

54 Título: **Agente para el lavado a máquina de la vajilla**

30 Prioridad:

30.10.2009 DE 102009046216

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

10.09.2018

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

**KESSLER, ARND;
WICK, WOLFGANG;
ZIPFEL, JOHANNES y
SENDOR-MÜLLER, DOROTA**

74 Agente/Representante:

ISERN JARA, Jorge

ES 2 680 670 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

Agente para el lavado a máquina de la vajilla

5 La presente solicitud de patente describe agentes de limpieza para la limpieza a máquina de la vajilla. Son objeto de esta solicitud además procedimientos de limpieza usando estos agentes de limpieza.

10 A la vajilla lavada a máquina se le exige actualmente con frecuencia requerimientos más altos que a la vajilla lavada manualmente. Así, la vajilla debe estar tras la limpieza a máquina no solo completamente libre de restos de comida, sino por ejemplo que tampoco presente manchas blanquecinas, basadas en la dureza del agua u otras sales minerales, que por falta de agentes humectantes provienen de gotas de agua secadas.

15 Los agentes para el lavado a máquina de la vajilla modernos cumplen estos requerimientos mediante la integración de principios activos de limpieza, para el cuidado, desendurecedores del agua y de abrillantamiento activo y los conoce el consumidor por ejemplo como agentes para el lavado de la vajilla "2 en 1" o "3 en 1". Como parte constituyente esencial para el éxito de la limpieza, como para el éxito del abrillantamiento contienen ayudantes los agentes para el lavado a máquina de la vajilla previstos para el consumidor final privado. Estos ayudantes elevan por un lado la alcalinidad del baño de limpieza, en el que se emulsionan y se saponifican grasas y aceites con alcalinidad creciente, y reducen por otro lado, mediante complejación de los iones calcio contenidos en el baño acuoso, la dureza del agua del baño de limpieza. Como ayudantes especialmente eficaces han resultado los fosfatos de metales alcalinos, que por este motivo forman la parte constituyente principal de la mayoría de agentes para el lavado a máquina de la vajilla que pueden obtenerse comercialmente.

25 Aunque los fosfatos, por tanto, en cuanto a su acción ventajosa como parte constituyente de agentes para el lavado a máquina de la vajilla se estiman mucho, sin embargo su uso desde el punto de vista de la protección del medio ambiente es problemático, dado que una parte esencial del fosfato llega a través de las aguas residuales domésticas al agua y en particular en aguas estancadas (lagos, presas) desempeña un papel inquietante en su sobrefertilización. Como consecuencia de este fenómeno designado también como eutrofización se redujo considerablemente el uso de trifosfato de pentasodio en agentes de lavado de materiales textiles en algunos países (por ejemplo EE.UU., Canadá, Italia, Suecia, Noruega) mediante disposiciones legales y se prohibió totalmente en Suiza. En Alemania permiten contener a los agentes para el lavado de la vajilla desde 1984 como máximo aún un 20 % de estos ayudantes.

35 Como sustitutos o sustancias de intercambio de fosfato se usan en agentes de lavado de materiales textiles además de ácido nitrilotriacético sobre todo silicatos de aluminio y sodio (zeolitas). Estas sustancias no son adecuadas sin embargo para su uso en agentes para el lavado a máquina de la vajilla por motivos distintos. Como alternativas a los fosfatos de metal alcalino en agentes para el lavado a máquina de la vajilla se discuten por tanto en la bibliografía una serie de sustancias sustitutivas, de las que se destacan especialmente los citratos.

40 Los agentes para el lavado a máquina de la vajilla libres de fosfatos, que además de un citrato contienen adicionalmente carbonatos, agentes blanqueadores y enzimas, se describen por ejemplo en las patentes europeas EP 662 117 B1 (Henkel KGaA) y EP 692 020 B1 (Henkel KGaA).

45 Otra alternativa a los fosfatos de metal alcalino, que se usa como único ayudante preferentemente sin embargo en combinación con citratos, es el ácido metilglicindiacético (MGDA). Los agentes para el lavado a máquina de la vajilla que contienen MGDA se describen por ejemplo en la patente europea EP 906 407 B1 (Reckitt Benckiser) o en la solicitud de patente europea EP 1 113 070 A2 (Reckitt Benckiser).

50 A pesar de los esfuerzos hasta ahora no se ha logrado hasta el momento por parte de los fabricantes de agentes para el lavado a máquina de la vajilla facilitar agentes para el lavado a máquina de la vajilla libres de fosfatos que sean comparables en cuanto a su potencia de limpieza y abrillantamiento así como en particular también en cuanto a su potencia de inhibición de formación de capa con agentes de limpieza que contienen fosfato o incluso superen a éstos. Sin embargo, una igualdad de potencia de este tipo o al menos potencia aproximadamente igual es condición previa para la introducción en el mercado con éxito de agentes de limpieza libres de fosfato, dado que la mayoría de consumidores finales, a pesar de la amplia discusión pública de temas políticos medioambientales, siempre se decide contra un producto ecológicamente ventajoso, cuando éste no corresponde al estándar comercial en cuanto a su precio y/o su potencia.

60 Considerando esta situación de partida, según esto, el objetivo de la presente solicitud consistía en la facilitación de un agente para el lavado a máquina de la vajilla libre de fosfatos, que tanto en relación a su potencia de limpieza como también en relación a sus resultados de abrillantamiento y su potencia con respecto a la inhibición de formación de capa pudiera compararse con agentes de limpieza que contienen fosfatos convencionales o incluso superara a éstos.

65 La solicitud de patente alemana DE 10 2007 006630 A1 y la publicación de patente internacional WO 2009/123322 A1 divulgan agentes para el lavado de la vajilla libres de fosfato, que contienen fosfonato, un sulfopolímero y

ayudantes orgánicos. La publicación de patente internacional WO 2008/017620 A1 describe agentes para el lavado de la vajilla que contienen sulfopolímeros, ayudantes orgánicos y tensioactivos. La publicación de patente internacional WO 2010/069905 A1 describe agentes para el lavado de la vajilla libres de fosfato y lejía, que contienen citrato, carbonato y EDDS.

5 Se determinó que los agentes para el lavado a máquina de la vajilla que contienen una mezcla de ayudantes orgánicos específicos y polímeros que contienen grupos ácido sulfónico, presentan también sin adición de fosfatos de metal alcalino una excelente inhibición de formación de capa así como potencia de limpieza y de abrillantamiento.

10 Un primer objeto de la presente solicitud es por tanto una combinación de agente de limpieza que contiene a) una preparación de agente de limpieza A para el lavado de la vajilla a máquina que contiene

a1) del 1,0 % al 20 % en peso de ácido etilendiamindisuccínico;

a2) del 1,0 % al 20 % en peso de fosfonato

15 b) del 2,0 % al 30 % en peso de copolímero del ácido (met)acrílico y del ácido 2-acrilamido-2-propanosulfónico, así como b) una o varias preparaciones de agente de limpieza adicionales, tratándose en el caso de los agentes de limpieza adicionales combinados con el agente de limpieza A de agentes de limpieza que contienen tensioactivos y/o agentes enzimáticos y/o agentes blanqueadores.

20 Como primera parte constituyente esencial contienen las preparaciones de agente de limpieza A del 1,0 % al 20 % en peso de ácido etilendiamindisuccínico (EDDS), conteniendo las preparaciones de agente de limpieza A preferentes con respecto a su peso total, del 2,0 % al 15 % en peso, preferentemente del 2,5 % al 12 % en peso y en particular del 3,0 % al 10 % en peso de ácido etilendiamindisuccínico.

25 La denominación "ácido etilendiamindisuccínico" (EDDS) comprende además de los ácidos libres también sus sales, por ejemplo sus sales de sodio o potasio. Con respecto a la proporción en peso usada en los agentes de acuerdo con la invención del ácido etilendiamindisuccínico puede ajustarse con el uso de la sal de ácido a la proporción en peso del ácido libre, es decir puede convertirse desde la proporción en peso de la sal hasta la proporción en peso del ácido.

30 Como segunda parte constituyente esencial contienen las preparaciones de agente de limpieza A fosfonato(s). La proporción en peso del fosfonato asciende, con respecto al peso total de la preparación de agente de limpieza A, preferentemente a del 2,0 % al 15 % en peso, preferentemente a del 2,5 % al 12 % en peso y en particular a del 3,0 % al 10 % en peso.

35 Los fosfonatos formadores de complejo comprenden una serie de distintos compuestos tal como por ejemplo ácido 1-hidroxietano-1,1-difosfónico (HEDP) o ácido dietilentriaminpenta(metilenfosfónico) (DTPMP). En esta solicitud se prefieren en particular hidroxialcano- o aminoalcanofosfonatos. Entre los hidroxialcanofosfonatos es especialmente importante el 1-hidroxietano-1,1-difosfonato (HEDP) como coayudante. Éste se usa preferentemente como sal de sodio, reaccionando la sal de disodio de manera neutra y la sal de tetrasodio de manera alcalina (pH 9). Como aminoalcanofosfonatos se tienen en cuenta preferentemente etilendiamintetrametilenfosfonato (EDTMP), dietilentriaminpentametilenfosfonato (DTPMP) así como sus homólogos superiores. Éstos se usan preferentemente en forma de las sales de sodio que reaccionan de manera neutra, por ejemplo como sal de hexasodio de EDTMP o bien como sal de heptasodio y octasodio de DTPMP. Preferentemente se usa del grupo de los fosfonatos HEDP.

45 Un agente para el lavado a máquina de la vajilla preferente en el contexto de esta solicitud contiene uno o varios fosfonatos del grupo

a) ácido aminotrimetilenfosfónico (ATMP) y/o sus sales;

b) ácido etilendiamintetra(metilenfosfónico) (EDTMP) y/o sus sales;

c) ácido dietilentriaminpenta(metilenfosfónico) (DTPMP) y/o sus sales;

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 hexametilendiamintetra(metilenfosfónico) (HDTMP) y/o sus sales;

55 g) ácido nitrilotri(metilenfosfónico) (NTMP) y/o sus sales.

Se prefieren especialmente preparaciones de agente de limpieza A que contienen como fosfonatos ácido 1-hidroxietano-1,1-difosfónico (HEDP) o ácido dietilentriaminpenta(metilenfosfónico) (DTPMP).

60 Una tercera parte constituyente característica de la preparaciones de agente de limpieza A son los copolímeros que contienen grupos ácido sulfónico. Las preparaciones de agente de limpieza A de acuerdo con la invención preferentes están caracterizadas por que la proporción en peso del copolímero del ácido (met)acrílico y del ácido 2-acrilamido-2-propanosulfónico, con respecto al peso total de la preparación de agente de limpieza A, asciende a del 3,0 % al 26 % en peso, preferentemente a del 5,0 % al 22 % en peso y en particular a del 7,0 % al 18 % en peso.

65

Como ácido(s) carboxílico(s) insaturado(s), los copolímeros que contienen grupos ácido sulfónico contienen ácido acrílico y/o ácido metacrílico, preferentemente ácido acrílico o sus sales solubles en agua. En el caso del monómero que contiene grupos ácido sulfónico se trata del ácido 2-acrilamido-2-propanosulfónico o sus sales solubles en agua.

5 En los polímeros pueden encontrarse los grupos ácido sulfónico total o parcialmente en forma neutralizada, es decir que el átomo de hidrogeno ácido del grupo de ácido sulfónico en algunos o todos los grupos ácido sulfónico puede intercambiarse por iones metálicos, preferentemente iones de metal alcalino y en particular por iones sodio. El uso de copolímeros que contienen grupos ácido sulfónico parcial o completamente neutros se prefiere de acuerdo con la invención.

10 Los copolímeros pueden presentar dos, tres, cuatro o más unidades monoméricas distintas. En otra forma de realización preferente, los copolímeros que contienen grupos ácido sulfónico comprenden además al menos un monómero no iónico, preferentemente hidrófobo. Mediante el uso de estos polímeros modificados de manera hidrófoba pudo mejorarse en particular la potencia de abrillantamiento de preparaciones de agente de limpieza de acuerdo con la invención.

15 Como monómeros no iónicos se usan preferentemente monómeros de fórmula general $R^1(R^2)C=C(R^3)-X-R^4$, en la que R^1 a R^3 independientemente entre sí representa -H, -CH₃ o -C₂H₅, X representa un grupo espaciador opcionalmente existente que se selecciona de -CH₂-, -C(O)O- y -C(O)-NH-, y R^4 representa un resto alquilo de cadena lineal o ramificado saturado con 2 a 22 átomos de carbono o representa un resto insaturado, preferentemente aromático con 6 a 22 átomos de carbono.

20 Los monómeros no iónicos especialmente preferentes 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, etilciclohexino, 1-octeno, α -olefinas con 10 o más átomos de carbono tales como por ejemplo 1-deceno, 1-dodeceno, 1-hexadeceno, 1-octadeceno y α -olefina C22, 2-estireno, α -metilestireno, 3-metilestireno, 4-propilestireno, 4-ciclohexilestireno, 4-dodecilestireno, 2-etil-4-bencilrestireno, 1-vinilnaftaleno, 2-vinilnaftaleno, acrilato de metilo, acrilato de etilo, acrilato de propilo, acrilato de butilo, acrilato de pentilo, acrilato de hexilo, metacrilato de metilo, N-(metil)acrilamida, acrilato de 2-etilhexilo, metacrilato de 2-etilhexilo, N-(2-etilhexil)acrilamida, acrilato de octilo, metacrilato de octilo, N-(octil)acrilamida, acrilato de laurilo, metacrilato de laurilo, N-(lauril)acrilamida, acrilato de estearilo, metacrilato de estearilo, N-(estearil)acrilamida, acrilato de behenilo, metacrilato de behenilo y N-(behenil)acrilamida o sus mezclas.

35 La masa molar de los sulfo-copolímeros usados preferentemente de acuerdo con la invención puede variarse para adaptar las propiedades de los polímeros al fin de uso deseado. Los agentes para el lavado a máquina de la vajilla preferentes están caracterizados por que los copolímeros presentan masas molares de 2000 a 200.000 g mol⁻¹, preferentemente de 4000 a 25.000 g mol⁻¹ y en particular de 5000 a 15.000 g mol⁻¹.

40 La preparación de agente de limpieza A contiene preferentemente otros vehículos alcalinos. Al grupo de los vehículos alcalinos pertenecen a este respecto los carbonatos y/o hidrogenocarbonatos así como los hidróxidos de metal alcalino. El grupo de los carbonatos e hidrogenocarbonatos se engloba en el contexto de esta solicitud por la denominación (hidrogeno)carbonato.

45 Las preparaciones de agente de limpieza A preferentes contienen, con respecto a su peso total, del 1,0 % al 30 % en peso, preferentemente del 2,0 % al 25 % en peso y en particular del 5,0 % al 20 % en peso de sustancia(s) soporte del grupo de los vehículos alcalinos.

50 Se prefiere especialmente el uso de (hidrogeno)carbonato(s), preferentemente (hidrogeno)carbonato(s) alcalino(s), de manera especialmente preferente (hidrogeno)carbonato de sodio o (hidrogeno)carbonato de potasio en cantidades del 1,0 % al 40 % en peso, preferentemente del 2,0 % al 30 % en peso y en particular del 4,0 % al 15 % en peso con respecto al peso total de la preparación de agente de limpieza A.

55 Para el aumento o bien ajuste de la alcalinidad contienen las preparaciones de agente de limpieza A preferentes hidróxido(s) de metal alcalino. Los hidróxidos de metal alcalino se usan en los agentes de limpieza preferentemente en cantidades entre el 2,0 % y el 22 % en peso, preferentemente entre el 4,0 % y el 20 % en peso y en particular entre el 8,0 % y el 18 % en peso, en cada caso con respecto al peso total del agente de limpieza. Con especial preferencia contienen las preparaciones de agente de limpieza A hidróxido de potasio.

60 Las preparaciones de agente de limpieza A se encuentran preferentemente en forma líquida. Preferentemente se trata de preparaciones acuosas, presentando éstas un contenido en agua de preferentemente el 25 % al 75 % en peso, preferentemente del 30 % al 70 % en peso y en particular del 35 % al 65 % en peso, en cada caso con respecto al peso total de la preparación de agente de limpieza A.

ES 2 680 670 T3

Las preparaciones de agente de limpieza son de baja alcalinidad. Las preparaciones de agente de limpieza de acuerdo con la invención preferentes están caracterizadas por que las preparación de agente de limpieza presenta un valor de pH (solución al 10 %; 20 °C) entre 9 y 11,5, preferentemente entre 9,5 y 11,5.

La composición de algunas preparaciones de agente de limpieza líquidas preferentes pueden deducirse de la siguiente tabla 1.

5

| | 1 | 2 | 3 | 4 |
|---|---------------------|---------------------|---------------------|---------------------|
| Preparación de agente de limpieza A: % en peso con respecto a la preparación de agente de limpieza A Valor de pH (solución al 10 %; 20 °C) entre 9 y 11,5 | | | | |
| EDDS | 1,0 a 20 | 2,0 a 15 | 2,5 a 12 | 3,0 a 10 |
| fosfonato | 1,0 a 20 | 2,0 a 15 | 2,5 a 12 | 3,0 a 10 |
| (hidrogeno)carbonato | 0 a 20 | 1,0 a 40 | 2,0 a 30 | 4,0 a 15 |
| hidróxido alcalino | 0 a 22 | 1,0 a 22 | 4,0 a 20 | 8,0 a 18 |
| polímero aniónico* | 2,0 a 30 | 3,0 a 26 | 5,0 a 22 | 7,0 a 18 |
| misceláneos | añadir hasta 100 | añadir hasta 100 | añadir hasta 100 | añadir hasta 100 |
| * copolímero del ácido (met)acrílico y del ácido 2-acrilamido-2-propanosulfónico | | | | |

Para la mejora del resultado de limpieza se combinan las preparaciones de agente de limpieza A, tal como se ha descrito anteriormente, con preparaciones de agente de limpieza adicionales. En el caso de los agentes de limpieza adicionales combinados con el agente de limpieza A se trata de agentes de limpieza que contienen tensioactivos y/o enzimas y/o agentes blanqueadores.

10

Otro objeto de la presente solicitud es por tanto una combinación de agente de limpieza que comprende

15

- a) una preparación de agente de limpieza A;
- b) una preparación de agente de limpieza B, que contiene

b1) al menos una enzima de limpieza activa

20

Las preparaciones de agente de limpieza B usadas preferentemente contienen al menos una preparación de enzima de limpieza activa. La proporción en peso de la(s) preparación (preparaciones) de enzima de limpieza activa en el peso total de la preparación de agente de limpieza B asciende preferentemente a del 10 % al 60 % en peso, preferentemente a del 20 % al 55 % en peso y en particular a del 30 % al 55 % en peso. Como preparaciones de enzima de limpieza activa se usan en particular preparación de enzima de limpieza activa del grupo de las preparaciones de amilasa, proteasa y lipasa.

25

A las enzimas usadas con especial preferencia pertenecen a este respecto en particular proteasas, amilasas, lipasas, hemicelulasas, celulasas, perhidrolasas u oxidorreductasas, así como preferentemente sus mezclas. Estas enzimas son en principio de origen natural; partiendo de las moléculas naturales se encuentran a disposición variantes mejoradas para su uso en agentes de lavado o de limpieza, que se usan preferentemente de manera correspondiente. Los agentes de lavado o de limpieza contienen enzimas preferentemente en cantidades totales de 1×10^{-6} al 5 % en peso con respecto a la proteína activa. La concentración de proteínas puede determinarse con ayuda de procedimientos conocidos, por ejemplo el procedimiento de BCA o procedimiento de biuret.

30

35

Entre las proteasas se prefieren aquéllas del tipo subtilisina. Ejemplos de esto son la subtilisina BPN' y Carlsberg así como sus formas posteriormente desarrolladas, la proteasa PB92, la subtilisina 147 y 309, la proteasa alcalina de *Bacillus lentus*, subtilisina DY y las enzimas que van a asignarse a las subtilasas, sin embargo ya no a las subtilisinas en el sentido más estricto, termitasa, proteinasa K y las proteasas TW3 y TW7. Las preparaciones de agente de limpieza B líquidas preferentes contienen, con respecto a su peso total B, del 5 % al 50 % en peso, preferentemente del 7 % al 40 % en peso y en particular del 10 % al 30 % en peso de preparaciones de proteasa. Se prefieren especialmente preparaciones de agente de limpieza B, que contienen con respecto a su peso total del 15 % al 25 % en peso de preparaciones de proteasa.

40

45

Ejemplos de amilasas que pueden usarse de acuerdo con 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 anteriormente mejorados para su uso en productos de lavado y de limpieza. Además han de destacarse para este fin las α -amilasas de *Bacillus sp.* A 7-7 (DSM 12368) y la ciclodextrina-glucanotransferasa (CGTasa) de *B. agaradherens* (DSM 9948). Las preparaciones de agente de limpieza B líquidas preferentes contienen, con respecto al peso total de la preparación de agente de limpieza B, del 0,1 % al 30 % en peso, preferentemente del 1,0 % al 25 % en peso y en particular del 2,0 % al 20 % en peso de preparaciones de amilasa. Se prefieren especialmente preparaciones de agente de limpieza A, que contienen con respecto a su peso total, del 4,0 % al 16 % en peso de preparaciones de amilasa.

50

Las proteasas y amilasas de limpieza activa se preparan por regla general no en forma de la proteína pura sino más bien en forma de preparaciones estabilizadas, con capacidad de almacenamiento y transporte. A estas preparaciones previamente confeccionadas pertenecen por ejemplo las preparaciones sólidas obtenidas mediante granulación, extrusión o liofilización o, en particular en caso de agentes líquidos o en forma de gel, soluciones de las enzimas, ventajosamente a ser posible concentradas, con bajo contenido en agua y/o mezcladas con estabilizadores u otros coadyuvantes.

Tal como es evidente a partir de las realizaciones anteriores, forma la proteína enzimática solo una fracción del peso total de preparaciones de enzima. Las preparaciones de proteasa y amilasa usadas preferentemente de acuerdo con la invención contienen entre el 0,1 % y el 40 % en peso, preferentemente entre el 0,2 % y el 30 % en peso, de manera especialmente preferente entre el 0,4 % y el 20 % en peso y en particular entre el 0,8 % y el 10 % en peso de la proteína enzimática.

De acuerdo con la invención pueden usarse además lipasas o cutinasas, en particular debido a sus actividades de escisión de triglicéridos, sin embargo también para generar *in situ* perácidos a partir de precursores adecuados. A esto pertenecen por ejemplo las lipasas que pueden obtenerse originariamente de *Humicola lanuginosa* (*Thermomyces lanuginosus*), o desarrolladas posteriormente, en particular aquéllas con el intercambio de aminoácido D96L. Además pueden usarse por ejemplo las cutinasas, que se han aislado originariamente de *Fusarium solani pisi* y *Humicola insolens*. Pueden usarse además lipasas, o cutinasas, cuyas enzimas de partida se han aislado originariamente de *Pseudomonas mendocina* y *Fusarium solanii*.

Además pueden usarse enzimas que se engloban por el término hemicelulasas. A esto pertenecen por ejemplo mananasas, xantanliasas, pectinliasas (= pectinasas), pectinesterasas, pectatliasas, xiloglucanasas (= xilanasas), pululanasas y β -glucanasas.

Para el aumento de la acción blanqueadora pueden usarse de acuerdo con la invención oxidorreductasas, por ejemplo oxidasas, oxigenasas, catalasas, peroxidasas, tales como halo-peroxidasas, cloro-peroxidasas, bromo-peroxidasas, lignina-peroxidasas, glucosa-peroxidasas o manganeso-peroxidasas, dioxigenasas o laccasas (fenoloxidasas, polifenoloxidasas). Ventajosamente se añaden de manera adicional compuestos preferentemente orgánicos, de manera especialmente preferente aromáticos, que interaccionan con las enzimas para reforzar la actividad de las respectivas oxidorreductasas (potenciador) o para garantizar el flujo de electrones en caso de potenciales redox muy distintos entre las enzimas oxidantes y las suciedades (mediadores).

Preferentemente se usan varias enzimas y/o preparaciones de enzimas, preferentemente preparaciones de proteasa líquidas y/o preparaciones de amilasa y/o preparaciones de lipasa.

Una segunda parte constituyente preferente de las preparaciones de agente de limpieza B usadas es el cumenosulfonato. En los cumenosulfonatos representa el para-isopropilbencenosulfonato el compuesto preferente.

Sorprendentemente ha resultado superior el cumenosulfonato en cuanto a sus propiedades estabilizadoras no solo frente a disolventes tal como glicerina, triacetina o dietilenglicol sino también frente a agentes hidrotrópicos tal como xilenosulfonato.

Las preparaciones de agente de limpieza B preferentes están caracterizadas por que éstas preparaciones de agente de limpieza contienen el cumenosulfonato en cantidades del 0,5 % al 60 % en peso, preferentemente en cantidades entre el 1,0 % y el 50 % en peso, preferentemente en cantidades entre el 2,0 % y el 40 % en peso y en particular en cantidades entre el 5,0 % y el 30 % en peso, en cada caso con respecto al peso total de las preparaciones de agente de limpieza. Se prefieren especialmente proporciones en peso del cumenosulfonato en el peso total de la preparación de agente de limpieza B entre el 2,0 % y el 20 % en peso, preferentemente entre el 3,0 % y el 18 % en peso y en particular entre el 4,0 % y el 15 % en peso.

Otra parte constituyente preferente de las preparaciones de agente de limpieza B usadas de acuerdo con la invención es un disolvente orgánico. Los disolventes orgánicos preferentes proceden del grupo de alcoholes mono- o polihidroxilados, alcanolaminas o glicoléter. Preferentemente se seleccionan los disolventes de etanol, n- o i-propanol, butanol, glicol, propano- o butanodiol, glicerol, diglicol, propil- o butildiglicol, hexilenglicol, etilenglicolmetiléter, etilenglicoletiléter, etilenglicolpropiléter, etilenglicolmono-n-butiléter, dietilenglicolmetiléter, dietilenglicoletiléter, propilenglicolmetil-, -etil- o -propiléter, dipropilenglicolmetil-, o -etiléter, metoxi-, etoxi- o butoxitriglicol, 1-butoxi-2-propanol, 3-metil-3-metoxibutanol, propilen-glicol-t-butiléter así como mezclas de estos disolventes. La proporción en peso de estos disolventes orgánicos en el peso total de preparaciones de agente de limpieza B de acuerdo con la invención asciende preferentemente a del 5 % al 80 % en peso, preferentemente a del 8 % al 60 % en peso y en particular a del 10 % al 50 % en peso.

Un disolvente orgánico especialmente preferente y especialmente eficaz en relación a la estabilización de la preparación de agente de limpieza es el 1,2-propilenglicol. La proporción en peso del 1,2-propilenglicol en el peso total de las preparaciones de agente de limpieza B de acuerdo con la invención puede variar en amplios límites, sin embargo han resultado especialmente estables aquellas preparaciones que contienen un disolvente orgánico,

ES 2 680 670 T3

preferentemente 1,2-propilenglicol, ascendiendo la proporción en peso del 1,2-propilenglicol, en cada caso con respecto al peso total de las preparaciones de agente de limpieza, preferentemente a del 5 % al 80 % en peso, preferentemente a del 8 % al 60 % en peso y en particular a del 10 % al 50 % en peso.

La composición de algunas combinaciones de agente de limpieza de acuerdo con la invención líquidas preferentes pueden deducirse de la siguiente tabla 2.

| | 1 | 2 | 3 | 4 |
|--|------------------|------------------|------------------|------------------|
| Preparación de agente de limpieza A: % en peso con respecto a la preparación de agente de limpieza A | | | | |
| EDDS | 1,0 a 20 | 2,0 a 15 | 2,5 a 12 | 3,0 a 10 |
| fosfonato | 1,0 a 20 | 2,0 a 15 | 2,5 a 12 | 3,0 a 10 |
| (hidrogeno)carbonato | 0 a 20 | 1,0 a 40 | 2,0 a 30 | 4,0 a 15 |
| hidróxido alcalino | 0 a 22 | 1,0 a 22 | 4,0 a 20 | 8,0 a 18 |
| polímero aniónico * | 2,0 a 30 | 3,0 a 26 | 5,0 a 22 | 7,0 a 18 |
| misceláneos | añadir hasta 100 | añadir hasta 100 | añadir hasta 100 | añadir hasta 100 |
| Preparación de agente de limpieza B: % en peso con respecto a la preparación de agente de limpieza B | | | | |
| preparación de enzimas | 10 a 60 | 10 a 60 | 30 a 55 | 30 a 55 |
| tensioactivo no iónico | 0 a 30 | 0,5 a 30 | 2,0 a 25 | 5,0 a 20 |
| disolvente org. | 0 a 80 | 5,0 a 80 | 8,0 a 60 | 10 a 50 ** |
| cumenosulfonato | 0 a 20 | 2,0 a 20 | 3,0 a 18 | 4,0 a 15 |
| misceláneos | añadir hasta 100 | añadir hasta 100 | añadir hasta 100 | añadir hasta 100 |
| * copolímero del ácido (met)acrílico y del ácido 2-acrilamido-2-propanosulfónico | | | | |
| ** 1,2-propilenglicol | | | | |

Otro objeto de la presente solicitud es una combinación de agente de limpieza que comprende

- 10 a) una preparación de agente de limpieza A de acuerdo con la invención;
c) una preparación de agente de limpieza C que contiene

- c1) al menos un tensioactivo no iónico,
c2) agua.

15 Mediante el uso de una preparación de agente de limpieza C que contiene tensioactivos puede mejorarse la potencia de abrillantamiento conseguida. Esto se aplica en particular para aquellas variantes preferentes, en las que la dosificación de las preparaciones de agente de limpieza A, B y C se realiza de manera temporalmente desplazada.

20 Otra parte constituyente preferente de las preparaciones de agente de limpieza C son finalmente los tensioactivos no iónicos, prefiriéndose tensioactivos no iónicos de fórmula general $R^1-CH(OH)CH_2O-(AO)_w-(A'O)_x-(A''O)_y-(A'''O)_z-R^2$, en la que

- 25 - R^1 representa un resto alquilo o alqueno C_{6-24} de cadena lineal o ramificado, saturado o mono- o bien poliinsaturado;
- R^2 representa un resto de hidrocarburo lineal o ramificado con 2 a 26 átomos de carbono;
- A, A', A'' y A''' independientemente entre sí representan un resto del grupo
-CH₂CH₂, -CH₂CH₂-CH₂, -CH₂-CH(CH₃), -CH₂-CH₂-CH₂-CH₂, -CH₂-CH(CH₃)-CH₂-, -CH₂-CH(CH₂-CH₃),
30 - w, x, y y z representan valores entre 0,5 y 120, pudiendo ser x, y y/o z también 0.

35 Mediante la adición de los tensioactivos no iónicos mencionados anteriormente de la fórmula general $R^1-CH(OH)CH_2O-(AO)_w-(A'O)_x-(A''O)_y-(A'''O)_z-R^2$, a continuación designado también como "hidroxiéter mixto", puede mejorarse claramente de manera sorprendente la potencia de limpieza de preparaciones que contienen enzima de acuerdo con la invención y concretamente tanto en comparación con sistemas libres de tensioactivos como también en comparación con sistemas que contienen tensioactivos no iónicos alternativos, por ejemplo del grupo de los alcoholes grasos polialcoxilados.

40 Mediante el uso de estos tensioactivos no iónicos con uno o varios grupos hidroxilo libres en uno o los dos restos alquilo terminales puede mejorarse claramente la estabilidad de las enzimas contenidas en las preparaciones de agente de lavado o de limpieza de acuerdo con la invención.

45 Se prefieren en particular aquellos tensioactivos no iónicos poli(oxialquilados) cerrados con grupos terminales que, de acuerdo con la fórmula $R^1O[CH_2CH_2O]_xCH_2CH(OH)R^2$, además de un resto R^1 , que representa restos de hidrocarburo lineales o ramificados, saturados o insaturados, alifáticos o aromáticos con 2 a 30 átomos de carbono, preferentemente con 4 a 22 átomos de carbono, presentan además un resto de hidrocarburo lineal o ramificado, saturado o insaturado, alifático o aromático R^2 con 1 a 30 átomos de carbono, en el que x representa valores entre 1 y 90, preferentemente representa valores entre 30 y 80 y en particular representa valores entre 30 y 60.

Se prefieren especialmente tensioactivos de fórmula $R^1O[CH_2CH(CH_3)O]_x[CH_2CH_2O]_yCH_2CH(OH)R^2$, en la que R^1 representa un resto de hidrocarburo alifático lineal o ramificado con 4 a 18 átomos de carbono o mezclas de éstos, R^2 designa un resto de hidrocarburo lineal o ramificado con 2 a 26 átomos de carbono o mezclas de éstos y x y y representan valores entre 0,5 y 1,5 así como z representa un valor de al menos 15.

Al grupo de estos tensioactivos no iónicos pertenecen por ejemplo los alcohol graso $(C_{2-26})-(OP)_1-(OE)_{15-40}$ -2-hidroxiálquiléteres, en particular también los alcohol graso $(C_{8-10})-(OP)_1-(OE)_{22}$ -2-hidroxidecíléteres.

Se prefieren especialmente además aquellos tensioactivos no iónicos poli(oxialquilados) cerrados con grupos terminales de fórmula $R^1O[CH_2CH_2O]_x[CH_2CH(R^3)O]_yCH_2CH(OH)R^2$, en la que R^1 y R^2 independientemente entre sí representan un resto de hidrocarburo lineal o ramificado, saturado o mono- o poliinsaturado con 2 a 26 átomos de carbono, R^3 independientemente entre sí se selecciona de $-CH_3$, $-CH_2CH_3$, $-CH_2CH_2-CH_3$, $-CH(CH_3)_2$, preferentemente sin embargo representa $-CH_3$, y x e y independientemente entre sí representan valores entre 1 y 32, prefiriéndose muy especialmente tensioactivos no iónicos con $R^3 = -CH_3$ y valores para x de 15 a 32 e y de 0,5 y 1,5.

Otros tensioactivos no iónicos que pueden usarse preferentemente son los tensioactivos no iónicos poli(oxialquilados) cerrados con grupos terminales de fórmula $R^1O[CH_2CH(R^3)O]_x[CH_2]_kCH(OH)[CH_2]_jOR^2$, en la que R^1 y R^2 representan restos de hidrocarburo lineales o ramificados, saturados o insaturados, alifáticos o aromáticos con 1 a 30 átomos de carbono, R^3 representa H o un resto metilo, etilo, n-propilo, iso-propilo, n-butilo, 2-butilo o 2-metil-2-butilo, x representa valores entre 1 y 30, k y j representan valores entre 1 y 12, preferentemente entre 1 y 5. Cuando el valor x es ≥ 2 , puede ser distinto cada R^3 en la fórmula citada anteriormente $R^1O[CH_2CH(R^3)O]_x[CH_2]_kCH(OH)[CH_2]_jOR^2$. R^1 y R^2 son preferentemente restos de hidrocarburo lineales o ramificados, saturados o insaturados, alifáticos o aromáticos con 6 a 22 átomos de carbono, prefiriéndose especialmente restos con 8 a 18 átomos de C. Para el resto R^3 se prefieren especialmente H, $-CH_3$ o $-CH_2CH_3$. Los valores especialmente preferentes para x se encuentran en el intervalo de 1 a 20, en particular de 6 a 15.

Tal como se ha descrito anteriormente, cada R^3 en la fórmula citada anteriormente puede ser distinto, en el caso de que sea $x \geq 2$. Mediante esto puede variarse la unidad de óxido de alqueno en los corchetes. Si x representa por ejemplo 3, puede seleccionarse el resto R^3 para formar unidades de óxido de etileno ($R^3 = H$) u óxido de propileno ($R^3 = CH_3$) que pueden unirse en cualquier orden, por ejemplo $(OE)(OP)(OE)$, $(OE)(OE)(OP)$, $(OE)(OE)(OE)$, $(OP)(OE)(OP)$, $(OP)(OP)(OE)$ y $(OP)(OP)(OP)$. El valor 3 para x se ha seleccionado en este caso a modo de ejemplo y puede ser superior a esto, aumentando la anchura de variación con valores de x crecientes e incluyéndose por ejemplo un gran número de grupos (OE) , combinado con un bajo número de grupos (OP) , o a la inversa.

Los alcoholes poli(oxialquilados) cerrados con grupos terminales especialmente preferentes de la fórmula citada anteriormente presentan valores de $k = 1$ y $j = 1$, de modo que se simplifica la fórmula mencionada anteriormente en $R^1O[CH_2CH(R^3)O]_xCH_2CH(OH)CH_2OR^2$. En la fórmula mencionada en último lugar son R^1 , R^2 y R^3 tal como se han definido anteriormente y x representa números de 1 a 30, preferentemente de 1 a 20 y en particular de 6 a 18. Se prefieren especialmente tensioactivos en los que los restos R^1 y R^2 presentan de 9 a 14 átomos de C, R^3 representa H y x adopta valores de 6 a 15.

Han resultado especialmente eficaces finalmente los tensioactivos no iónicos de la fórmula general $R^1-CH(OH)CH_2O-(AO)_w-R^2$, en la que

- R^1 representa un resto alquilo o alqueno C_{6-24} de cadena lineal o ramificado, saturado o mono- o bien poliinsaturado;
- R^2 representa un resto de hidrocarburo lineal o ramificado con 2 a 26 átomos de carbono;
- A representa un resto del grupo de $-CH_2CH_2$, $-CH_2CH_2-CH_2$, $-CH_2-CH(CH_3)$, y
- w representa valores entre 1 y 120, preferentemente de 10 a 80, en particular de 20 a 40.

Al grupo de estos tensioactivos no iónicos pertenecen por ejemplo los alcohol graso $(C_{4-22})-(OE)_{10-80}$ -2-hidroxiálquiléteres, en particular también los alcohol graso $(C_{8-12})-(OE)_{22}$ -2-hidroxidecíléteres y los alcohol graso $(C_{4-22})-(OE)_{40-80}$ -2-hidroxiálquiléteres.

La proporción en peso del tensioactivo no iónico en el peso total de la preparación de agente de limpieza C asciende preferentemente a del 2,0 % al 25 % en peso, preferentemente a del 5,0 % al 20 % en peso y en particular a del 7,0 % al 15 % en peso.

De manera complementaria o como alternativa a los tensioactivos no iónicos contienen las preparaciones de agente de limpieza C preferentemente al menos un agente de acidificación. Los agentes de acidificación pueden añadirse a las preparaciones de agente de limpieza C para reducir el valor de pH del baño en el ciclo de abrillantamiento. En este caso se ofrecen tanto ácidos inorgánicos como también ácidos orgánicos, siempre que éstos sean compatibles con las demás sustancias constitutivas. Por motivos de la protección del consumidor y de la seguridad de manipulación pueden usarse en particular los ácidos mono-, oligo- y policarboxílicos sólidos. De este grupo se prefieren a su vez ácido cítrico, ácido tartárico, ácido succínico, ácido malónico, ácido adípico, ácido maleico, ácido fumárico, ácido oxálico así como poli(ácido acrílico). Pueden usarse igualmente ácidos sulfónicos orgánicos tal como

ácido amidosulfónico. Puede obtenerse comercialmente y puede usarse como agente de acidificación en el contexto de la presente invención igualmente de manera preferente Sokalan® DCS (marca registrada de BASF), una mezcla de ácido succínico (como máx. el 31 % en peso), ácido glutárico (como máx. el 50 % en peso) y ácido adípico (como máx. el 33 % en peso). Las preparaciones de agente de limpieza C, que con respecto al peso total de la preparación de agente de limpieza C uno o varios agentes de acidificación, preferentemente ácidos mono-, oligo- y policarboxílicos, de manera especialmente preferente ácido tartárico, ácido succínico, ácido malónico, ácido adípico, ácido maleico, ácido fumárico, ácido oxálico así como poli(ácido acrílico) y en particular ácido acético y/o ácido cítrico en cantidades del 0,1 % al 8 % en peso, preferentemente del 0,2 % al 6,0 % en peso, de manera especialmente preferente del 0,4 % al 5,0 % en peso son formas de realización preferentes de la presente invención.

La composición de algunas combinaciones de agente de limpieza de acuerdo con la invención líquidas preferentes pueden deducirse de la siguiente tabla 3.

| | 1 | 2 | 3 | 4 |
|--|------------|------------|------------|------------|
| Preparación de agente de limpieza A: % en peso con respecto a la preparación de agente de limpieza A | | | | |
| EDDS | 1,0 a 20 | 2,0 a 15 | 2,5 a 12 | 3,0 a 10 |
| fosfonato | 1,0 a 20 | 2,0 a 15 | 2,5 a 12 | 3,0 a 10 |
| (hidrogeno)carbonato | 0 a 20 | 1,0 a 40 | 2,0 a 30 | 4,0 a 15 |
| hidróxido alcalino | 0 a 22 | 1,0 a 22 | 4,0 a 20 | 8,0 a 18 |
| polímero aniónico * | 2,0 a 30 | 3,0 a 26 | 5,0 a 22 | 7,0 a 18 |
| misceláneos | añadir 100 | añadir 100 | añadir 100 | añadir 100 |
| Preparación de agente de limpieza C: % en peso con respecto a la preparación de agente de limpieza C | | | | |
| tensioactivo no iónico | 0,5 a 30 | 0,5 a 30 | 2,0 a 25 | 5,0 a 20 |
| ácido orgánico | 0 a 8,0 | 0,1 a 8,0 | 0,2 a 6,0 | 0,4 a 5,0 |
| agua | 0 a 99 | 40 a 99 | 40 a 97 | 40 a 94 |
| misceláneos | añadir 100 | añadir 100 | añadir 100 | añadir 100 |
| * copolímero del ácido (met)acrílico y del ácido 2-acrilamido-2-propanosulfónico | | | | |

Una combinación de agente de limpieza, que comprende

- a) una preparación de agente de limpieza A de acuerdo con la invención;
- d) una preparación de agente de limpieza D que contiene

- d1) al menos un agente blanqueador de oxígeno,
- d2) agua

es otro objeto de la presente solicitud.

La preparación de agente de limpieza D contiene como una parte constituyente esencial al menos un agente blanqueador de oxígeno. Entre los compuestos que proporcionan H₂O₂ en agua, que sirven como agente blanqueador tienen importancia especial el percarbonato de sodio, el perborato de sodio tetrahidratado y el perborato de sodio monohidratado. Otros agentes blanqueadores que pueden usarse son por ejemplo peroxipirofosfatos, citrato perhidratado así como sales perácidas o perácidos que proporcionan H₂O₂, tales como perbenzoatos, peroxoftalatos, ácido diperazelaico, perácido de ftaloimino o ácido diperdodecandioico. En una forma de realización preferente se usa como perácido un ácido imidoperoxicarboxílico, en particular un ácido ftalimidoperoxicarboxílico, sobre todo ácido ftalimidoperoxicaprónico (PAP). Además pueden usarse también agentes blanqueadores del grupo de los agentes blanqueadores orgánicos. Los agentes blanqueadores orgánicos típicos son los peróxidos de diacilo, tales como por ejemplo peróxido de dibenzoilo. Otros agentes blanqueadores orgánicos típicos son los peroxiácidos, mencionándose como ejemplos especialmente los peroxiácidos de alquilo y los peroxiácidos de arilo. Otros agentes blanqueadores preferentes son sales del peroxomonosulfato y peroxodisulfato, en particular las sales de sodio, potasio y amonio de estos aniones.

De manera especialmente preferente se selecciona el agente blanqueador de peróxido de hidrógeno, sales de peroxomonosulfato, sales de peroxodisulfato y PAP. De manera muy especialmente preferente, en el caso del agente blanqueador se trata de peróxido de hidrógeno. Los procedimientos de lavado de la vajilla a máquina y procedimientos de lavado de material textil a máquina, caracterizados por que la proporción en peso del agente blanqueador, en particular del peróxido de hidrógeno, de la sal de peroxomonosulfato, de la sal de peroxodisulfato y/o de PAP en el peso total de la preparación de agente de limpieza D asciende a entre el 0,1 % y el 50 % en peso, preferentemente a entre el 0,2 % y el 35 % en peso, de manera especialmente preferente a entre el 0,5 % y el 20 % en peso y en particular a entre el 1,0 % y el 10 % en peso, se prefieren especialmente de acuerdo con la invención. Se prefiere muy especialmente el uso de una solución acuosa de peróxido hidrógeno como preparación de agente de limpieza D.

En una forma de realización preferente se estabiliza la preparación de agente de limpieza D que contiene agente blanqueador de oxígeno mediante adición de compuestos de estaño, fosfatos, di- o trifosfatos, fosfonatos o captadores de radicales.

5 Las preparaciones de agente de limpieza D preferentes contienen, con respecto a su peso total, de 10 ppm al 1,0 % en peso, preferentemente de 20 ppm a 1000 ppm (0,1 % en peso) y en particular de 50 ppm a 500 ppm de un agente de estabilización del grupo de los estannatos. La preparación de este estannato puede realizarse por ejemplo *in situ* mediante hidrólisis de un compuesto de estaño, por ejemplo sulfato de estaño, estannato de sodio ($\text{Na}_2\text{SnO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$), dicloruro de estaño o tetracloruro de estaño. Aunque se supone que en el caso del estabilizador de estannato se trata de óxido de estaño coloidal, se designa éste sin embargo como estannato de sodio coloidal o estannato de sodio.

15 De manera complementaria o como alternativa a los estannatos contienen las preparaciones de agente de limpieza D preferentes al menos un agente de estabilización del grupo de los fosfonatos. A este respecto son adecuados en particular los fosfonatos formadores de complejo mencionados a continuación, prefiriéndose 1-hidroxietano-1,1-difosfonato (HEDP), ácido aminotrimetilenfosfónico (ATMP) y dietilentriaminpentametilfosfonato (DTPMP).

20 De manera complementaria o como alternativa a los estannatos y fosfonatos contienen las preparaciones de agente de limpieza D preferentes al menos un agente de estabilización del grupo de los fosfatos, preferentemente de los pirofosfatos tal como $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$, $\text{Na}_3\text{HP}_2\text{O}_7$, $\text{Na}_2\text{H}_2\text{P}_2\text{O}_7$ y $\text{K}_2\text{H}_2\text{P}_2\text{O}_7$.

La composición de algunas combinaciones de agente de limpieza de acuerdo con la invención líquidas preferentes pueden deducirse de la siguiente tabla 4.

| | 1 | 2 | 3 | 4 |
|---|------------|------------------|------------------|------------------|
| Preparación de agente de limpieza A: % en peso con respecto a la preparación de agente de limpieza A | | | | |
| EDDS | 1,0 a 20 | 2,0 a 15 | 2,5 a 12 | 3,0 a 10 |
| fosfonato | 1,0 a 20 | 2,0 a 15 | 2,5 a 12 | 3,0 a 10 |
| (hidrogeno)carbonato | 0 a 20 | 1,0 a 40 | 2,0 a 30 | 4,0 a 15 |
| hidróxido alcalino | 0 a 22 | 1,0 a 22 | 4,0 a 20 | 8,0 a 18 |
| polímero aniónico * | 2,0 a 30 | 3,0 a 26 | 5,0 a 22 | 7,0 a 18 |
| misceláneos | añadir 100 | añadir hasta 100 | añadir hasta 100 | añadir hasta 100 |
| Preparación de agente de limpieza D: % en peso con respecto a la preparación de agente de limpieza D | | | | |
| peróxido de hidrógeno | 0,1 a 50 | 0,2 a 35 | 0,5 a 20 | 1,0 a 10 |
| fosfonato | 0 a 10 | 0 a 10 | 0 a 10 | 0 a 5,0 |
| agua | 50 a 99 | 50 a 99 | 50 a 99 | 50 a 99 |
| misceláneos | añadir 100 | añadir 100 | añadir 100 | añadir 100 |
| * copolímero del ácido (met)acrílico y del ácido 2-acrilamido-2-propanosulfónico Las preparaciones de agente de limpieza A, B, C y D descritas anteriormente se diferencian en cuanto a su composición, o sea no son idénticas | | | | |

25 Las preparaciones de agente de limpieza A, B, C y D preferentes contienen menos del 10 % en peso, de manera especialmente preferente menos del 5 % en peso y en particular menos del 2 % en peso de fosfato. Las preparaciones de agente de limpieza A, B, C y D libres de fosfato se prefieren muy especialmente de acuerdo con la invención. Se prefieren además aquellas preparaciones de agente de limpieza A, B, C y D que contienen menos del 2 % en peso, preferentemente menos del 1 % en peso y en particular menos del 0,5 % en peso de silicato. Tanto la reducción del contenido en fosfato como también la reducción del contenido en silicato han resultado ventajosas para la estabilidad de los agentes para el lavado a máquina de la vajilla de acuerdo con la invención.

35 Tal como se ha mencionado anteriormente, son adecuadas las combinaciones de agente de limpieza descritas anteriormente en particular para el lavado de la vajilla a máquina. Un procedimiento de lavado de la vajilla a máquina usando una combinación de agente de limpieza de acuerdo con la invención es por tanto otro objeto de la presente solicitud.

40 Sorprendentemente se caracterizan las preparaciones de agente de limpieza A por una alta estabilidad térmica. Esto se aplica en particular para preparaciones de agente de limpieza A líquidas. Las preparaciones de agente de limpieza así como las combinaciones de agente de limpieza de acuerdo con la invención son adecuadas por tanto en particular para la dosificación múltiple desde recipientes de dosificación que se encuentran en el interior de la máquina lavavajillas en el baño de limpieza. Estos recipientes de dosificación pueden estar integrados en la máquina lavavajillas o pueden encontrarse sin unión mecánica a la máquina lavavajillas en el interior de la máquina lavavajillas. Por medio de estos dispositivos, que contienen el múltiplo de la cantidad de agente de limpieza necesaria para la realización de un procedimiento de limpieza, se dosifican porciones de agente de limpieza de

manera automática o semiautomática en el transcurso de varios procedimientos de limpieza sucesivos en el interior de la máquina lavavajillas.

5 Independientemente del tipo de construcción exacto de los dispositivos de dosificación usados en el interior de máquinas lavavajillas están expuestos los agentes de limpieza contenidos en estos dispositivos para la dosificación múltiple durante un periodo de tiempo más largo a temperaturas variables, igualándose estas temperaturas en primera aproximación a las temperaturas del agua usadas para la realización de los procedimientos de limpieza. Estas temperaturas pueden ascender a hasta 95 °C, alcanzándose en el intervalo de la limpieza de la vajilla a máquina habitualmente solo temperaturas entre 50 y 75 °C. Un agente de limpieza contenido en un dispositivo
10 previsto para la dosificación múltiple se calienta según esto en el transcurso de varios procedimientos de limpieza de manera reiterada hasta temperaturas claramente por encima de las temperaturas habituales para el transporte y para el almacenamiento.

15 Los procedimientos preferentes para la limpieza de la vajilla están caracterizados por que la preparación de agente de limpieza A líquida preferente se dosifica desde un recipiente de almacenamiento que se encuentra en la máquina lavavajillas, que contiene el múltiplo de la cantidad de la preparación de agente de limpieza necesaria para la realización de un procedimiento de limpieza, en el interior de la máquina lavavajillas.

20 Tal como se ha expuesto anteriormente puede tratarse en el caso del recipiente de almacenamiento usado para la dosificación de un recipiente de almacenamiento integrado en la máquina lavavajillas, o sea un recipiente de almacenamiento unido (incorporado) de manera fija con las máquinas lavavajillas, embargo también puede tratarse de un recipiente de almacenamiento autárquico, o sea independiente que puede introducirse en el interior de la máquina lavavajillas.

25 Un ejemplo de un recipiente de almacenamiento integrado es un recipiente de alojamiento integrado en la puerta de la máquina lavavajillas, que está unido a través de una conducción con el interior de la máquina lavavajillas. Un ejemplo de un recipiente de almacenamiento autárquico es una denominada botella invertida con una válvula de salida en el lado de la base que puede colocarse, por ejemplo, en la cesta de cubiertos de la máquina lavavajillas.

30 El recipiente de almacenamiento presenta al menos una cámara para el alojamiento de las preparaciones de agente de limpieza preferentemente líquidas. En una forma de realización preferente dispone el recipiente de almacenamiento de más de una, preferentemente de dos, tres, cuatro o más cámaras de alojamiento separadas, apartadas una de otra, de las cuales al menos una cámara contiene la preparación de agente de limpieza preferentemente líquida, mientras que al menos otra, preferentemente al menos otras dos cámaras
35 contiene/contienen preferentemente preparaciones líquidas con una composición diferente de la preparación de agente de limpieza.

40 Se prefieren especialmente en particular aquellos procedimientos de acuerdo con la invención usando un recipiente de almacenamiento con dos cámaras de alojamiento separadas, apartadas una de otra, de las cuales una cámara contiene una preparación de agente de limpieza preferentemente líquida, mientras que la segunda cámara de alojamiento contiene una preparación de diferente composición.

45 En procedimientos de limpieza preferentes se dosifica por ciclo de limpieza una cantidad entre 1,0 y 15 ml, preferentemente entre 2,0 y 12 ml y en particular entre 4,0 y 10 ml de la preparación de agente de limpieza preferentemente líquida en el interior de la máquina lavavajillas.

El volumen de recipientes de almacenamiento preferentes con una o varias cámaras de alojamiento asciende a entre 10 y 1000 ml, preferentemente a entre 20 y 800 ml y en particular a entre 50 y 500 ml.

50 Tal como se ha expuesto anteriormente, se caracterizan las preparaciones de agente de limpieza por una especial estabilidad frente a la temperatura y se usan los procedimientos de acuerdo con la invención en particular para la dosificación repetida de estas preparaciones desde recipientes de almacenamiento que se encuentran en el interior de la máquina lavavajillas. Los procedimientos de acuerdo con la invención preferentes están caracterizados a este respecto por que la preparación de agente de limpieza A preferentemente líquida permanece antes de su
55 dosificación en el interior de la máquina lavavajillas durante el tiempo de al menos dos, preferentemente al menos cuatro, de manera especialmente preferente al menos ocho y en particular al menos doce procedimientos de limpieza separados en el recipiente de almacenamiento que se encuentra en la máquina lavavajillas.

60 Como "procedimientos de limpieza separados" se designan en el contexto de la presente solicitud procedimientos de limpieza concluidos, que comprenden preferentemente además del ciclo de limpieza principal además también un ciclo de prelavado y/o un ciclo de aclarado y que pueden seleccionarse y activarse, por ejemplo, por medio del conmutador de programa de la máquina lavavajillas. La duración de estos procedimientos de limpieza separados asciende preferentemente a al menos 15 minutos, preferentemente a entre 20 y 360 minutos, preferentemente a entre 30 y 240 minutos.

65

El periodo de tiempo entre dos procedimientos de limpieza separados, dentro del cual se dosifica la preparación de agente de lavado o de limpieza líquida en el interior de la máquina lavavajillas, asciende a al menos 20 minutos, preferentemente a al menos 60 minutos, de manera especialmente preferente a al menos 120 minutos.

5 La carga de temperatura de las preparaciones de agente de lavado o de limpieza líquidas de acuerdo con la invención puede oscilar en amplios límites en el transcurso de los procedimientos de acuerdo con la invención, siendo adecuadas las preparaciones de agente de lavado o de limpieza líquidas en particular para aquellos procedimientos en los que se calienta la preparación de agente de limpieza A preferentemente líquida en el recipiente de almacenamiento al menos dos veces, preferentemente al menos cuatro veces, de manera
10 especialmente preferente al menos ocho veces y en particular al menos doce veces hasta temperaturas por encima de 30 °C, preferentemente por encima de 40 °C y de manera especialmente preferente por encima de 50 °C. Lógicamente puede realizarse de acuerdo con la invención también un calentamiento hasta temperaturas por encima de 60 °C o bien por encima de 70 °C o bien un calentamiento de veinte o treinta veces de la preparación de agente de lavado o de limpieza A líquida.

15 Con otras palabras se calienta la preparación de agente de limpieza A preferentemente líquida en el recipiente de almacenamiento mediante el baño de lavado que rodea este recipiente de almacenamiento en cualquiera de los procedimientos de limpieza separados que discurren sucesivamente. En procedimientos preferentes se enfría la preparación de agente de limpieza A preferentemente líquida en el recipiente de almacenamiento entre los
20 procedimientos de limpieza separados hasta temperaturas por debajo de 30 °C, preferentemente por debajo de 26 °C y en particular por debajo de 22 °C.

La confección de la combinación descrita anteriormente de agentes de limpieza se realiza en forma de cámaras de alojamiento separadas una de otra, conteniendo cada una de estas cámaras de alojamiento uno de los agentes de
25 limpieza combinados entre sí. Ejemplos de formas de confección de este tipo son cartuchos con dos, tres, cuatro o más cámaras de alojamiento separadas una de otra, por ejemplo frascos de dos, tres, cuatro o múltiples cámaras. Mediante la separación de los agentes de limpieza de distinta composición pueden excluirse reacciones indeseadas debido a la incompatibilidad química.

30 Un objeto de la presente solicitud es además una forma de presentación de agente de limpieza, que comprende la combinación de agente de limpieza de acuerdo con la invención, en la que

- a) una preparación de agente de limpieza A líquida está contenida en una cantidad suficiente para la realización al menos doble, preferentemente al menos cuádruple y en particular al menos óctuple de un procedimiento de
35 lavado de la vajilla a máquina; y la forma de presentación comprende además
- b) un cartucho para la preparación de agente de limpieza A.

Otro objeto de la presente solicitud es una forma de presentación de agente de limpieza que comprende

- a) una preparación de agente de limpieza A en una cantidad suficiente para la realización al menos doble, preferentemente al menos cuádruple y en particular al menos óctuple de un procedimiento de lavado de la vajilla a máquina;
- b) al menos otra preparación de agente de limpieza B, C o D distinta de A en una cantidad suficiente para la realización al menos doble, preferentemente al menos cuádruple y en particular al menos octúpulo de un
45 procedimiento de lavado de la vajilla a máquina;
- c) un cartucho para las preparaciones de agente de lavado o de limpieza A y B, A y C o A y D, en el que las preparaciones de agente de limpieza A y B, A y C o A y D se encuentran en cámaras de alojamiento separadas una de otra. Se prefiere además una forma de presentación de agente de limpieza que comprende

- a) una preparación de agente de limpieza A de acuerdo con la invención en una cantidad suficiente para la realización al menos doble, preferentemente al menos cuádruple y en particular al menos octúpulo de un procedimiento de lavado de la vajilla a máquina;
- b) al menos otra preparación de agente de limpieza B distinta de A en una cantidad suficiente para la realización al menos doble, preferentemente al menos cuádruple y en particular al menos octúpulo de un
55 procedimiento de lavado de la vajilla a máquina;
- c) al menos otra preparación de agente de limpieza C o D distinta de A y B en una cantidad suficiente para la realización al menos doble, preferentemente al menos cuádruple y en particular al menos octúpulo de un procedimiento de lavado de la vajilla a máquina;
- d) un cartucho para las preparaciones de agente de limpieza A, B y C o A, B y D, en el que las preparaciones de agente de lavado o de limpieza A, B y C o A, B y D se encuentran en cámaras de alojamiento separadas una de otra.

La dosificación de la preparaciones de agente de limpieza se realiza preferentemente por medio de un sistema de dosificación especial. En una forma de realización preferente, los cartuchos descritos anteriormente de las formas de presentación de agente de limpieza se dotan de un aparato dosificador que puede separarse del cartucho. Un aparato dosificador de este tipo puede estar unido con el cartucho por ejemplo por medio de una unión adherente,
65

de retención, de resorte o de enchufe. Mediante la separación del cartucho y el aparato dosificador se simplifica por ejemplo el llenado del cartucho. Como alternativa, la unión que puede separarse del cartucho y el aparato dosificador permite el intercambio de los cartuchos en el aparato dosificador. Un intercambio de este tipo puede ser conveniente por ejemplo en caso de una modificación del programa de limpieza o tras el vaciado completo del cartucho.

Otro objeto de la presente solicitud es un sistema de dosificación de agente de limpieza que comprende la combinación de agente de limpieza de acuerdo con la invención, en el que

- a) una preparación de agente de limpieza A líquida está contenida en una cantidad suficiente para la realización al menos doble, preferentemente al menos cuádruple y en particular al menos octúpulo de un procedimiento de lavado de la vajilla a máquina; y el sistema de dosificación comprende además
- b) un cartucho para la preparación de agente de limpieza A; y
- c) un aparato dosificador unido o que puede unirse con el cartucho.

El cartucho y el aparato dosificador están unidos entre sí preferentemente de manera que pueden separarse, sin embargo pueden estar unidos entre sí también de manera que no pueden separarse.

Un correspondiente sistema de dosificación de agente de limpieza contiene además de la preparación de agente de limpieza A una o varias preparaciones de agente de limpieza adicionales.

Otro objeto de la presente solicitud es por tanto un sistema de dosificación de agente de limpieza, que comprende

- a) una preparación de agente de limpieza A líquida en una cantidad suficiente para la realización al menos doble, preferentemente al menos cuádruple y en particular al menos octúpulo de un procedimiento de lavado de la vajilla a máquina;
- b) al menos otra preparación de agente de limpieza B, C o D preferentemente líquida distinta de A en una cantidad suficiente para la realización al menos doble, preferentemente al menos cuádruple y en particular al menos octúpulo de un procedimiento de lavado de la vajilla a máquina;
- c) un cartucho para las preparaciones de agente de limpieza A y B, A y C o A y D, en el que las preparaciones de agente de limpieza A y B, A y C o A y D se encuentran en cámaras de alojamiento separadas una de otra;
- d) un aparato dosificador unido de manera que puede separarse o de manera que no puede separarse con el cartucho.

Un objeto especialmente preferente de esta solicitud es un sistema de dosificación de agente de limpieza, que comprende

- a) una preparación de agente de limpieza A líquida en una cantidad suficiente para la realización al menos doble, preferentemente al menos cuádruple y en particular al menos octúpulo de un procedimiento de lavado de la vajilla a máquina;
- b) al menos otra preparación de agente de limpieza B preferentemente líquida distinta de A en una cantidad suficiente para la realización al menos doble, preferentemente al menos cuádruple y en particular al menos octúpulo de un procedimiento de lavado de la vajilla a máquina;
- c) al menos otra preparación de agente de limpieza C o D preferentemente líquida distinta de A y B en una cantidad suficiente para la realización al menos doble, preferentemente al menos cuádruple y en particular al menos octúpulo de un procedimiento de lavado de la vajilla a máquina;
- d) un cartucho para las preparaciones de agente de limpieza A, B y C o A, B y D, en el que las preparaciones de agente de limpieza A, B y C o A, B y D se encuentran en cámaras de alojamiento separadas una de otra;
- e) un aparato dosificador unido de manera que puede separarse o de manera que no puede separarse con el cartucho.

Los sistemas de dosificación de agente de limpieza mencionados anteriormente, que comprenden una preparación de agente de limpieza así como uno o dos agentes de limpieza adicionales, distintos del agente de limpieza, un cartucho y un aparato dosificador unido con el cartucho de manera que puede separarse o de manera que no puede separarse se encuentran en una forma de realización preferente en un envase exterior común, estando contenidos en el envase exterior el cartucho llenado y el aparato dosificador de manera especialmente preferente separados uno de otro. El envase exterior sirve para el almacenamiento, el transporte y la presentación de la forma de presentación del agente de limpieza de acuerdo con la invención y protege a ésta frente a la suciedad, el impacto y el choque. En particular para el fin de la presentación debía estar configurado el envase exterior de manera transparente al menos por partes.

Como alternativa o de manera complementaria a un envase exterior existe lógicamente la posibilidad de comercializar las combinaciones de agente de limpieza o formas de presentación de agente de limpieza de acuerdo con la invención en unión con una máquina lavavajillas. Una combinación de este tipo es ventajosa en particular en los casos en los que el desarrollo del procedimiento de lavado de la vajilla a máquina (por ejemplo duración,

desarrollo de la temperatura, alimentación de agua) y la formulación del agente de limpieza o bien la electrónica de control del aparato dosificador estén adaptados mutuamente.

5 El sistema de dosificación de acuerdo con la invención está constituido por los elementos de construcción básicos de un cartucho llenado con el agente de limpieza de acuerdo con la invención y un aparato dosificador que puede acoplarse con el cartucho, que se forma a su vez de otros grupos de construcción, como por ejemplo soporte de elementos de construcción, actuador, elemento de cierre, detector, fuente de energía y/o unidad de control.

10 Se prefiere que el sistema de dosificación de acuerdo con la invención sea móvil. Móvil en el sentido de esta solicitud significa que el sistema de dosificación no está unido de manera que no pueda separarse con un dispositivo de conducción de agua como por ejemplo una máquina lavavajillas, lavadora, secadora o similares, si no que puede sacarse por ejemplo de una máquina lavavajillas por el usuario o puede colocarse en una máquina lavavajillas, por tanto puede manipularse de manera autónoma.

15 De acuerdo con una configuración alternativa de la invención es concebible también que el aparato dosificador para el usuario no esté unido de manera que puede separarse con un dispositivo de conducción de agua tal como por ejemplo de una máquina lavavajillas, lavadora, secadora o similares y únicamente sea móvil el cartucho.

20 Dado que las preparaciones que van a dosificarse dependiendo del fin de uso pretendido pueden presentar un valor de pH entre 2 y 12, debían presentar todos los componentes del sistema de dosificación que entran en contacto con las preparaciones, una correspondiente resistencia a ácidos y/o a álcalis. Además, estos componentes mediante una selección del material adecuada debían ser en gran parte químicamente inertes, por ejemplo frente a tensioactivos no iónicos, enzimas y/o sustancias aromáticas.

25 Cartucho

Por un cartucho en el sentido de esta solicitud se entiende un medio de envase que es adecuado para envolver o mantener juntas preparaciones que pueden fluir o pueden esparcirse y que pueda acoplarse para la emisión de la preparación en un aparato dosificador.

30 En particular puede comprender un cartucho también varias cámaras que puedan llenarse con composiciones distintas una de otra. También es concebible que una mayoría de recipientes se disponga para dar una unidad de cartucho.

35 Es ventajoso que el cartucho presenta al menos una abertura de salida, que está dispuesta de manera que pueda producirse una liberación de la preparación provocada por la fuerza de gravedad desde el recipiente en la posición de uso del aparato dosificador. Mediante esto no se requieren medios de transporte adicionales para la liberación de la preparación desde el recipiente, de manera que la construcción del aparato dosificador pueda mantenerse de manera sencilla y los costes de preparación puedan mantenerse bajos.

40 En una forma de configuración preferente de la invención está prevista al menos una segunda cámara para el alojamiento al menos de una segunda preparación que puede fluir o puede esparcirse, presentando la segunda cámara al menos una abertura de salida, que está dispuesta de manera que se produzca una liberación del producto provocada por la fuerza de gravedad desde la segunda cámara en la posición de uso del aparato dosificador. La disposición de una segunda cámara es ventajosa en particular cuando en los recipientes separados uno de otro están almacenadas preparaciones que habitualmente no son estables en almacenamiento entre sí, tal como por ejemplo agentes blanqueadores y enzimas.

45 Además es de suponer que estén previstas más de dos, en particular de tres a cuatro cámaras en o bien junto a un cartucho. En particular puede estar configurada una de las cámaras para la emisión de preparaciones volátiles tal como por ejemplo una sustancia aromática en el entorno.

50 En otra configuración de la invención está configurado el cartucho en una sola pieza. Mediante esto pueden formarse los cartuchos, en particular mediante procedimientos de moldeo por soplado adecuados, de manera económica en una etapa de fabricación. Las cámaras de un cartucho pueden estar separadas una de otra según esto por ejemplo mediante almas o puentes de material.

55 El cartucho puede estar formado también en varias piezas mediante piezas de construcción fabricadas en un moldeo por inyección y a continuación ensambladas.

60 Además es concebible que el cartucho esté configurado en varias piezas de manera que al menos una cámara, preferentemente todas las cámaras, puedan sacarse individualmente del aparato dosificador o puedan colocarse en el aparato dosificador. Mediante esto es posible intercambiar una cámara ya vaciada, en caso de un consumo de distinta intensidad de una preparación de una cámara, mientras que el resto, que pueden estar llenas aún con preparación, permanecen en el aparato dosificador. Por consiguiente puede conseguirse un llenado posterior dirigido y adaptado a las necesidades de las cámaras individuales o bien sus preparaciones.

65

Las cámaras de un cartucho pueden estar fijadas una a otra mediante procedimientos de unión adecuados, de modo que se forme una unidad de recipiente. Las cámaras pueden estar fijadas una contra otra mediante una unión adecuada por arrastre de forma, arrastre de fuerza o por adherencia de materiales de manera que puedan separarse o de manera que no puedan separarse. En particular puede realizarse la fijación mediante uno o varios de los tipos de unión del grupo de las uniones Snap-In, uniones por velcro, uniones a presión, uniones en fundido, uniones adhesivas, uniones por soldadura, uniones soldadas, uniones roscadas, uniones por chaveta, uniones con pinzas o uniones por rebote. En particular puede realizarse la fijación también mediante un tubo flexible encogible en caliente (el denominado manguito), que se extrae en un estado caliente a través de todo o de secciones del cartucho y las cámaras o bien el cartucho lo envuelven de manera fija en el estado enfriado.

Para proporcionar propiedades ventajosas de vaciado de restos de las cámaras puede estar inclinada la base de las cámaras en forma de embudo hacia la abertura de emisión. Además puede estar realizada la pared interna de una cámara mediante selección adecuada de material y/o configuración de superficie de manera que se realice una baja adherencia de material de la preparación en la pared interna de la cámara. También mediante esta medida puede optimizarse además la capacidad de vaciado de restos de una cámara.

Las cámaras de un cartucho pueden presentar volúmenes de llenado iguales o distintos uno de otro. En caso de una configuración con dos cámaras asciende la proporción de los volúmenes de recipiente preferentemente a 5:1, en caso de una configuración con tres cámaras preferentemente a 4:1:1, siendo adecuadas estas configuraciones en particular para su uso en máquinas lavavajillas.

Tal como se ha mencionado anteriormente, tiene el cartucho preferentemente 3 cámaras. Para el uso de un cartucho de este tipo en una máquina lavavajillas se prefiere en particular que la primera cámara contenga una preparación de limpieza alcalina, la segunda cámara una preparación enzimática y la tercera cámara un abrillantador, ascendiendo la proporción en volumen de las cámaras a aproximadamente 4:1:1.

En o junto a una cámara puede estar configurada una cámara de dosificación, en dirección de flujo de la preparación delante de la abertura de salida. Mediante la cámara de dosificación se fija la cantidad de preparación que debe emitirse en la liberación de la preparación desde la cámara al entorno. Esto es en particular ventajoso cuando el elemento de cierre del aparato dosificador, que produce la emisión de preparación desde una cámara al entorno, puede desplazarse solo en un estado de emisión y un estado de cierre sin control de la cantidad de emisión. Mediante la cámara de dosificación se garantiza entonces que sin una realimentación directa de la cantidad de preparación emitida se libera una cantidad predefinida de preparación. Las cámaras de dosificación pueden estar configuradas en una sola pieza o en múltiples piezas.

De acuerdo con otro desarrollo ventajoso de la invención presenta una o presentan varias cámaras además de una abertura de salida en cada caso una abertura de cámara que puede cerrarse de manera hermética a líquidos. Mediante esta abertura de cámara es posible, por ejemplo, rellenar la preparación almacenada en esta cámara.

Para la ventilación de las cámaras de cartucho pueden estar previstas en particular en la zona de cabeza del cartucho posibilidades de ventilación para garantizar una compensación de presión en caso de estado de llenado descendente de las cámaras entre el interior de las cámaras de cartucho y el entorno. Estas posibilidades de ventilación pueden estar realizadas por ejemplo como válvula, en particular válvula de silicona, micro-aberturas en la pared del cartucho o similares.

Si de acuerdo con otra configuración no debían ventilarse directamente las cámaras del cartucho, sino a través del aparato dosificador o no debía estar prevista ninguna ventilación, por ejemplo en el caso del uso de recipientes flexibles, como por ejemplo bolsa, entonces esto tiene la ventaja de que a elevadas temperaturas en el curso de un ciclo de lavado de un lavavajillas mediante el calentamiento del contenido de la cámara se genera una presión que presiona las preparaciones que van a dosificarse hacia las aberturas de salida, de modo que mediante esto puede conseguirse una buena capacidad de vaciado de restos del cartucho. Además, en caso de un envase de este tipo, libre de aire no existe el riesgo de una oxidación de sustancias de la preparación, lo que un envase de bolsa o también envase *bag-in-bottle* puede parecer conveniente en particular para preparaciones sensibles a la oxidación.

El cartucho presenta habitualmente un volumen de llenado de <5.000 ml, en particular <1.000 ml, preferentemente <500 ml, de manera especialmente preferente <250 ml, de manera muy especialmente preferente < 50 ml.

El cartucho puede adoptar cualquier forma espacial discrecional. Éste puede estar configurado por ejemplo a modo de cubo, en forma de esfera o a modo de placa.

El cartucho y el aparato dosificador pueden estar configurados en particular con respecto a su forma espacial de manera que éstos garanticen una pérdida de volumen útil lo más baja posible en particular en una máquina lavavajillas.

Para el uso del aparato dosificador en máquinas lavavajillas es especialmente ventajoso configurar el aparato de acuerdo con la vajilla que va a limpiarse en máquinas lavavajillas. Así puede estar configurado éste por ejemplo a

- modo de placa, aproximadamente en las dimensiones de un plato. Mediante esto puede colocarse el aparato dosificador de manera que ahorre espacio, por ejemplo en la cesta inferior de la máquina lavavajillas. Además se deduce la colocación correcta de la unidad de dosificación por el usuario de manera directamente intuitiva mediante la conformación a modo de plato. Preferentemente presenta el cartucho una proporción de altura : anchura : profundidad entre 5:5:1 y 50:50:1, en particular preferentemente de aproximadamente 10:10:1. Mediante la realización "delgada" del aparato dosificador y del cartucho es posible en particular colocar el aparato en la cesta de cubiertos inferior de una máquina lavavajillas en los alojamientos previstos para platos. Esto tiene la ventaja de que las preparaciones emitidas desde el aparato dosificador pueden llegar directamente al baño de lavado y no pueden adherirse a otro material a lavar.
- Habitualmente están concebidas las máquinas lavavajillas domésticas habituales en el comercio de manera que la disposición del material a lavar más grande, como por ejemplo sartenes o platos grandes, está prevista en la cesta inferior de la máquina lavavajillas. Para evitar una colocación no óptima del sistema de dosificación por el usuario en la cesta superior, está dimensionado el sistema de dosificación en una configuración ventajosa de la invención de manera que se permita una colocación del sistema de dosificación únicamente en los alojamientos previstos para ello de la cesta inferior. Para ello pueden seleccionarse la anchura y la altura del sistema de dosificación en particular entre 150 mm y 300 mm, de manera especialmente preferente entre 175 mm y 250 mm.
- Sin embargo es concebible también realizar la unidad de dosificación en forma de vaso con una superficie base esencialmente redonda o cuadrada.
- Para proteger partes constituyentes sensibles al calor de una preparación que se encuentra en un cartucho frente a la acción de calor, es ventajoso fabricar el cartucho de un material con una baja conductividad térmica.
- Otra posibilidad para la reducción de la influencia del calor sobre una preparación en una cámara del cartucho es aislar la cámara mediante medidas adecuadas, por ejemplo mediante el uso de materiales termoaislantes como por ejemplo Styropor, que envuelven total o parcialmente la cámara o el cartucho de manera adecuada.
- En una forma de realización preferente de la invención, presenta el cartucho una etiqueta RFID, que incluye al menos información sobre el contenido del cartucho y que puede leerse mediante la unidad de detector.
- Estas informaciones pueden usarse para seleccionar un programa de dosificación guardado en la unidad de control. Mediante esto puede garantizarse que siempre se use un programa de dosificación óptimo para una determinada preparación. También puede estar previsto que en caso de ausencia de una etiqueta RFID o en caso de una etiqueta RFID con una identificación falsa o errónea, no se realice ninguna dosificación mediante el aparato dosificador y en lugar de eso se genere una señal óptica o acústica que indica al usuario el fallo existente.
- Para excluir un uso erróneo del cartucho, pueden presentar los cartuchos también elementos estructurales que interactúan con correspondientes elementos del aparato dosificador según el principio de llave-cerradura, de modo que por ejemplo solo cartuchos de un determinado tipo pueden acoplarse al aparato dosificador. Además es posible mediante esta configuración que se transfiera información a la unidad de control través del cartucho acoplado en el aparato dosificador, de manera que puede realizarse un control del aparato dosificador adaptado al contenido del correspondiente recipiente.
- El cartucho está configurado en particular para el alojamiento de agentes de lavado o de limpieza que pueden fluir. De manera especialmente preferente presenta un cartucho de este tipo una multiplicidad de cámaras para el alojamiento espacialmente separado en cada caso de preparaciones distintas una de otra de un agente de lavado o de limpieza.
- El cartucho puede estar configurado de modo que éste puede disponerse de manera que puede separarse o de manera fija en o junto a la máquina lavavajillas.
- Aparato dosificador
- En el aparato dosificador están integrados la unidad de control necesaria para el funcionamiento, la unidad de detector así como al menos un actuador. Preferentemente está dispuesta igualmente una fuente de energía en el aparato dosificador.
- Preferentemente está constituido el aparato dosificador por una carcasa a prueba de salpicaduras de agua, que impide la introducción de salpicaduras de agua, tal como puede producirse esto por ejemplo con el uso en una máquina lavavajillas, en el interior del aparato dosificador.
- Es especialmente preferente que el aparato dosificador comprenda al menos una primera intersección que interactúe con la correspondiente intersección configurada en o junto a un aparato que conduce agua, como en particular un electrodoméstico que conduce agua, preferentemente un lavavajillas o una lavadora, de manera que se realice una transferencia de energía eléctrica desde el aparato que conduce agua hacia el aparato dosificador.

En una configuración de la invención están realizadas las intersecciones mediante conectadores enchufables. En otra configuración pueden estar configuradas las intersecciones de manera que se produzca una transferencia inalámbrica de energía eléctrica.

- 5 En un desarrollo ventajoso de la invención está configurada en cada caso una segunda intersección en el aparato dosificador y el aparato que conduce agua, como por ejemplo una máquina lavavajillas, para la transferencia de señales electromagnéticas, que representan en particular información del estado de funcionamiento, de medición y/o de control del aparato dosificador y/o del aparato que conduce agua tal como una máquina lavavajillas.

10 Adaptador

Mediante un adaptador puede realizarse un sencillo acoplamiento del sistema de dosificación con un electrodoméstico que conduce agua. El adaptador sirve para la unión mecánica y/o eléctrica del sistema de dosificación con el electrodoméstico que conduce agua.

- 15 El adaptador está unido, preferentemente de manera fija, con un conducto que conduce agua del electrodoméstico. Sin embargo es concebible prever el adaptador para una colocación en el o junto al electrodoméstico, en la que el adaptador está captado por el flujo de agua y/o chorro pulverizado del electrodoméstico.

- 20 Mediante el adaptador se vuelve posible realizar un sistema de dosificación tanto para una versión autónoma como también versión "build-in". También es posible configurar el adaptador como un tipo de estación de carga para el sistema de dosificación, en el que se carga por ejemplo la fuente de energía del aparato dosificador o se intercambian datos entre el aparato dosificador y el adaptador.

- 25 El adaptador puede estar dispuesto en una máquina lavavajillas en una de las paredes internas de la cámara de lavado, en particular en el lado interno de la puerta de la máquina lavavajillas. Sin embargo es concebible también que el adaptador esté colocado como tal de manera no accesible para el usuario en el electrodoméstico que conduce agua, de modo que el aparato dosificador se coloque por ejemplo durante el montaje del electrodoméstico en el adaptador, estando configurados el adaptador, el aparato dosificador y el electrodoméstico de manera que
30 pueda acoplarse un cartucho por el usuario con el aparato dosificador.

- Los agentes de limpieza, las combinaciones de agente de limpieza o formas de presentación de agente de limpieza de acuerdo con la invención son adecuados para su uso en la limpieza de la vajilla, por lo que el uso de una preparación de agente de limpieza A de acuerdo con la invención, de una combinación de agente de limpieza de acuerdo con la invención, de una forma de presentación de agente de limpieza de acuerdo con la invención o de un sistema de dosificación de agente de limpieza de acuerdo con la invención para la limpieza de la vajilla en un procedimiento de lavado de la vajilla a máquina.

- 35 Tal como se ha expuesto anteriormente, se caracterizan los agentes de limpieza de acuerdo con la invención por una estabilidad física y química especial, en particular frente a oscilaciones de la temperatura. Los agentes de limpieza de acuerdo con la invención son adecuados con ello extraordinariamente para la dosificación por medio de un sistema de dosificación que se encuentra en el interior de una lavadora o máquina lavavajillas. Un sistema de dosificación de este tipo, que puede estar integrado de manera inmóvil en el interior de la lavadora o máquina lavavajillas (aparato dosificador integrado en la máquina) sin embargo lógicamente puede estar incorporado en el interior también como dispositivo móvil (aparato dosificador autónomo), contiene la cantidad múltiple de agente de limpieza necesaria para la realización de un procedimiento de limpieza a máquina.

- Móvil en el sentido de esta solicitud significa que el sistema de emisión y de dosificación no está unido de manera que no puede separarse con un dispositivo como por ejemplo una máquina lavavajillas, lavadora, secadora o similar,
50 sino que por ejemplo puede extraerse de una máquina lavavajillas o puede colocarse en una máquina lavavajillas.

El uso de una combinación de agente de limpieza de acuerdo con la invención para el llenado

- 55 i) de un cartucho de un sistema de dosificación integrado de manera inmóvil en el interior de una máquina lavavajillas o
ii) de un cartucho de un sistema de dosificación móvil previsto para la colocación en el interior de una máquina lavavajillas

- 60 con una cantidad suficiente de esta preparación de agente de limpieza líquida o bien de esta combinación de agente de limpieza para la realización al menos doble, preferentemente al menos cuádruple y en particular al menos óctuple de un procedimiento de lavado de la vajilla a máquina son igualmente objetos de esta solicitud.

- Un ejemplo de un cartucho inmóvil es un recipiente integrado de manera inmóvil en el interior, por ejemplo en la pared lateral o el revestimiento interno de la puerta de una máquina lavavajillas.

65

Un ejemplo de un cartucho móvil es un recipiente que se introduce por el usuario en el interior de la máquina lavavajillas y allí permanece durante todo el desarrollo de un ciclo de limpieza. Un cartucho de este tipo puede integrarse por ejemplo mediante colocación sencilla en la cesta de cubiertos o de la vajilla, en el interior, sin embargo puede extraerse por el usuario también de nuevo del espacio interior de la máquina lavavajillas.

La dosificación del agente de limpieza o bien de la combinación de agente de limpieza desde el cartucho hacia el interior de la máquina lavavajillas se realiza, tal como se ha descrito anteriormente, preferentemente por medio de un aparato dosificador que puede separarse del cartucho. Un aparato dosificador de este tipo puede estar unido con el cartucho por medio de una unión adherente, de retención, de resorte o enchufable. Lógicamente pueden usarse también sin embargo los cartuchos con aparato dosificador unido de manera que no puede separarse.

El uso de una forma de presentación de agente de limpieza de acuerdo con la invención, tal como se define en el presente documento, que comprende

- a) una preparación de agente de lavado o de limpieza A de acuerdo con la invención en una cantidad suficiente para la realización al menos doble, preferentemente al menos cuádruple y en particular al menos óctuple de un procedimiento de lavado de la vajilla a máquina;
- b) un cartucho para la preparación de agente de lavado o de limpieza A

como depósito para agente de limpieza para

- i) un aparato dosificador integrado de manera inmóvil en el interior de una máquina lavavajillas o
- ii) un aparato dosificador móvil previsto para la colocación en el interior de una máquina lavavajillas

es igualmente objeto de esta solicitud.

El uso de un sistema de dosificación de agente de limpieza de acuerdo con la invención como depósito para agente de limpieza para una máquina lavavajillas es otro objeto de la presente solicitud.

Dos objetos adicionales de esta solicitud son el uso de una forma de presentación de agente de limpieza de acuerdo con la invención, que comprende

- a) una preparación de agente de limpieza A preferentemente líquida, de acuerdo con la invención en una cantidad suficiente para la realización al menos doble, preferentemente al menos cuádruple y en particular al menos octúpulo de un procedimiento de lavado de la vajilla a máquina;
- b) al menos otra preparación de agente de limpieza B, C o D preferentemente líquida distinta de A en una cantidad suficiente para la realización al menos doble, preferentemente al menos cuádruple y en particular al menos octúpulo de un procedimiento de lavado de la vajilla a máquina;
- c) un cartucho para las preparaciones de agente de limpieza A y B, A y C o A y D, en el que las preparaciones de agente de limpieza A y B se encuentran en cámaras de alojamiento separadas una de otra

como depósito para agente de limpieza para

- i) un aparato dosificador integrado de manera inmóvil en el interior de una máquina lavavajillas o
- ii) un aparato dosificador móvil previsto para la colocación en el interior de una máquina lavavajillas.

Se prefiere además el uso de una forma de presentación de agente de limpieza de acuerdo con la invención, que comprende

- a) una preparación de agente de limpieza A líquida en una cantidad suficiente para la realización al menos doble, preferentemente al menos cuádruple y en particular al menos octúpulo de un procedimiento de lavado de la vajilla a máquina;
- b) al menos otra preparación de agente de limpieza B preferentemente líquida distinta de A en una cantidad suficiente para la realización al menos doble, preferentemente al menos cuádruple y en particular al menos octúpulo de un procedimiento de lavado de la vajilla a máquina;
- c) al menos otra preparación de agente de limpieza C o D preferentemente líquida distinta de A y B en una cantidad suficiente para la realización al menos doble, preferentemente al menos cuádruple y en particular al menos octúpulo de un procedimiento de lavado de la vajilla a máquina;
- d) un cartucho para la preparación de agente de limpieza A, B y C o A, B y D, en el que las preparaciones de agente de limpieza A, B y C o A, B y D se encuentran en cámaras de alojamiento separadas una de otra

como depósito para agente de limpieza para

- i) un aparato dosificador integrado de manera inmóvil en el interior de una máquina lavavajillas o
- ii) un aparato dosificador móvil previsto para la colocación en el interior de una máquina lavavajillas.

Las combinaciones de agente de limpieza, las formas de presentación de agente de limpieza y los sistemas de dosificación de agente de limpieza de acuerdo con la invención se usan, tal como se ha mencionado anteriormente, preferentemente como agentes para el lavado a máquina de la vajilla.

5 Los procedimientos de lavado de la vajilla a máquina de acuerdo con la invención usando una combinación de agente de limpieza o una forma de presentación de agente de limpieza o un sistema de dosificación de agente de limpieza están caracterizados por que en su transcurso se dosifica, desde un recipiente de almacenamiento que se encuentra en el interior de la máquina lavavajillas, una cantidad parcial a de la preparación de agente de limpieza A que se encuentra en el recipiente de almacenamiento en el interior de la máquina lavavajillas, permaneciendo en el
10 recipiente de almacenamiento una cantidad residual de la preparación de agente de limpieza A que se encuentra en el recipiente de almacenamiento hasta el final del procedimiento de lavado de la vajilla, caracterizados por que esta cantidad residual corresponde al menos al doble, preferentemente al menos al cuádruple y en particular al menos al óctuple de cantidad de la cantidad parcial a.

15 Otro objeto de esta solicitud es por tanto además un procedimiento de lavado de la vajilla a máquina usando una combinación de agente de limpieza de acuerdo con la invención o una forma de presentación de agente de limpieza o un sistema de dosificación de agente de limpieza que comprende una preparación de agente de limpieza A así como otra preparación de agente de limpieza B, C o D distinta de A, en cuyo transcurso se dosifica, desde un cartucho que se encuentra en el interior de la máquina lavavajillas, una cantidad parcial a de la preparación de
20 agente de limpieza A que se encuentra en el cartucho así como además una cantidad parcial b, c o d de la preparación de agente de limpieza B, C o D que se encuentra en el cartucho en el interior de la máquina lavavajillas, permaneciendo en el cartucho cantidades residuales de las preparaciones de agente de limpieza A y B, C o D hasta el final del procedimiento de lavado de la vajilla y correspondiendo la cantidad residual de la preparación de agente de limpieza A al menos al doble, preferentemente al menos al cuádruple y en particular al menos al óctuple de
25 cantidad de la cantidad parcial a y correspondiendo la cantidad residual de la preparación de agente de limpieza B, C o D al menos al doble, preferentemente al menos al cuádruple y en particular al menos al octuple de cantidad de la cantidad parcial b, c o d.

30 Un objeto adicional de esta solicitud es además un procedimiento de lavado de la vajilla a máquina usando una combinación de agente de limpieza de acuerdo con la invención o una forma de presentación de agente de limpieza o un sistema de dosificación de agente de limpieza, que comprende una preparación de agente de limpieza A de acuerdo con la invención así como otra preparación de agente de limpieza B distinta de A y una tercera preparación de agente de limpieza C o D distinta de A y B, en cuyo transcurso se dosifica, desde un cartucho que se encuentra en el interior de la máquina lavavajillas, una cantidad parcial a de la preparación de agente de limpieza A que se
35 encuentra en el cartucho así como además una cantidad parcial b de la preparación de agente de limpieza B que se encuentra en el cartucho y adicionalmente una cantidad parcial c o d de la preparación de agente de limpieza C o D que se encuentra en el cartucho en el interior de la máquina lavavajillas, permaneciendo en el cartucho cantidades residuales de las preparaciones de agente de limpieza A, B y C o D hasta el final del procedimiento de lavado de la vajilla y correspondiendo la cantidad residual de la preparación de agente de limpieza A al menos al doble, preferentemente al menos al cuádruple y en particular al menos al octuple de cantidad de la cantidad parcial a, correspondiendo la cantidad residual de la preparación de agente de limpieza B al menos al doble, preferentemente al menos al cuádruple y en particular al menos al octuple de cantidad de la cantidad parcial b y correspondiendo la
40 cantidad residual de la preparación de agente de limpieza C o D al menos al doble, preferentemente al menos al cuádruple y en particular al menos al octuple de cantidad de la cantidad parcial c o d.

45 Si se usan en el procedimiento de lavado de la vajilla a máquina de acuerdo con la invención combinaciones de agente de limpieza con dos, tres o más agentes de limpieza distintos, entonces se realiza la dosificación de los distintos agentes de limpieza preferentemente en distintos tiempos del ciclo de limpieza.

50 Otro objeto de esta solicitud es por tanto un procedimiento de lavado de la vajilla a máquina usando una combinación de agente de limpieza de acuerdo con la invención o una forma de presentación de agente de limpieza de acuerdo con la invención o un sistema de dosificación de agente de limpieza de acuerdo con la invención, en cuyo transcurso

55 a) en un momento t_1 se dosifica, desde un cartucho que se encuentra en el interior de la máquina lavavajillas, una cantidad parcial a de la preparación de agente de lavado o de limpieza A de acuerdo con la invención que se encuentra en el cartucho, en el interior de la máquina lavavajillas, permaneciendo en el cartucho una cantidad residual del agente de limpieza que se encuentra en el cartucho hasta el final del procedimiento de lavado de la vajilla, que corresponde al menos al doble, preferentemente al menos al cuádruple y en particular al menos al
60 óctuple de cantidad de la cantidad parcial a;

b) en al menos otro momento $t_2 \neq t_1$ se dosifica, desde un cartucho que se encuentra en el interior de la máquina lavavajillas, una cantidad parcial b de la preparación de agente de lavado o de limpieza B distinta de la preparación de agente de lavado o de limpieza A de acuerdo con la invención que se encuentra en el segundo cartucho en el interior de la máquina lavavajillas, permaneciendo en el cartucho una cantidad residual del agente de
65 limpieza que se encuentra en este cartucho hasta el final del procedimiento de lavado de la vajilla, que

corresponde al menos al doble, preferentemente al menos al cuádruple y en particular al menos al óctuple de cantidad de la cantidad parcial b.

5 Se prefiere además un procedimiento de lavado de la vajilla a máquina usando una combinación de agente de limpieza de acuerdo con la invención o una forma de presentación de agente de limpieza de acuerdo con la invención o un sistema de dosificación de agente de limpieza de acuerdo con la invención, en cuyo transcurso

10 a) en un momento t_1 se dosifica, desde un cartucho que se encuentra en el interior de la máquina lavavajillas, una cantidad parcial a de la preparación de agente de lavado o de limpieza A de acuerdo con la invención que se encuentra en el cartucho, en el interior de la máquina lavavajillas, permaneciendo en el cartucho una cantidad residual de la preparación de agente de lavado o de limpieza A que se encuentra en el cartucho hasta el final del procedimiento de lavado de la vajilla, corresponde al menos al doble, preferentemente al menos al cuádruple y en particular al menos al óctuple de cantidad de la cantidad parcial a;

15 b) en al menos otro momento $t_2 \neq t_1$ se dosifica, desde un cartucho que se encuentra en el interior de la máquina lavavajillas, una cantidad parcial b de la preparación de agente de lavado o de limpieza B distinta de la preparación de agente de lavado o de limpieza A de acuerdo con la invención que se encuentra en el segundo cartucho en el interior de la máquina lavavajillas, permaneciendo en el cartucho una cantidad residual de la preparación de agente de lavado o de limpieza B que se encuentra en este cartucho hasta el final del procedimiento de lavado de la vajilla, que corresponde al menos al doble, preferentemente al menos al cuádruple y en particular al menos al óctuple de cantidad de la cantidad parcial b;

20 c) en al menos otro momento $t_3 \neq t_2 \neq t_1$ se dosifica, desde un cartucho que se encuentra en el interior de la máquina lavavajillas, una cantidad parcial c de la preparación de agente de lavado o de limpieza C distinta de la preparación de agente de lavado o de limpieza A de acuerdo con la invención y de la preparación de agente de lavado o de limpieza B que se encuentra en el tercer cartucho en el interior de la máquina lavavajillas, permaneciendo en el cartucho una cantidad residual de la preparación de agente de lavado o de limpieza C que se encuentra en este cartucho hasta el final del procedimiento de lavado de la vajilla, que corresponde al menos al doble, preferentemente al menos al cuádruple y en particular al menos al óctuple de cantidad de la cantidad parcial c.

25 30 En formas de realización preferentes de los procedimientos de lavado de la vajilla a máquina descritos anteriormente con dosificación temporalmente desplazada de las preparaciones de agente de lavado o de limpieza A y B o bien A, B y C se encuentra el momento t_2 temporalmente al menos 1 minuto, preferentemente al menos 2 minutos y en particular entre 3 y 20 minutos antes o tras el momento t_1 .

REIVINDICACIONES

- 5 1. Combinación de agente de limpieza, que comprende una preparación de agente de limpieza A para el lavado de la vajilla a máquina que contiene
- a1) del 1,0 % al 20 % en peso de ácido etilendiamindisuccínico;
 - a2) del 1,0 % al 20 % en peso de fosfonato y
 - a3) del 2,0 % al 30 % en peso de copolímero del ácido (met)acrílico y del ácido 2-acrilamido-2-propanosulfónico,
- 10 en la que se combina la preparación de agente de limpieza A con una o varias preparaciones de agente de limpieza adicionales, en la que se trata en el caso de estas preparaciones de agente de limpieza adicionales de agentes de limpieza que contienen tensioactivos y/o enzimas y/o agentes blanqueadores.
- 15 2. Combinación de agente de limpieza según la reivindicación 1, caracterizada por que la proporción en peso del ácido etilendiamindisuccínico en la preparación de agente de limpieza A, con respecto al peso total de la preparación de agente de limpieza A, asciende a del 2,0 % al 15 % en peso, preferentemente a del 2,5 % al 12 % en peso y en particular a del 3,0 % al 10 % en peso.
- 20 3. Combinación de agente de limpieza según una de las reivindicaciones anteriores, caracterizada por que la proporción en peso del fosfonato en la preparación de agente de limpieza A, con respecto al peso total de la preparación de agente de limpieza A, asciende a del 2,0 % al 15 % en peso, preferentemente a del 2,5 % al 12 % en peso y en particular a del 3,0 % al 10 % en peso.
- 25 4. Combinación de agente de limpieza según una de las reivindicaciones anteriores, caracterizada por que la proporción en peso del copolímero del ácido (met)acrílico y del ácido 2-acrilamido-2-propanosulfónico en la preparación de agente de limpieza A, con respecto al peso total de la preparación de agente de limpieza A, asciende a del 3,0 % al 26 % en peso, preferentemente a del 5,0 % al 22 % en peso y en particular a del 7,0 % al 18 % en peso.
- 30 5. Combinación de agente de limpieza según una de las reivindicaciones anteriores, que comprende
- a) una preparación de agente de limpieza A según una de las reivindicaciones anteriores; y
 - b) una preparación de agente de limpieza B que contiene
 - b1) al menos una enzima de lavado activo o de limpieza activa.
- 35 6. Combinación de agente de limpieza según una de las reivindicaciones anteriores, que comprende
- a) una preparación de agente de limpieza A según una de las reivindicaciones anteriores;
 - c) una preparación de agente de limpieza C que contiene
 - c1) al menos un tensioactivo no iónico,
 - c2) agua.
- 40 7. Combinación de agente de limpieza según una de las reivindicaciones anteriores, que comprende
- a) una preparación de agente de limpieza A según una de las reivindicaciones anteriores;
 - d) una preparación de agente de limpieza D, que contiene
 - d1) al menos un agente blanqueador de oxígeno,
 - d2) agua.
- 45 8. Forma de presentación de agente de limpieza que comprende la combinación de agente de limpieza según una de las reivindicaciones anteriores, en la que
- a) una preparación de agente de limpieza A líquida según una de las reivindicaciones anteriores está contenida en una cantidad suficiente para la realización al menos doble, preferentemente al menos cuadruple y en particular al menos octuple de un procedimiento de lavado de la vajilla a máquina; y
 - b) la forma de presentación de agente de limpieza comprende además un cartucho para la preparación de agente de limpieza A.
- 50 9. Sistema de dosificación de agente de limpieza que comprende la combinación de agente de limpieza según una de las reivindicaciones 1 a 7, en el que
- a) una preparación de agente de limpieza A líquida según una de las reivindicaciones anteriores está contenida en una cantidad suficiente para la realización al menos doble, preferentemente al menos cuadruple y en particular al menos octuple de un procedimiento de lavado de la vajilla a máquina; y
- 55 el sistema de dosificación de agente de limpieza comprende además
- 60
- 65

- b) un cartucho para la preparación de agente de limpieza A; y
- c) un aparato dosificador unido con el cartucho de manera que puede separarse.

5 10. Procedimiento de lavado de la vajilla a máquina usando una combinación de agente de limpieza, una forma de presentación de agente de limpieza o un sistema de dosificación de agente de limpieza según una de las reivindicaciones anteriores.