

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **3 028 186**

51 Int. Cl.:

A47L 15/00 (2006.01)

C11D 3/386 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **22.05.2019** **E 19176044 (6)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **19.03.2025** **EP 3741283**

54 Título: **Método de lavado automático de vajillas**

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la
traducción de la patente:
18.06.2025

73 Titular/es:

THE PROCTER & GAMBLE COMPANY (50.00%)
One Procter & Gamble Plaza
Cincinnati, OH 45202, US y
WHIRLPOOL CORPORATION (50.00%)

72 Inventor/es:

LETZELTER, NATHALIE SOPHIE;
SOPER, SHARI JOY;
AMOS, SYLVAN;
DELGADO, KRISTOPHER L. DELGADO;
STOWE, ELLIOTT y
GALEA, SARAH

74 Agente/Representante:

DEL VALLE VALIENTE, Sonia

ES 3 028 186 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

Método de lavado automático de vajillas

5 **Campo técnico**

La presente invención pertenece al campo del lavado automático de vajillas. En particular, se refiere a un método de lavado automático de vajillas. El método proporciona una buena limpieza y presenta un buen perfil ambiental.

10 **Antecedentes de la invención**

El formulador de detergentes de lavado automático de vajillas busca continuamente formas de mejorar el rendimiento del lavado automático de vajillas, en términos de limpieza, acabado y también de reducir la cantidad de agua y energía consumidas durante el proceso.

15 El documento EP 3 171 748 A1 se refiere a un método de lavado automático de vajillas usando agua de lavado, en donde:

20 en una primera etapa, se suministra al agua de lavado una primera composición, que comprende un blanqueador liberador de oxígeno pero sustancialmente no comprende ninguna enzima, y la vajilla se lava en una zona de lavado con el agua de lavado que contiene blanqueador liberador de oxígeno; y

25 en una segunda etapa que tiene lugar después de la primera etapa, se suministra al agua de lavado una segunda composición, que comprende una enzima pero sustancialmente no comprende blanqueador, y la vajilla se lava en dicha zona de lavado con el agua de lavado que contiene enzimas.

30 El objeto de la presente invención es proporcionar un método de lavado automático de vajillas que proporcione una limpieza mejorada y, en particular, de artículos horneados y quemados y un uso más eficiente del agua y la energía que los métodos de lavado de vajillas convencionales.

El documento EP3171748B1 se refiere a un método de lavado automático de vajillas.

El documento WO96/15710A1 se refiere a un sistema de limpieza química para una lavadora mecánica multitranque.

35 El documento WO2018/099903A1 se refiere a un método de lavado automático de vajillas.

Resumen de la invención

40 Según un primer aspecto de la invención, se proporciona un método para lavar vajillas en un lavavajillas. El método comprende la etapa de suministrar dos composiciones diferentes al lavavajillas. La primera composición comprende lejía y está sustancialmente libre de enzimas. La segunda composición comprende enzimas y preferiblemente está sustancialmente libre de lejía. El pH de la primera composición es de al menos 11 y es al menos 1 unidad de pH más alto que el pH de la segunda composición. El pH se mide en agua corriente a la concentración de lavado a 20 °C.

45 El método proporciona una limpieza muy buena de gran parte de las suciedades que se encuentran en la vajilla y permite tiempos de lavado más cortos.

50 Preferiblemente, el método comprende el suministro de una composición intermedia entre la primera y la segunda composición. La composición intermedia ayuda a reducir el pH sin drenar el agua. Permite que la primera y la segunda composición utilicen la misma agua, ahorrando así agua y energía. La composición intermedia comprende una composición tamponadora del pH. Preferiblemente, la composición tamponadora del pH también tiene propiedades de unión al calcio. Se obtienen mejores resultados de limpieza cuando la composición tamponadora del pH tiene propiedades de unión al calcio.

55 Una operación de lavado automático de vajillas generalmente comprende tres o más fases: un ciclo de prelavado, un ciclo de lavado principal y uno o más ciclos de aclarado, estas fases generalmente van seguidas de una etapa de secado. La primera y la segunda composiciones de la presente invención se suministran preferiblemente al lavado principal sin la necesidad de un prelavado. El método de la invención no requiere el drenaje de la solución de lavado antes de que se suministre la segunda composición. Ambas composiciones pueden usar la misma agua de lavado.

60 **Descripción detallada de la invención**

La presente invención abarca un método de lavado de vajillas en un lavavajillas y el uso del método para reducir la duración de un proceso de lavado automático de vajillas y un lavavajillas. El método proporciona una limpieza superior y, potencialmente, utiliza menos energía y/o agua y/o productos químicos.

En el presente documento, “vajilla” se refiere a todos los artículos relacionados con la cocina y la alimentación que normalmente se lavan en un lavavajillas.

La composición del método y el producto de la invención se denominan en el presente documento “la composición de la invención”.

Como se usa en la presente memoria, los artículos que incluyen “un” y “uno/a” se refieren a uno o más de aquello que se reivindica o que se describe. Salvo que se indique lo contrario, todos los niveles del componente o de la composición se refieren a una parte activa de ese componente o composición, y son excluyentes de impurezas, por ejemplo, disolventes residuales o subproductos, que puedan estar presentes en las fuentes comerciales de dichos componentes o composiciones. Salvo que se indique específicamente o el contexto indique otra cosa, las realizaciones descritas en la presente memoria se aplican igualmente a todos los aspectos de la invención. Los porcentajes citados son en peso, salvo que se indique lo contrario o el contexto indique otra cosa.

El método de la invención

La invención proporciona un método para lavar la vajilla sucia en un lavavajillas. El método comprende la etapa de suministrar en primer lugar una primera composición seguida de una segunda composición. La primera composición tiene tiempo para actuar antes de añadir la segunda composición. La primera composición comprende blanqueador liberador de oxígeno pero sustancialmente no comprende enzima, y la segunda composición comprende enzima. Preferiblemente, la segunda composición está sustancialmente exenta de blanqueador (ya sea blanqueador liberador de oxígeno, blanqueador halógeno o cualquier otro tipo de blanqueador). Preferiblemente, la primera composición contiene no más del 0,1 % en peso de enzimas, preferiblemente no más del 0,01 % en peso de enzimas, preferiblemente no más del 0,001 % en peso de enzimas, preferiblemente no más del 0,0001 % en peso de enzimas, preferiblemente no más de trazas de enzimas, preferiblemente ninguna enzima. Preferiblemente, la segunda composición no contiene más del 2 % en peso de blanqueador, preferiblemente no más del 1 % en peso de blanqueador, preferiblemente no más del 0,5 % en peso de blanqueador, preferiblemente no más del 0,1 % en peso de blanqueador, preferiblemente no más de trazas de blanqueador, preferiblemente nada de blanqueador.

El suministro de la segunda composición es preferiblemente al menos 5 minutos, más preferiblemente al menos 10 minutos y especialmente 15 minutos después del suministro de la primera composición. La segunda composición se administra preferiblemente después de aproximadamente un tercio de la duración del ciclo y antes de los dos tercios de la duración del ciclo. El tiempo de suministro de la primera y la segunda composición se puede optimizar dependiendo del tipo de suciedades que tenga la vajilla, por ejemplo, si la carga de la vajilla contiene suciedades enzimáticas, entonces podría preferirse dar a la segunda composición más tiempo de acción que a la primera composición. Sin embargo, si la carga contiene suciedades horneadas o quemadas, puede ser preferible aumentar la proporción de tiempo dedicado a la primera química. Preferiblemente, la primera y la segunda composición se suministran al ciclo de lavado principal. Si, por ejemplo, la duración del lavado principal es de 40 minutos, se puede añadir la primera composición cuando comience el ciclo y dejarla actuar durante aproximadamente 20 minutos y, a continuación, añadir opcionalmente la composición intermedia y dejarla actuar durante aproximadamente 4 minutos y, a continuación, 24 minutos después de añadir la primera composición, se añade la segunda composición.

El pH de la primera composición es de al menos 11, preferiblemente al menos superior a 11, más preferiblemente de al menos aproximadamente 11,5 y especialmente de aproximadamente 12. El pH de la segunda composición es al menos 1 unidad de pH, más preferiblemente al menos 1,2 y especialmente al menos 1,3 unidades más bajo que el pH de la primera composición. Se prefiere especialmente cuando la primera composición tiene un pH superior a 11 y la segunda composición tiene un pH 1,2 unidades inferior. El pH se mide a la concentración de lavado en agua corriente y a 20 °C. El método comprende opcionalmente pero preferiblemente la etapa de suministrar una composición intermedia después de la primera composición y antes de la segunda composición. La composición intermedia permite que el pH de la solución de lavado disminuya al menos 1 unidad, preferiblemente al menos 1,2 unidades, más preferiblemente al menos 1,3 unidades.

Aunque en el método de la invención es posible usar un eliminador de blanqueador liberador de oxígeno en la composición intermedia o en la segunda composición, esto no es esencial. No es necesario retirar el agua de lavado del interior del lavavajillas y no es necesario utilizar agua de lavado fresca en la segunda etapa, ahorrando de este modo agua.

En una realización, el ciclo de lavado principal puede considerarse como 3 fases que corresponden a la dosificación de las composiciones. En una primera fase del ciclo de lavado principal, la primera composición se suministra y se dosifica al principio del ciclo de lavado principal después de llenar el lavavajillas con agua. Como el tiempo es uno de los factores importantes para eliminar suciedades, como suciedades de horneado, el tiempo con esta primera composición es preferiblemente de al menos 40 minutos. Este tiempo se puede acortar para ciclos rápidos, pero se prefiere usar un tiempo mínimo de 25 minutos incluso para ciclos cortos. Además, la temperatura para esta primera fase también es importante. Las temperaturas más altas se asocian con una mejor limpieza al horno. Lo más preferido es un objetivo de 65 °C, pudiéndose reducir a 55 °C con un ciclo más rápido o para reducir la energía siendo la temperatura mínima de 45 °C para lograr un rendimiento de limpieza.

En una segunda fase del ciclo de lavado principal, la segunda fase comienza con la adición de un producto químico tamponador, que puede incluir la segunda composición para reducir el pH de la solución de lavado principal según los requerimientos de la tercera composición que se añadirá en la tercera fase del ciclo de lavado principal. Normalmente, no se añade calor durante esta fase. El tiempo empleado en esta fase debería ser preferiblemente de aproximadamente 5 minutos después de la dosificación de la segunda composición para permitir que el lavavajillas recorra todas las zonas de lavado dentro del lavavajillas y para la dilución de toda la solución de lavado dentro del lavavajillas.

En una tercera fase del lavado principal, la tercera fase comienza con la adición de las enzimas correspondientes a la tercera composición de la química. Si bien los alimentos no quemados responden a tiempos de limpieza más prolongados en esta fase, es deseable un tiempo más corto como compromiso entre el consumo de energía y el rendimiento general de limpieza. Esta tercera fase tiene un tiempo preferido de aproximadamente 11 minutos, aunque tiempos más largos en esta fase beneficiarían el rendimiento de limpieza si la energía y el tiempo no se consideran tan importantes. La temperatura en esta tercera fase es un subproducto de la temperatura deseada para la primera fase. Por ejemplo, si la temperatura de la primera fase es la más significativa, es posible (1) mantener la temperatura durante esta tercera fase, (2) permitir que la temperatura disminuya hacia la temperatura ambiente o (3) continuar hacia la temperatura deseada (si no se ha alcanzado en la primera fase) ya que la temperatura en esta fase en este ejemplo no se considera un factor de limpieza.

Además, en esta realización, después del ciclo de lavado principal, hay un drenado completo de la cubeta del lavavajillas y se rellena para un ciclo de aclarado intermedio. El propósito de este ciclo de aclarado intermedio es eliminar las suciedades mayores del baño de lavado, neutralizar el pH y eliminar los productos químicos que podrían ocasionar la formación de manchas y películas en los platos si no se diluyen. El tiempo y la temperatura de este ciclo de aclarado intermedio no son críticos. Normalmente, no se añade calor durante esta fase. Lo ideal es que el tiempo empleado en esta fase sea de al menos aproximadamente 5 minutos para permitir que la máquina recorra todas las zonas.

El último segmento del ciclo en esta realización es el ciclo de aclarado final. Este ciclo comienza con el llenado de la cubeta del lavavajillas después del drenaje de la cubeta del lavavajillas al final del ciclo de aclarado intermedio. La temperatura del líquido en la cubeta de este ciclo de aclarado final es un factor importante para la limpieza de suciedades, como la suciedad de queso estándar, aunque otras suciedades analizadas no respondieron a una temperatura más alta o a un tiempo más prolongado en el ciclo de aclarado final. Por lo tanto, lo más deseable es que la temperatura de aclarado final sea de 55 °C para el rendimiento de limpieza general, pero un intervalo de aproximadamente 55 °C a aproximadamente 65 °C proporcionará el rendimiento de limpieza. El tiempo para el ciclo de aclarado final es preferiblemente de al menos aproximadamente 10 minutos. Este tiempo optimiza el rendimiento energético y permite la dilución y el aclarado de la vajilla en cada bandeja del lavavajillas. En las pruebas, los tiempos más prolongados en este ciclo de aclarado final no dieron como resultado un rendimiento de limpieza significativamente mejor. Durante esta fase final de aclarado, se puede dispensar opcionalmente un abrillantador estándar para mejorar el secado.

Se entiende que la dosificación de las composiciones descritas en el presente documento puede incluir la dosificación mediante varios métodos, tales como la dosificación unitaria de una pastilla, polvo o líquido o la dosificación a granel de una porción de las composiciones a partir de un determinado volumen almacenado en el lavavajillas. En el caso de un producto químico de dosis unitaria, el usuario del lavavajillas rellenaría el dispensador de composición antes de cada ciclo con una cantidad de cada composición para un ciclo. Para la dosificación a granel, el usuario del lavavajillas necesitaría rellenar un recipiente dentro del lavavajillas para cada composición con cierta frecuencia pudiéndose dosificar la composición almacenada durante al menos un ciclo.

La primera composición comprende un blanqueador liberador de oxígeno, preferiblemente percarbonato. Puede comprender además una fuente de alcalinidad, preferiblemente un hidróxido, más preferiblemente hidróxido de sodio. Puede comprender además un agente complejante, un polímero, un catalizador del blanqueador, un activador del blanqueador, un tensioactivo y mezclas de estos. Preferiblemente, la primera composición comprende un blanqueador liberador de oxígeno, una fuente de alcalinidad, un agente complejante, un polímero dispersante, un catalizador del blanqueador y/o un activador del blanqueador y un tensioactivo. El peso de la primera composición suministrada al lavavajillas es preferiblemente de aproximadamente 5 a 25 gramos, más preferiblemente de 8 a 20 gramos.

La composición intermedia

La función de la composición intermedia es reducir el pH de la solución de lavado que comprende la primera composición antes de añadir la segunda composición. La composición intermedia comprende un sistema tamponador del pH. Preferiblemente, el sistema tamponador comprende un ácido orgánico, más preferiblemente un ácido carboxílico y, más preferiblemente, el amortiguador se selecciona de un ácido policarboxílico, su sal y mezclas de estos. Preferiblemente, la composición intermedia también tiene propiedades de unión al calcio. Preferiblemente, el sistema tamponador del pH comprende ácido cítrico y, más preferiblemente, ácido cítrico y bicarbonato. Más preferentemente, la composición intermedia comprende de 2 a 15, más preferentemente de 2 a 12 gramos de ácido

cítrico y opcionalmente bicarbonato de sodio. Si el bicarbonato de sodio está presente en la segunda composición, está presente preferiblemente en una cantidad de 0,5 a 4, más preferiblemente de 1 a 3 gramos.

La segunda composición

La segunda composición comprende enzimas, preferiblemente seleccionadas del grupo que consiste en amilasas, proteasas, lipasas, celulasas, betaglucanasas y mezclas de las mismas, preferiblemente amilasas y proteasas. El nivel de enzimas activas suministradas en el lavado es de aproximadamente 10 a 200 mg, más preferiblemente de aproximadamente 5 a 100 mg, más preferiblemente de aproximadamente 20 a 80 mg de proteasa y de aproximadamente 1 a aproximadamente 50 mg, más preferiblemente de aproximadamente 5 a aproximadamente 40 mg de amilasa por lavado.

El producto de la invención

El producto comprende tres composiciones independientes: primera, intermedia y segunda composición. La primera composición debe añadirse primero, seguida de la composición intermedia y, a continuación, la segunda composición. La primera composición comprende blanqueador liberador de oxígeno, preferiblemente percarbonato de sodio, y está sustancialmente exenta de enzimas y es capaz de proporcionar un pH de lavado de al menos 11. La composición intermedia es capaz de reducir el pH de la primera composición en al menos 1 unidad de pH, preferiblemente al menos 1,2 unidades de pH y más preferiblemente al menos 1,3 unidades. La segunda composición comprende enzimas.

La primera composición debe diseñarse con un exceso de pH, es decir, un pH muy por encima de 11 para que pueda proporcionar un pH de al menos 11 a la concentración de lavado.

El producto de la invención se puede proporcionar en un único depósito, ya sea externo o como parte del lavavajillas, en donde las tres composiciones se separan y se adaptan para suministrarse por separado. Alternativamente, las tres composiciones se pueden almacenar en diferentes depósitos.

Composiciones

Las composiciones de la invención pueden estar en cualquier forma física. Puede ser un polvo suelto, un líquido o un gel o presentarse en forma de dosis unitaria; las formas de dosis unitaria incluyen pastillas prensadas y paquetes solubles en agua. Las composiciones se pueden añadir desde el dispensador del lavavajillas en diferentes momentos o el lavavajillas puede tener un sistema de dosificación adaptado para recibir una pluralidad de dosis que se pueden suministrar en una pluralidad de procesos de lavado de platos.

Las composiciones están preferiblemente exentas de fosfato. Por "exenta de fosfato" se entiende en la presente descripción que una composición comprende menos del 1 %, preferiblemente menos del 0,1 % en peso de la composición de fosfato.

Fuente de alcalinidad

La fuente de alcalinidad se selecciona preferiblemente del grupo que consiste en carbonato, hidróxido, silicato y mezclas de estos. Preferiblemente, la fuente de alcalinidad comprende hidróxido de sodio. La cantidad de fuente de alcalinidad presente en la primera composición de la invención es tal que el pH en la composición de la solución de lavado y a 20 °C es de al menos 11 unidades de pH.

Agente formador de complejo

Para los fines de esta invención, un "agente formador de complejo" es un compuesto capaz de unir iones polivalentes tales como calcio, magnesio, plomo, cobre, zinc, cadmio, mercurio, manganeso, hierro, aluminio y otros iones polivalentes catiónicos para formar un complejo soluble en agua. El agente de formador de complejos tiene una constante de estabilidad logarítmica ($\log K$) para Ca^{2+} de al menos 3. La constante de estabilidad, $\log K$, se mide en una solución de fuerza iónica de 0,1, a una temperatura de 25 °C.

Cualquier composición de la invención puede comprender un agente complejante. Preferiblemente, la primera composición de la invención comprende del 10 % al 50 % en peso de la composición de un agente complejante. Preferiblemente, la composición comprende un agente complejante seleccionado del grupo que consiste en ácido cítrico, ácido metilglicindiacético (MGDA), ácido glutámico-N,N-diacético (GLDA), ácido iminodisuccínico (IDS), carboximetilululina, sal tetrasódica del ácido L-aspartico-N,N-diacético (ASDA) y mezclas de estos. Para los fines de la presente invención, el término "ácido", cuando se refiere a agentes formadores de complejo, incluye el ácido y las sales del mismo.

En una realización preferida, la primera composición comprende del 15 % al 40 % en peso de la composición de MGDA, más preferiblemente la sal trisódica de MGDA. Las composiciones que comprenden esta elevada cantidad de

MGDA funcionan bien en presencia de agua dura y también en ciclos largos y/o calientes. Preferiblemente, la primera composición comprende de 3 a 12 gramos de MGDA, más preferiblemente de 4 a 10.

Polímero dispersante

Se puede usar un polímero dispersante en cualquier cantidad adecuada de aproximadamente 0,1 a aproximadamente 20 %, preferiblemente del 0,2 a aproximadamente 15 %, más preferiblemente del 0,3 a % en peso de cualquiera de las composiciones. Está presente preferiblemente en la primera composición.

El polímero dispersante puede suspender el calcio o carbonato de calcio en un proceso de lavado en lavavajillas.

El polímero dispersante tiene una capacidad de unión al calcio comprendida en el intervalo entre 30 y 250 mg de Ca/g de polímero dispersante, preferiblemente entre 35 y 200 mg de Ca/g de polímero dispersante, más preferiblemente de 40 a 150 mg de Ca/g de polímero dispersante a 25 °C. Para determinar si un polímero es un polímero dispersante dentro del significado de la invención, se realiza la siguiente determinación de la capacidad de unión al calcio según las siguientes instrucciones:

Método de prueba de capacidad de unión de calcio

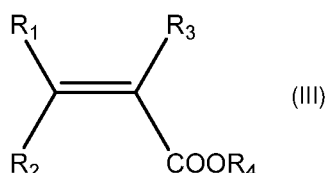
La capacidad de unión al calcio a la que se hace referencia en la presente descripción se determina mediante titulación utilizando un medidor de pH/iones, como el medidor de mesa SevenMulti™ de Mettler Toledo y un electrodo de combinación PerfectION™ comb Ca. Para medir la capacidad de unión se configura un dispositivo de calentamiento y agitación adecuado para vasos de precipitados o recipientes de tergotómetro a 25 °C, y el electrodo de iones con medidor se calibran según las instrucciones del fabricante. Las concentraciones normalizadas para calibrar el electrodo deben comprender la concentración de ensayo y deberán medirse a 25 °C. Se prepara una solución madre de 1000 mg/g de Ca añadiendo 3,67 g de $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ a 1 L de agua desionizada, luego se realizan diluciones para preparar tres soluciones de trabajo de 100 mL cada una, que comprenden, respectivamente, concentraciones de 100 mg/g, 10 mg/g, y 1 mg/g de calcio. La solución de trabajo de 100 mg Ca/g se utiliza como concentración inicial durante la titulación, que se lleva a cabo a 25 °C. La fuerza iónica de cada solución de trabajo se ajusta añadiendo 2,5 g/l de NaCl a cada una. Los 100 ml de la solución de trabajo de 100 mg Ca/g se calientan y agitan hasta que se alcanzan 25 °C. La lectura inicial de la concentración de ion calcio se realiza cuando la solución alcanza 25 °C, utilizando el electrodo de ion. Después se añade el polímero de ensayo de forma incremental a la solución de trabajo de calcio (a intervalos de 0,01 g/l) y se mide tras 5 minutos de agitación tras de cada adición incremental. La titulación se detiene cuando la solución alcanza 1 mg/g de calcio. El procedimiento de titulación volumétrica se repite con las dos soluciones de trabajo de concentración de calcio restantes. La capacidad de unión del polímero de ensayo se calcula como la pendiente lineal de las concentraciones de calcio medidas contra los gramos/l de polímero de ensayo añadido.

El polímero dispersante tiene, preferiblemente, una carga neta negativa cuando se disuelve en una solución acuosa con un pH mayor de 6.

El polímero dispersante puede también tener ésteres o amidas carboxílicos sulfonados, para aumentar la carga negativa a pH menor y mejorar sus propiedades dispersantes en agua dura. Los polímeros dispersantes preferidos son polímeros sulfonados/carboxilados, es decir, polímero que comprende tanto monómeros sulfonados como monómeros carboxilados.

Preferiblemente, los polímeros dispersantes son derivados sulfonados de ácidos policarboxílicos y pueden comprender dos, tres, cuatro o más unidades monoméricas diferentes. Los copolímeros preferidos contienen:

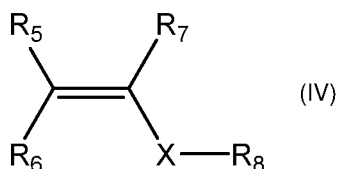
Al menos una unidad estructural derivada de un monómero de ácido carboxílico que tiene la fórmula general (III):



en donde R_1 a R_3 se seleccionan independientemente de hidrógeno, metilo, grupos alquilo saturados lineales o ramificados que tengan de 2 a 12 átomos de carbono, grupos alqueno lineales o ramificados monoinsaturados o poliinsaturados que tengan de 2 a 12 átomos de carbono, grupos alquilo o alqueno sustituidos, como se ha indicado anteriormente, por $-\text{NH}_2$ u $-\text{OH}$, o $-\text{COOH}$, o COOR_4 , en donde R_4 se selecciona de hidrógeno, metal alcalino o un grupo alquilo o alqueno lineal o ramificado saturado o insaturado con de 2 a 12 átomos de carbono;

Los monómeros de ácido carboxílico preferidos incluyen uno o más de lo siguientes: ácido acrílico, ácido maleico, anhídrido maleico, ácido itacónico, ácido citracónico, ácido 2-fenilacrílico, ácido cinámico, ácido crotonico, ácido fumárico, ácido metacrílico, ácido 2-etilacrílico, ácido metilenmalónico, o ácido sórbico. Los más preferidos son los ácidos acrílico y metacrílico.

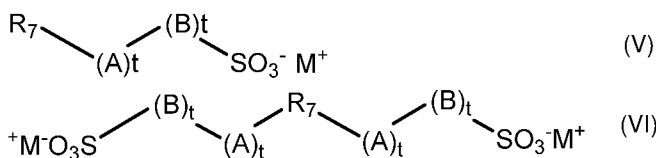
Opcionalmente, una o más unidades estructurales derivadas de al menos un monómero no iónico que tiene la fórmula general (IV):



En donde R_5 a R_7 se seleccionan independientemente de grupos hidrógeno, metilo, fenilo o hidroxialquilo, que contengan de 1 a 6 átomos de carbono, y pueden formar parte de una estructura cíclica, X es un grupo separador opcionalmente presente que se selecciona de $-\text{CH}_2-$, $-\text{COO}-$, $-\text{CONH}-$ o $-\text{CONR}_8-$, y R_8 se selecciona de radicales alquilo saturados lineales o ramificados que tengan de 1 a 22 átomos de carbono o radicales insaturados, preferiblemente aromáticos, que tengan de 6 a 22 átomos de carbono.

Los monómeros no iónicos preferidos incluyen uno o más de los siguientes: buteno, isobuteno, penteno, 2-metilpent-1-eno, 3-metilpent-1-eno, 2,4,4-trimetilpent-1-eno, 2,4,4-trimetilpent-2-eno, ciclopenteno, metilciclopenteno, 2-metil-3-metil-ciclopenteno, hexeno, 2,3-dimetilhex-1-eno, 2,4-dimetilhex-1-eno, 2,5-dimetilhex-1-eno, 3,5-dimetilhex-1-eno, 4,4-dimetilhex-1-eno, ciclohexeno, metilciclohexeno, ciclohepteno, alfa olefinas que tienen 10 o más átomos de carbono tales como dec-1-eno, dodec-1-eno, hexadec-1-eno, octadec-1-eno y docos-1-eno, los monómeros aromáticos preferidos son estireno, alfa-metilestireno, 3-metilestireno, 4-dodecilestireno, 2-etil-4-bezilestireno, 4-ciclohexilestireno, 4-propilestirol, 1-vinilnaftaleno, 2-vinilnaftaleno; los monómeros preferidos de éster carboxílico son (met)acrilato de metilo, (met)acrilato de etilo, (met)acrilato de propilo, (met)acrilato de t-butilo, (met)acrilato de pentilo, (met)acrilato de hexilo, (met)acrilato de 2-etilhexilo, (met)acrilato de octilo, (met)acrilato de laurilo, (met)acrilato de estearilo, y (met)acrilato de behenilo; las amidas preferidas son N-metil acrilamida, N-etil acrilamida, N-t-butil acrilamida, N-2-etilhexil acrilamida, N-octil acrilamida, N-lauril acrilamida, N-estearil acrilamida, N-behenil acrilamida.

y al menos una unidad estructural derivada de al menos un monómero de ácido sulfónico que tiene la fórmula general (V) y (VI):



en donde R_7 es un grupo que comprende al menos un enlace sp^2 , A es O, N, P, S, un enlace tipo éster o amida, B es un grupo aromático monocíclico o policíclico o un grupo alifático, cada t es independientemente 0 o 1 y M^+ es un catión. En un aspecto, R_7 es un alqueno C2 a C6. En otro aspecto, R_7 es eteno, buteno o propeno.

Los monómeros sulfonados preferidos incluyen uno o más de los siguientes: ácido 1-acrilamido-1-propanosulfónico, ácido 2-acrilamido-2-propanosulfónico, ácido 2-acrilamido-2-metil-1-propanosulfónico, ácido 2-metacrilamido-2-metil-1-propanosulfónico, ácido 3-metacrilamido-2-hidroxi-propanosulfónico, ácido alilsulfónico, ácido metililsulfónico, ácido aliloxibencenosulfónico, ácido metaliloxibencenosulfónico, ácido 2-hidroxi-3-(2-propenilo)propanosulfónico, ácido 2-metil-2-propen-1-sulfónico, ácido estirenosulfónico, ácido vinilsulfónico, 3-sulfopropilo, metacrilato de 3-sulfo-propilo, sulfometacrilamida, sulfometilmetacrilamida, y mezclas de dichos ácidos o sus sales solubles en agua.

Preferiblemente, el polímero comprende los siguientes niveles de monómeros: de aproximadamente 40 a aproximadamente 90 %, preferiblemente de aproximadamente 60 a aproximadamente 90 % en peso del polímero de uno o más monómeros de ácido carboxílico; de aproximadamente 5 a aproximadamente 50 %, preferiblemente de aproximadamente 10 a aproximadamente 40 % en peso del polímero de uno o más monómeros de ácido sulfónico; y opcionalmente de aproximadamente 1 % a aproximadamente 30 %, preferiblemente de aproximadamente 2 a aproximadamente 20 % en peso del polímero de uno o más monómeros no iónicos. Un polímero especialmente preferido comprende de aproximadamente 70 % a aproximadamente 80 % en peso del polímero de, al menos, un monómero de ácido carboxílico y de aproximadamente 20 % a aproximadamente 30 % en peso del polímero de, al menos, un monómero de ácido sulfónico.

En los polímeros, todos o alguno de los grupos ácido carboxílico o ácido sulfónico pueden estar presentes en forma neutralizada, es decir, el átomo de hidrógeno ácido del grupo ácido carboxílico y/o sulfónico en alguno o en todos los

grupos ácidos puede estar sustituido con iones de metal, preferiblemente iones de metales alcalinos y, en particular, con iones de sodio.

El ácido carboxílico es preferiblemente ácido (met)acrílico. El monómero de ácido sulfónico es preferiblemente ácido 2-acrilamido-2-propanosulfónico (AMPS).

Los polímeros comerciales disponibles preferidos incluyen: Alcosperse 240, Aquatreat AR 540 y Aquatreat MPS comercializados por Alco Chemical; Acumer 3100, Acumer 2000, Acusol 587G y Acusol 588G comercializados por Rohm & Haas; Goodrich K-798, K-775 y K-797 comercializados por BF Goodrich; y ACP 1042 comercializado por ISP technologies Inc. Los polímeros especialmente preferidos son Acusol 587G y Acusol 588G comercializados por Rohm & Haas.

Los polímeros dispersantes adecuados incluyen polímeros carboxílicos aniónicos de bajo peso molecular. Pueden ser homopolímeros o copolímeros con un peso molecular promedio en peso inferior o igual a aproximadamente 200.000 g/mol, o inferior o igual a aproximadamente 75.000 g/mol, o inferior o igual a aproximadamente 50.000 g/mol, o de aproximadamente 3000 a aproximadamente 50.000 g/mol, preferiblemente de aproximadamente 5000 a aproximadamente 45.000 g/mol. El polímero dispersante puede ser un homopolímero de poliácido de bajo peso molecular, con un peso molecular promedio de 1.000 a 20.000, especialmente de 2.000 a 10.000, y de forma especialmente preferida de 3.000 a 5.000.

El polímero dispersante puede ser un copolímero de acrílico con ácido metacrílico, acrílico y/o metacrílico con ácido maleico, y acrílico y/o metacrílico con ácido fumárico, con un peso molecular de menos de 70.000. Su peso molecular está en el intervalo de 2.000 a 80.000, y más preferiblemente de 20.000 a 50.000, y en particular de 30.000 a 40.000 g/mol, y una relación entre (met)acrilato y segmentos de maleato o de fumarato de 30:1 a 1:2.

El polímero dispersante puede ser un copolímero de acrilamida y acrilato que tengan un peso molecular de 3000 a 100.000, alternativamente de 4000 a 20.000, y también puede utilizarse un contenido de acrilamida de menos del 50 %, alternativamente de menos del 20 % en peso del polímero dispersante. De forma alternativa, este polímero dispersante puede tener un peso molecular de 4.000 a 20.000 y un contenido de acrilamida de 0 % a 15 %, en peso del polímero.

Los polímeros dispersantes adecuados en la presente memoria también incluyen homopolímeros y copolímeros de ácido itacónico.

Alternativamente, el polímero dispersante se selecciona del grupo que consiste en polialquileniminas alcoxiladas, policarboxilatos alcoxilados, polietilenglicoles, copolímeros de estireno, ésteres de sulfato de celulosa, polisacáridos carboxilados, copolímeros anfífilos injertados y mezclas de los mismos. Preferiblemente, la primera composición comprende de 0,1 a 3, más preferiblemente de 0,2 a 2 gramos de polímero dispersante, más preferiblemente polímero de carboxilato de sulfonato.

Sistema blanqueador

La primera composición de la invención comprende blanqueador liberador de oxígeno, preferiblemente percarbonato en combinación con un activador del blanqueador o un catalizador del blanqueador o ambos. Preferiblemente, el activador del blanqueador es TAED y el catalizador del blanqueador es un catalizador del blanqueador de manganeso.

Blanqueador

La primera composición de la invención comprende preferiblemente de aproximadamente 10 a aproximadamente 20 %, más preferiblemente de aproximadamente 12 a aproximadamente 18 % de blanqueador, preferiblemente percarbonato, en peso de la composición.

Los percarbonatos de metal alcalino, especialmente el percarbonato sódico, es el blanqueador preferido para su uso en la presente memoria. El percarbonato se incorpora con máxima preferencia a los productos en una forma recubierta que proporciona estabilidad al producto. La primera composición de la invención puede comprender otros blanqueadores además del percarbonato. Los blanqueadores inorgánicos y orgánicos que se pueden usar además del percarbonato incluyen sales perhidratadas tales como sales de perborato, perfosfato, persulfato y persilicato. Las sales inorgánicas perhidratadas son normalmente sales de metales alcalinos. La sal inorgánica de perhidrato puede incluirse como sólido cristalino sin ninguna otra protección adicional. De forma alternativa, la sal puede estar recubierta. Los recubrimientos adecuados incluyen sulfato sódico, carbonato sódico, silicato sódico y mezclas de los mismos. Dichos recubrimientos pueden aplicarse como una mezcla aplicada a la superficie o secuencialmente en capas.

El peroximonopersulfato de potasio es otra sal perhidratada inorgánica de utilidad en la presente memoria.

Los blanqueadores orgánicos típicos son los peroxiácidos orgánicos, especialmente el ácido dodecanodiperoico, el ácido tetradecanodiperoico y el ácido hexadecanodiperoico. El ácido monoperazelaico y el ácido diperazelaico y

el ácido monoperbrasílico y el ácido diperbrasílico son también adecuados en la presente memoria. Los diacilperóxidos y tetracilperóxidos, por ejemplo, el peróxido de dibenzoilo y el peróxido de dilauroilo, son otros peróxidos orgánicos que se pueden utilizar en el contexto de la presente invención.

Otros blanqueadores orgánicos típicos incluyen los peroxiácidos, siendo ejemplos concretos los alquilperoxiácidos y los arilperoxiácidos. Los representantes preferidos son (a) ácido peroxibenzoico y sus derivados de anillo sustituido, tales como los ácidos alquilperoxibenzoicos, pero también ácido peroxi- α -naftoico y monoperftalato de magnesio, (b) peroxiácidos alifáticos o alifáticos sustituidos, tales como ácido peroxiláurico, ácido peroxiesteárico, ácido ϵ -ftalimidoperoxycaproico[ácido ftaloiminoperoxihexanoico (PAP)], ácido o-carboxibenzamidoperoxycaproico, ácido N-nonenilamidoperoxycaproyico, y N-nonenilamidopersuccinatos, y (c) ácidos peroxidicarbonílicos alifáticos y aralifáticos, tales como ácido 1,12-diperoxycarboxílico, ácido 1,9-diperoxiazelaico, ácido diperoxisebácico, ácido diperoxibrasílico, los ácidos diperoxiftálicos, ácido 2-decildiperoxibutano-1,4-dioico, N,N-tereftaloildi(ácido 6-aminopercaproyico). Preferiblemente, la primera composición comprende de 0,5 a 4, más preferiblemente de 1 a 2 gramos de percarbonato.

Activadores del blanqueador

Los activadores del blanqueador son de forma típica precursores de perácidos orgánicos que potencian la acción blanqueadora durante el lavado a temperaturas de 60 °C e inferiores. Activadores del blanqueador adecuados para su uso en la presente memoria incluyen compuestos que, en condiciones de perhidrólisis, proporcionan ácidos peroxycarboxílicos alifáticos que tienen preferiblemente de 1 a 12 átomos de carbono, en particular de 2 a 10 átomos de carbono, y/o ácido perbenzoico opcionalmente sustituido. Las sustancias adecuadas contienen grupos O-acilo y/o N-acilo del número de átomos de carbono especificado y/o grupos benzoilo opcionalmente sustituidos. Se da preferencia a alquilendiaminas poliaciladas, en particular tetraacetiletilendiamina (TAED), derivados de triazina acilados, en particular 1,5-diacetil-2,4-dioxohexahidro-1,3,5-triazina (DADHT), glicolurilos acilados, en particular tetraacetilglicolurilo (TAGU), N-acilimidazidas, en particular N-nonanoilsuccinimida (NOSI), fenolsulfonatos acilados, en particular n-nonanoil- o isonanoiloxibencenosulfonato (n- o iso-NOBS), ácido decanoiloxibenzoico (DOBA), anhídridos carboxílicos, en particular anhídrido ftálico, alcoholes polihídricos acilados, en particular triacetina, diacetato de etilenglicol y 2,5-diacetoxi-2,5-dihidrofurano y también citrato de trietilacetilo (TEAC). Si está presente, la primera composición del método de la invención comprende de 0,01 a 5, preferiblemente de 0,2 a 2 % en peso de la composición del activador del blanqueador, preferiblemente TAED.

Catalizador del blanqueador

La primera composición de la presente descripción comprende preferiblemente un catalizador del blanqueador, preferiblemente un catalizador del blanqueador que contiene metal. Más preferiblemente, el catalizador del blanqueador que contiene metal es un catalizador del blanqueador que contiene un metal de transición, especialmente un catalizador del blanqueador que contiene manganeso o cobalto. Los catalizadores del blanqueador preferidos para su uso en la presente memoria incluyen triazaciclonoanano de manganeso y complejos relacionados; bispiridilamina de Co, Cu, Mn y Fe y complejos relacionados; y pentaminacetato de cobalto(III) y complejos relacionados. El catalizador del blanqueador especialmente preferido para su uso en la presente memoria son 1,4,7-trimetil-1,4,7-triazaciclonoanano (Me-TACN) y 1,2,4,7-tetrametil-1,4,7-triazaciclonoanano (Me/Me-TACN).

Preferiblemente, la primera composición del método de la invención comprende de 0,001 a 0,5, más preferiblemente de 0,002 a 0,05 %, más preferiblemente de 0,005 a 0,075 % de catalizador del blanqueador en peso de la composición. Preferiblemente, el catalizador del blanqueador es un catalizador del blanqueador de manganeso. Preferiblemente, la primera composición comprende de 1 a 20, más preferiblemente de 1 a 10 mg de catalizador del blanqueador de manganeso.

Aditivo reforzante de la detergencia inorgánico

Las composiciones de la invención comprenden preferiblemente un adyuvante inorgánico, más preferiblemente, la primera composición comprende un adyuvante inorgánico. Los aditivos reforzantes de la detergencia inorgánicos adecuados se seleccionan del grupo que consiste en carbonato, silicato y mezclas de los mismos. El carbonato sódico es especialmente preferido para su uso en la presente memoria. Preferiblemente, la primera composición del método de la invención comprende del 5 al 60 %, más preferiblemente del 10 al 50 % y especialmente del 15 al 45 % de carbonato de sodio en peso de la composición.

Tensioactivo

Los tensioactivos adecuados para su uso en la presente memoria incluyen tensioactivos no iónicos, preferiblemente las composiciones están exentas de otros tensioactivos. Tradicionalmente, los tensioactivos no iónicos se han utilizado en lavavajillas con fines de modificación de superficie, en particular el laminado o cortinas de agua para evitar la formación de películas y cercos, y para mejorar el brillo. Se ha descubierto que los tensioactivos no iónicos pueden también ayudar a evitar la redeposición de la suciedad.

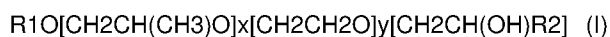
Preferiblemente, la primera composición de la invención comprende un tensioactivo no iónico o un sistema tensioactivo no iónico, más preferiblemente el tensioactivo no iónico o un sistema tensioactivo no iónico tiene una temperatura de inversión de fase, medida a una concentración del 1 % en agua destilada, entre 40 y 70 °C, preferiblemente entre 45 y 65 °C. Por "sistema tensioactivo no iónico" se entiende en la presente memoria una mezcla de dos o más tensioactivos no iónicos. Son preferidos para su uso en la presente memoria los sistemas de tensioactivos no iónicos. Parece que presentan propiedades de limpieza y acabado mejoradas, y una mejor estabilidad en el producto que los tensioactivos no iónicos individuales.

La temperatura de inversión de fase es la temperatura por debajo de la cual un tensioactivo, o una mezcla de los mismos, se reparte preferiblemente en la fase acuosa como micelas hinchadas de aceite, y por encima de la cual se reparte preferiblemente en la fase oleosa como micelas inversas hinchadas de agua. La temperatura de inversión de fase se puede determinar visualmente identificando la temperatura a la que aparece la turbidez.

La temperatura de inversión de fase de un tensioactivo o sistema no iónico puede determinarse del siguiente modo: se prepara una solución que contiene 1 % del tensioactivo o mezcla correspondiente en peso de la solución en agua destilada. La solución se agita suavemente antes del análisis de la temperatura de inversión de fase para garantizar que el proceso se lleva a cabo en equilibrio químico. La temperatura de inversión de fase se toma en un baño termostático sumergiendo las soluciones en tubos de ensayo de vidrio precintados de 75 mm. Para garantizar la ausencia de escapes, el tubo de ensayo se pesa antes y después de la medida de la temperatura de inversión de fase. La temperatura aumenta gradualmente a una velocidad inferior a 1 °C por minuto, hasta que la temperatura alcanza unos pocos grados por debajo de la temperatura de inversión de fase previamente estimada. La temperatura de inversión de fase se determina visualmente en el primer indicio de turbidez.

Los tensioactivos no iónicos adecuados incluyen: i) tensioactivos no iónicos etoxilados, preparados por reacción de un monohidroxialcohol o alquilfenol con de 6 a 20 átomos de carbono con preferiblemente al menos 12 moles especialmente preferido al menos 16 moles, y aún más preferido al menos 20 moles de óxido de etileno por mol de alcohol o alquilfenol; ii) tensioactivos de alcohol alcóxido que tienen de 6 a 20 átomos de carbono y al menos un grupo etoxilo y un grupo propoxilo. Para su uso en la presente memoria se prefieren las mezclas de tensioactivos i) y ii).

Otros tensioactivos no iónicos adecuados son los polialcoholes oxialquilados terminalmente protegidos con grupos epoxi representados por la fórmula:



en donde R1 es un radical hidrocarburo alifático lineal o ramificado que tiene de 4 a 18 átomos de carbono; R2 es un radical hidrocarburo alifático lineal o ramificado que tiene de 2 a 26 átomos de carbono; x es un número entero con un valor medio de 0,5 a 1,5, más preferiblemente de aproximadamente 1; e y es un número entero con un valor de al menos 15, más preferiblemente de al menos 20.

Preferiblemente, el tensioactivo de la Fórmula I, tiene al menos aproximadamente 10 átomos de carbono en la unidad epóxido terminal $[CH_2CH(OH)R_2]$. Los tensioactivos de fórmula I adecuados, según la presente invención, son los tensioactivos no iónicos POLY-TERGENT® SLF-18B de Olin Corporation, como los descritos, por ejemplo, en WO 94/22800, publicado el 13 de octubre de 1994 por Olin Corporation. Preferiblemente, la primera composición comprende de 0,2 a 4, más preferiblemente de 0,5 a 2 gramos de tensioactivo, preferiblemente tensioactivo no iónico.

Enzimas

La segunda composición de la invención comprende enzimas. Las enzimas se seleccionan preferiblemente de entre amilasa, proteasas, lipasas, celulasas, beta-glucanasas y mezclas de estas. Preferiblemente, la segunda composición comprende amilasa y proteasa.

Proteasa

La segunda composición de la invención puede comprender una proteasa o una mezcla de proteasas. Una mezcla de dos o más proteasas puede contribuir a una limpieza mejorada en un rango más amplio de temperatura, duración del ciclo y/o sustrato, y proporcionar beneficios de brillo superiores, especialmente cuando se usa junto con la primera composición.

Las proteasas adecuadas para su uso en la segunda composición incluyen metaloproteasas y serina proteasas, que incluyen serina proteasas microbianas neutras o alcalinas, tales como subtilisinas (EC 3.4.21.62). Las proteasas adecuadas incluyen las de origen animal, vegetal o microbiano. En un aspecto, dicha proteasa adecuada puede ser de origen microbiano. Las proteasas adecuadas incluyen mutantes modificados química o genéticamente de las proteasas adecuadas anteriormente mencionadas. En un aspecto, la proteasa adecuada puede ser una serina proteasa, tal como una proteasa alcalina microbiana o/y una proteasa de tipo tripsina. Los ejemplos de proteasas neutras o alcalinas adecuadas incluyen:

- (a) subtilisinas (EC 3.4.21.62), especialmente las derivadas de *Bacillus*, tales como *Bacillus* sp., *B. lentus*, *B. alkalophilus*, *B. subtilis*, *B. amyloliquefaciens*, *B. pumilus*, *B. gibsonii* y *B. akibaii* que se describen en los documentos WO2004067737, WO2015091989, WO2015091990, WO2015024739, WO2015143360, US 6.312.936 B1, US 5.679.630, US 4.760.025, DE102006022216A1, DE102006022224A1, WO2015089447, WO2015089441, WO2016066756, WO2016066757, WO2016069557, WO2016069563, WO2016069569 y WO2016174234. Específicamente, las mutaciones S9R, A15T, V66A, A188P, V199I, Q239R, N255D (sistema de numeración de savinasa)
- (b) proteasas de tipo tripsina o de tipo quimiotripsina, tales como tripsina (p. ej., de origen porcino o bovino) incluidas la proteasa de *Fusarium* descrita en el documento WO 89/06270 y las proteasas de quimiotripsina derivadas de *Cellomonas* descritas en los documentos WO 05/052161 y WO 05/052146.
- (c) metaloproteasas, especialmente las derivadas de *Bacillus amyloliquefaciens* descritas en el documento WO 07/044993A2; de *Bacillus*, *Brevibacillus*, *Thermoactinomyces*, *Geobacillus*, *Paenibacillus*, *Lysinibacillus* o *Streptomyces* spp. descritas en los documentos WO2014194032, WO2014194054 y WO2014194117; de *Kribella alluminosa* descrita en el documento WO2015193488; y de *Streptomyces* y *Lisobacter* descritas en el documento WO2016075078.
- (d) proteasa que tiene al menos un 90 % de identidad con la subtilasa de *Bacillus* sp. TY145, NCIMB 40339, descrita en el documento WO92/17577 (Novozymes A/S), incluidas las variantes de esta subtilasa de *Bacillus* sp. TY145 descritas en los documentos WO2015024739 y WO2016066757.
- Las proteasas preferidas para la segunda composición del método de la invención son polipéptidos que demuestran al menos 90 %, preferiblemente al menos 95 %, más preferiblemente al menos 98 %, incluso más preferiblemente al menos 99 % y especialmente 100 % de identidad con la enzima de tipo natural de *Bacillus lentus*, que comprende mutaciones en una o más, preferiblemente dos o más y, más preferiblemente, tres o más de las siguientes posiciones, usando el sistema de numeración BPN': 9, 15, 68, 76, 78, 87, 99, X101, 103, 104, 118, 118, 128, 129, 130, 167, 170, 194, 205, 206, 209, 222, 245. Con máxima preferencia, la proteasa comprende una o más, preferiblemente dos o más y, más preferiblemente, tres o más de las siguientes mutaciones usando el sistema de numeración BPN' y las abreviaturas de aminoácidos como se ilustra en el documento WO00/37627: S9R, A15T, V68A, N76D, N87S, S99D, S99E, S99SD, S99A, S101G, S101M, S103A, V104N/I, G118V, G118R, S128L, P129Q, S130A, Y167A, R170S, A194P, V205I, Q206L/D/E, Y209W, M222S y/o Q245R.
- Preferiblemente, la proteasa se selecciona del grupo de proteasas que comprende las siguientes mutaciones (sistema de numeración BPN') con respecto a PB92 de tipo natural (id. de sec. n.º:2 en WO 08/010925) o la subtilisina 309 de tipo natural (secuencia según la cadena principal de PB92, salvo que comprende una variación natural de N87S).
- (i) G118V + S128L + P129Q + S130A
 - (ii) S101M + G118V + S128L + P129Q + S130A
 - (iii) N76D + N87R + G118R + S128L + P129Q + S130A + S188D + N248R
 - (iv) N76D + N87R + G118R + S128L + P129Q + S130A + S188D + V244R
 - (v) N76D + N87R + G118R + S128L + P129Q + S130A
 - (vi) V68A + N87S + S101G + V104N
 - (vii) S99AD
 - (viii) S99E
 - (ix) S9R+A15T+V68A+N218D+Q245R

Las enzimas proteasas adecuadas disponibles comercialmente incluyen las vendidas bajo los nombres comerciales Alcalase®, Savinase®, Primase®, Durazym®, Polarzyme®, Kannase®, Liquanase®, Liquanase Ultra®, Savinase Ultra®, Ovozyme®, Neutrase®, Everlase®, Coronase®, Blaze®, Blaze Ultra® y Esperase® de Novozymes A/S (Dinamarca); las comercializadas con los nombres comerciales Maxatase®, Maxacal®, Maxapem®, Properase®, Purafect®, Purafect Prime®, Purafect Ox®, FN3®, FN4®, Excellase®, Ultimase® y Purafect OXP® de Dupont; las comercializadas con los nombres comerciales Opticlean® y Optimase® por Solvay Enzymes; y las comercializadas por Henkel/Kemira, concretamente BLAP (secuencia que se muestra en la Figura 29 del documento US-5.352.604 con las siguientes mutaciones S99D + S101 R + S103A + V104I + G159S, denominadas a continuación en la memoria BLAP), BLAP R (BLAP con S3T + V4I + V199M + V205I + L217D), BLAP X (BLAP con S3T + V4I + V205I) y BLAP

F49 (BLAP con S3T + V4I + A194P + V199M + V205I + L217D); y KAP (subtilisina de *Bacillus alkalophilus* con mutaciones A230V + S256G + S259N) de Kao.

Se prefiere especialmente para su uso en la presente memoria una combinación de dos o más proteasas seleccionadas del grupo que consiste en Properase®, Blaze®, Ultimase®, Everlase®, Savinase®, Excellase®, Blaze Ultra®, BLAP y variantes de BLAP.

Preferiblemente, la segunda composición comprende de 5 a 100, más preferiblemente de 10 a 60 mg de proteasa activa.

Amilasas

Preferiblemente, la composición de la invención puede comprender una amilasa. Las alfa-amilasas adecuadas incluyen las de origen bacteriano o fúngico. Se incluyen los mutantes modificados química o genéticamente (variantes). Una alfa-amilasa alcalina preferida se deriva de una cepa de *Bacillus*, tal como *Bacillus licheniformis*, *Bacillus amyloliquefaciens*, *Bacillus stearothermophilus*, *Bacillus subtilis*, u otro *Bacillus* sp., tal como *Bacillus* sp. NCBI 12289, NCBI 12512, NCBI 12513, DSM 9375 (USP 7.153.818) DSM 12368, DSMZ n.º 12649, KSM AP1378 (WO-97/00324), KSM K36 o KSM K38 (EP 1.022.334). Las amilasas preferidas incluyen:

(a) las variantes descritas en los documentos USP 5.856.164 y WO99/23211, WO 96/23873, WO00/60060, WO06/002643 y WO2017/192657, especialmente las variantes con una o más sustituciones en las siguientes posiciones en comparación con la enzima AA560 indicada como id. de sec. n.º 12 en WO 06/002643:

26, 30, 33, 82, 37, 106, 118, 128, 133, 149, 150, 160, 178, 182, 186, 193, 202, 214, 231, 246, 256, 257, 258, 269, 270, 272, 283, 295, 296, 298, 299, 303, 304, 305, 311, 314, 315, 318, 319, 339, 345, 361, 378, 383, 419, 421, 437, 441, 444, 445, 446, 447, 450, 461, 471, 482, 484, preferiblemente que contienen también las delecciones de D183* y G184*.

(b) las variantes que presentan al menos 85 %, preferiblemente 90 % de identidad con la id. de sec. n.º 4 en WO06/002643, la enzima de tipo natural de *Bacillus* SP722, especialmente variantes con delecciones en las posiciones 183 y 184 y las variantes descritas en los documentos WO 00/60060, WO2011/100410 y WO2013/003659, particularmente aquellas con una o más sustituciones en las siguientes posiciones con respecto a la id. de sec. n.º 4 en WO06/002643 :

51, 52, 54, 109, 304, 140, 189, 134, 195, 206, 243, 260, 262, 284, 347, 439, 469, 476 y 477.

(c) las variantes que presentan al menos 95 % de identidad con la enzima natural procedente de *Bacillus* sp.707 (Id. de sec. n.º: 7 en el documento US-6.093.562), especialmente las que comprenden una o más de las siguientes mutaciones M202, M208, S255, R172, y/o M261. Preferiblemente dicha amilasa comprende una o más de M202L, M202V, M202S, M202T, M202I, M202Q, M202W, S255N y/o R172Q. Son especialmente preferidas aquellas que comprenden las mutaciones M202L o M202T.

(d) las variantes descritas en el documento WO 09/149130, preferiblemente aquellas que presentan al menos 90 % de identidad con la id. de sec. n.º 1 o id. de sec. n.º 2 en el documento WO 09/149130, la enzima natural de *Geobacillus Stearothermophilus* o una versión truncada de la misma.

(e) las variantes descritas en el documento WO10/115021, especialmente aquellas que muestran al menos el 75 %, o al menos el 85 % o al menos el 90 % o al menos el 95 % con la id. de sec. n.º: 2 en el documento WO10/115021, la alfa-amilasa derivada de *Bacillus* sp. TS-23.

(f) las variantes que presentan al menos 89 % de identidad con la id. de sec. n.º:1 en WO2016091688, especialmente aquellas que comprenden delecciones en las posiciones H183+G184 y adicionalmente una o más mutaciones en las posiciones 405, 421, 422 y/o 428.

(g) las variantes descritas en el documento WO2014099523, especialmente aquellas que presentan al menos 60 % de identidad de secuencia de aminoácidos con la "PcuAmyl α-amilasa" de *Paenibacillus curdlanolyticus* YK9 (id. de sec. n.º:3 en WO2014099523).

(h) las variantes descritas en WO2014099523, especialmente aquellas que presentan al menos 60 % de identidad de secuencia de aminoácidos con la "CspAmy2 amilasa" de *Cytophaga* sp. (id. de sec. n.º:6 en WO2014164777).

(i) las variantes que presentan al menos 85 % de identidad con AmyE de *Bacillus subtilis* (id. de sec. n.º:1 en WO2009149271).

(j) las variantes que presentan al menos 90 % de identidad con la amilasa de tipo natural de *Bacillus* sp. KSM-K38 con número de registro AB051102.

(k) las variantes descritas en el documento WO2016180748, especialmente aquellas que presentan al menos 80 % de identidad con la secuencia de aminoácidos madura de AAl10 de *Bacillus* sp en id. de sec. n.º: 7 en WO2016180748; aquellas que muestran al menos un 80 % de identidad con la secuencia de aminoácidos madura de la amilasa de *Alicyclobacillus* sp. en la id. de sec. n.º: 8 en el documento WO2016180748, y aquellas que muestran al menos un 80 % de identidad con la secuencia de aminoácidos madura de la id. de sec. n.º: 13 en el documento WO2016180748, especialmente aquellas que comprenden una o más de las siguientes mutaciones H*, N54S, V56T, K72R, G109A, F113Q, R116Q, W167F, Q172G, A174S, G184T, N195F, V206L, K391A, P473R, G476K.

(l) las variantes descritas en el documento WO2018060216, especialmente aquellas que presentan al menos 70 % de identidad con la secuencia de aminoácidos madura de id. de sec. n.º: 4 en WO2018060216, la molécula de fusión de *Bacillus amyloliquefaciens* y *Bacillus licheniformis*. Especialmente aquellas que comprenden una o más sustituciones en las posiciones H1, N54, V56, K72, G109, F113, R116, T134, W140, W159, W167, Q169, Q172, L173, A174, R181, G182, D183, G184, W189, E194, N195, V206, G255, N260, F262, A265, W284, F289, S304, G305, W347, K391, Q395, W439, W469, R444, F473, G476 y G477.

Preferiblemente, la amilasa es una enzima de diseño, en donde uno o más de los aminoácidos propensos a la oxidación del blanqueador fueron sustituidos por un aminoácido menos propenso a la oxidación. En particular, se prefiere que los restos de metionina se sustituyan con cualquier otro aminoácido. En particular se prefiere que se sustituya la metionina más propensa a la oxidación. Preferiblemente, la metionina en una posición equivalente a 202 en la id. de sec. n.º 11 está sustituida. Preferiblemente, la metionina en esta posición se sustituye con treonina o leucina, preferiblemente leucina.

Las alfa-amilasas disponibles comercialmente adecuadas incluyen DURAMYL®, LIQUEZYME®, TERMAMYL®, TERMAMYL ULTRA®, NATALASE®, SUPRAMYL®, STAINZYME®, STAINZYME PLUS®, FUNGAMYL®, ATLANTIC®, ACHIEVE ALPHA®, AMPLIFY® PRIME, INTENSA® y BAN® (Novozymes A/S, Bagsvaerd, Dinamarca), KEMZYM® AT 9000 Biozym Biotech Trading GmbH Wehlstrasse 27b A-1200 Wien, Austria, las series RAPIDASE®, PURASTAR®, ENZYSE®, OPTISIZE HT PLUS®, POWERASE®, PREFERENZ S® (incluidas PREFERENZ S1000® y PREFERENZ S2000® y PURASTAR OXAM® (DuPont., Palo Alto, California) y KAM® (Kao, 14-10 Nihonbashi Kayabacho, 1-chome, Chuo-ku Tokyo 103-8210, Japón). En un aspecto, las amilasas adecuadas incluyen ATLANTIC®, STAINZYME®, POWERASE®, INTENSA® y STAINZYME PLUS® y mezclas de las mismas.

Preferiblemente, la segunda composición comprende al menos 0,01 mg, preferiblemente de aproximadamente 1 a aproximadamente 50, más preferiblemente de aproximadamente 5 a aproximadamente 40 mg de amilasa activa.

Preferiblemente, las enzimas de la segunda composición del método de la invención están en forma de granulados, los granulados comprenden más del 29 % de sulfato de sodio en peso del granulado y/o el sulfato de sodio y la enzima activa (proteasa y/o amilasa) están en una relación de peso de entre 3:1 y 100:1 o preferiblemente entre 4:1 y 30:1 o más preferiblemente entre 5:1 y 20:1.

B-glucanasas

La segunda composición puede comprender polipéptidos de la familia 16 de glucósido hidrolasas (GH 16) que tienen actividad beta-glucanasa (por ejemplo, que comprenden o consisten en liqueninasa EC 3.2.1.73, β -1,3-1,4-endoglucanasa EC 3.2.1.6 y/o β -1,3-endoglucanasas; actividad de β -1,3-endoglucanasa EC 3.2.1.39), que son muy activas en la degradación de diferentes tipos de betaglucanos (por ejemplo, los beta-D-glucanos, los beta-1,3-1,4-glucanos, los betaglucanos de enlaces mixtos, los betaglucanos de cebada y los betaglucanos de avena).

Las B-glucanasas preferidas incluyen:

(a) Las variantes que presentan al menos un 88 % de identidad con la beta-glucanasa de *Bacillus agaradhaerens* descrita en la id. de sec. n.º: 1 o fragmentos de la misma.

(b) Las variantes que presentan al menos un 80 % de identidad con la beta-glucanasa de *Bacillus* sp. descrita en la id. de sec. n.º: 2 o fragmentos de la misma.

(c) Las variantes que presentan al menos un 89 % de identidad con la beta-glucanasa de *Bacillus akibai* descrita en la id. de sec. n.º: 3 o fragmentos de la misma.

(d) Las variantes que presentan al menos un 89 % de identidad con la beta-glucanasa de *Bacillus mojavensis* descrita en la id. de sec. n.º: 4 o fragmentos de la misma.

(e) Las variantes que presentan al menos un 89 % de identidad con la beta-glucanasa de *Bacillus amyloliquefaciens* descrita en la id. de sec. n.º: 5

(f) Las variantes que presentan al menos un 89 % de identidad con la beta-glucanasa de *Bacillus subtilis* descrita en la id. de sec. n.º: 6

Secuencias de B-glucanasa:

Secuencia	Organismo	Secuencia
SEQ 1	<i>Bacillus agaradhaerens</i> (237aa)	MLTLLMMSFAGAAAYAHNPVTDEEVYHSFNSHDWQNWNNMSDG WKNDYFFGCHWSQNRVNFYGGQMELESLRTNYSYAPPYNYEC AEYTTNNFYGYGLYEVSMKPAKVSQVSSFFTYTGPSYNGAPW DEIDIEFLGNDTTKVQFNYYTDGVDGNEILYDLGFDAADSNTYA FDWQENYINWYVNGQLVATATENIPSNPSKIMMNIWNTYGIDEW AGRYYGEDANASYNWVRYTPNR
SEQ 2	<i>Bacillus sp</i> (379aa)	MVKIKINNSIRIVMLTLIMMSVSVVAYAYNPVTEDELYHSFDSHDA RNWQISDGWRNGDDFFGCHWSQNRVNFNRGEMLESLRTNYS YSAPYNYECAEYATSNFYGYGLYEVSMKPAVSGVSSFFTYTG PSYNGAPWDEIDIEFLGNDTTKVQFNYYTNGVGGNEIYDLGFDA ANSFNTYAFDWQENYISWYVNGNLVATATENIPSNPSKIMMNV WNTYGIDEWAGAYGGEAANATYEWVRYTPNNGNTTPTSTAPDF QLQACDYSDDSGITSWSCGVGTFHSSNWIKFDSVDLSTGYNAF AVSYTSPGSGSFDIRLGSPHGQRIGTVNYGATGGWSNYEWSGT PSLDVTVRGAHDIYVATSGAANLREFWFKNE
SEQ 3	<i>Bacillus akibai</i> (276aa)	MKKKFVLFMSCLLLFSGLITGLVQSPQVAEAAERPIGTTFFVETFE SYDSERWSKAGVWTNGQMFNATWYPEQVTFSDGKMKLQIDKE DNETASPPYKAGELRTNDFYHYGLFEVSMKPAKSTGTVSSFFTY TGPWDWDNDPWDEIDIEFLGKDTTKIQFNYYTNGVGGNEHYHE LGFDAAADDFTNTYAFWRPESIRWVFNGLVHTATENIPQTPQKI MMNLWPGIGVDGWTGRFNGEDTPVVTQYDWVKYTPLEELGCY NEKNNKYKKCKKTKVK
SEQ 4	<i>Bacillus mojavensis</i> (243aa)	MSYRMKRVLLLLVTGLFMSLSAFTSTASAQTGGSFDPFNGYNS GFWQKANGYSNGNMFNCTWRANNVSMSTLGEMLRALTSPSY NKFDCCGENRSVQTYGYGLYEVSMKPAKNVGVSSFFTYTGPTD GTPWDEIDIEFLGKDTTKVQFNYYTNGVGNHEKLVLDGFDAANA YHTYAFDWQPNISKWYVDGQLKHTATSQIPTTPGKIMMNLWNG TGVDEWLGSYNGVTPLYAHYDWVRYTKK
SEQ 5	<i>Bacillus amyloliquefaciens</i> (214aa)	QTGGSFEPFNSYNSGLWQKANGYSNGDMFNCTWRANNVSM TSSGEMRLALTSPSYNKFDCCGENRSVQTYGYGLYEVSMKPAKN TGIVSSFFTYTGPTDGTGPWDEIDIEFLGKDTTKVQFNYYTNGAGN HEKVADLGFDATNAYHTYAFDWQPNISKWYVDGQLKHTATSQI PTNPGKIMMNLWNGIGVDDWLGSYNGVNPLYAHYDWVRYTKK
SEQ 6	<i>Bacillus subtilis</i> (214aa)	QTGGSFDPFNGYNSGFWQKADGYSNGNMFNCTWRANNVSM TSLGEMRLALTSPAYNKFDCCGENRSVQTYGYGLYEVSMKPAKN TGIVSSFFTYTGPTDGTGPWDEIDIEFLGKDTTKVQFNYYTNGAGN HEKIVDLGFDAAANAYHTYAFDWQPNISKWYVDGQLKHTATNQIP TTPGKIMMNLWNGTGVDEWLGSYNGVNPLYAHYDWVRYTKK

Ejemplos

Se evalúa la limpieza proporcionada por diferentes métodos: El método A, fuera del alcance de la invención, suministra una sola composición al lavado principal. El método B, fuera del alcance de la invención, suministra la primera composición (que comprende blanqueador) y la segunda composición (que comprende enzima) con el mismo pH (10,5). El método C, según la invención, suministra la primera composición a pH 11,9, la composición intermedia y la segunda composición a pH 10,5. El método D, según la invención, suministra la primera composición a pH 11,9, la composición intermedia y la segunda composición a pH 7,5. El método E, fuera del alcance de la invención, suministra la primera composición a pH 7,9, la composición intermedia y la segunda composición a pH 11,9.

El método evalúa la retirada del almidón de maíz triple, el queso horneado y la yema de huevo doble en baldosas CFT y la retirada de los macarrones con queso horneados (macarrones con queso) de cacerolas de cobre.

Los macarrones con queso horneados son representativos de los productos sucios horneados y quemados que no se limpian en un lavado normal.

Suelos utilizados para la prueba de limpieza

Baldosas CFT (Center For Testmaterials B.V. Stoomloggerweg 11, 3133 KT Vlaardingen, Países Bajos), que son monitores de lavavajillas de melamina manchados que discriminan el rendimiento del producto para retirar manchas sensibles a enzimas, entre otros.

5 CFT DM 06 (queso horneado): representativo de productos horneados

CFT DM 376 (almidón de maíz triple): representativo de las suciedades alimentarias derivadas de almidón

CFT DM 22: (yema de huevo doble): representativa de alimentos proteicos

10 Todas las baldosas se cortaron por la mitad y se colocaron dos baldosas por lavado de cada tipo de mancha en la bandeja superior del lavavajillas.

15 Después de someter las baldosas al proceso de lavado de vajillas, las baldosas se evaluaron utilizando un análisis de imágenes asistido por ordenador para asignar un índice de eliminación de manchas, que tiene una escala continua de 0 a 100, en donde 0 % es ausencia de lavado y 100 % es una eliminación completa de la mancha.

Receta de macarrones con queso

20 Se usaron cacerolas Revere con fondo de cobre de 1 cuarto de galón con el mango retirado.

Los sustratos sucios se prepararon el día anterior a la realización del ensayo y se dejaron secar al aire durante la noche.

25 Se usó Macaroni & Cheese Dinner (producto de macarrones con queso) de Kraft (caja de 7,25 oz) siguiendo la receta siguiente.

- Calentar 6 tazas de agua (8 gpg) en una cacerola de 3 cuartos de galón, añadir 165 g de macarrones del producto de macarrones con queso Kraft cuando hierva el agua y remover. Hierva durante 7 minutos.

30 - Calentar en el microondas dos barras de producto para untar Imperial de aceite vegetal al 53 % durante 1 minuto y 30 segundos.

35 - Medir 1 taza de leche entera y verterla en el procesador de alimentos, añadir los macarrones escurridos y verter el producto para untar Imperial caliente y derretido. Añadir todo el paquete de queso, mezclar en el procesador de alimentos durante 2 minutos.

- Aplicar 10 gramos de suciedad de macarrones con queso de manera uniforme en cada cacerola con una brocha. Terminar de ensuciar el recipiente recorriendo los lados con un movimiento ascendente de la brocha.

40 - Dejar que los recipientes se sequen al aire al menos 45 minutos antes de hornear.

- Precalentar el horno de convección Vulcan a 400 °F (204 °C). Cuando el horno alcance la temperatura deseada, hornear la cacerola durante 7 minutos.

45 Se colocan dos cacerolas en el lavavajillas y 3 panelistas independientes las clasifican visualmente: cuanto mayor sea el número, más limpia estará la cacerola.

¿Descripción de la escala de calificación?

50 Suciedad de balastro:

Se añaden 50 g de suciedad de balastro por lavavajillas. La composición es la siguiente:

55	Sopa de crema de champiñones Campbell's	18,75	+/- 0,2g
	Copos de maíz Kellogg's	31,5	+/-0,2g
	Lonchas de queso Kraft	13,5	+/-0,2g
60	Queso cheddar rallado	13,5	+/-0,2g
	Smash	40,5	+/-0,5g
	Maíz congelado	27,0	+/-0,2g
	Espinacas congeladas	27,0	+/-0,2g
65	Espaguetis Napolina cocidos	21,0	+/-0,2g
	Tiras de pollo empanadas	19,5	+/-0,2g

ES 3 028 186 T3

Grasa de vaca	70,5	+/-0,5g
Agua DI	500	+/-1,0g
Total	1100 g	

1. Los huevos deben mezclarse antes de pesarlos.
2. La lechuga debe estar fresca, no congelar
3. Solo usa las rebanadas de pan, no usar las cortezas del principio y del final del pan.
4. Las sopas se añaden directamente desde la lata, no se requiere agua adicional. La sopa de fideos con pollo se debe picar antes de añadirla a la batidora.
5. Los productos congelados se pueden añadir ligeramente congelados. Descongelar las espinacas en el microondas o dejándolas a un lado antes de preparar la suciedad.
6. Cocinar los espaguetis en agua de dureza media (~ 8 gpg) según las instrucciones. A continuación escurrir, pero NO ACLARAR. Pesar después de cocinar.
7. La grasa de vaca debe derretirse por completo y mezclarse bien revolviendo antes de pesarla.
8. Añadir los ingredientes al mezclador en el orden indicado, añadiendo la grasa de vaca al final.
9. Añadir el agua lentamente y parar y raspar los lados si es necesario.

Detalles de la prueba:

Lavavajillas: KDTM354DSS

La temperatura del agua de entrada se establece en 48,9 °C (120 °F) con una dureza de 8 gpg.

Primera composición

Gramos activos	Método E	Método C y D	Métodos A y B
MGDA	8	8	8
588	0,8	0,8	0,8
PC	2,83	2,83	2,83
PAAN	0,002	0,002	0,002
Na OH	-	6	0,5
TO7	0,7	0,7	0,7
SLF180	0,9	0,9	0,9
Bicarbonato de Na	2	-	-
Ácido cítrico anhidro	2	-	-

Composición intermedia

Gramos activos	Método E	Método D	Métodos A y B	Método C
Bicarbonato de Na		2	-	-
Ácido cítrico anhidro		11,5	-	8
Na OH	7		-	-

Segunda composición

Gramos activos	Todas las patas de prueba
Proteasa	0,035
Amilasa	0,009

Resultados de limpieza:

	Método A	Método B	Método C	Método D	Método E
--	----------	----------	----------	----------	----------

5	Primera composición	Primera composición + Segunda composición añadida al principio. 54 min Lavado principal	25 min pH 10,5	25 min pH 11,9	25 min pH 11,9	25 min pH 7,9
	Composición intermedia		- 4 min	4 min pH 12 a 10,5	4 min pH 11,9 a 7,5	4 min pH 7,9 a 11,9
	Segunda composición		25 min pH 10,5	25 min pH 10,5	25 min pH 7,5	25 min pH 11,9
10	Almidón de maíz triple	82,4	81,2	85,9	87,0	75,9
	Queso horneado	84,5	66,1	91,6	97,8	36,9
15	Yema de huevo doble	36,5	33,2	73,6	95,6	45,3
	Macarrones con queso	2,9	3,6	5,5	4,5	3,2

20 Como puede verse en la tabla anterior, los mejores resultados de limpieza se obtienen cuando la primera composición se suministra primero a un pH de al menos 11 y la segunda composición se suministra después de la segunda composición a un pH más bajo (métodos C y D).

25 No debe entenderse que las dimensiones y los valores descritos en la presente memoria estén estrictamente limitados a los valores numéricos exactos mencionados. En vez de eso, a menos que se especifique lo contrario, se pretende que cada una de tales dimensiones signifique tanto el valor mencionado como un intervalo funcionalmente equivalente en torno a ese valor. Por ejemplo, una dimensión descrita como “40 mm” se refiere a “aproximadamente 40 mm”.

REIVINDICACIONES

1. Un método de lavado de vajillas en un lavavajillas que comprende la etapa de suministrar al lavavajillas:
 - a) una primera composición que comprende blanqueador liberador de oxígeno y está sustancialmente exenta de enzimas; seguida de
 - b) una segunda composición que comprende enzimas,
 en donde la primera composición tiene un pH de al menos 11 y el pH de la primera composición es al menos 1 unidad de pH mayor que el pH de la segunda composición en donde el pH se mide a una concentración de lavado a 20 °C.
2. Un método según la reivindicación 1, en donde una composición intermedia se suministra al lavavajillas entre la primera y la segunda composición y en donde la composición intermedia comprende un sistema tamponador del pH.
3. Un método según cualquiera de las reivindicaciones 1 o 2, en donde la primera composición tiene un pH de al menos 11 y el pH de la primera composición es al menos 1,2 unidades de pH mayor que el pH de la segunda composición en donde el pH se mide a una concentración de lavado a 20 °C.
4. Un método según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en donde el blanqueador de la primera composición comprende percarbonato.
5. Un método según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en donde la primera composición comprende además un agente limpiador seleccionado del grupo que consiste en fuente de alcalinidad, agente complejante, aditivo reforzante de la detergencia, polímero, catalizador del blanqueador, activador del blanqueador, tensioactivo y mezclas de estos.
6. Un método según la reivindicación anterior, en donde la primera composición comprende una fuente de alcalinidad y en donde la fuente de alcalinidad comprende hidróxido de sodio.
7. Un método según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en donde la primera composición comprende además un aditivo reforzante de la detergencia, preferiblemente ácido metilglucindiacético.
8. Un método según cualquiera de las reivindicaciones 2 a 7, en donde la composición intermedia comprende además propiedades de unión al calcio.
9. Un método según cualquiera de las reivindicaciones 2 a 8, en donde el sistema tamponador del pH comprende ácido cítrico y, opcionalmente, bicarbonato de sodio.
10. Un método según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en donde las enzimas de la segunda composición se seleccionan del grupo que consiste en amilasa, proteasa, lipasa, celulasa, beta-glucanasas y mezclas de estas.
11. Un método según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en donde las enzimas comprenden amilasa y proteasa.
12. Un método según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en donde la primera y la segunda composición se suministran en la misma solución de lavado.
13. Un método según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en donde la primera y la segunda composición se suministran en el lavado principal.
14. Un método según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en donde las composiciones primera, segunda y, opcionalmente, la intermedia se suministran desde un sistema de dosificación en donde el sistema de dosificación está ubicado en el lavavajillas.