



19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

11 Número de publicación: **2 366 044**

51 Int. Cl.:

**C11D 17/04** (2006.01)

**C11D 3/386** (2006.01)

**C11D 3/39** (2006.01)

**C11D 11/00** (2006.01)

**C11D 3/395** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Número de solicitud europea: **06777029 .7**

96 Fecha de presentación : **23.08.2006**

97 Número de publicación de la solicitud: **1917343**

97 Fecha de publicación de la solicitud: **07.05.2008**

54 Título: **Detergente o agente limpiador.**

30 Prioridad: **02.09.2005 DE 10 2005 041 708**  
**20.06.2006 DE 10 2006 028 750**

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:  
**14.10.2011**

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:  
**14.10.2011**

73 Titular/es: **Henkel AG. & Co. KgaA**  
**Henkelstrasse 67**  
**40589 Düsseldorf, DE**

72 Inventor/es: **Gentschev, Pavel;**  
**Jekel, Maren;**  
**Kessler, Arnd;**  
**Pegelow, Ulrich;**  
**Nitsch, Christian y**  
**Zipfel, Johannes**

74 Agente: **Isern Jara, Jorge**

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

Detergente o agente limpiador

La presente invención se refiere al uso de medios o agentes para la limpieza de vajilla. En particular esta solicitud se refiere al empleo de medios líquidos para la limpieza en lavavajillas.

5 Los detergentes para lavavajillas se encuentran a disposición del consumidor en multitud de formas. Además de los tradicionales detergentes líquidos para lavar a mano, son actualmente muy importantes los detergentes para lavavajillas. Estos detergentes para el lavado a máquina se ofrecen normalmente en forma sólida, como polvo o bien tabletas.

10 Uno de los objetivos principales del fabricante de detergentes para lavado a máquina consiste en mejorar la potencia de limpieza del detergente, para que en un tiempo más breve se logre un mayor poder limpiador en un lavado a baja temperatura o bien en un proceso de lavado con consumo de agua reducido.

15 Para resolver este cometido se añaden a los detergentes, preferiblemente, sustancias nuevas como tensoactivos eficaces, polímeros o blanqueantes. Sin embargo, ya que se dispone de estas sustancias nuevas solamente de forma limitada y la cantidad empleada por proceso de limpieza no se puede incrementar en gran medida por cuestiones ecológicas y de tipo económico, existen límites naturales para resolver esta cuestión.

20 Otro planteamiento para mejorar el perfil de potencia del detergente consiste en desarrollar nuevas fórmulas que, por ejemplo, combinen componentes sólidos y líquidos.

25 Esta solicitud tiene el cometido de preparar un detergente para la limpieza de vajilla, que se caracterice por una mayor potencia limpiadora en comparación a los actuales detergentes para vajillas, en procesos de lavado a baja temperatura o en procesos de lavado con consumo reducido de agua. Este cometido se ha caracterizado por el empleo de un producto de combinación conforme a la invención, que comprende un medio de empaquetado o envasado y dos detergentes líquidos separados uno del otro en este medio de envasado, A y B de la composición siguiente:

A:

- 10 hasta 75% en peso de sustancias estructurales;
- 0,1 hasta 10% en peso de proteasas;
- 24,9 hasta 89,9% en peso de agua; y

B:

- 10 hasta 74,9% en peso de sustancias estructurales;
- 0,1 hasta 15% en peso de blanqueante;
- 25 hasta 89,9% en peso de agua;

de manera que

- el detergente líquido A contiene menos de un 0,1% en peso de blanqueante y en total entre un 0,1 y un 10% en peso de enzima y presenta un valor de pH (20°C) entre 6 y 9;
- el detergente líquido B contiene menos de un 0,1% en peso de enzima y presenta un valor de pH (20°C) que se diferencia en al menos dos unidades del valor del pH (20°C) del detergente A.

45 El objetivo de la presente invención es además el empleo del producto de combinación para la limpieza de sustancias contaminantes blanqueables, preferiblemente para la limpieza de sustancias contaminantes del té, en superficies duras. El objetivo de esta solicitud de patente es el empleo de productos de combinación conforme a la invención para la limpieza de sustancias contaminantes blanqueables, en particular para la limpieza de contaminantes del té en lavavajillas.

50 Los detergentes A y B líquidos presentes en los productos de combinación conforme a la invención contienen además otras sustancias estructurales activas en el lavado. Entre estas sustancias se encuentran las zeolitas, los silicatos, carbonatos, sustancias estructurales orgánicas e incluso fosfatos en los casos en que su empleo no tenga un inconveniente ecológico.

55 Se emplean preferiblemente los silicatos en forma de capa cristalina de la fórmula general  $\text{NaMSi}_x\text{O}_{2x+1}$  y  $\text{H}_2\text{O}$ , donde M equivale a sodio o hidrógeno, x es una cifra entre 1,9 y 22, preferiblemente entre 1,9 y 4, de manera que los valores especialmente preferidos para x son 2, 3 ó 4 e equivale a una cifra de 0 a 33, preferiblemente de 0 a 20. Los silicatos cristalinos en forma de capa de la fórmula  $\text{NaMSi}_x\text{O}_{2x+1}$  y  $\text{H}_2\text{O}$  son comercializados por la empresa Clariant GmbH (Alemania) bajo el nombre comercial Na-SKS. Ejemplos de estos silicatos son Na-SKS-1 ( $\text{Na}_2\text{Si}_{22}\text{O}_{45}$

x H<sub>2</sub>O, Kenyait), Na-SKS-2 (Na<sub>2</sub>Si<sub>14</sub>O<sub>29</sub> x H<sub>2</sub>O, Magadiit), Na-SKS-3 (Na<sub>2</sub>Si<sub>8</sub>O<sub>17</sub> x H<sub>2</sub>O) o bien Na-SKS-4 (Na<sub>2</sub>Si<sub>4</sub>O<sub>9</sub> x H<sub>2</sub>O, Makatit).

Para los objetivos de la presente invención son especialmente apropiados los silicatos de capa cristalinos de la fórmula NaMSi<sub>x</sub>O<sub>2x+1</sub> y H<sub>2</sub>O, donde x equivale a 2. En particular, se prefieren tanto los α como los β-silicatos de sodio Na<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>5</sub> . y H<sub>2</sub>O y sobre todo Na-SKS-5 (α-Na<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>5</sub>), Na-SKS-7 (β-Na<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, natrosilita), Na-SKS-9 (NaHSi<sub>2</sub>O<sub>5</sub> . y H<sub>2</sub>O), Na-SKS-10 (NaHSi<sub>2</sub>O<sub>5</sub> .3H<sub>2</sub>O, kanemita), Na-SKS-11 (t-Na<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>5</sub>) y Na-SKS-13 (NaHSi<sub>2</sub>O<sub>5</sub>), en particular el Na-SKS-6 (δ-Na<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>5</sub>).

Los detergentes líquidos A y/o B contienen preferiblemente un porcentaje en peso de silicato cristalino en forma de capa de la fórmula NaMSi<sub>x</sub>O<sub>2x+1</sub>.y H<sub>2</sub>O entre un 0,1 hasta un 20% en peso, un 0,2% y un 15% en peso y en particular un 0,4% y un 10% en peso, respecto al peso del detergente A ó B respectivo.

También se emplean silicatos de sodio amorfos con un módulo Na<sub>2</sub>O:SiO<sub>2</sub> de 1:2 hasta 1:3,3, preferiblemente de 1:2 hasta 1:2,8 y en particular de 1:2 hasta 1:2,6, que son preferiblemente de disolución retardada y presentan propiedades de lavado secundarias. El retardo en la disolución frente a los silicatos de sodio amorfos convencionales se puede atribuir a diferentes causas como al tratamiento superficial, la compactación/compresión o por exceso de secado. En el ámbito de esta invención se entiende por el término "amorfo", que los silicatos en los experimentos de difracción de rayos X no emiten reflejos de rayos X nítidos, como los típicos para las sustancias cristalinas, sino en todo caso uno o varios máximos de la irradiación emitida, que presentan la amplitud de varias unidades de grado del ángulo de difracción.

Alternativamente o en combinación con los silicatos de sodio amorfos anteriormente mencionados se emplean los silicatos amorfos de rayos X, cuyas partículas de silicato aportan unos máximos de difracción ciertamente agudos en los experimentos de difracción de electrones. Esto se puede interpretar de manera que los productos presenten márgenes microcristalinos de unos diez hasta cien nm, por lo que se prefieran valores de hasta un máximo de 50 nm y 20 nm. Este tipo de silicatos amorfos presentan asimismo un retardo de disolución frente a los silicatos potásicos convencionales. Se prefieren en particular los silicatos amorfos compactados/comprimidos, los silicatos amorfos mezclados y los silicatos amorfos excesivamente secados.

En el ámbito de la presente invención es preferible que estos silicatos, preferiblemente los silicatos alcalinos, en particular los silicatos alcalinos amorfos o cristalinos, se encuentren en los detergentes líquidos A y/o B en cantidades del 2 al 4% en peso, preferiblemente del 3 al 30% en peso y en particular del 5 al 25% en peso, respecto al peso del detergente correspondiente A ó B.

Naturalmente también es posible el empleo de fosfatos ya conocidos como sustancias estructurales, siempre que este tipo de empleo no se deba evitar por cuestiones ecológicas. Entre la multitud de fosfatos que existen en el comercio los fosfatos de metales alcalinos, preferiblemente los fosfatos pentasódicos o bien pentapotásicos (tripolifosfato potásico o sódico) tienen una gran importancia en la industria de los detergentes.

El fosfato de metal alcalino es por tanto la caracterización resumida de las sales de metales alcalinos (en particular el sodio y el potasio) de los distintos ácidos fosfóricos, metafosfóricos (HPO<sub>3</sub>)<sub>n</sub> y ortofosfóricos H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>. Los fosfatos reúnen todavía más ventajas: actúan como soportes alcalinos, impiden los depósitos de cal sobre piezas de la máquina o bien las incrustaciones de cal en los tejidos y destacan por su potencia limpiadora.

Los fosfatos especialmente importantes desde el punto de vista técnico son el trifosfato pentasódico Na<sub>2</sub>P<sub>3</sub>O<sub>10</sub>(tripolifosfato sódico) así como la correspondiente sal potásica el trifosfato pentapotásico, K<sub>5</sub> P<sub>3</sub>O<sub>10</sub> (tripolifosfato potásico). Según la invención se prefieren los tripolifosfatos de sodio y potasio.

Si en el ámbito de la presente solicitud se emplean fosfatos como sustancias activas en la limpieza o lavado en los detergentes líquidos A y/o B, los productos de combinación preferidos contienen estos fosfatos, preferiblemente los fosfatos de metales alcalinos, en particular el trifosfato pentapotásico o pentasódico (polifosfato de sodio y/o potasio) en cantidades del 5 al 60% en peso, preferiblemente del 15 al 45% en peso y en particular del 20 al 40% en peso respecto al peso del correspondiente detergente A ó B.

Como sustancias estructurales se mencionan en particular los policarboxilatos/ácidos policarboxílicos, policarboxilatos poliméricos, ácido asparagínico, poliácetatos, dextrinas, otras sustancias así como los fosfonatos. Estas clases de sustancias se describen a continuación.

Las sustancias estructurales orgánicas requeridas son, por ejemplo, los ácidos policarboxílicos empleados en forma de ácidos libres y/o sus sales sódicas, de manera que por ácidos policarboxílicos se entienden aquellos ácidos carboxílicos que tienen más de una función ácida. Estos son, por ejemplo, el ácido cítrico, ácido adipínico, ácido succínico, ácido glutárico, ácido málico, ácido tartárico, ácido maleico, ácido fumárico, ácidos sacáricos, ácido nitriloacéti-

co (NTA), ácidos aminocarboxílicos, siempre que un empleo de este tipo no sea censurado por cuestiones ecológicas, así como mezclas de los mismos.

5 Los ácidos libres poseen además de su acción estructural también la propiedad de un componente acidificador y sirven por tanto para ajustar el valor del pH de los detergentes. En particular mencionaremos el ácido cítrico, ácido succínico, ácido glutárico, ácido adipínico, ácido glucónico y cualquier mezcla de los mismos.

10 Con especial preferencia se emplea el ácido cítrico o las sales del ácido cítrico como sustancia estructural. Los productos de combinación se caracterizan por que el producto de combinación contiene ácido cítrico o una sal de ácido cítrico y por que el porcentaje en peso de ácido cítrico o de la sal de ácido cítrico respecto al peso total del producto de combinación se encuentra entre el 0,2 y el 12% en peso, preferiblemente entre el 0,2 y el 8% en peso y en particular entre el 0,2 y el 6% en peso.

15 Otra sustancia estructural especialmente preferida es el ácido metilglucindiacético (MGDA). El producto de combinación contiene el ácido metilglucindiacético o bien una sal del ácido metilglucindiacético y el porcentaje en peso del ácido metilglucindiacético o de la sal del ácido metilglucindiacético respecto al peso total del producto de combinación se encuentra entre el 0,2 y el 12% en peso, preferiblemente entre el 0,2 y el 8% en peso y en particular entre el 0,2 y el 6% en peso.

20 Como sustancias estructurales son adecuados los policarboxilatos poliméricos, es decir las sales de metales alcalinos del ácido poliácrico o del ácido polimetacrílico, por ejemplo aquellas con una masa molecular relativa de 500 hasta 70000 g/mol.

25 En las masas molares indicadas para policarboxilatos poliméricos se trata en el sentido de este documento, de masas molares  $M_w$  de peso medio de la correspondiente forma ácida, que fundamentalmente han sido determinadas por medio de la cromatografía de permeación en gel (GPC), y se ha empleado un detector UV. La medición se realizaba frente a un estándar externo de ácido poliácrico, que en base a su parentesco estructural con los polímeros investigados aportaba valores realistas del peso molar. Estos datos se deducen claramente de los datos del peso molar, en los cuales los ácidos poliestirolsulfónicos se han empleado como estándar. Las masas molares medidas frente a los ácidos poliestirolsulfónicos son en general claramente superiores a las masas molares que se indican en este documento.

30 Los polímeros adecuados son en particular los poliácrilatos que presentan preferiblemente una masa molecular de 2000 hasta 20000 g/mol. En base a su solubilidad se prefieren de este grupo los poliácrilatos de cadena corta que presentan masas molares de 2000 hasta 10000 g/mol y en particular de 3000 hasta 5000 g/mol.

35 También son adecuados los policarboxilatos, en particular aquellos copolímeros de ácido acrílico con ácido metacrílico y de ácido acrílico o metacrílico con ácido maleico. Se ha demostrado que son especialmente adecuados los copolímeros del ácido acrílico con ácido maleico, que contienen de un 50 hasta un 90% en peso de ácido acrílico y de un 50 hasta un 10% en peso de ácido maleico. Su masa molecular relativa respecto a los ácidos libres es en general de 2000 hasta 70000 g/mol, preferiblemente de 20000 hasta 50000 g/mol y en particular de 30000 hasta 40000 g/mol.

40 El contenido en los detergentes de policarboxilatos (co)polimerizados es preferiblemente del 0,1 hasta el 10% en peso, en particular del 0,2 hasta del 8% en peso, especialmente del 0,4 hasta del 6% en peso y muy especialmente del 0,4 al 4% en peso.

45 Para mejorar la solubilidad en agua los polímeros pueden contener ácidos alilsulfónicos, como por ejemplo, el ácido aliloxibenzolsulfónico y metalilsulfónico, como monómeros.

50 En particular se prefieren los polímeros que se disgregan biológicamente en más de dos unidades monoméricas distintas, por ejemplo, los que como monómeros contienen sales de ácido acrílico y de ácido maleico así como alcohol de vinilo o derivados de alcohol de vinilo o bien sales de ácido acrílico y de ácido 2-alquilalilsulfónico o bien derivados de azúcar.

55 Otros copolímeros preferidos son aquellos que como monómeros presentan preferiblemente la acroleína y el ácido acrílico/sales de ácido acrílico o bien la acroleína y el acetato de vinilo.

60 Se pueden mencionar también como otras sustancias estructurales preferidas los ácidos aminodicarboxílicos poliméricos, sus sales o sustancias precursoras. Se prefieren los ácidos poliasparagínicos o sus sales.

Otras sustancias estructurales adecuadas son los poliactales que se pueden obtener por reacción de los dialdehídos con los ácidos poliolcarboxílicos que presentan 5 hasta 7 átomos de C y al menos 3 grupos hidroxilo. Los polia-

cetales preferidos se obtienen a partir de los dialdehídos como el glioxal, glutaraldehído, tereftaldehído así como sus mezclas y de los ácidos poliolcarboxílicos como el ácido glucónico y/o el ácido glucoheptónico.

Otras sustancias estructurales orgánicas adecuadas son las dextrinas, por ejemplo, los oligómeros o polímeros de hidratos de carbono, que se pueden obtener por hidrólisis parcial de los almidones. La hidrólisis puede llevarse a cabo según el método habitual, por ejemplo, un método catalizado por ácidos o enzimas. Preferiblemente se trata de productos de hidrólisis con masas molares medias del orden de 400 a 500000 g/mol. Se prefiere un polisacárido con un equivalente de dextrosa (DE) del orden de 0,5 hasta 40, en particular de 2 a 30, donde el DE es una medida convencional de la acción reductora de un polisacárido en comparación con la dextrosa, que posee un DE de 100. Son útiles tanto la maltodextrina con un DE entre 3 y 20 como los jarabes de glucosa seca con un DE entre 20 y 37 así como las llamadas dextrinas amarillas y blancas con elevadas masas molares del orden de 2000 hasta 30000 g/mol.

En el caso de derivados oxidados de este tipo de dextrinas se trata de productos de reacción con agentes de oxidación que son capaces de oxidar al menos una función alcohol del anillo sacárido a la función de ácido carboxílico.

Otras sustancias estructurales adecuadas son los oxidisuccinatos y otros derivados de los disuccinatos, por ejemplo el disuccinato de etilendiamina. Se prefiere el disuccinato de etilendiamina-N,N' (EDDS) en forma de sus sales de magnesio y sodio. Se prefieren a este respecto también los disuccinatos de glicerina y los trisuccinatos de glicerina.

Otras sustancias estructurales orgánicas empleadas son, por ejemplo, los ácidos hidroxicarboxílicos acetilados o sus sales que se pueden presentar en forma de lactona y que contienen al menos 4 átomos de carbono y al menos un grupo hidroxilo así como dos grupos ácido como máximo.

Además todos los compuestos que sean capaces formarán complejos con iones de metales alcalinotérreos, como sustancias estructurales.

Los productos de combinación conforme a la invención contienen otros componentes para incrementar la potencia limpiadora que son los enzimas. En particular las proteasas, amilasas, lipasas, hemicelulasas, celulasas o bien óxidoreductasas, así como preferiblemente sus mezclas. Estos enzimas son en principio de origen natural; en base a las moléculas naturales se emplearán para lograr mejores variantes de los detergentes. Los detergentes contienen enzimas preferiblemente en cantidades de  $1 \times 10^{-6}$  hasta un 5% en peso respecto a la proteína activa. La concentración proteínica se puede determinar con ayuda de métodos conocidos, por ejemplo el método BCA o bien el procedimiento Biuret.

Entre las proteasas se prefieren las del tipo subtilisina. Ejemplos de ellos son la subtilisina BPN' y de Carlsberg así como sus formas desarrolladas, la proteasa PB92, la subtilisina 147 y 309, la proteasa alcalina de *Bacillus lentus*, la subtilisina DY y los enzimas atribuibles a las subtilasas, termitasa, proteinasa K y proteasas TW3 y TW7.

Ejemplos de amilasas que se emplean conforme a la invención son las alfa-amilasas de *Bacillus licheniformis*, de *B. amyloliquefaciens*, de *B. stearothermophilus*, de *Aspergillus niger* y de *A. oryzae* así como todas las mejoras de las amilasas ya mencionadas para su empleo en los detergentes. Además con esta finalidad se destacan las alfa-amilasas de *Bacillus sp.A 7-7* (DSM 12368) y la ciclodextrina-glucanotransferasa (CGTasa) de *B. agaradherens* (DSM 9948).

Como especialmente adecuadas para su empleo en los agentes conforme a la invención, en particular en lo referente a la dosificación descrita a continuación de detergente A y B, se ha demostrado que se puede obtener una variante de alfa-amilasa, que o bien procede de una alfa-amilasa homologable con la alfa-amilasa AA560 a través de modificaciones de aminoácidos en las posiciones siguientes: 9, 149, 182, 202, 257, 295, 323, 339, 345 y otras opcionales (en la numeración conforme a la alfa-amilasa AA560) o bien la que se puede obtener de la alfa-amilasa AA560 a través de las siguientes modificaciones de aminoácidos:

- (1) M9L/M2021,
- (2) M9L / M2021 / M323T,
- (3) M9L / M2021 / M323T / M382Y,
- (4) M9L / M2021 / Y295F / A339S,
- (5) M9L / M2021 / Y295F,
- (6) M9L / M2021 / A339S,
- (7) M9L / M2021 / Y295F / A339S,
- (8) M9L / M2021 / Y295F / A339S / E345R,
- (9) M9L / G149A / M2021 / Y295F / A339S / E345R,
- (10) M9L / M202L,
- (11) M9L / M202L / M323T,

- (12) M9L / M202L / M323T / M382Y,
- (13) M9L / M202L / Y295F / A339S,
- (14) M9L / M202L / Y295F,
- (15) M9L / M202L / A339S,
- 5 (16) M9L / M202L / Y295F / A339S,
- (17) M9L / M202L / Y295F / A339S, E345R,
- (18) M9L / G149A / M202L / Y295F / A339S / E345R,
- (19) M9L / M202T,
- (20) M9L / M202T / M323T,
- 10 (21) M9L / M202T / M323T / M382Y,
- (22) M9L / M202T / Y295F / A339S.
- (23) M9L / M202T / Y295F,
- (24) M9L / M202T / A339S,
- (25) M9L / M202T / Y295F / A339S,
- 15 (26) M9L / M202T / Y295F / A339S / E345R,
- (27) M9L / G149A / M202T / Y295F / A339S / E345R,
- (28) M9L / G149A / M202I / V214T / Y295F / N299Y / M323T / A339S / E345R,
- (29) M9L / G149A / M202L / V214I / Y295F / M323T / A339S / E345R / M382Y,
- (30) M9L / G149A / G182T / G186A / M202I / V214I / Y295F / N299Y / M323T / A339S,
- 20 (31) M9L / G149A / G182T / G186A / M202L / T257I / Y295F / N299Y / M323T / A339S / E345R,
- (32) M9L / G149A / M202L / V214T / Y295F / N299Y / M323T / A339S / E345R,
- (33) M9L / G149A / M202I / V214I / Y295F / M323T / A339S / E345R / M382Y,
- (34) M9L / G149A / G182T / G186A / M202L / V214I / Y295F / N299Y / M323T / A339S,
- (35) M9L / G149A / G182T / G186A / M202I / T257I / Y295F / N299Y / M323T / A339S / E345R,
- 25 (36) M9L / G149A / M202I / V214T / Y295F / N299Y / M323T / A339S / E345R / N471E,
- (37) M9L / G149A / M202L / V214I / Y295F / M323T / A339S / E345R / M382Y / N471E,
- (38) M9L / G149A / G182T / G186A / M202I / V214I / Y295F / N299Y / M323T / A339S / N471E,
- (39) M9L / G149A / G182T / G186A / M202L / T257I / Y295F / N299Y / M323T / A339S / E345R / N471E,
- (40) M202L / M105F / M208F,
- 30 (41) G133E / M202L / Q361E,
- (42) G133E / M202L / R444E,
- (43) M202L / Y295F,
- (44) M202L / A339S,
- (45) M202L / M323T,
- 35 (46) M202L / M323T / M309L,
- (47) M202L / M323T / M430I,
- (48) M202L / V214T / R444Y,
- (49) M202L / N283D / Q0361E,
- (50) M202L / M382Y / K383R,
- 40 (51) M202L / K446R / N484Q,
- (52) M202I / Y295F,
- (53) M202I / A339S,
- (54) M202I / M105F / M208F,
- (55) G133E / M202I / Q361E,
- 45 (56) G133E / M202I / R444E,
- (57) M202I / M323T,
- (58) M202I / M323T / M309L,
- (59) M202I / M323T / M430I,
- (60) M202I / V214T / R444Y,
- 50 (61) M202I / N283D / Q361E,
- (62) M202I / M382Y / K383R,
- (63) M202I / K446R / N484Q,
- (64) M202V / M105F / M208F,
- (65) G133E / M202V / Q361E,
- 55 (66) G133E / M202V / R444E,
- (67) M202V / M323T,
- (68) M202V / M323T / M309L,
- (69) M202V / M323T / M430I,
- (70) M202V / M323T / M9L,
- 60 (71) M202V / V214T / R444Y,
- (72) M202V / N283D / Q361E,
- (73) M202V / M382Y / K383R,
- (74) M202V / K446R / N484Q,

- (75) M202T / M105F / M208F,  
 (76) G133E / M202T / Q361E,  
 (77) G133E / M202T / R444E,  
 (78) M202T / Y295F,  
 5 (79) M202T / A339S,  
 (80) M202T / M323T,  
 (81) M202T / M323T / M309L,  
 (82) M202T / M323T / M430I,  
 (83) M202T / M323T / M9L,  
 10 (84) M202T / V214T / R444Y,  
 (85) M202T / N283D / Q361E,  
 (86) M202T / A339S,  
 (87) M202T / Y295F  
 (88) M202T / N299F,Y,  
 15 (89) M202T / M382Y / K383R o bien  
 (90) M202T / K446R / N484Q

Con especial preferencia la variante de la alfa-amilasa se caracteriza por uno o varios cambios de aminoácidos en las posiciones siguientes frente a una alfa-amilasa de partida homologable con la alfa-amilasa AA560: 118, 183, 184, 195, 320 y 458 (en la numeración conforme a la alfa-amilasa AA560) donde la variante de la alfa-amilasa ocupa preferiblemente las siguientes posiciones de aminoácidos: 118K, 183-(Delección), 184-(Delección), 195F, 320K y/o 458K (en la numeración conforme a la alfa-amilasa AA560).

Es preferible una variante de alfa-amilasa que puede derivarse de la alfa-amilasa AA560 o de un derivado de la misma. Se prefieren en particular aquellos detergentes conforme a la invención que contienen una variante de la alfa-amilasa, que presenta frente a la alfa-amilasa AA560 una de las siguientes modificaciones de aminoácidos:

- (10) M9L / M202L,  
 (28) M9L / G149A / M202I / V214T / Y295F / N299Y / M323T / A339S / E345R,  
 30 (31) M9L / G149A / G182T / G186A / M202L / T257I / Y295F / N299Y / M323T / A339S / E345R,  
 (35) M9L / G149A / G182T / G186A / M202I / T257I / Y295F / N299Y / M323T / A339S / E345R,  
 (38) M9L / G149A / G182T / G186A / M202I / V214I / Y295F / N299Y / M323T / A339S / N471E,  
 (39) M9L / G149A / G182T / G186A / M202L / T257I / Y295F / N299Y / M323T / A339S / E345R / N471 E,  
 (45) M202L / M323T,  
 35 (46) M202L / M323T / M309L,  
 (62) M202I / M382Y / K383R,  
 (68) M202V / M323T / M309L,  
 (73) M202V / M382Y / K383R  
 (82) M202T / M323T / M430I  
 40 (84) M202T / V214T / R444Y.

Las variantes de alfa-amilasa empleadas preferiblemente se han caracterizado en particular por una estabilidad de almacenamiento y una potencia limpiadora superior a la media en los procesos de almacenamiento y dosificación por medio de sistemas de dosificación automáticos, que contienen suficiente detergente para varios procesos de limpieza, por lo que este detergente ha estado almacenado largo tiempo en estos sistemas de dosificación.

- Para completar la variante de alfa-amilasa descrita los detergentes preferidos conforme a la invención contienen, en particular los detergentes para la dosificación en función del tiempo, una proteasa, preferiblemente una subtilisina-proteasa, donde en el caso de la subtilisina-proteasa se trata de una proteasa natural o de referencia o bien de una variante de proteasa y en el caso de la variante de proteasa se trata preferiblemente de un proteasa con una modificación de aminoácidos frente a una proteasa de partida homologable con la proteasa alcalina de *Bacillus lentus* en una o varias de las siguientes posiciones: 3,4,36,42,43,47,56,61,69,87,96,99,101,102,104,114,118,120,130,139,141,142,154,188,157,193,199,205,211,224,229,236,237,242,243,250,253,255 y 268, en la numeración de las proteasas alcalinas de *Bacillus lentus*.

Conforme a la invención se emplean además lipasas o cutinasas, en particular debido a sus actividades disociantes de triglicéridos, pero también para crear perácidos *in situ* a partir de los estados previos adecuados. Por ejemplo, entre ellas se encuentran las lipasas desarrolladas o bien que se obtienen originalmente de la *Humicola lanuginosa* (*Thermomyces lanuginosus*), en particular aquellas con el intercambio aminoácido D96L. También se emplean, por ejemplo, las cutinasas que se han aislado originalmente del *Fusarium solani* pisi y de la *Humicola insolens*. Se emplean además las lipasas, o bien cutinasas, cuyas enzimas de partida han sido aisladas originalmente a partir de *Pseudomonas mendocina* y *Fusarium solanii*.

Además se pueden emplear enzimas que se han reunido bajo el concepto de hemicelulasas. Entre ellas se encuentran, por ejemplo, las mananasas, pectinasas, pectinesterasas, xiloglucanasas (=xilanasas), pululanasa y beta-glucanasas.

Para incrementar la acción blanqueante se pueden emplear las oxidoreductasas, por ejemplo, las oxidasas, oxigenasas, catalasas, peroxidasas, como las peroxidasas de cloro, bromo, lignina, glucosa o manganoso, las dioxigenasas o las lacasas (fenoloxidasas, polifenoloxidasas). Preferiblemente se añaden compuestos orgánicos, aromáticos, interaccionantes con los enzimas, para reforzar la actividad de las oxidoreductasas correspondientes (Potenciador) o bien en el caso de potenciales redox muy distintos entre las enzimas oxidantes y las impurezas o los contaminantes para garantizar el flujo de electrones (mediadores).

Las enzimas se pueden emplear en cualquier forma establecida a nivel técnico. Por ejemplo, los preparados sólidos obtenidos por granulación, extrusión o liofilización o bien especialmente en el caso de medios líquidos o en forma de gel, soluciones de enzimas, a ser posible concentradas, pobres en agua y/o mezcladas con estabilizadores.

Alternativamente las enzimas pueden ser encapsuladas tanto para la forma de presentación sólida como líquida, por ejemplo, mediante un secado pulverizador o la extrusión de la solución enzimática junto con un polímero preferiblemente natural o en forma de cápsulas, por ejemplo, aquellos en los cuales las enzimas se introducen como en un gel endurecido o bien los del tipo núcleo-corteza, en el cual un núcleo que contiene una enzima está revestido de una capa protectora impermeable a sustancias químicas y/o aire, agua. A las capas se añadirán otras sustancias activas, por ejemplo, estabilizadores, emulgentes, pigmentos, blanqueantes o colorantes. Este tipo de cápsulas se emplean según métodos conocidos, por ejemplo, por granulación agitadora o de rodillo en procesos de lecho fluidizado. Este tipo de granulados por la aplicación de una película polimérica son pobres en polvo y debido al revestimiento son estables durante el almacenamiento.

Además es posible confeccionar dos o más enzimas juntas de manera que un único granulado presente varias actividades enzimáticas.

Una proteína y/o enzima se puede proteger de forma especial durante el almacenamiento frente a todo tipo de trastornos como la inactivación, desnaturalización, o disgregación ocasionadas por influencias físicas, oxidación o desdoblamiento proteolítico. En la obtención microbiana de proteínas y/o enzimas se prefiere especialmente una inhibición de la proteólisis, en particular cuando los medios contienen proteasas. Los detergentes pueden contener estabilizadores con esta finalidad; la preparación de este tipo de medios equivale a una configuración preferida de la presente invención.

Una proteína y/o enzima que contiene un medio que se emplea conforme a la invención puede protegerse durante el almacenamiento frente a trastornos como inactivación, desnaturalización o disgregación debidos a influencias físicas, oxidación o desdoblamiento proteolítico. En la obtención microbiana de proteínas y/o enzimas se prefiere especialmente una inhibición de la proteólisis, en particular cuando los medios contienen proteasas. Con esta finalidad, los medios preferidos conforme a la invención contienen estabilizadores.

Un grupo de estabilizadores son los inhibidores reversibles de la proteasa. Los empleados frecuentemente son el clorhidrato de benzamidina, bórax, ácidos de boro, ácidos de boron o sus sales o ésteres, entre los cuales se emplean los derivados con grupos aromáticos, es decir los ácidos de boron fenilo orto-, meta o para-sustituídos, especialmente el ácido 4-formilfenil-boron, o bien las sales o ésteres de los compuestos mencionados. También se emplean con esta finalidad los aldehídos peptídicos, es decir los oligopéptidos con el término C reducido, en particular los de 2 a 50 monómeros. Entre los inhibidores peptídicos reversibles de la proteasa se encuentra el Ovomucoide y la Leupeptina. Aquí también son adecuados los inhibidores peptídicos reversibles específicos para la proteasa subtilisina así como las proteínas de fusión de las proteasas y los inhibidores específicos de los péptidos.

Otros estabilizadores enzimáticos son los aminoalcoholes como el mono-, di-, trietanol-, y propanolamina y sus mezclas, los ácidos carboxílicos alifáticos hasta el C<sub>12</sub>, como por ejemplo el ácido succínico, otros ácidos dicarboxílicos o sales de los ácidos mencionados. También son apropiados con esta finalidad los amidaalcoxilatos de ácidos grasos de grupos terminales cerrados. Determinados ácidos orgánicos que se emplean como sustancias estructurales son capaces de estabilizar un enzima tal como se explica en la WO 97/18287.

Los alcoholes alifáticos de bajo peso molecular, sobre todo los polioles, como la glicerina, el etilenglicol, propilenglicol o sorbitol son otros estabilizadores enzimáticos que se emplean con frecuencia. También la di-glicerinafosfato protege contra la desnaturalización por acciones físicas. Se emplean asimismo sales de calcio y/o magnesio, como por ejemplo el acetato de calcio o el formiato de calcio.

Los oligómeros de poliamidas o los compuestos poliméricos como la lignina, los copolímeros vinílicos solubles en agua o el éter de celulosa, los polímeros acrílicos y/o las poliamidas estabilizan la preparación enzimática entre otras



cosas frente a las influencias físicas o las oscilaciones del valor del pH. Los polímeros que contienen N-óxidos de poliamina actúan al mismo tiempo como estabilizadores enzimáticos y como inhibidores de la transmisión del color. Otros estabilizadores poliméricos son los polioxialquilenos C<sub>8</sub>-C<sub>18</sub> lineales. También los poliglucósidos de alquilo pueden estabilizar los componentes enzimáticos del medio conforme a la invención y son capaces de incrementar su rendimiento. Los compuestos reticulados que contienen N cumplen preferiblemente una doble función como agentes de apresto de lavado facilitado y como estabilizadores enzimáticos. El polímero hidrófobo, no iónico estabiliza una celulasa contenida en el mismo.

Los medios de reducción y los antioxidantes incrementan la estabilidad de los enzimas frente a la disgregación oxidante; son usuales los medios de reducción que contienen azufre. Otros ejemplos son el sulfito sódico y el azúcar reductor.

Se prefieren en particular las combinaciones de estabilizadores, por ejemplo de polioles, ácido de boro y/o bórax, la combinación de ácido de boro o de borato, las sales reductoras y el ácido succínico o bien otros ácidos dicarboxílicos o la combinación de ácido de boro o borato con polioles o compuestos de poliamino y con sales reductoras. El efecto de los estabilizadores de aldehídos peptídicos se ve incrementado favorablemente por la combinación con ácido de boro y/o derivados de ácido de boro y polioles y todavía más por el efecto adicional de cationes bivalentes, como por ejemplo los iones de calcio.

Otro medio empleado con especial preferencia para estabilizar los compuestos enzimáticos es el sulfato de potasio (K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>).

Tal como se ha indicado al principio, el porcentaje en peso de los enzimas en el peso total del detergente líquido A se sitúa entre el 0,1 y el 10% en peso. En los productos de combinación especialmente preferidos el porcentaje en peso del enzima en el peso total del detergente A se encuentra entre un 0,1 y un 0,9% en peso y en particular entre un 0,5 y un 8% en peso.

Aunque el detergente B contenga menos de un 0,9% en peso de enzima, es preferible que el detergente líquido B no contenga enzima.

Se emplean preferiblemente uno o varios enzimas y/o preparados enzimáticos, a poder ser preparados de proteasa y/o amilasa sólidos o líquidos. En una configuración especialmente preferida el detergente líquido A presenta una combinación de preparados de proteasa y amilasa.

Los productos de combinación conforme a la invención se caracterizan por un contenido en blanqueante entre un 0,1 y un 15% en peso. Los productos de combinación preferidos se caracterizan por que el contenido en blanqueante del detergente B, respectivamente al peso total del detergente B, se sitúa entre un 0,5 y un 15% en peso, preferiblemente entre un 2,0 y un 15% en peso, en particular entre un 3 y un 12% en peso y especialmente entre un 5 y un 10% en peso.

EL contenido en blanqueante del detergente A es inferior al 0,1% en peso. Los productos de combinación especialmente preferidos se caracterizan porque el detergente A no contiene blanqueante.

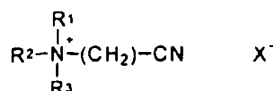
Respecto al grupo de blanqueantes además del H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> hay que contar con los compuestos que aportan el H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, es decir el percarbonato sódico, perboratotetrahidrato sódico y perboratomonohidrato sódico. Otros blanqueantes son, por ejemplo, el peroxipirofosfato, los perhidratos de citrato así como las sales perácidas o los perácidos que aportan el H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, como los perbenzoatos, peroxoftalatos, el ácido diperazelaínico, el perácido ftaloimino o bien el diácido diperdodecanoico.

Los blanqueantes orgánicos típicos son los peróxidos de diácilo, como por ejemplo, el peróxido de dibenzoilo. Otros blanqueantes orgánicos típicos son los peroxiácidos, de manera que como ejemplos se mencionan los alquilperoxiácidos y los arilperoxiácidos. Los representantes preferidos son (a) el ácido peroxibenzoico y sus derivados como los ácidos alquilperoxibenzoicos, pero también el ácido peroxi-alfa-naftoico y el monoperftalato de magnesio, (b) los peroxiácidos alifáticos o alifáticos sustituidos, como el ácido peroxiláurico, ácido peroxiestearico, ácido ε-ftalimidoperoxycaprílico (ftaliminoperoxihexanoico (PAP)), ácido o-carboxibenzamidoperoxycaprílico, ácido N-nonenilamidoperadipínico y el persuccinato de N-nonenilamido, y (c) ácidos peroxidicarboxílicos alifáticos y aralifáticos, como el ácido 1,12-diperoxycarbónico, ácido 1,9-diperoxiazelaico, ácido diperoxisebácico, ácido diperoxibrasílico, los ácidos diperoxiftálicos, el 2-decildiperoxibutano-1,4-diácido, N,N-tereftaloil-di(6-aminopercaprílico).

Si los productos de combinación contienen blanqueantes, entonces en los detergentes se emplean activadores del blanqueo, para lavar a temperaturas de 60°C e inferiores y conseguir un mejor efecto blanqueante. Como activadores del blanqueo se pueden emplear compuestos, que en las condiciones de perhidrólisis den ácidos peroxocarbónicos alifáticos con 1 hasta 10 átomos de C preferiblemente, en particular con 2 hasta 4 átomos de C y/o si fuera pre-

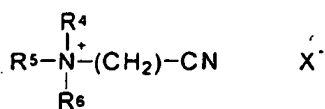
ciso ácido perbenzoico sustituido. Son adecuadas las sustancias que llevan grupos O- y/o N-acilo del número de átomos de C mencionado y/o grupos benzoilo sustituidos. Se prefieren las alquilendiaminas varias veces aciladas, en particular, la tetraacetilendiamina (TAED), los derivados de triazina acilados, en particular los derivados de triazina acilados, especialmente el 1,5-diacetil-2,4-dioxohexahidro-1,3,5-triazina (DAHT), los glicolurilos acilados, especialmente el tetraacetilglicolurilo (TAGU), la n-acilimida, especialmente la N-nonanoilsuccinimida (NOSI), los fenolsulfonatos acilados, en particular el n-nonanoil- o bien isononanoiloxibenzolsulfonato (n- o bien iso-NOBS), anhídridos de ácido carbónico, especialmente el anhídrido de ácido ftálico, alcoholes polivalentes acilados, en particular la triacetina, el etilenglicodiacetato y el 2,5-diacetoxi-2,5-dihidrofurano.

Otros activadores de blanqueo empleados preferiblemente en el marco de la presente invención son los compuestos del grupo de nitrilos catiónicos, en particular los nitrilos catiónicos de fórmula



en donde  $R^1$  es -H, -CH<sub>3</sub>, un radical C<sub>2-24</sub>-alquilo o alqueno, un radical C<sub>2-24</sub>-alquilo o alqueno sustituido con al menos un elemento del grupo -Cl, Br, OH, NH<sub>2</sub>, CN, un radical alquilo o alqueno con un grupo C<sub>2-24</sub>-alquilo, o bien un radical alquilo o alqueno sustituido con un grupo C<sub>1-24</sub>-alquilo y al menos otro sustituyente en el anillo aromático,  $R^2$  y  $R^3$  se eligen independientemente uno del otro del grupo formado por -CH<sub>2</sub>-CN, -CH<sub>3</sub>, -CH<sub>2</sub>-CH<sub>3</sub>, -CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>3</sub>, -CH(CH<sub>3</sub>)-CH<sub>3</sub>, -CH<sub>2</sub>-OH, -CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-OH, -CH(OH)-CH<sub>3</sub>, CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-OH, CH<sub>2</sub>-CH(OH)-CH<sub>3</sub>, CH(OH)-CH<sub>2</sub>-CH<sub>3</sub>, (CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>-O)<sub>n</sub>H con n=1,2,3,4,5 ó 6 y X es un anión.

Se prefiere especialmente un nitrilo catiónico de la fórmula



donde  $R^4$ ,  $R^5$  y  $R^6$  se eligen independientemente uno del otro del grupo formado por -CH<sub>3</sub>, -CH<sub>2</sub>-CH<sub>3</sub>, -CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>3</sub>, -CH(CH<sub>3</sub>)-CH<sub>3</sub>, de manera que  $R^4$  puede ser adicionalmente un grupo -H y X es un anión, de manera que preferiblemente  $R^5=R^6=-CH_3$  y en particular  $R^4=R^5=R^6=-CH_3$  y los compuestos de las fórmulas son (CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>N<sup>+</sup>CH<sub>2</sub>-CN X<sup>-</sup>, (CH<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>N<sup>+</sup>CH<sub>2</sub>-CN X<sup>-</sup>, (CH<sub>3</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>N<sup>+</sup>CH<sub>2</sub>-CN X<sup>-</sup>, (CH<sub>3</sub>CH(CH<sub>3</sub>))<sub>3</sub>N<sup>+</sup>CH<sub>2</sub>-CN X<sup>-</sup>, o bien (HO-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>N<sup>+</sup>CH<sub>2</sub>-CN X<sup>-</sup>, de manera que del grupo de estas sustancias el nitrilo catiónico equivale a la fórmula (CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>N<sup>+</sup>CH<sub>2</sub>-CN X<sup>-</sup>, donde X es un anión que se elige del grupo del cloruro, bromuro, yoduro, hidrógeno sulfato, metosulfato, p-toluolsulfonato (tosilato) o bien xilolsulfonato.

Como activadores de blanqueo se pueden emplear además compuestos que en las condiciones de perhidrólisis darán lugar a ácidos peroxocarbónicos alifáticos con preferiblemente 1 a 10 átomos de C, en particular 2 hasta 4 átomos de C y/o si se diera el caso ácidos perbenzoicos sustituidos. Son adecuadas las sustancias que llevan grupos O- y/o N-acilo del número de átomos C mencionados y/o si se diera el caso llevan grupos benzoilo sustituidos. Se prefieren las alquilendiaminas aciladas varias veces, en particular la tetraacetilendiamina (TAED), derivados de triazina acilados, en particular la 1,5-diacetil-2,4-dioxohexahidro-1,3,5-triazina (DADHT), los glicolurilos acilados, en particular el tetraacetilglicolurilo (TAGU), la N-acilimida, especialmente el n-nonanoilsuccinimida (NOSI), los fenolsulfatos acilados, en particular el n-nonanoil- o bien isononanoiloxibenzolsulfonato (n- o bien iso-NOBS), anhídrido de ácido carbónico, en particular el anhídrido de ácido ftálico, los alcoholes polivalentes acilados, en particular la triacetina, el diacetato de etilenglicol, el 2,5-diacetoxi-2,5-dihidrofurano, n-metil-morfolino-acetonitrilo-metilsulfato (MMA) así como el sorbitol y el manitol acetilados o bien sus mezclas (SOR-MAN), los derivados acilados de azúcar, especialmente la pentaacetilglucosa (PAG), pentaacetilfructosa, tetraacetilxilosa y octaacetilactosa así como la glucamina N-alquilada, acetilada y la gluconolactona, y/o lactama N-acilada, por ejemplo, N-benzoilcaprolactama, los acilacetales y las acilactamas sustituidas por un grupo hidrófilo. También se pueden emplear combinaciones de activadores de blanqueo convencionales.

Siempre que además de los compuestos de nitrilo se puedan emplear otros activadores de blanqueo, se emplearán preferiblemente los activadores de blanqueo del grupo de las alquilendiaminas aciladas varias veces, en particular la tetraacetiletildiamina (TAED), N-acilimida, en particular la N-nonanoilsuccinimida (NOSI), los fenolsulfonatos acilados, en particular el n-nonanoil- o bien iso-nonanoiloxibenzolsulfonato (n- o bien iso-NOBS), la n-metil-morfolinio-acetonitrilo-metilsulfato (MMA).

Adicionalmente a los activadores de blanqueo convencionales o bien en su lugar se pueden emplear también los activadores de blanqueo mencionados. Se trata de sales o bien complejos de metales de transición que refuerzan el blanqueo como, por ejemplo, los complejos de Mn-, Fe-, Co-, Ru o Mo o bien los complejos de carbonilo. Complejos de Mn-, Fe-, Co-, Ru-, Mo-, Ti-, V- y Cu- con ligandos que contienen N así como complejos amínicos de Co-, Fe-, Cu- y Ru.

Los complejos de metales de transición que refuerzan el blanqueo, en particular con átomos centrales Mn, Fe, Co, Cu, Mo, V, Ti y/o Ru, se eligen preferiblemente del grupo de las sales de manganeso y/o de cobalto y/o de los complejos amínicos de cobalto, de acetato de cobalto, de carbonilo de cobalto, de cloruro de cobalto o de manganeso y de sulfato de manganeso.

La combinación preferida se caracteriza por que el detergente B contiene

- 15 hasta 55% en peso de sustancias estructurales;
- 25 hasta 80% en peso de agua
- 0,1 hasta 15% en peso de blanqueante de oxígeno;
- 0,01 hasta un 5% en peso de activador de blanqueo y/o catalizador de blanqueo.

Respecto al grupo de blanqueantes se encuentran también las sustancias que liberan cloro o bromo como, por ejemplo, el N-bromo y N-cloramida heterocíclicos, el ácido tricloroisocianúrico, tribromoisocianúrico, dibromoisocianúrico y/o dicloroisocianúrico (DICA) y/o sus sales con cationes como el potasio y el sodio. Los compuestos de hidantoína como el 1,3-dicloro-5,5-dimetilhidantoína pertenecen asimismo al grupo de estos blanqueantes.

Los productos de combinación preferidos se caracterizan por que el detergente B contiene

- 15 hasta 55% en peso de sustancias estructurales;
- 25 hasta el 80% en peso de agua
- 0,1 hasta el 15% en peso de blanqueante clorado

Los valores del pH de los detergentes A y B contenidos en el producto de combinación conforme a la invención pueden variar dependiendo de la finalidad de aplicación del producto de combinación y de las sustancias contenidas en este producto de combinación. Así el detergente A tiene preferiblemente un valor de pH (20°C) entre 6,5 y 8,5, preferiblemente entre 7 y 8.

En una primera configuración preferida el producto de combinación se caracteriza porque el detergente B tiene un valor de pH (20°C) entre 4 y 7, preferiblemente entre 5 y 6. El valor del pH (20°C) del detergente líquido A se diferencia del valor del pH (20°C) del detergente líquido B en al menos dos unidades.

Resumiendo se prefieren los productos de combinación que incluyen un medio de envasado y dos detergentes líquidos A y B separados uno del otro en este medio de envasado, de manera que los detergentes líquidos A y B presenten la composición siguiente:

A:

- 10 hasta 75% en peso de sustancias estructurales;
- 24,9 hasta 89,9% en peso de agua
- 0,1 hasta 10% en peso de proteasa; y
- menos de un 0,1% en peso de blanqueante

B:

- 15 hasta 55% en peso de sustancias estructurales;
- 25 hasta 80% en peso de agua
- 0,1 hasta 15% en peso de blanqueante de oxígeno; y
- 0,01 hasta 5% en peso de activador de blanqueo y/o catalizador de blanqueo
- menos de un 0,1% en peso de enzima

que se caracteriza por que el detergente líquido A tiene un valor de pH (20°C) entre 6 y 9, mientras que el detergente líquido B tiene un valor de pH (20°C) entre 4 y 7, de manera que el valor del pH (20°C) del detergente líquido A se diferencia en al menos dos unidades del pH del detergente B, donde el detergente líquido A contiene en total un 0,1 hasta un 10% en peso de enzima.

5

En otra configuración preferida alternativa el producto de combinación conforme a la invención se caracteriza por que el detergente B tiene un valor de pH (20°C) entre 9,5 y 14, preferiblemente entre 10 y 12, por lo que se prefiere que el valor del pH (20°C) del detergente líquido A se diferencia en dos unidades del pH del detergente B.

10 Además se prefiere que los productos de combinación que comprendan un envase y dos detergentes A y B separados en el envase presenten la composición siguiente:

A:

- 10 hasta 75% en peso de sustancias estructurales;
- 15 - 24,9 hasta 89,9% en peso de agua;
- 0,1 hasta 10% en peso de proteasa y

B:

- 15 hasta 55% en peso de sustancias estructurales;
- 20 - 25 hasta 80% en peso de agua;
- 0,1 hasta 15% en peso de blanqueante clorado

25 que se caracteriza por que el detergente A tiene un valor de pH entre 6 y 9, mientras que el detergente líquido B tiene un valor de pH (20°C) entre 9,5 y 14, de manera que el valor del pH (20°C) del detergente líquido A se diferencia en al menos dos unidades del pH del detergente B. En lo que se refiere a otras características consultar la reivindicación 1.

30 El ajuste de los valores del pH de los detergentes líquidos A y B tiene una gran importancia en la potencia limpiadora del producto de combinación resultante. Por ello los productos de combinación se caracterizan por que el valor del pH (20°C) del detergente líquido A se diferencia del valor del pH del detergente líquido B en al menos dos unidades.

35 Para el ajuste de los valores del pH y para mejorar la potencia limpiadora los detergentes líquidos B contienen además soportes alcalinos. Otro objetivo de la presente solicitud es pues un producto de combinación que comprenda un elemento de envasado con dos cámaras receptoras separadas una de otra, así como dos detergentes líquidos A y B separados uno de otro ubicados en estas cámaras, que tengan la composición:

A:

- 10 hasta 75% en peso de sustancias estructurales;
- 40 - 24,9 hasta 89,9% en peso de agua;
- 0,1 hasta 10% en peso de proteasa y

B:

- 15 hasta 55% en peso de sustancias estructurales;
- 25 hasta 80% en peso de agua;
- 45 - 0,1 hasta 15% en peso de blanqueante clorado
- -0,1 hasta 10% en peso de soporte alcalino

50 que se caracterice por que el detergente A tiene un valor de pH (20°C) entre 6 y 9, mientras que el detergente líquido B tiene un valor de pH (20°C) entre 9,5 y 14. En lo que se refiere a otras características consultar la reivindicación 1.

55 Como soportes alcalinos son válidos por ejemplo los hidróxidos, preferiblemente los hidróxidos de metales alcalinos, los carbonatos, los bicarbonatos o sesquicarbonatos, preferiblemente los carbonatos de metales alcalinos o los bicarbonatos de metales alcalinos o los sesquicarbonatos de metales alcalinos, de manera que en el sentido de esta invención se emplean preferiblemente los hidróxidos de metales alcalinos y los carbonatos alcalinos, en particular el hidróxido sódico, hidróxido potásico, carbonato de sodio, bicarbonato de sodio o sesquicarbonato de sodio.

60 Los hidróxidos de metales alcalinos se emplean preferiblemente en los detergentes A y/o B solamente en cantidades pequeñas, preferiblemente en cantidades inferiores al 10% en peso, en particular inferiores al 6% en peso, preferiblemente por debajo del 5% en peso, muy especialmente entre el 0,1 y el 5% en peso y muy en particular entre el 0,5 y el 5% en peso, respecto al peso total del detergente B. Se prefieren especialmente los productos de combinación en los cuales el detergente A, respecto a su peso total, contiene menos del 0,5% en peso de hidróxidos de metales alcalinos y preferiblemente no contiene hidróxidos.

Se prefiere especialmente el empleo de soportes alcalinos del grupo de los carbonatos y/o bicarbonatos, preferiblemente los carbonatos alcalinos, en especial el carbonato sódico, en cantidades de 0,1 hasta un 15% en peso, preferiblemente de un 0,2 hasta un 10% en peso, y en particular del 0,5 hasta del 8% en peso, respecto al peso de detergente B. Se prefieren especialmente los productos de combinación en los cuales el detergente A, respecto a su peso total, contiene menos del 0,5% en peso y en particular ningún carbonato y bicarbonato y sesquicarbonato.

Los productos anteriormente descritos se caracterizan frente a los medios convencionales de composición similar por una mayor potencia limpiadora de impurezas secas y/o calcinadas sobre superficies duras.

El objetivo de esta solicitud es el empleo de productos de combinación conforme a la invención para la limpieza de impurezas secas y/o calcinadas, preferiblemente de superficies duras. El objetivo de esta solicitud es en particular el empleo de productos de combinación conforme a la invención para la limpieza de impurezas secas y/o calcinadas, especialmente para la limpieza de impurezas secas y/o calcinadas en los lavavajillas.

Entre el grupo de impurezas secas y/o calcinadas se encuentran los depósitos de almidón secos, como copos de avena o los residuos calcinados de frenadas que incluyen por ejemplo además de restos de fécula como pasta o patatas también restos de carne.

Sorprendentemente se ha constatado que la potencia limpiadora de productos de combinación conforme a la invención puede mejorar mediante la adición de disolventes orgánicos. El objetivo preferido de la presente solicitud son por tanto los productos de combinación conforme a la invención que se caracterizan por que al menos uno de los detergentes A o B contiene un disolvente orgánico.

Estos disolventes orgánicos proceden, por ejemplo, de los grupos de mono-alcoholes, dioles, trioles, o polioles, de los éteres, ésteres y/o amidas. Se prefieren especialmente los disolventes orgánicos que son solubles en agua, de manera que los disolventes "solubles en agua" en el sentido de la presente invención son aquellos disolventes que a temperatura ambiente son totalmente miscibles con agua, es decir sin vacíos de mezcla.

Los disolventes orgánicos que se pueden emplear en medios conforme a la invención proceden preferiblemente del grupo de alcoholes mono o plurivalentes, alcanolaminas o éteres de glicol, siempre que se encuentren en un margen de concentración miscible con agua. Preferiblemente los disolventes se eligen del grupo formado por el etanol, n- ó i-propanol, butanoles, glicol, propano- o butanodiol, glicerina, diglicol, propil- o butildiglicol, hexilenglicol, éter metílico de etilenglicol, éter etílico de etilenglicol, éter propílico de etilenglicol, éter mono-n-butílico de etilenglicol, éter metílico de dietilenglicol, éter etílico de DI-etilenglicol, éter metílico, -etilico o propílico de propilenglicol, éter etílico o metílico de dipropilenglicol, metoxi-, etoxi- ó butoxitriglicol, 1-butoxi-etoxi-2-propanol, 3-metil-3-metoxibutanol, éter t-butílico de propilenglicol así como mezclas de estos disolventes.

Como especialmente eficaces por su potencia limpiadora y en lo que se refiere a su potencia limpiadora de impurezas blanqueables se emplean los disolventes orgánicos del grupo de las aminas orgánicas y/o de las alcanolaminas.

Como aminas orgánicas se prefieren en particular las alquilaminas secundarias y primarias, las alquilenaminas así como mezclas de estas aminas orgánicas. En el grupo de alquilaminas primarias preferidas se encuentran la mono-metilamina, monoetilamina, la monopropilamina, monobutilamina, monopentilamina y ciclohexilamina. Respecto al grupo de alquilaminas secundarias preferidas se destaca la dimetilamina.

Las alcanolaminas preferidas son en particular las alcanolaminas primarias, secundarias y terciarias así como sus mezclas. Las alcanolaminas especialmente preferidas son la monoetanolamina (2-aminoetanol, MEA), monoisopropanolamina, dietiletanolamina (2-(dietilamino)-etanol). Las alcanolaminas secundarias especialmente preferidas son la dietanolamina (2,2'-iminodietanol, DEA, bis(2-hidroxietil)amina), N-metil-dietanolamina, N-etil-dietanolamina, diisopropanolamina y morfolina. Se prefieren especialmente las alcanolaminas terciarias como la trietanolamina y la triisopropanolamina.

Se prefieren los productos de combinación que se caracterizan por que contienen un disolvente orgánico, que se suele tratar de una amina orgánica y/o una alcanolamina, preferiblemente una monoetanolamina, donde la proporción en peso de agua frente a amina orgánica y/o alcanolamina en el detergente A ó B suele ser superior a 1:1, preferiblemente mayor de 2:1 y en particular mayor de 5:1.

Los productos de combinación especialmente preferidos contienen entre un 0,1 y un 10% en peso, preferiblemente entre un 0,5 y un 8% en peso y en particular entre un 1,5 y un 6% en peso de un disolvente orgánico del grupo de las aminas orgánicas y de las alcanolaminas respecto al peso total del producto de combinación. Se prefieren especialmente los productos de combinación cuyo detergente líquido B, respecto al peso total del detergente B, presenta un porcentaje en peso de un disolvente orgánico del grupo de las aminas y alcanolaminas orgánicas entre el 0,1 y el 10% en peso, preferiblemente entre un 0,5 y un 8% en peso y en particular entre un 1,5 y un 6% en peso, mientras

que el porcentaje en peso del disolvente orgánico del grupo de las aminas orgánicas y de las alcanolaminas en el detergente líquido A respecto al peso total del detergente líquido A, es preferiblemente inferior al 5% en peso, en particular inferior al 3% en peso, y muy en particular inferior al 1% en peso y en especial inferior al 0,1% en peso y especialmente el detergente A no contiene ningún disolvente orgánico del grupo de las aminas orgánicas y alcano-

laminas.

Los medios conforme a la invención anteriormente descritos pueden contener además de las sustancias anteriormente descritas otras sustancias activas en el lavado, preferiblemente sustancias activas en el lavado procedentes del grupo de tensoactivos, polímeros, activadores del blanqueo, inhibidores de la corrosión, elementos auxiliares en la disgregación, sustancias aromáticas y portadores de perfume, colorantes y conservantes. Estas sustancias preferidas se han descrito a continuación.

En el grupo de tensoactivos se encuentran los tensoactivos no iónicos, aniónicos, catiónicos y anfóteros.

Respecto a la capacidad de rendimiento y a la estabilidad de almacenamiento se destacan una serie de productos de combinación:

El producto de combinación que comprende un medio de envasado y dos detergentes líquidos A y B separados uno del otro que se encuentran en el medio de envasado, de la composición

A: según la tabla siguiente

B: según la tabla siguiente

que se caracteriza por que el detergente líquido A tiene un valor de pH (20°C) entre 6 y 9, y por que el valor del pH (20°C) del detergente líquido A se diferencia en al menos dos unidades del valor del pH (20°C) del detergente B.

Número	Detergente A, que contiene	Detergente B, que contiene
1	10 hasta 75% en peso sustancias estructurales; 0,1 hasta 10% en peso de enzimas; 24,9 hasta 89,9% en peso de agua;	10 hasta 74,9% en peso sustancias estructurales; 0,1 hasta 15% en peso de blanqueante; 25 hasta 89,9% en peso de agua;
2	10 hasta 74,9% en peso sustancias estructurales; 0,1 hasta 10% en peso de enzimas; 24,9 hasta 89,8% en peso de agua; 0,01 hasta el 15% en peso de un polímero que contiene grupos de ácido sulfónico	10 hasta 74,9% en peso sustancias estructurales; 0,1 hasta 15% en peso de blanqueante; 25 hasta 89,9% en peso de agua;
3	10 hasta 74,8% en peso sustancias estructurales; 0,1 hasta 10% en peso de enzimas; 24,9 hasta 89,7% en peso de agua; 0,2 hasta el 10,0% en peso de tensoactivo no iónico	10 hasta 74,9% en peso sustancias estructurales; 0,1 hasta 15% en peso de blanqueante; 25 hasta 89,9% en peso de agua;
4	10 hasta 74,7% en peso sustancias estructurales; 0,1 hasta 10% en peso de enzimas; 24,9 hasta 89,6% en peso de agua; 0,2 hasta el 10,0% en peso de tensoactivo no iónico; 0,01 hasta un 15% en peso de polímero que contiene grupos de ácidos sulfónico	10 hasta 74,9% en peso sustancias estructurales; 0,1 hasta 15% en peso de blanqueante; 25 hasta 89,9% en peso de agua;
5	10 hasta 75% en peso sustancias estructurales; 0,1 hasta 10% en peso de enzimas; 24,9 hasta 89,9% en peso de agua;	10 hasta 74,8% en peso sustancias estructurales; 0,1 hasta 15% en peso de enzimas; 25 hasta 89,8% en peso de agua; 0,01 hasta un 15% en peso de polímero que contiene grupos de ácidos sulfónico
6	10 hasta 74,9% en peso sustancias estructurales; 0,1 hasta 10% en peso de enzimas; 24,9 hasta 89,8% en peso de agua; 0,01 hasta un 15% en peso de polímero que contiene grupos de ácidos sulfónico	10 hasta 74,8% en peso sustancias estructurales; 25 hasta 89,8% en peso de agua; 0,1 hasta el 15% en peso de blanqueante; 0,01 hasta un 15% en peso de polímero que contiene grupos de ácidos sulfónico
7	10 hasta 74,8% en peso sustancias estructurales; 0,1 hasta 10% en peso de enzimas; 24,9 hasta 89,7% en peso de agua; 0,2 hasta 10,0% de tensoactivo no iónico	10 hasta 74,8% en peso sustancias estructurales; 0,1 hasta 15% en peso de blanqueante; 25 hasta 89,8% en peso de agua; 0,01 hasta un 15% en peso de polímero que contiene grupos de ácidos sulfónico

(cont.)

8	10 hasta 74,7% en peso sustancias estructurales; 0,1 hasta 10% en peso de enzimas; 24,9 hasta 89,6% en peso de agua; 0,2 hasta 10,0 de tensoactivo no iónico; 0,01 hasta 15% en peso de polímero que contiene grupos de ácido sulfónico	10 hasta 74,8% en peso sustancias estructurales; 0,1 hasta 15% en peso de blanqueante; 25 hasta 89,8% en peso de agua; 0,01 hasta un 15% en peso de polímero que contiene grupos de ácidos sulfónico
9	10 hasta 75 en peso sustancias estructurales; 0,1 hasta 10% en peso de enzimas; 24,9 hasta 89,9 en peso de agua;	10 hasta 74,8% en peso sustancias estructurales; 0,1 hasta 15% en peso de blanqueante; 25 hasta 89,8% en peso de agua; 0,1 hasta un 10% en peso de alcanolamina
10	10 hasta 74,9% en peso sustancias estructurales; 0,1 hasta 10% en peso de enzimas; 24,9 hasta 89,6% en peso de agua; 0,01 hasta 15% en peso de polímero que contiene grupos de ácido sulfónico	10 hasta 74,8% en peso sustancias estructurales; 0,1 hasta 15% en peso de blanqueante; 25 hasta 89,8% en peso de agua; 0,1 hasta un 10% en peso de alcanolamina
11	10 hasta 74,8% en peso sustancias estructurales; 0,1 hasta 10% en peso de enzimas; 24,9 hasta 89,7% en peso de agua; 0,2 hasta 10,0 de tensoactivo no iónico	10 hasta 74,8% en peso sustancias estructurales; 0,1 hasta 15% en peso de blanqueante; 25 hasta 89,8% en peso de agua; 0,1 hasta un 10% en peso de alcanolamina
12	10 hasta 74,7% en peso sustancias estructurales; 0,1 hasta 10% en peso de enzimas; 24,9 hasta 89,6% en peso de agua; 0,2 hasta 10,0 de tensoactivo no iónico 0,01 hasta 15% en peso de polímero que contiene grupos de ácido sulfónico	10 hasta 74,8% en peso sustancias estructurales; 0,1 hasta 15% en peso de blanqueante; 25 hasta 89,8% en peso de agua; 0,1 hasta un 10% en peso de alcanolamina
13	10 hasta 75% en peso sustancias estructurales; 0,1 hasta 10% en peso de enzimas; 24,9 hasta 89,9% en peso de agua;	10 hasta 74,7% en peso sustancias estructurales; 0,1 hasta 15% en peso de blanqueante; 25 hasta 89,7 en peso de agua; 0,01 hasta un 15% en peso de polímero que contiene grupos de ácido sulfónico; 0,1 hasta 10% en peso de alcanolamina
14	10 hasta 74,9% en peso sustancias estructurales; 0,1 hasta 10% en peso de enzimas; 24,9 hasta 89,8% en peso de agua; 0,01 hasta 15% en peso de polímero que contiene grupos de ácido sulfónico	10 hasta 74,7% en peso sustancias estructurales; 0,1 hasta 15% en peso de blanqueante; 25 hasta 89,7 en peso de agua; 0,01 hasta 15% en peso de polímero que contiene grupos de ácido sulfónico; 0,1 hasta un 10% en peso de alcanolamina
15	10 hasta 74,8% en peso sustancias estructurales; 0,1 hasta 10% en peso de enzimas; 24,9 hasta 89,7% en peso de agua; 0,2 hasta 10,0 de tensoactivo no iónico	10 hasta 74,7% en peso sustancias estructurales; 0,1 hasta 15% en peso de blanqueante; 25 hasta 89,7 en peso de agua; 0,01 hasta 15% en peso de polímero que contiene grupos de ácido sulfónico; 0,1 hasta un 10% en peso de alcanolamina
16	10 hasta 74,7% en peso sustancias estructurales; 0,1 hasta 10% en peso de enzimas; 24,9 hasta 89,6% en peso de agua; 0,2 hasta 10,0 de tensoactivo no iónico; 0,01 hasta 15% en peso de polímero que contiene grupos de ácido sulfónico	10 hasta 74,7% en peso sustancias estructurales; 0,1 hasta 15% en peso de blanqueante; 25 hasta 89,7 en peso de agua; 0,01 hasta 15% en peso de polímero que contiene grupos de ácido sulfónico; 0,1 hasta un 10% en peso de alcanolamina
17	10 hasta 75% en peso sustancias estructurales; 0,1 hasta 10% en peso de enzimas; 24,9 hasta 89,9% en peso de agua;	10 hasta 74,8% en peso sustancias estructurales; 0,1 hasta 15% en peso de blanqueante; 25 hasta 89,8% en peso de agua; 0,01 hasta 8% en peso de polímero catiónico y/o anfótero;
18	10 hasta 74,9% en peso sustancias estructurales; 0,1 hasta 10% en peso de enzimas; 24,9 hasta 89,8% en peso de agua; 0,01 hasta 15% en peso de polímero que contiene grupos de ácido sulfónico	10 hasta 74,8% en peso sustancias estructurales; 0,1 hasta 15% en peso de blanqueante; 25 hasta 89,8% en peso de agua; 0,01 hasta 8% en peso de polímero catiónico y/o anfótero;

(cont.)

19	10 hasta 74,8% en peso sustancias estructurales; 0,1 hasta 10% en peso de enzimas; 24,9 hasta 89,7% en peso de agua; 0,2 hasta 10,0 de tensoactivo no iónico	10 hasta 74,8% en peso sustancias estructurales; 0,1 hasta 15% en peso de blanqueante; 25 hasta 89,8% en peso de agua; 0,01 hasta 8% en peso de polímero catiónico y/o anfótero;
20	10 hasta 74,7% en peso sustancias estructurales; 0,1 hasta 10% en peso de enzimas; 24,9 hasta 89,6% en peso de agua; 0,2 hasta 10,0 de tensoactivo no iónico; 0,01 hasta 15% en peso de polímero que contiene grupos de ácido sulfónico	10 hasta 74,8% en peso sustancias estructurales; 0,1 hasta 15% en peso de blanqueante; 25 hasta 89,8 en peso de agua; 0,01 hasta 8% en peso de polímero catiónico y/o anfótero
21	10 hasta 75% en peso sustancias estructurales; 0,1 hasta 10% en peso de enzimas; 24,9 hasta 89,9% en peso de agua;	10 hasta 74,7% en peso sustancias estructurales; 0,1 hasta 15% en peso de blanqueante; 25 hasta 89,7 en peso de agua; 0,01 hasta 15% en peso de polímero que contiene grupos de ácido sulfónico; 0,01 hasta un 8% en peso de polímero catiónico y/o anfótero
22	10 hasta 74,9% en peso sustancias estructurales; 0,1 hasta 10% en peso de enzimas; 24,9 hasta 89,8% en peso de agua; 0,01 hasta 15% en peso de polímero que contiene grupos de ácido sulfónico	10 hasta 74,7% en peso sustancias estructurales; 0,1 hasta 15% en peso de blanqueante; 25 hasta 89,7 en peso de agua; 0,01 hasta 15% en peso de polímero que contiene grupos de ácido sulfónico; 0,01 hasta un 8% en peso de polímero catiónico y/o anfótero
23	10 hasta 74,8% en peso sustancias estructurales; 0,1 hasta 10% en peso de enzimas; 24,9 hasta 89,7% en peso de agua; 0,2 hasta 10,0 de tensoactivo no iónico	10 hasta 74,7% en peso sustancias estructurales; 0,1 hasta 15% en peso de blanqueante; 25 hasta 89,7 en peso de agua; 0,01 hasta 15% en peso de polímero que contiene grupos de ácido sulfónico; 0,01 hasta un 8% en peso de polímero catiónico y/o anfótero
24	10 hasta 74,7% en peso sustancias estructurales; 0,1 hasta 10% en peso de enzimas; 24,9 hasta 89,6% en peso de agua; 0,2 hasta 10,0 de tensoactivo no iónico	10 hasta 74,7% en peso sustancias estructurales; 0,1 hasta 15% en peso de blanqueante; 25 hasta 89,7 en peso de agua; 0,01 hasta 15% en peso de polímero que contiene grupos de ácido sulfónico; 0,01 hasta un 8% en peso de polímero catiónico y/o anfótero
25	10 hasta 75% en peso sustancias estructurales; 0,1 hasta 10% en peso de enzimas; 24,9 hasta 89,9% en peso de agua;	10 hasta 74,7% en peso sustancias estructurales; 0,1 hasta 15% en peso de blanqueante; 25 hasta 89,7 en peso de agua; 0,01 hasta 10% en peso de alcanolamina; 0,01 hasta un 8% en peso de polímero catiónico y/o anfótero
26	10 hasta 74,9% en peso sustancias estructurales; 0,1 hasta 10% en peso de enzimas; 24,9 hasta 89,8% en peso de agua; 0,01 hasta 15% en peso de polímero que contiene grupos de ácido sulfónico	10 hasta 74,7% en peso sustancias estructurales; 0,1 hasta 15% en peso de blanqueante; 25 hasta 89,7 en peso de agua; 0,1 hasta 10% en peso de alcanolamina; 0,01 hasta un 8% en peso de polímero catiónico y/o anfótero
27	10 hasta 74,8% en peso sustancias estructurales; 0,1 hasta 10% en peso de enzimas; 24,9 hasta 89,7% en peso de agua; 0,2 hasta 10,0 de tensoactivo no iónico	10 hasta 74,7% en peso sustancias estructurales; 0,1 hasta 15% en peso de blanqueante; 25 hasta 89,7 en peso de agua; 0,1 hasta 10% en peso de alcanolamina; 0,01 hasta un 8% en peso de polímero catiónico y/o anfótero
28	10 hasta 74,7% en peso sustancias estructurales; 0,1 hasta 10% en peso de enzimas; 24,9 hasta 89,6% en peso de agua; 0,2 hasta 10,0 de tensoactivo no iónico;	10 hasta 74,7% en peso sustancias estructurales; 0,1 hasta 15% en peso de blanqueante; 25 hasta 89,7 en peso de agua; 0,1 hasta 10% en peso de alcanolamina



	0,01 hasta 15% en peso de polímero que contiene grupos de ácido sulfónico	0,01 hasta 8% en peso de polímero catiónico y/o anfótero
29	10 hasta 75% en peso sustancias estructurales; 0,1 hasta 10% en peso de enzimas; 24,9 hasta 89,9% en peso de agua;	10 hasta 74,6% en peso sustancias estructurales; 0,1 hasta 15% en peso de blanqueante; 25 hasta 89,6 en peso de agua; 0,01 hasta 15% en peso de polímero que contiene grupos de ácido sulfónico 0,1 hasta 10% en peso de alcanolamina; 0,01 hasta 8% en peso de polímero catiónico y/o anfótero
30	10 hasta 74,9% en peso sustancias estructurales; 0,1 hasta 10% en peso de enzimas; 24,9 hasta 89,6% en peso de agua; 0,01 hasta 15% en peso de polímero que contiene grupos de ácido sulfónico	10 hasta 74,6% en peso sustancias estructurales; 0,1 hasta 15% en peso de blanqueante; 25 hasta 89,6 en peso de agua; 0,01 hasta 15% en peso de polímero que contiene grupos de ácido sulfónico; 0,1 hasta 10% en peso de alcanolamina; 0,01 hasta 8% en peso de polímero catiónico y/o anfótero
31	10 hasta 74,8% en peso sustancias estructurales; 0,1 hasta 10% en peso de enzimas; 24,9 hasta 89,7% en peso de agua; 0,2 hasta 10 de tensoactivo no iónico	10 hasta 74,6% en peso sustancias estructurales; 0,1 hasta 15% en peso de blanqueante; 25 hasta 89,6 en peso de agua; 0,01 hasta 15% en peso de polímero que contiene grupos de ácido sulfónico; 0,1 hasta 10% en peso de alcanolamina; 0,01 hasta 8% en peso de polímero catiónico y/o anfótero
32	10 hasta 74,7% en peso sustancias estructurales; 0,1 hasta 10% en peso de enzimas; 24,9 hasta 89,6% en peso de agua; 0,2 hasta 10,0 de tensoactivo no iónico 0,01 hasta 15% en peso de polímero que contiene grupos de ácido sulfónico	10 hasta 74,6% en peso sustancias estructurales; 0,1 hasta 15% en peso de blanqueante; 25 hasta 89,6 en peso de agua; 0,01 hasta 15% en peso de polímero que contiene grupos de ácido sulfónico; 0,1 hasta 10% en peso de alcanolamina; 0,01 hasta 8% en peso de polímero catiónico y/o anfótero

En lo que se refiere a su capacidad de envasado y de dosificación se ha demostrado que se prefieren aquellos productos de combinación en los cuales al menos uno de los detergentes A ó B tiene una viscosidad superior a 10000 mPas, preferiblemente superior a 50000 mPas y en particular mayor de 100000 mPas. Los productos de combinación que se caracterizan por que la viscosidad (Viscosímetro de Brookfield LVT-II a 20 U/min y 20°C, husillo 3) de al menos uno de los detergentes A ó B se encuentra preferiblemente entre 500 y 7000 mPas y en particular entre 1000 y 4000 mPas son los preferidos. La viscosidad de los detergentes preferidos (Viscosímetro de Brookfield LVT-II a 20 U/min y 20°C, husillo 3) equivale a más de 500 mPas, preferiblemente más de 1000 mPas y en particular más de 2000 mPas.

Para alcanzar la viscosidad deseada de la forma de detergente empleada conforme a la invención (solubilidad, potencia limpiadora, estabilidad del gel) se añaden a estos detergentes preferiblemente espesantes, en particular espesantes del grupo del agar-agar, carragenina, tragacanto, goma arábica, alginatos, pectinas, poliosas, harina de guar, harina de algarroba, almidón, dextrinas, gelatinas, caseína, carboximetilcelulosa, éter de harina de núcleos, compuestos poliacrílicos y polimetacrílicos, polímeros de vinilo, ácidos policarboxílicos, poliéter, poliiminas, poliamidas, ácidos silícicos, minerales de arcilla como la montmorillonita, zeolita y ácidos silícicos, de manera que resulta preferible que el detergente contenga el espesante en cantidades entre el 0,1 y el 8% en peso, preferiblemente entre el 0,2 y el 6% en peso, y en particular entre el 0,4 y el 4% en peso respecto al peso total del detergente.

Los polímeros de origen natural que se utilizan en el ámbito de la presente invención son tal como se ha descrito antes, por ejemplo, el agar-agar, carragenina, tragacanto, goma arábica, alginatos, pectinas, poliosas, harina de guar, harina de algarroba, almidón, dextrinas, gelatinas y caseína.

Las sustancias naturales derivadas proceden en general del grupo de los almidones y celulosas modificados, por ejemplo, aquí se mencionan la carboximetilcelulosa y otros éteres de celulosa, la hidroxietil-propilcelulosa y el éter de harina del núcleo.

Un grupo grande de espesantes ampliamente utilizado en los diferentes campos de aplicación son los polímeros

totalmente sintéticos como los compuestos poliacrílicos y polimetacrílicos, los polímeros vinílicos, los ácidos policarboxílicos, poliéteres, poliiminas, poliamidas y poliuretanos. Los espesantes de esta clase de sustancias se conocen en el comercio bajo los nombres comerciales de Acusol®-820 (copolímero de éster de ácido metacrílico (alcohol de esterailo-20-EO)-ácido acrílico, 30% en agua, Rohm & Haas), Dapral®-GT-282-S (éter de alquiloglicol, Akzo), Polímero de Deuterol®-11 (copolímero de ácido dicarboxílico, Schöner GmbH), Deuteron®-XG (heteropolisacárido aniónico a base de beta-O-gluoca, D-manosa, ácido D-glucurónico, Schöner GmbH), Deuteron®-XN (polisacárido no ionógeno, Schöner GmbH), Espesante Dicrylan®-O (aducto de óxido de etileno, 50% en agua/isopropanol, Pfersse Chemie), EMA®-81 y EMA®-91 (copolímero de etileno-anhídrido de ácido maleico, Monsanto), espesante-QR-1001 (emulsión de poliuretano, 19-21% en agua/éter de diglicol, Rohm & Haas), Mirox®-AM (dispersión de copolímero aniónico de ácido acrílico-éster de ácido acrílico, 25% en agua, Stockhausen), SER-AD-FX-1100 (Polímero de uretano hidrófobo, Servo Delden), Shellflo®-S (polisacárido de alto peso molecular, estabilizado como formaldehído, Shell), así como Shellflo®-XA (Biopolímero de xantano, estabilizado con formaldehído).

Los productos de combinación conforme a la invención incluyen además de detergentes líquidos A y B un envase. En este envase los detergentes A y B están separados uno de otro, es decir no presentan límites de fase conjuntos sino que se encuentran en zonas separadas del envase.

Es adecuado por ejemplo, un recipiente de dos o varias cámaras. Dicho recipiente presenta normalmente un volumen global entre 100 y 5000 ml, preferiblemente entre 200 y 2000 ml. El volumen de cada una de las cámaras oscila entre 50 y 2000 ml, preferiblemente entre 100 y 1000 ml. Los recipientes de dos o más cámaras presentan forma de frasco.

Para dosificar el detergente líquido el recipiente de dos o más cámaras dispone preferiblemente de un pico, que suele ser un pico para todos los líquidos contenidos en el frasco. Sin embargo, se prefieren los recipientes de dos o más cámaras, en los cuales cada cámara del recipiente dispone de su propio pico. Con una configuración de este tipo se evita una contaminación por las sustancias contenidas en cada una de las cámaras.

Los productos de combinación conforme a la invención se caracterizan por que el envase consiste en un recipiente de dos o más cámaras, de manera que preferiblemente cada una de las cámaras receptoras del envase dispone de un pico.

En una configuración alternativa el envase puede consistir en un recipiente de dos o más cámaras solubles en agua, por ejemplo, una bolsa soluble en agua con dos o más cámaras o departamentos de recogida separados uno del otro.

El cuerpo de embutición profunda puede tener dos, tres o más cámaras de recogida. Estas cámaras de recogida se podrán disponer una junto a otra o bien una sobre la otra.

Como materiales de envasado para los recipientes solubles en agua son adecuados los polímeros solubles en agua como, por ejemplo, el éter de celulosa, las pectinas, los polietilenglicoles, alcoholes de polivinilo, la polivinilpirrolidona, los alginatos, gelatinas o almidones.

En el caso de bolsas solubles en agua se trata especialmente de cuerpos de embutición profunda o de cuerpos fundidos por inyección.

Por "cuerpos de embutición profunda" se entiende en el ámbito de la presente invención que se trata de recipientes que se obtienen por embutición profunda de un material envolvente tipo lámina. La embutición profunda se realiza preferiblemente colocando el material envolvente sobre una cubeta o molde receptora que se encuentra en una de las matrices que se forman en el plano de la embutición profunda y se moldea el material envolvente en esta cubeta receptora ejerciendo una presión y/o un vacío. El material envolvente puede antes o durante el moldeado ser tratado con calor o bien con algún disolvente y/o acondicionado a temperaturas y humedades de aire relativas modificadas frente a las condiciones del entorno. El efecto de presión se puede conseguir mediante dos piezas de una herramienta, que se comportan como la parte positiva y negativa de la misma y moldean una película colocada entre las mismas. Sin embargo como fuerzas de compresión hay que tener en cuenta la acción de la presión del aire y/o del propio peso de la lámina y/o el propio peso de una sustancia activa colocada sobre la parte superior de la lámina.

Los materiales que sufren una embutición profunda son fijados mediante la aplicación de un vacío dentro de la cubeta receptora a una forma espacial conseguida a través del proceso de embutición profunda. El vacío se aplica de forma continuada preferiblemente, desde la embutición profunda hasta el llenado y en particular hasta la división de las cámaras de recogida. Con un éxito comparable es posible también el empleo de un vacío no continuado, por ejemplo, para la embutición profunda de las cámaras de recogida y (tras una interrupción) antes y durante el llenado de las cámaras de recogida. El llenado continuo o discontinuo puede variar en cuanto a su intensidad y por ejemplo al principio del proceso (en la embutición profunda de la lámina) se recogen valores más elevados que al final del

mismo (en el llenado, precintado o separación).

Tal como se ha mencionado antes, el material envolvente puede ser tratado antes o durante el moldeado en las cubetas de recogida por acción del calor. El material envolvente, preferiblemente una película polimérica soluble en agua o dispersable en agua, se calienta hasta 5 segundos, preferiblemente de 0,1 a 4 segundos, en particular de 0,2 a 3 segundos y en especial de 0,4 a 2 segundos a temperaturas superiores a 60°C, preferiblemente por encima de 80°C, en particular entre 100 y 120°C y en especial a temperaturas entre 105 y 115°C. Para vaciar o purgar este calor, pero en particular para purgar el calor que ha penetrado en las cámaras receptoras embutidas a través del medio (por ejemplo por fusión), es preferible enfriar las matrices empleadas y las cubetas receptoras que se encuentran en estas matrices. El enfriamiento se realiza preferiblemente a temperaturas inferiores a 20°C, preferiblemente por debajo de 15°C, en particular a temperaturas entre 2 y 14°C y en especial a temperaturas entre 4 y 12°C. El enfriamiento se realiza de forma continuada antes de iniciar el proceso de embutición profunda hasta el sellado y la división de las cámaras receptoras. Para el enfriamiento se emplean líquidos especiales, en particular agua que se hace circular por unas tuberías refrigeradas especiales.

Este enfriamiento tiene asimismo la ventaja de que evita la contracción de los recipientes que han sufrido la embutición profunda, de manera que no solamente mejora la óptica del producto del proceso, sino que al mismo tiempo también se evita la salida del medio que llena la cámara por el borde de la misma, por ejemplo, en las zonas de sellado de la cámara. Se evitan con ello los problemas en el precintado de las cámaras rellenas.

En el método de embutición profunda se puede distinguir entre el método, en el cual el material envolvente es conducido en horizontal desde una estación de moldeo para el llenado y/o precintado y/o la división en cámaras, y el método en el cual el material envolvente transcurre por un rodillo o cilindro de matrices que gira de forma continuada (si fuera el caso con un rodillo o cilindro en forma de punzón, que conduce el sello superior moldeante hacia las cavidades del rodillo). La primera variante del proceso mencionada, es decir la de base plana tiene la modalidad continua y la discontinua y en general se lleva a cabo de forma continua empleando un rodillo de moldeo. Todos los métodos de embutición profunda son adecuados para fabricar el medio de envasado preferido conforme a la invención. Las cubetas de recogida que se encuentran en las matrices pueden disponerse "en serie" o desplazadas.

Los recipientes solubles en agua también se pueden fabricar mediante el moldeo por inyección. El moldeo por inyección se caracteriza por el moldeado de una masa de manera que la masa contenida en un cilindro se ablanda por la acción del calor y fluye bajo la presión a través de una tobera en el espacio hueco de una herramienta previamente cerrada. El método se emplea principalmente en masas de moldeo no endurecibles, que se solidifican al enfriarse en la herramienta. El moldeo por inyección es un método moderno muy económico para fabricar objetos moldeados sin arranque de viruta y es especialmente adecuado para el acabado automatizado de la materia. En el funcionamiento práctico, se calienta el material de moldeo termoplástico (polvo, granos, pastas, cubos etc.) hasta que fluye (a 180°C) y se inyecta luego a una presión elevada (hasta 140 MPa) en moldes huecos de dos piezas, cerrados, es decir moldes huecos preferiblemente enfriados por agua, que constan de troquel (antes matriz) y núcleo (antes punzón), preferiblemente formas huecas enfriadas por agua, donde se enfrían y solidifican. Se emplean máquinas de moldeo por fundición de matraces y tornillos.

Los productos de combinación conforme a la invención que se caracterizan por que el material de envasado es un recipiente soluble en agua con dos cámaras recogedoras separadas una de la otra, son los preferidos.

Si se preparan los detergentes A ó B en los recipientes solubles en agua, estos tendrán aparte de los datos mencionados antes, preferiblemente una viscosidad superior a 10000 mPas, preferiblemente mayor de 50000 mPas y en particular superior a 100000 mPas. Es preferible que los productos de combinación que se caracterizan por que en un medio de envasado existen dos cámaras recogedoras separadas una de la otra, de manera que la viscosidad (Viscosímetro de Brookfield LVT-II a 20 U/min y 20°C, husillo 3) de al menos uno de los detergentes A ó B se encuentra preferiblemente entre 5000 y 200000 mPas, en particular entre 10000 y 150000 mPas y especialmente entre 20000 y 100000, son los preferidos conforme a la invención

La dosificación de ambos detergentes líquidos A y B puede realizarse por ejemplo en la cámara dosificadora en la puerta o bien en un recipiente adicional en el interior de la lavaplatos o directamente sobre la vajilla sucia. Alternativamente, ambos detergentes pueden ser dosificados también en una de las paredes interiores del lavavajillas, por ejemplo, el lateral interior de la puerta.

El detergente B presenta un contenido en blanqueante entre 0,1 y 15% en peso. Es preferible que el contenido en blanqueante del detergente B respecto al peso total del detergente B se sitúe entre el 0,5 y el 15% en peso, preferiblemente entre el 2,0 y el 15% en peso, en particular entre el 3 y el 12% en peso y en especial entre el 5 y el 10% en peso. El contenido en blanqueante del detergente A es inferior al 0,1% en peso. Los métodos especialmente preferidos se caracterizan por que el detergente A no contiene blanqueante.

Las sustancias que se encuentran en el grupo de los blanqueantes ya se han descrito con anterioridad. Para evitar repeticiones se hace referencia aquí a las configuraciones anteriores.

- 5 Se prefieren los métodos en los que el detergente B corresponde al 0,1 hasta el 15% en peso de un blanqueante clorado. La limpieza mecánica de la vajilla en un lavavajillas incluye un proceso de lavado previo y un proceso de lavado, que se caracterizan porque en el proceso de lavado en dos momentos seguidos t1 y t2, se dosifican dos detergentes líquidos A y B de la composición:

A

- 10 - 10 hasta 75% de sustancias estructurales  
- 0,1 hasta 10% en peso de proteasa (s);  
- 24,9 hasta 89,9% en peso de disolvente, y

B

- 15 - 10 hasta 74,9% de sustancias estructurales  
- 0,1 hasta 15% en peso de proteasa (s);  
- 25 hasta 89,9% en peso de disolvente, y

- 20 donde el detergente líquido A presenta un valor de pH (20°C) entre 6 y 9 y se ha dosificado en t1, mientras que el detergente B tiene un valor de pH (20°C) entre 9 y 14 y se ha dosificado en t2.

- 25 La realización de este método preferido se lleva a cabo en el interior de un lavavajillas convencional. El programa de limpieza puede ser elegido y fijado por el usuario antes de realizar el programa de lavado del lavavajillas. El programa de limpieza del lavavajillas que se emplea en este método preferido incluye al menos un proceso de lavado previo y uno de limpieza. Se prefieren los programas de limpieza que incluyen otros procesos de limpieza o enjuagado, por ejemplo un proceso de aclarado. El método no se limita únicamente a aquellos programas de limpieza que constan exclusivamente de un proceso de lavado previo y de un proceso de limpieza.

- 30 El método es parte de un programa de limpieza que engloba un proceso de lavado previo, un proceso de limpieza así como un proceso de aclarado. Los programas de limpieza de los lavavajillas automáticos se diferencian en lo que se refiere a su duración, su consumo de agua y la temperatura del baño de limpieza. El método se lleva a cabo en unión a los programas de limpieza, en los cuales se calienta el baño de lavado durante el proceso de limpieza.

- 35 En una configuración preferida del método, el proceso de limpieza durante el cual se añaden los detergentes A y B al espacio interior del lavavajillas, se caracteriza por que en su funcionamiento la temperatura del baño de lavado asciende a valores superiores a 30°C, preferiblemente superiores a 40°C y en particular superiores a 50°C.

- 40 La temperatura del baño de lavado en el momento t1 se sitúa en una configuración preferida entre 12 y 45°C, preferiblemente entre 15 y 40°C y en particular entre 20 y 35°C, mientras que la temperatura del baño de lavado en el momento t2 se sitúa preferiblemente entre 30 y 65°C, preferiblemente entre 35 y 60°C y en particular entre 40 y 55°C.

- 45 En el momento de la dosificación de los detergentes A y B el baño de lavado puede presentar temperaturas diferentes o iguales. Se prefiere que la temperatura del baño de lavado en el momento t1 sea diferente de la temperatura del baño de lavado en el momento t2, de manera que la temperatura en el momento t1 pueda ser superior o inferior a la temperatura en el momento t2. Los resultados de la limpieza especialmente preferidos se podrían conseguir en los métodos en los cuales la temperatura del baño de lavado en el momento t1 se encuentra por debajo de la temperatura del baño de lavado en el momento t2. Se prefieren dichos métodos.

- 50 Para optimizar la potencia limpiadora en el método conforme a la invención la temperatura del baño de lavado en el momento t2 debe ser como mínimo de 5°C, preferiblemente como mínimo de 10°C y en particular entre 10 y 40°C, y muy especialmente entre 10 y 20°C superior a la temperatura del baño de lavado en el momento t1.

- 55 La dosificación de ambos detergentes líquidos A y B se lleva a cabo en el transcurso del proceso de limpieza en dos momentos consecutivos t1 y t2, de manera que el detergente A se dosifica en el momento t1 y el detergente B en el momento t2 teniendo en cuenta que t1 es anterior a t2.

- 60 El momento t1 se encuentra preferiblemente dentro de los primeros diez minutos tras el comienzo del proceso de limpieza, preferiblemente en los primeros ocho minutos y en particular en los primeros cinco minutos tras el comienzo del proceso de limpieza.

La diferencia temporal entre los momentos t1 y t2 se sitúa preferiblemente entre 2 y 30 minutos, preferiblemente

entre 4 y 25 minutos y en particular entre 6 y 20 minutos.

Para optimizar la potencia limpiadora en el proceso se ha previsto que los valores de pH de los detergentes de limpieza A y B se mantengan próximos. Los métodos preferidos se caracterizan por que el detergente A tenga un valor de pH (20°C) entre 6,5 y 8,5, preferiblemente entre 7 y 8, mientras que el valor de pH (20°C) de detergente B se encuentra entre 9,5 y 13, preferiblemente entre 10 y 12.

En particular se prefieren los métodos en los cuales el valor del pH (20°C) del detergente líquido A se diferencia del valor del pH(20°C) del detergente líquido B en al menos dos unidades, puesto que en este método se pueden conseguir resultados de limpieza especialmente buenos.

Los detergentes A y B son transportados desde un dosificador autosuficiente hasta el interior del lavavajillas. Por "autosuficiente" se entiende un aparato o dispositivo dosificador, que no es un componente propio del lavavajillas empleado. Dicho dosificador dispone preferiblemente de un recipiente de almacenamiento propio para los detergentes A y B y de un dispositivo dosificado para el transporte y la dosificación de los detergentes A y B al interior del lavavajillas. En una configuración especialmente preferida el dosificador dispone además de un abastecimiento de energía propio.

Los detergentes A y B pueden ser transportados respectivamente a través de un dosificador independiente al interior del lavavajillas. No obstante se prefiere que los detergentes A y B se combinen en un único aparato dosificador. Los detergentes A y B líquidos se encuentran en un recipiente de almacenamiento de dos o más cámaras insoluble en agua. En este recipiente los detergentes están separados espacialmente uno de otro y pasan de este recipiente al espacio interior del lavavajillas. Mediante la separación de los detergentes se evitan las interacciones físicas y químicas de los mismos.

El volumen de las cámaras respectivas del recipiente de almacenamiento es en principio suficiente para la recogida de al menos cinco, preferiblemente al menos diez y en particular al menos 20 unidades de dosificación de un detergente A ó B. Puesto que la cantidad dosificada de detergente A y B en el transcurso de un método de limpieza se encuentra preferiblemente entre 5 y 50 ml, a poder ser entre 10 y 40 ml y en particular entre 10 y 30 ml, el volumen preferido de la cámara de almacenamiento para los detergentes A ó B es como mínimo de 25 ml, preferiblemente de 50 ml y en particular de 100 ml como mínimo. Se prefieren los dosificadores que tienen una cámara para los detergentes A y B, de manera que el volumen de cada una de estas cámaras oscila entre 50 y 1000 ml, preferiblemente entre 100 y 800 ml y en particular entre 200 y 600 ml.

Sorprendentemente se ha constatado que la potencia limpiadora en el método puede verse influida además de por los parámetros mencionados también por la velocidad de dosificación del dosificador. La velocidad de dosificación del dosificador oscila preferiblemente entre 1 y 40 ml por minuto, en particular entre 2 y 30 ml por minuto y especialmente entre 4 y 20 ml por minuto.

Los detergentes A y B empleados en el proceso contienen además otras sustancias estructurales activas en la limpieza o en el lavado. Entre las sustancias estructurales se encuentran las zeolitas, los silicatos, carbonatos, sustancias orgánicas y también los fosfatos en el caso de que no se planteen cuestiones ecológicas. En el texto anterior se menciona con detalle una descripción de tallada de las sustancias estructurales.

Los detergentes líquidos A y/o B contienen preferiblemente un porcentaje en peso de silicato en forma de capa cristalina de fórmula  $\text{NaMSi}_x\text{O}_{2x+1}$  y  $\text{H}_2\text{O}$  del 0,1 al 20% en peso y del 0,2 al 15% en peso, y en particular del 0,4 al 10% en peso, respecto al peso de los respectivos detergentes A ó B.

En el ámbito de la presente invención es preferible que estos silicatos, preferiblemente los silicatos alcalinos, en particular los silicatos alcalinos cristalinos o amorfos, se encuentre en los detergentes líquidos A y/o B en cantidades entre el 2 y el 40% en peso, preferiblemente entre el 3 y el 30% en peso, y en particular entre el 5 y el 25% en peso, respecto al peso del detergente A ó B respectivo.

En el ámbito de la presente invención se emplean los fosfatos como sustancias activas en el lavado en los detergentes líquidos A y/o B, de manera que los productos de combinación preferidos contienen estos fosfatos, preferiblemente los fosfatos de metales alcalinos, en particular el trifosfato pentasódico o pentapotásico (polifosfato de sodio o potasio) en cantidades del 5 al 60% en peso, preferiblemente del 15 al 45% en peso y en particular del 20 al 40% en peso, respecto al peso del detergente correspondiente A ó B.

Como sustancias estructurales orgánicas se han mencionado los policarboxilatos/ácidos policarboxílicos, policarboxilatos poliméricos, ácido asparagínico, poliácetatos, dextrinas, otras sustancias estructurales orgánicas así como los fosfonatos. Estas clases de sustancias ya se han descrito en anteriores apartados del informe.

- Con preferencia especial se emplea como sustancia estructural el ácido cítrico o las sales del ácido cítrico. Los productos de combinación que se caracterizan por que al menos uno de los detergentes A ó B contiene ácido cítrico o una sal de ácido cítrico y el porcentaje en peso del ácido cítrico o de la sal de ácido cítrico, respecto al peso total de detergente, oscila preferiblemente entre un 0,2 y un 12% en peso, en particular entre un 0,2 y un 8% en peso y especialmente entre un 0,2 y un 6% en peso.
- Otra sustancia estructural especialmente preferida es el ácido metilglicindiacético (MGDA). EL método conforme a la invención se caracteriza por que el detergente contiene ácido metilglicindiacético o bien una sal de ácido metilglicindiacético y el porcentaje en peso del ácido metilglicindiacético o de la sal del ácido metilglicindiacético oscila preferiblemente entre un 0,2 y un 12% en peso, en particular entre un 0,2 y un 8% en peso y especialmente entre un 2 y un 6% en peso conforme a la invención.
- El contenido de detergentes en policarboxilatos (co)poliméricos oscila preferiblemente entre un 0,1 y un 10% en peso, en particular entre un 0,2 y un 8% en peso, especialmente entre un 0,4 y un 6% en peso y muy especialmente entre un 0,4 y un 4% en peso.
- La composición empleada en el método como detergente A contiene enzimas como otro componente adicional. Para evitar las repeticiones, en este punto se hace referencia a la descripción realizada con anterioridad en el texto.
- Tal como se ha indicado al principio, el porcentaje en peso de enzimas en el peso total del detergente líquido A oscila entre un 0,1 y un 10% en peso. En los productos de combinación especialmente preferidos el porcentaje en peso de la enzima en el peso total del detergente A oscila entre un 0,2 y un 9% en peso y en particular entre un 0,5 y un 8% en peso.
- Del mismo modo el detergente líquido B puede contener también enzimas, de manera que preferiblemente el contenido en enzimas del detergente B sea inferior al 2% en peso, preferiblemente inferior al 1% en peso, en particular menor al 0,5% en peso y muy especialmente menor al 0,1% en peso. Los métodos especialmente preferidos se caracterizan porque el detergente líquido B no contiene enzimas.
- Se prefieren uno o varios enzimas y/o preparados enzimáticos, preferiblemente preparados líquidos o sólidos de proteasa y/o amilasa. En una configuración especialmente preferida el detergente líquido A contiene una combinación de preparados de proteasa y amilasa.
- En los detergentes A y B empleados en el método son también adecuados además del agua los disolventes orgánicos anteriormente descritos, y se destacan en importancia las aminas orgánicas y/o las alcanolaminas asimismo descritas.
- Los detergentes A y/o B especialmente preferidos contienen, respecto al peso total del correspondiente detergente, entre un 0,1 y un 10% en peso, preferiblemente entre un 0,5 y un 8% en peso y en particular entre un 1,5 y un 6% en peso de un disolvente orgánico del grupo de las aminas orgánicas y de las alcanolaminas. Se prefieren especialmente los métodos en los cuales el detergente líquido B, respecto al peso total del detergente B, presenta un porcentaje en peso de un disolvente orgánico del grupo de las aminas orgánicas y de las alcanolaminas comprendido entre un 0,1 y un 10% en peso, preferiblemente entre un 0,5 y un 8% en peso y en particular entre un 1,5 y un 6% en peso, mientras que el porcentaje en peso de disolvente orgánico del grupo de las aminas orgánicas y de las alcanolaminas en el detergente líquido A respecto al peso total del detergente A, es inferior al 5% en peso, preferiblemente inferior al 3% en peso, en particular inferior al 1% en peso y especialmente inferior al 0,1% en peso, y muy especialmente el detergente A no contiene ningún disolvente orgánico del grupo de aminas orgánicas y alcanolaminas.
- Respecto a su capacidad de dosificación durante el método de limpieza preferido con dosificación temporal se ha demostrado que dichos detergentes presentan una viscosidad superior a 10000 mPas, preferiblemente superior a 50000 mPas y en particular superior a 100000 mPas.

## REIVINDICACIONES

1. Utilización de un producto de combinación, que comprende un medio de empaquetado o envasado y dos detergentes líquidos separados uno del otro en este medio de envasado, A y B de la composición siguiente:

5 A:

- 10 hasta 75% en peso de sustancias estructurales;
- 0,1 hasta 10% en peso de proteasas;
- 24,9 hasta 89,9% en peso de agua; y

10 B:

- 10 hasta 74,9% en peso de sustancias estructurales;
- 0,1 hasta 15% en peso de blanqueante;
- 25 hasta 89,9% en peso de agua;

15 **que se caracteriza por que**

- el detergente líquido A contiene menos de un 0,1% en peso de blanqueante y en total entre un 0,1 y un 10% en peso de enzima y tiene un valor de pH (20°C) entre 6 y 9;
- el detergente líquido B contiene menos de un 0,1% en peso de enzima y presenta un valor de pH (20°C) que se diferencia en al menos dos unidades del valor del pH (20°C) del detergente A.

como un detergente durante el lavado a máquina.

2. Utilización conforme a la reivindicación 1, **que se caracteriza por que** el detergente A tiene un valor de pH (20°C) entre 6,5 y 8,5, preferiblemente entre 7 y 8.

3. Utilización conforme a una de las reivindicaciones 1 ó 2, **que se caracteriza por que** el detergente B tiene un valor de pH (20°C) entre 4 y 7, preferiblemente entre 5 y 6.

4. Utilización conforme a una de las reivindicaciones 1 a 3, **que se caracteriza por que** el detergente B contiene

- 15 a 55% en peso de sustancias estructurales;
- 25 a 80% en peso de agua;
- 0,1 a 15% en peso de blanqueante de oxígeno;
- 0,01 a 5% en peso de activador de blanqueo y/o catalizador de blanqueo

5. Utilización conforme a una de las reivindicaciones 1 ó 2, **que se caracteriza por que** el detergente B tiene un valor de pH entre 9,5 y 14, preferiblemente entre 10 y 12.

6. Utilización conforme a la reivindicación 5, **que se caracteriza por que** el detergente B contiene

- 15 a 55% en peso de sustancias estructurales;
- 25 a 80% en peso de agua;
- 2 al 20% en peso de blanqueante clorado

7. Utilización conforme a una de las reivindicaciones 1 a 6, **que se caracteriza por que** el detergente A contiene entre un 0,2 y un 10% en peso, preferiblemente entre un 0,4 y un 7% en peso y en particular entre un 0,6 y un 6% en peso de tensoactivos no iónicos.

8. Utilización conforme a una de las reivindicaciones 1 a 7, **que se caracteriza por que** al menos uno de los detergentes A ó B contiene un disolvente orgánico.

9. Utilización conforme a la reivindicación 8, **que se caracteriza por que** en lo referente al disolvente orgánico se trata de una amina orgánica, preferiblemente etanolamina, de manera que la relación en peso de agua frente a la amina orgánica en el detergente A o B es mayor de 1:1, preferiblemente mayor de 2:1 y en particular mayor de 5:1.

10. Utilización conforme a una de las reivindicaciones 1 a 9, **que se caracteriza por que** el detergente B contiene un 0,01 hasta un 15% en peso, preferiblemente entre un 0,02 y un 12% en peso y en particular entre un 0,1 y un 8% en peso de uno o varios polímeros activos en el lavado

11. Utilización conforme a una de las reivindicaciones 1 a 10, **que se caracteriza por que** el detergente para lavavajillas contiene ácido diacético de metilglicina o bien una sal del ácido diacético de metilglicina y el porcentaje en peso del ácido diacético de metilglicina o de la sal de ácido diacético de metilglicina se sitúa preferiblemente entre un 0,2 y un 12% en peso, a ser posible entre un 0,2 y un 8% en peso y en particular entre un 0,2 y un 6% en peso.

12. Utilización conforme a una de las reivindicaciones 1 a 11, **que se caracteriza por que** la viscosidad (Viscosímetro de Brookfield LVT-II a 20 U/min y 20°C, eje 3) de al menos uno de los detergentes A o B se sitúa entre 200 y 1000 mPas, preferiblemente entre 500 y 7000 mPas y en particular entre 1000 y 4000 mPas.
- 5 13. Utilización conforme a una de las reivindicaciones 1 a 12, **que se caracteriza por que** en lo que se refiere al medio de envasado se trata de un frasco de dos o varias cámaras, donde preferiblemente cada una de las cámaras receptoras del medio de envasado está provista de un pico.
- 10 14. Utilización conforme a una de las reivindicaciones 1 a 13 para la eliminación de impurezas o sustancias contaminantes blanqueables, preferiblemente contaminantes del té, sobre superficies duras
15. Utilización conforme a una de las reivindicaciones 1 a 13 para la limpieza de contaminantes secos y/o calcinados, en particular para la limpieza en lavavajillas de sustancias contaminantes secas y/o calcinadas.