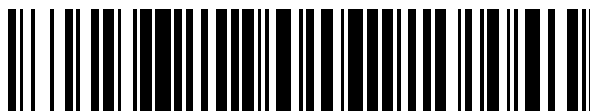


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 380 128**

51 Int. Cl.:

C11D 1/72 (2006.01)

C11D 3/02 (2006.01)

C11D 3/20 (2006.01)

C11D 3/33 (2006.01)

C11D 3/386 (2006.01)

C11D 17/04 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Número de solicitud europea: **07733103 .1**

96 Fecha de presentación: **07.06.2007**

97 Número de publicación de la solicitud: **2024475**

97 Fecha de publicación de la solicitud: **18.02.2009**

54 Título: **Composición detergente**

30 Prioridad:
07.06.2006 GB 0611206

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:
08.05.2012

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:
08.05.2012

73 Titular/es:
RECKITT BENCKISER N.V.
SIRIUSDREEF 14
2132 WT HOOFFDORP, NL

72 Inventor/es:
HOUSMEKERIDES, Chris, Efstathios;
KAISER, Roger y
PFLUG, Jorg

74 Agente/Representante:
Carpintero López, Mario

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).

ES 2 380 128 T3

DESCRIPCIÓN

Composición detergente.

Campo técnico

- 5 La presente invención trata de composiciones detergentes compuestas por coadyuvantes de detergencia sin fosfatos y enzimas. En particular, la presente invención trata de composiciones detergentes compuestas de coadyuvantes de detergencia sin fosfatos, enzimas y un sistema estabilizador para las enzimas. Las composiciones detergentes pueden ser de aplicación especialmente en aplicaciones para lavavajillas y lavado de ropa.

Antecedentes de la invención

- 10 En los últimos años ha habido una tendencia creciente hacia composiciones detergentes más seguras y ecológicas. Esto ha traído consigo el desarrollo de agentes complejantes alternativos (coadyuvantes de detergencia) que se utilizan en lugar de los coadyuvantes de detergencia predominantemente basados en fósforo, ya que estos últimos, por ejemplo, los coadyuvantes de detergencia de fosfato, están a menudo conectados con casos de eutrofización. Por consiguiente, las composiciones detergentes bajas en fosfatos y especialmente las que no tienen fosfatos son cada vez más deseadas. Los términos 'fosfato', 'que contiene fósforo' o 'basado en fósforo' se usan en este documento indistintamente.

15 Sin embargo, los fosfatos pueden unirse a los iones de calcio y magnesio presentes en otros ingredientes en las composiciones detergentes. Ya que pueden actuar como una fuente de alcalinidad junto con otros agentes químicos como los disilicatos, metasilicatos y sosa, se utilizan para regular el líquido de lavado en una operación de lavado, por ejemplo, en un lavavajillas, a más de pH 9.

- 20 Los fosfatos también son capaces de dispersar el carbonato cálcico existente en el líquido de lavado para evitar las manchas en la cristalería.

Así, la sustitución de los fosfatos en un detergente requiere que al menos se compensen cuatro de las funciones por las que se usa un detergente alcalino; (1) proporcionar alcalinidad; (2) capacidad reguladora, (3) complejante de los iones de magnesio y calcio; y (4) capacidad de dispersión del carbonato cálcico.

- 25 El uso de agentes complejantes biodegradables más ecológicos, tales como el ácido β -alaninadiacético (β -ADA) y el ácido isoserinadiacético (ISDA) en detergentes se describe en los documentos DE-A-3.829.847 y DE-A-4.036.995.

Sin embargo, estos compuestos tienen una pobre acción complejante y, por tanto, son un mal sustituto de los coadyuvantes de detergencia convencionales en la composición final.

- 30 Otros de los coadyuvantes de detergencia ecológicos que se han usado en las formulaciones detergentes de lavavajillas son las sales de ácido cítrico. Esto tiene la ventaja de que estas sales son biodegradables y ecológicas. Sin embargo, el rendimiento coadyuvante de detergencia de las sales de ácido cítrico está muy por debajo de los coadyuvantes de detergencia con base de fósforo. Además, este pobre rendimiento se ve más comprometido con el aumento de la temperatura: las sales de ácido cítrico muestran una actividad especialmente pobre por encima de los 45 °C.

- 35 De hecho, muchos de los detergentes de lavavajillas propuestos hasta la fecha que usan agentes complejantes ecológicos tienen la desventaja de que sólo son efectivos a un pH relativamente alto. Para proporcionar este pH alto, normalmente es necesario añadir agentes reguladores del pH en la composición. Estos agentes reguladores del pH pueden actuar además como sistema regulador, pero causan problemas de marcas y manchas en los platos. Los ciclos de lavados repetidos también pueden acarrear corrosión en la cristalería y en la maquinaria, y depósitos de cal, incluso sobre los platos.

- 40 Recientemente, se ha propuesto el uso de compuestos basados en aminoácidos o basados en succinato, como coadyuvantes de detergencia de composiciones detergentes como sustitutos de los coadyuvantes de detergencia basados en fosfato. El documento WO 00/43475 desvela composiciones de lavavajillas que comprenden coadyuvantes de detergencia basados en aminoácidos, tales como ácido dietileno triamina pentaacético. El documento WO 98/13459 desvela composiciones detergentes para lavavajillas líquidas que comprenden coadyuvantes de detergencia de succinato. El documento EP-A-212.723 desvela el uso de coadyuvantes de detergencia de citrato y succinato en composiciones detergentes líquidas de alto rendimiento, especialmente adecuadas como detergentes para ropa. El documento WO 2007/052004 desvela el uso de MGDA en composiciones detergentes sólidas para lavavajillas. El documento EP-A-1721962 desvela el uso de MGDA en composiciones para lavavajillas. El documento GB-A-2311536 también desvela composiciones para lavavajillas y para lavado de ropa que comprenden ácido metil-glicina-diacético.

50 Por ejemplo, el documento US 6.426.229 divulga los agentes quelantes de ácido amino-carboxílico que se pueden usar en composiciones detergentes. Los coadyuvantes de detergencia desvelados incluyen sal tetra-sódica de ácido glutámico- ácido N,N-diacético. Los documentos WO 2006/003434 y WO 97/49792 desvelan el uso de partículas de

un coadyuvante de detergencia similar, el ácido m-glicina-diacético, en composiciones detergentes.

Sin embargo, una desventaja existente en tales compuestos basados en aminoácidos o basados en succinato como coadyuvantes de detergencia en composiciones detergentes, es que pueden desestabilizar otros ingredientes en la formulación del detergente. En particular, el uso de tales coadyuvantes de detergencia tiene por lo general un efecto negativo en lo referente a la estabilidad y, por consiguiente, en el rendimiento de las enzimas, especialmente a la enzima proteasa, en las composiciones detergentes. Esto puede provocar una pérdida de rendimiento de las composiciones detergentes.

El problema de la desestabilización de las composiciones que contienen enzimas amilolíticas se conoce a partir del documento GB1277479, en el que se sugería que las sales de calcio solubles en agua actúan como estabilizadores.

El documento GB-A-2373254 desvela composiciones detergentes líquidas que contienen enzimas, compuestas de sistemas de iones metálicos para estabilización de enzimas formadas por iones de magnesio e iones de calcio presentes en una relación de peso de 1:1 a 4:1 y de material polimérico soluble en agua capaz de ser reticulado por iones borato.

El documento US6.162.259 desvela composiciones detergentes compuestas por ácido amino tricarboxílico (que puede ser MGDA) y que pueden comprender opcionalmente un sistema de estabilización de enzimas que a su vez puede comprender iones de calcio.

Uno de los objetos de la presente invención es abordar uno o más de los problemas mencionados anteriormente y, en particular, proporcionar composiciones detergentes estables.

En particular, un objeto de la presente invención es obviar/mitigar los problemas indicados anteriormente y/u ofrecer composiciones detergentes con beneficios de uso y/o medioambientales. En particular, un objeto de la presente invención es proporcionar composiciones detergentes compuestas por coadyuvantes de detergencia sin fosfatos y una enzima cuya composición ofrezca una estabilidad aceptable de la enzima y/o un rendimiento aceptable de la misma.

Declaración de invención

De acuerdo con la presente invención se proporciona una composición detergente que comprende:

- a) un coadyuvante de detergencia distinto de fósforo, que es un compuesto basado en aminoácidos y es la sal tetrasódica del ácido glutámico-N,N-diacético,
- b) una o más enzimas, que son desestabilizadas por el coadyuvante de detergencia distinto de fósforo, y
- c) un sistema de estabilización para la una o más enzimas, comprendiendo el sistema de estabilización uno o más compuestos o sales metálicas divalentes y uno o más tensioactivos no iónicos, siendo la composición detergente una composición en pasta, gel o líquida, al menos parcialmente rodeada por un envase soluble en agua, que comprende un material de alcohol polivinílico.

Sorprendentemente, se ha descubierto que las composiciones de acuerdo con la invención presentan buena estabilidad de las enzimas que contienen y, además, unas buenas características de rendimiento, tales como propiedades de limpieza y/o aclarado. En particular, se ha descubierto que las composiciones detergentes de acuerdo con la invención exhiben buenos resultados de limpieza y una buena estabilidad de las enzimas. Para detergentes para lavavajillas esto significa que las composiciones eliminan eficazmente los residuos de comida de los artículos limpiados con las composiciones. Más sorprendentemente, se ha descubierto que las composiciones de la invención son eficaces eliminando o reduciendo manchas para lavar con lejía incluso cuando las composiciones contienen muy pocos blanqueadores, o no contienen.

Además, las composiciones detergentes de la invención exhiben buenos resultados en el aclarado y no se han encontrados daños inaceptables en los artículos que son limpiados. Esto puede conseguirse mediante la capacidad de la composición de impedir, o incluso de retirar, la acumulación de precipitados formados por los iones Ca y Mg; tal como depósitos de cal.

Salvo que se exprese lo contrario, todas las cantidades indicadas en este documento se dan en porcentaje en peso de ingrediente activo basado en el peso total de la composición.

Descripción detallada

La presente invención se describirá ahora más detalladamente. Las composiciones detergentes de acuerdo con la invención pueden formularse como cualquier tipo de detergente, por ejemplo detergentes para lavavajillas, detergentes para la ropa o limpiadores de superficies duras, siendo los detergentes para lavavajillas los del tipo preferido.

a) Formato de la composición detergente

Las formas adecuadas de las composiciones detergentes son pastas, líquidos o geles. La composición está en la forma de un producto unidosis, que es la forma en la cual está diseñado para ser usado como una porción individual de la composición detergente en una operación de lavado. Por supuesto, puede utilizarse una o más porciones individuales en una operación de limpieza.

- 5 La composición está en forma de pasta, gel o líquido. El formato del producto de acuerdo con la presente invención es un producto en pasta, gel o líquido al menos parcialmente rodeado por un envase soluble en agua que comprende un envase de alcohol polivinílico. Este envase puede, por ejemplo, tener la forma de una cápsula, una bolsita, etc. Preferentemente, la composición está sustancialmente rodeada por dicho envase, más preferentemente completamente rodeado por dicho envase. Cualquiera de esos envases puede contener uno o más formatos del
- 10 producto como los indicados en este documento.

b) Coadyuvantes de detergencia distintos de fósforo

El coadyuvante de detergencia distinto de fósforo de acuerdo con la presente invención es un compuesto basado en aminoácidos y es la sal tetrasódica del ácido glutámico-N,N-diacético.

- 15 Preferentemente, el componente basado en aminoácidos está presente en la composición en una cantidad de al menos un 1% en peso, preferentemente al menos un 5% en peso, y más preferentemente al menos un 10% en peso y, lo más preferentemente, al menos un 20% en peso. Preferentemente, estos compuestos están presentes en una cantidad hasta el 50% en peso, preferentemente hasta el 45%, más preferentemente hasta el 40% y, lo más preferentemente, hasta el 35% en peso.

- 20 Se prefiere que la composición contenga un 20% en peso o menos de ingredientes que contienen fósforo, más preferentemente un 10% en peso o menos, y lo más preferentemente que estén sustancialmente libres de dichos ingredientes y aún más preferentemente que no contengan tales ingredientes.

c) Enzimas

- 25 La composición comprende una o más enzimas que son desestabilizadas por los coadyuvantes de detergencia que no contienen fósforo de la invención. Sin desear quedar ligado a teoría alguna, se cree que las enzimas que tienden a desestabilizarse por estos coadyuvantes de detergencia son aquellas que contienen iones metálicos que pueden complejarse con el coadyuvante de detergencia.

- 30 Se prefiere que las enzimas sean seleccionadas entre proteasa, lipasa, amilasa, celulasa y peroxidasa. Dichas enzimas están disponibles comercialmente y se venden, por ejemplo, bajo las marcas comerciales registradas Esperase, Alcalase y Savinase por Nova Industries A/S y Maxatase por International Biosynthetics, Inc. Lo más preferido es que sean las proteasas las incluidas en las composiciones de acuerdo con la invención; tales enzimas son eficaces, por ejemplo, en composiciones detergentes lavavajillas pero aún así son conocidas por ser particularmente susceptibles a ser desestabilizadas por la presencia de los coadyuvantes de detergencia del tipo mencionado anteriormente.

- 35 Es deseable que la una o más enzimas estén presentes en la composición en una cantidad del 0,01 al 3% en peso, especialmente del 0,1 al 2,5% en peso, tal como del 0,2 al 2% en peso. Se prefiere especialmente que las composiciones comprendan la enzima proteasa en las cantidades mencionadas anteriormente. Una mezcla de enzima proteasa que es desestabilizada por los coadyuvantes de detergencia distintos de fósforo y una enzima amilasa es lo preferido de acuerdo con la invención.

d) Sistema de estabilización para la(s) enzima(s)

- 40 El sistema de estabilización de acuerdo con la invención comprende de uno a más componentes o sales metálicas divalentes y uno o más tensioactivos no iónicos.

- 45 Se prefiere utilizar sales metálicas divalentes inorgánicas. Se prefiere adicionalmente que los compuestos o sales metálicas divalentes comprendan sales de metales alcalinotérreos, especialmente sales de calcio. Dichas sales son bien conocidas por los expertos y se puede utilizar cualquier sal inorgánica apropiada. Los cloruros y sulfatos son especialmente preferidos y los fosfatos son menos preferidos. El cloruro de calcio es una sal de calcio especialmente preferida de acuerdo con la invención.

Se prefiere que los compuestos o sales metálicas divalentes estén presentes en las composiciones de la invención en una cantidad del 0,01% al 5% en peso, más preferentemente del 0,03% al 2% en peso, tal como del 0,05% al 1% en peso, por ejemplo, del 0,05% al 0,5% en peso, tal como del 0,01% al 0,2% en peso.

- 50 El sistema de estabilización comprende adicionalmente uno o más tensioactivos no iónicos. Preferentemente, los tensioactivos no iónicos se eligen entre los etoxilados de alcoholes, especialmente etoxilados de alcoholes lineales.

Una clase recomendable de tensioactivos no iónicos son los tensioactivos etoxilados no iónicos preparados mediante la reacción de un monohidroxialcohol o alquilfenol con 6 a 20 átomos de carbono. Preferentemente, los tensioactivos tienen al menos 12 moles, particularmente preferido al menos 16 moles y aún más preferentemente al

menos 20 moles de óxido de etileno por mol de alcohol o alquilfenol.

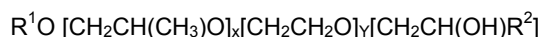
Los tensioactivos no iónicos particularmente preferidos son los no iónicos procedentes de alcoholes grasos de cadena lineal con 6 a 20 átomos de carbono y al menos 12 moles, particularmente preferido al menos 16, y aún más preferido al menos 20 moles, de óxido de etileno por mol de alcohol.

- 5 De acuerdo con el modo de realización de la invención, los tensioactivos no iónicos pueden comprender adicionalmente unidades de óxido de propileno en la molécula. Preferentemente, estas unidades de OP constituyen hasta el 25% en peso, preferentemente hasta el 20% en peso y aun más preferentemente hasta el 15% en peso del peso molecular total del tensioactivo no iónico.

- 10 Se pueden utilizar tensioactivos que sean alcanos monohidroxietoxilados o alquilfenoles, que adicionalmente comprenden unidades de copolímeros de bloques de polioxietileno-polioxipropileno. La porción de alcohol o alquilfenol de tales tensioactivos constituye más del 30%, preferentemente más del 50%, más preferentemente mayor del 70% en peso, del peso molecular total del tensioactivo no iónico.

Otra clase de tensioactivo no iónico adecuado incluye copolímeros de bloque inverso de polioxietileno y polioxipropileno y copolímeros de bloques de polioxietileno y polioxipropileno iniciados con trimetilolpropano.

- 15 Otra clase preferida de tensioactivo no iónico se puede describir mediante la fórmula:



en la que R^1 representa un grupo hidrocarburo alifático de cadena lineal o ramificada con 4-18 átomos de carbono o mezclas de este, R^2 representa un resto de hidrocarburo alifático de cadena lineal o ramificada con 2-26 átomos de carbono o mezclas de este, x es un valor entre 0,5 y 1,5 y y es un valor de al menos 15.

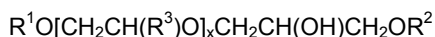
- 20 Otro grupo de tensioactivos no iónicos preferidos son los polioxialquilenados no iónicos de terminales protegidos de fórmula:



- 25 en la que R^1 y R^2 representan grupos hidrocarburo alifáticos o aromáticos de cadena lineal o ramificada, saturados o insaturados, con 1-30 átomos de carbono, R^3 representa un átomo de hidrógeno o un grupo metilo, etilo, n-propilo, iso-propilo, n-butilo, 2-butilo o 2-metil-2-butilo, x es un valor entre 1 y 30 y, k y j son valores entre 1 y 12, preferentemente entre 1 y 5. Cuando el valor de x es >2 cada R^3 en la fórmula anterior puede ser diferente. R^1 y R^2 son preferentemente grupos hidrocarburo alifáticos o aromáticos de cadena lineal o ramificada, saturados o insaturados, con 6-22 átomos de carbono, en donde los grupos con 8 a 18 átomos de carbono son particularmente preferidos. Para el grupo R^3 son particularmente preferidos H, metilo o etilo. Son particularmente preferidos los valores de x comprendidos entre 1 y 20, recomendable entre 6 y 15.

- 30 Como se ha descrito anteriormente, en el caso de $x > 2$ cada R^3 de la fórmula puede ser diferente. Por ejemplo, cuando $x=3$, el grupo R^3 podría elegirse para generar unidades de óxido de etileno ($R^3=H$) u óxido de propileno ($R^3=metilo$) que se pueden usar en cualquier orden, por ejemplo (OP)(OE)(OE), (OE)(OP)(OE), (OE)(OE)(OP), (OE)(OE)(OE), (OP)(OE)(OP), (OP)(OP)(OE) y (OP)(OP)(OP). El valor 3 para la x es sólo un ejemplo y se pueden elegir valores mayores con los que aparecerían un mayor número de variaciones de unidades (OE) o (OP).

- 35 Son particularmente preferidos los alcoholes polioxialquilenados de terminales protegidos de la fórmula anterior en los que $k=1$ y $j=1$ originando moléculas de fórmula simplificada:



- 40 El uso de mezclas de diferentes tensioactivos no iónicos es adecuado en el contexto de la presente invención, por ejemplo las mezclas de alcoholes alcoxilados y grupos hidroxilo que contienen alcoholes alcoxilados.

Otros tensioactivos adecuados se desvelan en el documento WO 95/01416, a cuyos contenidos se hace referencia expresa en este documento.

Se prefiere que los tensioactivos no iónicos estén presentes en las composiciones de la invención en una cantidad del 0,1% al 5% en peso, más preferentemente del 0,5% al 3% en peso, tal como del 0,5% al 2% o 2,5% en peso.

- 45 e) Ingredientes opcionales

Los productos detergentes de la invención pueden contener otros ingredientes diferentes a los anteriormente mencionados.

- 50 Las composiciones detergentes de la invención pueden contener además un coadyuvante de detergencia secundario (o co-coadyuvante de detergencia) además de los coadyuvantes de detergencia esenciales de acuerdo con la invención. Los coadyuvantes de detergencia secundarios preferentes incluyen homopolímeros y copolímeros

de ácidos policarboxílicos y sus sales total o parcialmente neutralizadas, ácidos policarboxílicos monoméricos y ácidos hidroxicarboxílicos y sus sales, fosfatos y fosfanatos, y coadyuvantes de detergencia de compuestos basados en succinato y mezclas de dichas sustancias, siempre y cuando tales sustancias no entren en la definición de coadyuvante de detergencia distinto de fósforo, que es un compuesto basado en aminoácido de acuerdo con la presente invención. Esta declaración es cierta para todos los coadyuvantes de detergencia secundarios mencionados en este documento. Las sales preferidas de los compuestos antes mencionados son las sales de amonio y/o las sales de metales alcalinos, es decir, las sales de litio, sodio y potasio, y las sales particularmente preferidas son las sales de sodio.

Se prefieren los coadyuvantes de detergencia secundarios que sean orgánicos.

- 10 Son ácidos policarboxílicos adecuados los ácidos acíclicos, alicíclicos, heterocíclicos y carboxílicos aromáticos, en cuyo caso estos contienen al menos dos grupos carboxilo que, en cada, caso están separados el uno del otro por, preferentemente, no más de dos átomos de carbono.

- 15 Los policarboxílicos que comprenden dos grupos carboxilo incluyen, por ejemplo, las sales solubles en agua de, ácido malónico, ácido (etilendioóxido)diacético, ácido maleico, ácido diglicólico, ácido tartárico, ácido tartrónico y ácido fumárico. Los policarboxilatos que contienen tres grupos carboxilo incluyen, por ejemplo, citrato soluble en agua. Correspondientemente, un ácido hidroxicarboxílico adecuado es, por ejemplo, el ácido cítrico.

Otro ácido policarboxílico adecuado es el homopolímero del ácido acrílico. Otros coadyuvantes de detergencia adecuados se desvelan en el documento WO 95/01416, a cuyos contenidos se hace referencia expresa en este documento.

- 20 Un componente blanqueador puede estar presente en una composición de la invención. Sin embargo, como los blanqueadores pueden afectar todavía más negativamente a la estabilidad de las enzimas, se prefiere que las composiciones contengan menos de un 10% en peso de componentes blanqueadores, más preferentemente menos del 5% en peso. Lo más preferido es que las composiciones estén sustancialmente libres de compuestos blanqueadores y especialmente que no contengan compuestos blanqueadores.

- 25 Se ha descubierto, sorprendentemente, que las composiciones de la presente invención proporcionan buenos efectos de limpieza en manchas para lavar en lejía, incluso cuando hay muy poco o ningún componente blanqueador en ellas.

- 30 Sin embargo, un blanqueador puede estar presente especialmente cuando lo sea en una forma que no pueda reaccionar con las enzimas presentes en la composición. Por ejemplo, cuando el blanqueador está encapsulado o separado físicamente de otro modo de las enzimas. Cuando un blanqueador está presente, se prefiere que esté presente en la composición en una cantidad de al menos un 1% en peso, más preferentemente al menos en un 2% en peso, y más preferentemente en al menos un 4% en peso y preferentemente presente en la composición en una cantidad de hasta el 30% en peso, más preferentemente hasta el 20% en peso y lo más preferentemente hasta el 15% en peso.

- 35 Más preferentemente, un blanqueador se selecciona entre los perhidratos inorgánicos o perácidos orgánicos y las sales de estos.

- 40 Son ejemplos de perhidratos inorgánicos los persulfatos tales como el peroximonopersulfato (KMPS). Los perboratos o percarbonatos no están excluidos pero son menos recomendables. Los perhidratos inorgánicos son normalmente sales de metales alcalinos, como las sales de litio, sodio o potasio, en particular las sales de sodio. Un percarbonato puede estar presente pero es menos preferido. Cuando hay uno presente, el percarbonato preferido es el percarbonato de sodio de la fórmula $2\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}_2$.

- 45 Los perácidos orgánicos incluyen todos los perácidos orgánicos que tradicionalmente se usan como lejías, incluyendo, por ejemplo, el ácido perbenzoico y ácidos peroxicarboxílicos como el ácido mono- o diperoxiftálico, el ácido 2-octil diperoxisuccínico, el ácido diperoxidodecano-edicarboxílico, el ácido diperoxi-azelaico y el ácido imidoperoxicarboxílico y, opcionalmente, las sales de estos. Es especialmente preferido el ácido ftalimidoperoxihexanoico (PAP).

El detergente para lavavajillas de acuerdo con la invención que contiene un componente blanqueador puede también contener uno o más activadores del blanqueador. Se puede utilizar cualquier activador del blanqueador convencional en cantidades convencionales.

- 50 La composición detergente de acuerdo con la invención puede también contener uno o más agentes de control de la espuma. Los agentes de control de la espuma adecuados para este propósito son todos aquellos usados en este campo, por ejemplo, siliconas y aceite de parafina. Los agentes de control de espuma están preferentemente presentes en la composición en cantidades del 5% en peso o menos, del total del peso de la composición, por ejemplo, un 2% en peso o menos.

- 55 La composición detergente de acuerdo con la invención puede también contener una fuente de acidez o una fuente

de alcalinidad, para obtener el pH deseado, en disolución. Una fuente de acidez puede ser convenientemente cualquiera de los componentes anteriormente mencionados, aquellos que son ácidos; por ejemplo los ácidos policarboxílicos. Una fuente de alcalinidad puede ser convenientemente cualquiera de los compuestos que sean básicos; por ejemplo cualquier sal de una base fuerte y un ácido débil. Sin embargo pueden estar presentes ácidos o bases adicionales. En el caso de composiciones alcalinas, los silicatos pueden ser aditivos adecuados. Los silicatos recomendados son los silicatos de sodio como el disilicato sódico, el metasilicato sódico y los filosilicatos cristalinos.

El detergente para lavavajillas de acuerdo con la invención también puede comprender un inhibidor de la corrosión de la plata/cobre. Este término abarca agentes que pretenden evitar o reducir la pérdida de lustre de los metales no ferrosos, en particular de la plata y el cobre. Los inhibidores de corrosión de la plata/cobre preferidos son el benzotriazol o el bis-benzotriazol y derivados sustitutivos de estos. Otros agentes adecuados son las sustancias redox-activas orgánicas o inorgánicas y el aceite de parafina. Los derivados del benzotriazol son aquellos compuestos en los que los huecos de sustitución disponibles que se encuentra en el anillo aromático están completa o parcialmente sustituidos. Los sustituyentes adecuados son grupos alquilo C_{1-20} de cadena lineal o ramificada e hidroxilo, tio, fenilo o halógeno, tal como flúor, cloro, bromo y yodo. Un benzotriazol sustituido preferido es toliltriazol.

Las sustancias redox-activas orgánicas e inorgánicas que son adecuadas como inhibidores de corrosión de la plata/cobre se mencionan también en los documentos WO 94/26860 y WO 94/26859, a cuyos contenidos se hace referencia en este documento. Las sustancias redox-activas adecuadas son, por ejemplo, sales metálicas y/o complejos metálicos elegidos del grupo formado por las sales y/o complejos de cinc, manganeso, titanio, zirconio, hafnio, vanadio, cobalto y cerio, estando los metales en uno de los estados de oxidación II, III, IV, V o VI. Particularmente adecuadas son las sales y/o complejos elegidos del grupo formado por $MnSO_4$, citrato $Mn(II)$, estearato $Mn(II)$, acetilacetato $Mn(II)$, [1-hidroxietano-1,1-difosfonato] $Mn(II)$, V_2O_5 , V_2O_4 , VO_2 , $TiOSO_4$, K_2TiF_6 , K_2ZrF_6 , $CoSO_4$, $Co(NO_3)_2$ y $Ce(NO_3)_3$. Las sales de cinc, por ejemplo sulfato de cinc o acetato de cinc, por ejemplo, el sulfato de cinc hexahidrato es un inhibidor de corrosión especialmente preferido.

La composición puede contener, por ejemplo, agentes activos de superficie adicionales para esos tensioactivos no iónicos descritos en el sistema de estabilización en este documento. Por ejemplo, agentes activos de superficie aniónicos, catiónicos, anfotéricos o zwitteriónicos o mezclas de estos. Muchos de estos tensioactivos están descritos en la Enciclopedia de Tecnología Química de Kirk Othmer, 3ª Ed., Vol 22, pág. 360-379, "Surfactants and Detergent Systems", incorporada como referencia en este documento. En general, los tensioactivos estables a los blanqueadores son los preferidos. Los tensioactivos no iónicos que no tienen efecto estabilizador sobre las enzimas puede ser incluidos además de aquellos que si tienen efecto estabilizador.

Otros aditivos habituales son, por ejemplo, tintes y perfumes y opcionalmente en el caso de productos líquidos, preservativos, ejemplos apropiados de estos son los compuestos basados en isotiazolinona. También se pueden usar espesantes en productos en pasta, líquido y gel. Cualquier espesante adecuado se puede usar con gomas, polímeros y geles siendo preferidos.

Pueden incluirse polímeros para mejorar el rendimiento de la limpieza de las composiciones detergentes en estas. Por ejemplo, se pueden usar los polímeros sulfonatados. Los ejemplos preferidos incluyen los copolímeros de $CH_2=CR^1-CR^2R^3-O-C_4H_3R^4-SO_3X$ en la que R^1 , R^2 , R^3 , R^4 son independientemente de 1 a 6 alquiles de carbono o hidrógeno, y X es hidrógeno o un álcali con cualquier unidad de otro monómero adecuado incluyendo el ácido acrílico, fumárico, maleico, itacónico, aconítico, mesacónico, citracónico y metilenmalónico o sus sales, anhídrido maleico, acrilamida, alquileno, vinil metil éter, estireno y cualquier mezcla de estos. Otros monómeros sulfonatados adecuados para la incorporación en (co)polímeros sulfonatados son el ácido 2-acrilamido-2-metil-1-propanosulfónico, el ácido 2-metacrilamido-2-metil-1-propanosulfónico, el ácido 3-metacrilamido-2-hidroxi-propanosulfónico, el ácido alisulfónico, ácido metalisulfónico, el ácido 2-hidroxi-3-(2-propeniloxy)propanosulfónico, el ácido 2-metil-2-propenon-1-sulfónico, el ácido estirenosulfónico, el ácido vinilsulfónico, el acrilato 3-sulfopropilo, 3-sulfopropilmetacrilato, sulfometilacrilamida, sulfometilmetacrilamida y las sales solubles en agua de estos. Los polímeros sulfonatados adecuados también se describen en los documentos US 5308532 y WO 2005/090541. Cuando está presente un polímero sulfonatado, se prefiere que esté presente en la composición en una cantidad de al menos un 0,1% en peso, preferentemente al menos un 0,5% en peso, más preferentemente al menos un 1% en peso y lo más preferentemente al menos un 3% en peso, hasta el 40% en peso, preferentemente hasta el 25% en peso, más preferentemente hasta el 15% en peso y lo más preferentemente hasta el 10% en peso.

Las composiciones de la invención pueden ser realizadas por cualquier procedimiento adecuado.

La composición se describe con referencia a los siguientes ejemplos no limitantes. Más ejemplos dentro del ámbito de la invención serán obvios para los expertos en la materia.

Ejemplos

La siguiente formulación líquida para lavavajillas se preparó de acuerdo con la formulación dada en la Tabla 1. Todos los pesos se dan como el porcentaje en peso del ingrediente activo en el producto total.

La goma de xantano se dispersó en el agua y los demás ingredientes (excepto las enzimas) se añadieron a la misma y se mezclaron hasta que fue homogénea. Finalmente, se añadieron las enzimas y la mezcla se mezcló

adicionalmente.

Tabla 1

	% en peso
Sulfato de Cinc Hexahidrato	0,318
GLDA (Dissolvine TM GL-74)	31,006
Ácido cítrico	5,473
Goma de Xantano (Rhodopol TM 23)	0,400
Tensioactivo no iónico	1,485
Enzima Proteasa (4000D azul)	1,800
Enzima Amilasa (Termamyl TM Ultra 300L)	0,400
Perfume	0,300
Colorante	0,005
Cloruro de Calcio Dihidrato	0,077
Agua	58,736
Total	100,000
Dissolvine es una marca comercial de Akzo Nobel,	

- 5 El tensioactivo no iónico en la tabla 1 es Plurafac LF 4030 ex BASF, un etoxilado de alcohol lineal.

La formulación líquida del ejemplo 1 tenía un pH al 1% en peso de 9,3, al 10% en peso de 8,8 y al 100% en peso de 8,1. Su densidad era de 1,26 g/cm³.

La formulación anterior fue utilizada para rellenar 28 bolsitas solubles en agua fabricadas de alcohol polivinílico y las bolsitas fueron selladas, conteniendo cada una 19 gramos de formulación líquida para lavavajillas.

- 10 Las bolsitas de detergente se ensayaron para estabilidad durante el almacenamiento del siguiente modo;

Proteasa

Condiciones	Duración en almacenamiento [semanas]					
	Valores absolutos			Recuperaciones [%]		
	0	1	12	0	1	12
25 °C/50% h.r.	1,00		0,91	100,0		91,0
30 °C/70% h.r.	1,00		0,82	100,0		81,0
40 °C/75% h.r.	1,00		0,74	100,0		74,0
50 °C	1,00	0,91		100,0	90,0	

Amilasa

Condiciones	Duración en almacenamiento [semanas]					
	Valores absolutos			Recuperaciones [%]		
	0	1	12	0	1	12
25 °C/50% h.r.	0,54		0,47	100,0		87,0
30 °C/70% h.r.	0,54		0,44	100,0		82,0
40 °C/75% h.r.	0,54		0,39	100,0		73,0
50 °C	0,54	0,37		100,0	69,0	

Las enzimas mostraron una buena estabilidad durante el almacenamiento a pesar de la presencia del coadyuvante de detergencia GLDA.

- 5 Las composiciones también se ensayaron para la eficacia limpiadora como se detalla a continuación contra una formulación de control que contenía coadyuvante de detergencia de fosfato. El rendimiento de limpieza se evaluó en ensayos realizados en un lavavajillas;

Producto de ensayo		
	Bolsita de detergente basado en fosfato (control)	Ejemplo 1 bolsita que contiene GLDA
Dosificación	1 bolsita = 24,3g	1 bolsita = 19,0g
Repeticiones	4	4
Manchas para lejía	4,2	4,0
TE	4,2 ± 0,14	4,0 -
Almidón, seco	9,0	9,2
COPOS DE AVENA	8,5 ± 0,35	8,6 ± 0,48
MEZCLA DE ALMIDÓN	9,5 ± 0,55	9,9 ± 0,18
Proteínas, secas	7,4	9,2
CARNE PICADA	9,8 ± 0,35	9,5 ± 0,20
YEMA DE HUEVO	5,6 ± 0,17	6,1 ± 0,30
YEMA DE HUEVO/LECHE	7,0 ± 0,24	7,5 ± 0,30
Manchas de quemaduras	7,6	7,5
LECHE	7,6 ± 0,17	7,5 ± 0,37
Media	7,0	7,1
Dureza del agua: 9° dH (49 °C)		

Puntuaciones: 10 = eliminación completa de la suciedad
--

Las composiciones detergentes de acuerdo con la presente invención presentan muy buena eficacia limpiadora comparable con la obtenida por un producto lavavajillas basado en fosfato, incluso aunque contuvieran menos producto lavavajillas.

REIVINDICACIONES

1. Una composición detergente que comprende;
 - a) un coadyuvante de detergencia distinto de fósforo, que es un compuesto basado en aminoácidos y es la sal tetrasódica del ácido glutámico-N,N-diacético,
 - 5 b) una o más enzimas, que son desestabilizadas por el coadyuvante de detergencia distinto de fósforo, y
 - c) un sistema de estabilización para la una o más enzimas, comprendiendo el sistema de estabilización uno o más compuestos o sales de metal divalente y uno o más tensioactivos no iónicos, siendo la composición detergente una composición en pasta, gel o líquida al menos parcialmente rodeada por un envase soluble en agua, que comprende un material de alcohol polivinílico.
- 10 2. Una composición detergente de acuerdo con la reivindicación 1, en la que la composición es un producto detergente para lavavajillas.
3. Una composición detergente de acuerdo con la reivindicación 1 o la reivindicación 2, en la que la composición detergente está sustancialmente libre de ingredientes que contengan fósforo.
- 15 4. Una composición detergente de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en la que la composición está en la forma de producto unidosis.
5. Una composición de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en la que el coadyuvante de detergencia está presente en la composición en una cantidad del 10% en peso al 40% en peso.
6. Una composición detergente de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en la que la una o más enzimas comprenden una enzima proteasa.
- 20 7. Una composición detergente de acuerdo con la reivindicación 6, en la que la composición comprende del 0,01% al 3% en peso de enzima o enzimas proteasas.
8. Una composición detergente de acuerdo con la reivindicación 1, en la que los compuestos o sales de metal divalente comprenden sales de metales alcalinotérreos.
- 25 9. Una composición detergente de acuerdo con la reivindicación 8, en la que las sales de metales alcalinotérreos comprenden sales de calcio.
10. Una composición detergente de acuerdo con la reivindicación 9, en la que la sal de calcio comprende cloruro de calcio.
11. Una composición detergente de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 8 a 10, en la que los compuestos o sales de metal divalente están presentes en una cantidad del 0,01% al 5% en peso.
- 30 12. Una composición detergente de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 10, en la que los tensioactivos no iónicos están escogidos de los etoxilados de alcohol.
13. Una composición detergente de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 12, en la que los tensioactivos no iónicos están presentes en una cantidad del 0,1% al 5% en peso.