

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 399 311**

51 Int. Cl.:

C11D 1/66 (2006.01)

C11D 3/37 (2006.01)

C11D 3/33 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **10.12.2009 E 09178697 (0)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **14.11.2012 EP 2333040**

54 Título: **Composición detergente**

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
27.03.2013

73 Titular/es:

**THE PROCTER & GAMBLE COMPANY (100.0%)
IP Department One Procter & Gamble Plaza
Cincinnati, OH 45202, US**

72 Inventor/es:

**BROOKER, ANJU DEEPALI MASSEY;
MCMEEKIN, YVONNE BRIDGET;
LIM, PHAN SHEAN y
SOLACHE LEON, FERNANDO**

74 Agente/Representante:

DE ELZABURU MÁRQUEZ, Alberto

ES 2 399 311 T3

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

DESCRIPCIÓN

Composición detergente

Campo técnico

- 5 La presente invención se refiere al sector de detergentes. En particular, se refiere a una composición detergente para lavavajillas capaz de proporcionar el secado durante el lavado (es decir, se proporciona una coadyuvante de secado durante el lavado principal y la carga lavada muestra un secado mejorado al final de la operación de lavavajillas) y al mismo tiempo buen brillo.

Antecedentes

- 10 Una de las necesidades no satisfechas de los usuarios de lavavajillas es el secado de los objetos limpios tras el proceso de lavado en lavavajillas. Al final de una operación de lavavajillas los objetos, concretamente los de plástico, quedan habitualmente húmedos. El usuario debe secarlos antes de poder sacarlos. Esto requiere una etapa adicional. Los usuarios de lavavajillas desean siempre minimizar la cantidad de trabajo necesario desde que los objetos están manchados hasta que se colocan en los armarios. Se han realizado diferentes propuestas para mejorar el secado en el proceso de lavado en lavavajillas. En WO 2008/110816 se propone el uso de algunos poliésteres aniónicos para proporcionar el secado. En WO 2009/033972 se propone una composición que comprende un tensioactivo no iónico específico junto con un polímero sulfonado. En WO 2009/033830 se propone un proceso de lavado en lavavajillas que implica la administración de un tensioactivo y de polímeros aniónicos en dos momentos temporales diferentes. En WO 2008/119834 se propone una composición que comprende compuestos específicos de policarbonato-, poliuretano- y/o poliurea-poliorganosiloxano. En WO 2009/027456 y US-2008/0167215 se describen alcoxilatos de alquilo esterificados como tensioactivos de baja espumación.

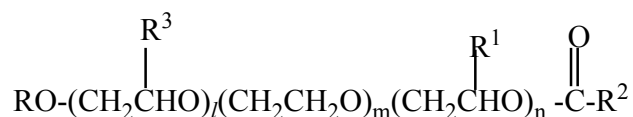
Los coadyuvantes de aclarado podrían ayudar al secado de los objetos, sin embargo, esto implica la adquisición y uso de un producto adicional y, como los inventores han señalado antes, los usuarios de lavavajillas desean simplificar la tarea de lavado de vajillas tanto como sea posible.

- 25 El objetivo de esta invención es proporcionar un producto para lavavajillas que proporcione un buen secado durante el lavado (es decir que no necesite la adición de un producto separado en el ciclo de aclarado) y a la vez proporcione una buena limpieza y acabado de los objetos lavados. Otro objetivo es permitir un proceso de lavado de vajillas más aceptable para el medio ambiente, es decir, procesos que impliquen una cantidad reducida de tiempo y/o una cantidad reducida de energía, como por ejemplo, una reducción en el tiempo de secado.

30 **Sumario de la invención**

- Según un primer aspecto de la invención, se proporciona un detergente para lavavajillas automático para usar en el ciclo de lavado principal (también denominado en la presente memoria como el "lavado principal") de un lavavajillas. Una operación de lavavajillas de forma típica comprende tres o más ciclos: un ciclo de prelavado, un ciclo de lavado principal y uno o más ciclos de aclarado, estos ciclos normalmente van seguidos de un ciclo de secado. La composición detergente de la presente invención se va a suministrar en el lavado principal.

La composición detergente de la invención proporciona buen secado, en particular de los objetos de plástico. Los objetos de plástico son difíciles de secar por su naturaleza hidrófoba. La composición detergente de la invención comprende un alquilo alcoxilado esterificado con la fórmula general (I)



40 donde

R es un radical alquilo ramificado o no ramificado que tiene de 8 a 16 átomos de carbono, preferiblemente de 10 a 16 y más preferiblemente de 12 a 15;

R³, R¹ independientemente entre sí, son hidrógeno o un radical alquilo ramificado o no ramificado que tiene de 1 a 5 átomos de carbono; preferiblemente R^a y R¹ son hidrógeno

- 45 R² es un radical alquilo no ramificado que tiene de 5 a 17 átomos de carbono; preferiblemente de 6 a 14 átomos de carbono

l, n independientemente entre sí, son un número de 1 a 5 y

m es un número de 13 a 35; y

un dispersante seleccionado del grupo de polímeros orgánicos, aditivos reforzantes de la detergencia orgánicos, y mezclas de los mismos.

en forma de dosis unitaria

5 Por “dispersante” se entiende en la presente memoria cualquier compuesto capaz de dispersar (es decir, mantener suspendido en la solución de lavado) tanto iones metálicos como calcio, hierro y cualesquiera otros iones metálicos que aparezcan en la solución para lavado de vajillas y/o la suciedad que aparezca en la solución para lavado de vajillas. El dispersante ayuda a evitar la deposición de incrustaciones y redeposición de suciedad sobre los elementos lavados contribuyendo de esta forma a proporcionar un buen secado y al mismo tiempo falta de formación de películas y manchado de los objetos lavados, resultando en un brillo mejorado.

10 Los dispersantes preferidos para su uso en la presente invención se han seleccionado del grupo de polímeros orgánicos, aditivos reforzantes de la detergencia orgánicos y mezclas de los mismos. En una realización preferida el polímero orgánico es un polímero carboxilado, en particular un polímero de poli(ácido acrílico).

15 Los aditivos reforzantes de la detergencia orgánicos preferidos para su uso en la presente invención incluyen MGDA, GLDA, IDS, carboximetil inulina, ácido cítrico y sus sales y mezclas de los mismos. Estos aditivos reforzantes de la detergencia orgánicos tienen buenas propiedades dispersantes y a la vez presentan un buen perfil ambiental. Las propiedades dispersantes contribuyen a la buena limpieza, acabado y secado mejorados.

En una realización especialmente preferida, R tiene de 12 a 15, preferiblemente 13 átomos de carbono, R³ y R¹ son hidrógeno, l es 5, n es 1, m es de 15 a 25, preferiblemente 22 y R² tiene de 6 a 14 átomos de carbono.

20 En realizaciones especialmente preferidas, el detergente de la invención comprende un tensioactivo de alcohol alcoxilado. Se ha descubierto sorprendentemente que los detergentes para lavavajillas que comprenden una mezcla de ambos tensioactivos (alquilo alcoxilado esterificado y alcohol alcoxilado) proporcionan mejor secado que las composiciones que comprenden cualquiera de los dos tensioactivos por separado. Preferiblemente el alcohol alcoxilado está etoxilado y tiene una cadena de alcohol alifático que contiene de aproximadamente 10 a 14, más preferiblemente aproximadamente 13 átomos de carbono y de 5 a 8, más preferiblemente 7 moléculas de óxido de etileno.

25 La composición detergente de la invención proporciona un secado especialmente bueno cuando el tensioactivo de alquilo alcoxilado esterificado es de la siguiente forma: R tiene de 12 a 15, preferiblemente 13 átomos de carbono, R³ es hidrógeno, R¹ es hidrógeno, l es 5, n es 1, m es de 15 a 25, preferiblemente 22 y R² tiene de 6 a 14 átomos de carbono y el alcohol etoxilado tiene una cadena de alcohol alifático que contiene de aproximadamente 10 a 14, más preferiblemente aproximadamente 13 átomos de carbono y de 5 a 8, más preferiblemente 7 moléculas de óxido de etileno.

30 Se puede obtener un secado destacado cuando el alquilo alcoxilado esterificado y el tensioactivo de alcohol etoxilado están en una relación de peso de aproximadamente 1:1 a aproximadamente 10:1, preferiblemente de aproximadamente 2:1 a aproximadamente 8:1 y más preferiblemente de aproximadamente 4:1 a aproximadamente 6:1.

35 En realizaciones preferidas la cantidad total de tensioactivo es de aproximadamente 2 a aproximadamente 20, preferiblemente de aproximadamente 3 a aproximadamente 15 y más preferiblemente de aproximadamente 5 a aproximadamente 12% en peso de la composición.

40 En realizaciones preferidas el detergente de la invención comprende una enzima seleccionada entre una amilasa, una proteasa y una mezcla de las mismas. Unas proteasas preferidas para su uso en la presente invención incluyen una proteasa que demuestra al menos 90%, preferiblemente al menos 95%, más preferiblemente al menos 98%, aún más preferiblemente al menos 99% y especialmente 100% de identidad con la enzima natural procedente de *Bacillus lentus*, comprendiendo mutaciones en una o más, preferiblemente en dos o más, y más preferiblemente en tres o más de las siguientes posiciones, usando el sistema de numeración de la BPN, y las abreviaturas de aminoácidos mostradas en WO00/37627: 68, 87, 99, 101, 103, 104, 118, 128, 129, 130, 167, 170, 194, 205 & 222 y

45 opcionalmente una o más inserciones en la región que comprende los aminoácidos 95 – 103. Preferiblemente, las mutaciones se han seleccionado de una o más, preferiblemente dos o más y más preferiblemente tres o más de las siguientes: V68A, N87S, S99D, S99SD, S99A, S101G, S103A, V104N/I, Y167A, R170S, A194P, V205I y/o M222S.

50 En realizaciones preferidas el detergente de la invención comprende una amilasa que presenta al menos 95%, preferiblemente al menos 98% de identidad con la enzima natural procedente de *Bacillus sp.707* (SEC Id N.º:7 en US-6.093.562), especialmente una amilasa que comprende una o más de las siguientes mutaciones M202, M208, S255, R172, y/o M261. Preferiblemente dicha amilasa comprende una o más de M202L, M202V, M202S, M202T, M202I, M202Q, M202W, S255N y/o R172Q. Son especialmente preferidas aquellas amilasas que comprenden las mutaciones M202L o M202T. Especialmente preferida para su uso en la presente invención es una mezcla de la

55 amilasa y la proteasa descrita anteriormente en la presente memoria. Las composiciones que comprenden esta proteasa y/o amilasa proporcionan una limpieza mejorada, afectando positivamente de esta manera al secado final de los objetos lavados.

La composición detergente de la invención puede estar en cualquier forma, incluyendo sólida, líquida o de gel. En una realización preferida, la composición detergente está en forma sólida, más preferiblemente en forma de partículas. La forma de partículas puede ser polvo suelto o polvo densificado (es decir, comprimido o bolsa soluble en agua). Si la composición detergente está en forma sólida, el tensioactivo de alquilo alcoxilado esterificado se agrega preferiblemente en forma líquida, por ejemplo, pulverizado sobre las partículas. Esto ayuda a mantener el tensioactivo predisperso, preferiblemente el tensioactivo pulverizado sobre la composición en forma de partículas se espolvorea con un material inorgánico, tal como carbonato sódico para conferir buenas propiedades de fluidez a las partículas. Se ha observado en la presente memoria que se obtienen ventajas de secado mejorado cuando el tensioactivo de alquilo alcoxilado esterificado se ha pulverizado sobre una composición en forma de partículas. Sin pretender imponer ninguna teoría, se cree que el tensioactivo de alquilo alcoxilado esterificado predisperso se disuelve/dispersa rápidamente y proporciona un mayor efecto de secado.

La composición está en forma de dosis unitaria (es decir cantidad suficiente para un solo lavado). Las formas en dosis unitarias adecuadas incluyen pastillas, cápsulas, saquitos, bolsas, etc. Son especialmente preferidas para su uso en la presente invención las bolsas, tanto de un solo compartimento como multicompartimentales. Las bolsas tienen preferiblemente un peso de aproximadamente 15 a aproximadamente 25 gramos, más preferiblemente de aproximadamente 17 a aproximadamente 22 gramos. Una realización especialmente preferida proporciona un producto en dosis unitaria en forma de una bolsa multicompartimental. Preferiblemente la bolsa comprende un compartimento que contiene un líquido y otro compartimento que contiene una composición sólida. En algunas realizaciones, el tensioactivo de alquilo alcoxilado esterificado de la invención se coloca en ambos compartimentos, es decir, parte en el compartimento que contiene líquido y parte en el compartimento que contiene sólido.

Según otro aspecto de la invención, se proporciona un método de lavado de vajillas en un lavavajillas que comprende la etapa de suministrar la composición detergente de la invención en el lavado principal del lavavajillas. El método de la invención obvia el uso de un coadyuvante de aclarado adicional para obtener buen secado, simplificando de esta forma la tarea de lavado de vajillas. Además, el método de la invención permite la reducción en el tiempo o la temperatura del ciclo de secado.

Según el último aspecto de la invención, se proporciona el uso de las composiciones detergentes de la invención para proporcionar secado durante el lavado en una operación de lavavajillas.

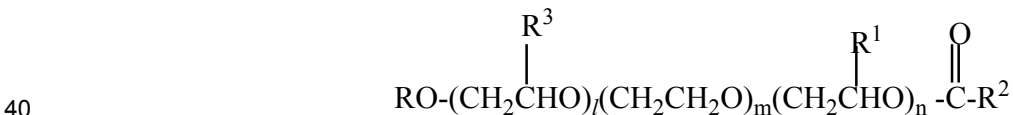
Descripción detallada de la invención

La presente invención desea obtener una composición detergente que comprende un tensioactivo de alquilo alcoxilado esterificado y un dispersante. La composición proporciona un secado excelente, incluso de objetos de plástico, así como una buena limpieza y acabado (ausencia de formación de películas y de manchas, y buen brillo). La presente invención también desea obtener un método para lavado de vajillas usando la composición de la invención durante el lavado principal de una operación de lavado de vajillas. Finalmente, también se proporciona el uso de la composición de la invención para proporcionar un secado mejorado durante la operación de lavado de vajillas.

Tensioactivos

Tensioactivo de alquilo alcoxilado esterificado

Las composiciones detergentes de la invención comprenden un alquilo alcoxilado esterificado con la fórmula general (I)



donde

R es un radical alquilo ramificado o no ramificado que tiene de 8 a 16 átomos de carbono;

R³, R¹ independientemente entre sí, son hidrógeno o un radical alquilo ramificado o no ramificado que tiene de 1 a 5 átomos de carbono;

R² es un radical alquilo no ramificado que tiene de 5 a 17 átomos de carbono;

l, n independientemente entre sí, son un número de 1 a 5 y

m es un número de 13 a 35;

Preferiblemente, el radical R es un radical alquilo ramificado que tiene de 9 a 16, más preferiblemente de 10 a 13, átomos de carbono. El grado de ramificación es preferiblemente 1-3. Para los fines de la presente invención, se entiende que el término “grado de ramificación” significa el número de grupos metilo reducido en 1 unidad.

Además preferiblemente, R^3 , R^1 independientemente entre sí, son hidrógeno, metilo y etilo. Si R^3 , R^1 se produce con más frecuencia, entonces cada uno se puede elegir independientemente de un R^3 o R^1 adicional. Así, R^2 , R^1 puede tenerse en una distribución en bloques o aleatoria.

R^2 es preferiblemente un radical alquilo ramificado o no ramificado que tiene de 5 a 13 átomos de carbono

- 5 Preferiblemente $n=1$, $l=5$ y m es preferiblemente un número de 13 a 34, más preferiblemente 13 a 33, aún más preferiblemente 13 a 30, con máxima preferencia 17 a 27.

Preferiblemente además, el peso molecular promedio está en un intervalo de 950 g/mol a 2300 g/mol, más preferiblemente de 1200 g/mol a 1900 g/mol.

- 10 El tensioactivo de alquilo alcoxilado esterificado de la invención es un tensioactivo de baja espumación. Por "tensioactivo de baja espumación" se entiende en la presente memoria un tensioactivo en una solución para lavado de vajillas a una concentración de 250 ppm en una operación de lavado de vajillas que crea jabonaduras por debajo de 5 cm, más preferiblemente por debajo de 3 cm, más preferiblemente por debajo de 2 cm, más preferiblemente por debajo de 1 cm y especialmente por debajo de 0,5 cm. La altura de las jabonaduras se mide en ausencia de suciedad pegando una regla a la pared del lavavajillas y midiendo la altura desde la solución de lavado hasta la parte superior de las jabonaduras al final del lavado principal.

El tensioactivo esterificado es estable en un entorno alcalino. Preferiblemente el tensioactivo esterificado tiene un punto de fusión superior a 25 °C, más preferiblemente superior a 35 °C.

El tensioactivo esterificado de la invención se puede sintetizar como se describe en US-2008/0167215, párrafos [0036] a [0042], incluida en la presente memoria por referencia.

20 Alcohol alcoxilado

Un alcohol alcoxilado es un compuesto obtenido a partir de la condensación de grupos de óxido de alquileo con un material orgánico hidrófobo que puede ser de naturaleza alifática o alquil aromática, preferiblemente es un compuesto seleccionado del grupo que consiste en un alcoxilato C2-C18 de alcohol que tiene restos EO, PO y/o BO. Los restos pueden tener una configuración en bloque o distribuidos al azar.

- 25 Preferiblemente el alcohol alcoxilado es un alcohol etoxilado, prácticamente exento de otros grupos alcoxilados (es decir menos del 10%, más preferiblemente menos del 5% y especialmente menos del 1% de grupos alcoxilados que no sean grupos etoxi). Adecuados en la presente memoria son los alcoholes primarios que tienen preferiblemente de 8 a 18 átomos de carbono y de promedio de 1 a 12 moles de óxido de etileno (EO) por mol de alcohol en donde el radical alcohol puede ser lineal o 2-metil -ramificado, o puede contener una mezcla de radicales lineales y metil -ramificados, como está presente de forma típica en los radicales de oxoalcoholes. Los alcoholes etoxilados preferidos tienen radicales lineales de alcoholes naturales que tienen de 12 a 18 átomos de carbono, por ejemplo, de coco, palma, grasa de sebo, o de alcohol oleílico y un promedio de 2 a 8 EO por mol de alcohol. Los alcoholes etoxilados preferidos incluyen, por ejemplo, alcoholes C12-14-que tienen 3 EO o 4 EO, C9-11-alcohol que tiene 7 EO, C13-15-alcoholes que tienen 3 EO, 5 EO, 7 EO o 8 EO, C12-18-alcoholes que tienen 3 EO, 5 EO o 7 EO y mezclas de los mismos, tales como mezclas de C12-14-alcohol que tiene 3 EO y C12-18-alcohol que tiene 5 EO. Los grados de etoxilación especificados son valores medios estadísticos que pueden ser un número entero o una fracción para un producto dado. Los alcoholes etoxilados preferidos tienen una distribución homóloga estrecha (etoxilados de intervalo estrecho, NRE). Además de dichos tensioactivos, también es posible usar alcoholes grasos que tienen más de 12 EO. Ejemplos de los mismos son alcohol graso de sebo que tiene 14 EO, 25 EO, 30 EO o 40 EO.

- 45 Especialmente preferidos son los productos de condensación de alcoholes que tienen un grupo alquilo que contiene de aproximadamente 8 a aproximadamente 14 átomos de carbono con una media de aproximadamente 6 a aproximadamente 8 moles de óxido de etileno por mol de alcohol. Preferiblemente al menos 25%, más preferiblemente al menos 75%, del tensioactivo es un alcohol primario etoxilado de cadena lineal. También es preferido que el HLB (balance hidrófilo-lipófilo) del tensioactivo sea alcohol alcoxilado inferior a aproximadamente 18, preferiblemente inferior a aproximadamente 15 y aún más preferiblemente inferior a 14. Los productos comerciales de uso en la presente invención incluyen la serie Lutensol[®]TO, oxo alcohol C13 etoxilado, comercializado por BASF, siendo especialmente adecuado para su uso en la presente invención Lutensol[®]TO7.

- 50 Otros tensioactivos de alcohol etoxilado adecuados para su uso en la presente invención son alcohol alcoxilado C2-C18 que tiene restos EO, PO y/o BO que tienen una distribución aleatoria o bien en bloques. Son especialmente preferidos para su uso en la presente invención un sistema tensioactivo que comprende un alcohol etoxilado, preferiblemente un alcohol C10-C16 que tiene de 4 a 10 grupos etoxi. Preferiblemente, el alcohol alcoxilado está en un nivel de aproximadamente 0,1% a aproximadamente 20%, preferiblemente de aproximadamente 1% a aproximadamente 10% y más preferiblemente de aproximadamente 4% a aproximadamente 8% en peso de la composición detergente.

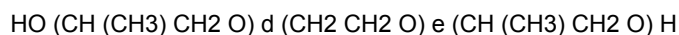
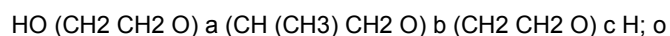
Otros alcoholes alcoxilados adecuados para su uso en la presente invención incluyen un alcoxilato de alcohol C2-C18 que tienen restos EO, PO y/o BO, especialmente un alcohol C2-C18 que comprende restos EO y BO en configuración al azar. Son especialmente preferidos los siguientes alcoholes alcoxilados de alcohol graso tales como Adekanol B2020 (Adeka), Dehypon LS36 (Cognis), Plurafac LF 221 (C13-15, EO/BO (95%)), Plurafac LF 300, Plurafac LF 303 (EO/PO), Plurafac LF 1300, Plurafac LF224, Degressal SD 20 (polipropoxilato) (todos de BASF), Surfonic LF 17 (C12-18 alcohol etoxilado propoxilado, Huntsman), Triton EF 24 (Dow), Neodol etoxilatos de Shell.

También adecuados para su uso en la presente invención son los condensados de polioxialqueno de ácidos carboxílicos alifáticos, de cadena tanto lineal como ramificada e insaturados o saturados, especialmente ácidos alifáticos etoxilados y/o propoxilados que contienen de aproximadamente 8 a aproximadamente 18 átomos de carbono en la cadena alifática y que incorporan de aproximadamente 2 a aproximadamente 50 unidades de óxido de etileno y/u óxido de propileno. Los ácidos carboxílicos adecuados incluyen ácidos grasos de coco (derivados de aceite de coco) que contienen un promedio de aproximadamente 12 átomos de carbono, ácidos grasos de "sebo" (derivados de grasas de tipo sebo) que contienen un promedio de aproximadamente 18 átomos de carbono, ácido palmítico, ácido mirístico, ácido esteárico y ácido láurico.

También adecuados para su uso en la presente invención son los condensados de polioxialqueno de alcoholes alifáticos, de cadena tanto lineal como ramificada e insaturados o saturados, especialmente alcoholes alifáticos etoxilados y/o propoxilados que contienen de aproximadamente 6 a aproximadamente 24 átomos de carbono en la cadena alifática y que incorporan de aproximadamente 2 a aproximadamente 50 unidades de óxido de etileno y/u óxido de propileno. Los alcoholes adecuados incluyen alcohol graso "de coco", alcohol graso de "sebo", alcohol laurílico, alcohol miristílico y alcohol oleílico.

Otros ejemplos de tipos de tensioactivos no iónicos son los alcoxilatos de alcohol graso lineal con un grupo terminal terminalmente protegido, como se describe en la patente US-4.340.766 de BASF.

Otros tipos de ejemplos incluyen los copolímeros de olioxietileno -polioxipropileno en bloque de fórmula:



en donde a, b, c, d, e y f son números enteros de 1 a 350 que reflejan los respectivos bloques de poli(óxido de etileno) y óxido de polipropileno de dicho polímero. El componente de polioxietileno del polímero de bloque constituye al menos aproximadamente 10% del polímero de bloque. El material puede, por ejemplo, tener un peso molecular entre aproximadamente 1000 y aproximadamente 15.000, más específicamente de aproximadamente 1500 a aproximadamente 6000. Estos materiales son bien conocidos en la técnica. Están disponibles con la marca registrada "Pluronic" y "Pluronic R", de BASF Corporation.

Sustancias activas limpiadoras

Se puede usar cualquier ingrediente limpiador como parte del producto de la invención. Los niveles dados son en porcentaje en peso, y se refieren a la composición total (excluyendo el material soluble en agua del envoltorio, en el caso de formas en dosis unitaria que tienen un envoltorio o material de envuelta). La composición puede contener un agente reforzante de la detergencia de tipo fosfato o estar exento de agente reforzante de la detergencia de tipo fosfato y comprender uno o más componentes detergentes activos que se pueden seleccionar entre blanqueador, activador del blanqueador, catalizador del blanqueador, fuentes de alcalinidad, polímeros orgánicos, agentes anticorrosión (p. ej. silicato sódico) y agentes de cuidado. Componentes limpiadores muy preferidos para su uso en la presente invención incluyen un compuesto reforzante de la detergencia, una fuente de alcalinidad, un polímero orgánico y una enzima.

Aditivo reforzante de la detergencia

Los aditivos reforzantes de la detergencia para su uso en la presente invención incluyen los aditivos reforzantes de la detergencia inorgánicos (preferiblemente de fosfato) y los aditivos reforzantes de la detergencia orgánicos. Si están presentes, los aditivos reforzantes de la detergencia se usan en un nivel de 5% a 60%, más preferiblemente de 10% a 50% en peso de la composición. En algunas realizaciones, el producto comprende una mezcla de aditivos reforzantes de la detergencia inorgánicos y orgánicos.

Aditivos reforzantes de la detergencia inorgánicos

Los aditivos reforzantes de la detergencia preferidos inorgánicos incluyen aditivos reforzantes de la detergencia de carbonato y fosfato, en particular monofosfatos, difosfatos, tripolifosfatos o polifosfatos oligoméricos. Se prefieren las sales de metal alcalino de dichos compuestos, en particular las sales de sodio. Un aditivo reforzante de la detergencia especialmente preferido es el tripolifosfato de sodio (STPP).

Aditivos reforzantes de la detergencia orgánicos

Los aditivos reforzantes de la detergencia orgánicos preferidos incluyen compuestos basados en aminoácidos, en particular MGDA (ácido metil -glicina-diacético), GLDA (ácido glutámico-N,N- diacético), ácido iminodisuccínico (IDS), carboximetil inulina y las sales y derivados de los mismos. El GLDA (sales y derivados del mismo) es especialmente preferido según la invención, siendo especialmente preferida la sal tetrasódica del mismo. Preferiblemente MGDA o GLDA están presentes en la composición de la invención en un nivel de 0,5% a 50%, más preferiblemente de aproximadamente 1% a aproximadamente 20% y especialmente de aproximadamente 2 a aproximadamente 10% en peso de la composición.

Otros aditivos reforzantes de la detergencia orgánicos adecuados incluyen un compuesto basado en aminoácido o un compuesto basado en succinato. El término “compuesto basado en succinato” y “compuesto basado en ácido succínico” son intercambiables en la presente memoria. Otros aditivos reforzantes de la detergencia adecuados se describen en USP-6.426.229. Los aditivos reforzantes de la detergencia adecuados concretos incluyen: por ejemplo, ácido aspártico-ácido N-monoacético (ASMA), ácido aspártico-ácido N,N-ácido diacético (ASDA), ácido aspártico-ácido N-monopropiónico (ASMP), ácido iminodisuccínico (IDA), ácido N-(2-sulfometil)aspártico (SMAS), ácido N-(2-sulfoetil)aspártico (SEAS), ácido N-(2-sulfometil)glutámico (SMGL), ácido N-(2- sulfoetil)glutámico (SEGL), IDS (ácido iminodiacético) y las sales y derivados de los mismos tales como el ácido N-metiliminodiacético (MIDA), ácido alfa-alanina-N,N-diacético (alfa-ALDA), ácido serina-N,N-diacético (SEDA), ácido isoserin-N,N-diacético (ISDA), ácido fenilalanin-N,N-diacético (PHDA), ácido antranílico- ácido N,N-diacético (ANDA), ácido sulfanílico-ácido N,N-diacético (SLDA), ácido taurindiacético (TUDA) y ácido sulfometil-N,N-diacético (SMDA) y las sales de metal alcalino o sales de amonio de los mismos.

La carboximetil inulina es también un agente reforzante de la detergencia no de tipo fosfato adecuado para su uso en la presente invención. La carboximetil inulina es un fructano que contiene carboxilo en donde el carboxilo es carboximetilo y el fructano tiene un enlace β -2,1. La carboximetil inulina se suministra de forma típica como una sal de metal alcalino tal como una carboximetil inulina de sodio. Una fuente adecuada de carboximetil inulina es Dequest SPE 15625 de Thermphos International. La carboximetil inulina puede tener un grado de sustitución que oscila de aproximadamente 1,5 a aproximadamente 3, y en algunas realizaciones puede ser de aproximadamente 2,5.

Preferiblemente, el aditivo reforzante de la detergencia orgánico está presente en la composición en una cantidad de al menos 1%, más preferiblemente al menos 5%, aún más preferiblemente al menos 10%, y lo más preferible al menos 20% en peso de la composición total. Preferiblemente, estos aditivos reforzantes de la detergencia están presentes en una cantidad de hasta 50%, más preferiblemente de hasta 45%, aún más preferiblemente de hasta 40%, y especialmente de hasta 35% en peso de la composición total. En realizaciones preferidas, la composición contiene 20% en peso de la composición total o menos de aditivos reforzantes de la detergencia de tipo fosfato, más preferiblemente 10% en peso de la composición total o menos, con máxima preferencia están prácticamente exentos de aditivos reforzantes de la detergencia de tipo fosfato.

Otros aditivos reforzantes de la detergencia orgánicos incluyen ácidos policarboxílicos. Los ácidos policarboxílicos adecuados son ácidos carboxílicos acíclicos, alicíclicos, heterocíclicos y aromáticos, en cuyo caso contienen al menos dos grupos carboxilo que en cada caso están separados entre sí, preferiblemente por no más de dos átomos de carbono. Los policarboxilatos que comprenden dos grupos carboxilo incluyen, por ejemplo, sales solubles en agua de, ácido malónico, ácido (etil enedioxi) 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. Otros aditivos reforzantes de la detergencia adecuados se han descrito en WO 95/01416, a cuyo contenido se hace referencia expresa en la presente memoria.

Polímero orgánico

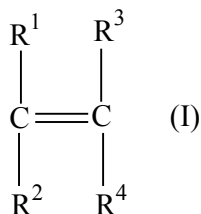
El polímero, si está presente, se usa en cualquier cantidad adecuada de aproximadamente 0,1% a aproximadamente 50%, preferiblemente de 0,5% a aproximadamente 20%, más preferiblemente de 1% a 10% en peso de la composición.

Los polímeros orgánicos preferidos en la presente invención incluyen los polímeros que contienen ácido acrílico, tales como Sokalan PA30, PA20, PA15, PA10 y Sokalan CP10 (BASF GmbH), Acusol 45N, 480N, 460N (Rohm and Haas), copolímeros de ácido acrílico/ácido maleico, tales como Sokalan CP5, y copolímeros acrílicos/metacrílicos. Los polímeros para la liberación de la suciedad preferidos en la presente invención incluyen alquilcelulosas e hidroxialquilcelulosas (US-A-4.000.093), polioxitilenos, polioxiopropilenos y copolímeros de los mismos y polímeros no iónicos y aniónicos basados en ésteres de tereftalato de etilenglicol, propilenglicol y mezclas de los mismos.

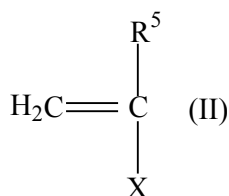
Los polímeros sulfonados/carboxilados son especialmente adecuados para la composición de la invención.

Los polímeros sulfonados/carboxilados adecuados descritos en la presente memoria pueden tener un peso molecular promedio en peso inferior o igual a aproximadamente 100.000 Da, o inferior o igual a aproximadamente 75.000 Da, o inferior o igual a aproximadamente 50.000 Da, o de aproximadamente 3000 Da a aproximadamente 50.000, preferiblemente de aproximadamente 5000 Da a aproximadamente 45.000 Da.

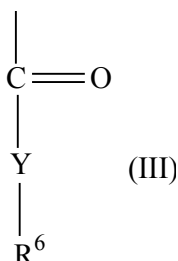
Como se ha indicado en la presente memoria, los polímeros sulfonados/carboxilados pueden comprender (a) al menos una unidad estructural derivada de, al menos, un monómero de ácido carboxílico que tiene la fórmula general (I):



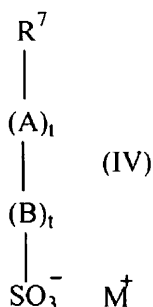
- 5 en donde R1 a R4 son independientemente hidrógeno, metilo, grupo ácido carboxílico o CH₂COOH y en donde los grupos ácido carboxílico pueden estar neutralizados (b) de forma opcional, una o más unidades estructurales derivadas de al menos un monómero no iónico que tiene la fórmula general (II):



- 10 en R5 donde es hidrógeno, alquilo C1 a C6 o hidroxialquilo C1 a C6 y X es aromático (siendo R5 hidrógeno o metilo cuando X es aromático) o X es de la fórmula general (III):



en donde R6 es (independientemente de R5) hidrógeno, alquilo C1 a C6, o hidroxialquilo C1 a C6, e Y es O o N; y al menos una unidad estructural derivada de al menos un monómero de ácido sulfónico que tiene la fórmula general (IV):



- 15 en donde R7 es un grupo que comprende al menos un enlace sp², A es O, N, P, S o un enlace tipo éster o amido, B es un grupo aromático monocíclico o policíclico o un grupo alifático, cada t es, independientemente entre sí, 0 ó 1 y M⁺ es un catión. En un aspecto, R7 es un alqueno C2 a C6. En otro aspecto, R7 es eteno, buteno o propeno.

- 20 Los monómeros de ácido carboxílico preferidos incluyen uno o más de los siguientes: ácido acrílico, ácido maleico, ácido itacónico, ácido metacrílico, o ésteres etoxilados de ácido acrílico, siendo más preferidos los ácidos acrílico y metacrílico. Los monómeros sulfonados preferidos incluyen uno o más de los siguientes: (met)alil sulfonato de sodio, sulfonato de vinilo, fenil (met)alil éter sulfonato de sodio o ácido 2-acrilamido-metil propano sulfónico. Los monómeros no iónicos preferidos incluyen uno o más de los siguientes: (met)acrilato de metilo, (met)acrilato de etilo, (met)acrilato de t-butilo, (met)acrilamida de metilo, (met)acrilamida de etilo, (met)acrilamida de t-butilo, estireno o α-metil-estireno.
- 25

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

El ácido carboxílico es preferiblemente ácido (met)acrílico. El monómero de ácido sulfónico es preferiblemente uno de los siguientes: ácido 2-acrilamidometil-1-propanosulfónico, ácido 2-metacrilamido-2-metil-1-propanosulfónico, ácido 3-metacrilamido-2-hidroxiopropanosulfónico, ácido alilsulfónico, ácido metililsulfónico, ácido aliloxibencenosulfónico, ácido metaliloxibencenosulfónico, ácido 2-hidroxi-3-(2-propenilo)propanosulfónico, ácido 2-metil-2-propeno-1-sulfónico, ácido estirenosulfónico, ácido vinilsulfónico, acrilato de 3-sulfopropilo, metacrilato de 3-sulfopropilo, sulfometilacrilamida, sulfometilmetacrilamida, y sales solubles en agua de los mismos. El monómero de ácido sulfónico insaturado es con máxima preferencia ácido 2-acrilamido-2-propanosulfónico (AMPS).

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

En los polímeros, todos o alguno de los grupos ácido carboxílico o ácido sulfónico pueden estar presentes en forma neutralizada, es decir, el átomo de hidrógeno ácido del grupo ácido carboxílico y/o sulfónico en alguno o en todos los grupos ácidos puede estar sustituido con iones de metal, preferiblemente iones de metales alcalinos y, en particular, con iones de sodio.

Otro polímero orgánico adecuados para su uso en la presente invención incluye un polímero que comprende una cadena principal de ácido acrílico y cadenas secundarias alcoxiladas, teniendo dicho polímero un peso molecular de aproximadamente 2000 a aproximadamente 20.000, y teniendo dicho polímero de aproximadamente 20% en peso a aproximadamente 50% en peso de un óxido de alquileo. El polímero deberá tener un peso molecular de aproximadamente 2000 a aproximadamente 20.000, o de aproximadamente 3000 a aproximadamente 15.000, o de aproximadamente 5000 a aproximadamente 13.000. El componente óxido de alquileo (AO) del polímero es por lo general óxido de propileno (PO) u óxido de etileno (EO) y por lo general comprenden de aproximadamente 20% en peso a aproximadamente 50% en peso, o de aproximadamente 30% en peso a aproximadamente 45% en peso, o de aproximadamente 30% en peso a aproximadamente 40% en peso del polímero. Las cadenas alcoxiladas secundarias de los polímeros solubles en agua pueden comprender de aproximadamente 10 a aproximadamente 55 unidades de AO, o de aproximadamente 20 a aproximadamente 50 unidades de AO, o de aproximadamente 25 a 50 unidades de AO. Los polímeros, preferiblemente solubles en agua, pueden configurarse al azar, en bloque, como injerto, u otras configuraciones conocidas. Los métodos para conformar polímeros de ácido acrílico alcoxilado se han descrito en US-3.880.765.

40 Silicatos

Los silicatos preferidos son silicatos de sodio tales como disilicato de sodio, metasilicato de sodio, y los filosilicatos cristalinos. Los silicatos, si están presentes, lo están a un nivel de aproximadamente 1% a aproximadamente 20%, preferiblemente de aproximadamente 5% a aproximadamente 15%, en peso de la composición.

Blanqueador

Los blanqueadores inorgánicos y orgánicos son sustancias activas limpiadoras adecuadas para su uso en la presente invención. El blanqueador está presente a un nivel de aproximadamente 1% a aproximadamente 20%, preferiblemente de aproximadamente 5% a aproximadamente 15%, en peso de la composición. Los blanqueadores inorgánicos incluyen sales perhidratadas tales como sales de perborato, percarbonato, perfosfato, persulfato y persilicato. Las sales inorgánicas perhidratadas son normalmente sales de metales alcalinos. La sal inorgánica de perhidrato puede incluirse como sólido cristalino sin ninguna otra protección adicional. De forma alternativa, la sal puede estar recubierta.

Los percarbonatos de metal alcalino, especialmente el percarbonato sódico, son perhidratos preferidos de uso en la presente invención. El percarbonato se incorpora con máxima preferencia a los productos en una forma recubierta que proporciona estabilidad al producto. Un material de recubrimiento adecuado que proporciona estabilidad al producto comprende una sal mixta de un sulfato de metal alcalino soluble en agua. Dichos recubrimientos junto con los procesos de recubrimiento ya han sido descritos en GB-1.466.799. La relación de peso del material de recubrimiento de sal mixta respecto del percarbonato se encuentra en el intervalo de de 1: 200 a 1: 4, más preferiblemente de 1: 99 a 1: 9, y con máxima preferencia de 1: 49 a 1: 19. Preferiblemente, la sal mixta es de sulfato

sódico y carbonato sódico que tiene la fórmula general $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot n \cdot \text{Na}_2\text{CO}_3$ en donde n es de 0, 1 a 3, preferiblemente n es de 0,3 a 1,0 y con máxima preferencia n es de 0,2 a 0,5.

Otro material de recubrimiento adecuado que proporciona estabilidad al producto comprende silicato sódico con una relación $\text{SiO}_2:\text{Na}_2\text{O}$ de 1,8: 1 a 3.: 1, preferiblemente 1,8:1 a 2,4:1, y/o metasilicato de sodio, aplicado preferiblemente a un nivel desde 2% a 10%, (normalmente de 3% a 5%) de SiO_2 en peso de la sal inorgánica perhidratada. El silicato de magnesio también puede incluirse en el recubrimiento. Recubrimientos que contienen sales silicato y borato o ácido bórico o sus sales inorgánicas también son adecuadas.

También se pueden utilizar de forma ventajosa en la presente invención otros recubrimientos que contienen ceras, aceites y jabones grasos.

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

Los blanqueadores orgánicos típicos son los peroxiácidos orgánicos incluyendo diacil y tetraacilperóxidos, especialmente el ácido diperoxidodecanedioico, ácido diperoxitetradecanodioico, y ácido diperoxihexadecanodioico. El dibenzoil peróxido es un peroxiácido orgánico preferido en la presente invención. Los ácidos monoperazelaico y diperazelaico, los ácidos monoperbrasílico y diperbrasílico y el ácido N-ftaolilaminoperoxicaproico son también adecuados en la presente memoria.

El peróxido de diacilo, especialmente el peróxido de dibenzoilo, debe preferiblemente estar presente en forma de partículas con un diámetro medio ponderal de aproximadamente 0,1 micrómetros a aproximadamente 100 micrómetros, preferiblemente de aproximadamente 0,5 micrómetros a aproximadamente 30 micrómetros, más preferiblemente de aproximadamente 1 micrómetro a aproximadamente 10 micrómetros. Preferiblemente, al menos aproximadamente 25%, más preferiblemente al menos aproximadamente 50%, aún más preferiblemente al menos aproximadamente 75%, con máxima preferencia al menos aproximadamente 90%, de las partículas son menores de 10 micrómetros, preferiblemente más pequeños de 6 micrómetros. Se ha descubierto que los peróxidos de diacilo contenidos en el anterior intervalo de tamaño de partículas también proporcionan mejor capacidad de eliminación de manchas, especialmente de la vajilla de plástico, minimizando a la vez la deposición y formación de películas no deseables durante el uso en lavavajillas, que las partículas de peróxido de diacilo de mayor tamaño. El tamaño de partículas del peróxido de diacilo preferido permite al formulador obtener una buena eliminación de las manchas con un bajo nivel de peróxido de diacilo, lo que reduce la deposición y formación de películas. Al contrario, a medida que aumenta el tamaño de partículas del peróxido de diacilo, más peróxido de diacilo se necesita para eliminar bien las manchas, lo cual aumenta la deposición sobre las superficies encontrada durante el proceso de lavado de vajillas.

30 Los blanqueadores orgánicos típicos adicionales incluyen los peroxiácidos, siendo ejemplos particulares los alquilperoxiácidos y los arilperoxiácidos. Los representantes preferidos son (a) ácido peroxibenzoico y sus derivados de anillo sustituido, como los ácidos alquilperoxibenzoicos, pero también ácido peroxi- α -naftoico y monoperftalato de magnesio, (b) peroxiácidos alifáticos o alifáticos sustituidos, tales como ácido peroxiláurico, ácido peroxiesteárico, ácido ϵ -ftalimidoperoxicaproico, ácido [ftaloiminoperoxihexanoico (PAP)], ácido o-carboxibenzamidoperoxicaproico, 35 ácido N-nonenilamidoperadípico, y N-nonenilamidopersuccinatos, y (c) ácidos peroxidicarbonílicos alifáticos y aralifáticos, tales como ácido 1,12-diperoxicarboxílico, ácido 1,9-diperoxiazelaico, ácido diperoxisebácico, ácido diperoxibrasílico, los ácidos diperoxiftálicos, ácido 2-decildiperoxibutano-1,4-dioico, N,N-tereftaloildi(ácido 6-aminopercaproico).

Activadores del efecto blanqueador

40 Los activadores del blanqueador son de forma típica precursores de perácidos orgánicos que potencian la acción blanqueadora durante el lavado a temperaturas de 60 °C e inferiores. Los activadores del blanqueador adecuados para su uso en la presente invención incluyen compuestos que, en condiciones de perhidrólisis, proporcionan ácidos peroxicarboxílicos alifáticos que tienen preferiblemente de 1 a 10 átomos de carbono, en particular de 2 a 4 átomos de carbono, y/u ácido perbenzoico opcionalmente sustituido. Las sustancias adecuadas contienen grupos O-acilo y/o 45 N-acilo del número de átomos de carbono especificado y/o grupos benzoilo opcionalmente sustituidos. Se da preferencia a alquilendiaminas poliaciladas, en particular tetraacetiletildiamina (TAED), derivados acilados de triazina, en particular 1,5-diacetil-2,4-dioxohexahidro-1,3,5-triazina (DADHT), glicolurilos acilados, en particular tetraacetilglicolurilo (TAGU), N-acilimidazidas, en particular N-nonanoilsuccinimida (NOSI), fenolsulfonatos acilados, en particular n-nonanoil- o isononanoiloxibenzenosulfonato (n- o iso-NOBS), anhídridos carboxílicos, en particular 50 anhídrido ftálico, alcoholes polihidroxilados acilados, en particular triacetina, diacetato de etilenglicol y 2,5-diacetoxi-2,5-dihidrofurano y también citrato de trietilacetilo (TEAC). Los activadores del blanqueador, si se han incluido en las composiciones de la invención, están en un nivel de aproximadamente 0,1% a aproximadamente 10%, preferiblemente de aproximadamente 0,5% a aproximadamente 2% en peso de la composición total.

Catalizador del blanqueador

55 Los catalizadores del blanqueador preferidos para su uso en la presente invención incluyen un complejo de manganeso, p. ej. Mn-Me TACN, como se describe en EP-458 397 A; bispiridilamina de Co, Cu, Mn y Fe y complejos relacionados (US-A-5114611); y pentaminacetato de cobalto(III) y complejos relacionados (US-A-4810410). Una descripción completa de los catalizadores del blanqueador adecuados para su uso en la presente

invención se puede encontrar en WO 99/06521, página 34, línea 26 a página 40, línea 16. El catalizador del blanqueador preferido para su uso en la presente invención es un complejo de manganeso, p. ej. Mn-Me TACN, como se describe en EP-458 397 A. Este puede estar presente en forma de de una sustancia encapsulada independiente del gránulo del blanqueador. El catalizador del blanqueador, si está incluido en las composiciones de la invención, está en un nivel de aproximadamente 0,0001% a aproximadamente 2%, preferiblemente de aproximadamente 0,001% a aproximadamente 1% en peso de la composición total.

Enzima

Terminología relacionada con las enzimas

Nomenclatura de las modificaciones en los aminoácidos

10 Para facilitar la referencia, se va a utilizar en la presente memoria la siguiente nomenclatura para describir las variantes enzimáticas: Aminoácido(s) original(es):posición (posiciones) del (de los) aminoácido(s) sustituido(s).

Según esta nomenclatura, por ejemplo, la sustitución de ácido glutámico por glicina en la posición 195 se muestra como G195E. Una delección de glicina en la misma posición se muestra como G195*, y la inserción de un residuo de aminoácido adicional como la lisina se muestra como G195GK. Cuando una enzima específica contiene una "delección" en comparación con otra enzima y se realiza una inserción en dicha posición, esto se indica como *36D para la inserción de un ácido aspártico en la posición 36. Las múltiples mutaciones están separadas por signos de adición, es decir: S99G+V102N, representando mutaciones en las posiciones 99 y 102 que sustituyen serina y valina por glicina y asparagina, respectivamente. Si el aminoácido en una posición (p. ej. 102) se puede sustituir por otro aminoácido seleccionado de un grupo de aminoácidos, p. ej. el grupo que consiste en N e I, esto se indicará por V102N/I.

En todos los casos, se emplea la abreviatura de aminoácidos de una sola letra o en triplete aceptada por la IUPAC.

Numeración de los aminoácidos de la proteasa

La numeración usada en la presente memoria es la numeración relativa al sistema de numeración denominado BPN que es el que se utiliza habitualmente en la técnica y que se ilustra por ejemplo en WO00/37627.

25 Identidad de aminoácido

La relación entre dos secuencias de aminoácidos se ha descrito mediante el parámetro "identidad". A fines de la presente invención, la alineación de dos secuencias de aminoácidos se determina usando el programa Needle del paquete informático EMBOSS (<http://emboss.org>) versión 2.8.0. El programa Needle implementa el algoritmo de alineación global descrito en Needleman, S. B. y Wunsch, C. D. (1970) J. Mol. Biol. 48, 443-453. La matriz de sustitución usada es BLOSUM62, la penalización por abertura de huecos es 10, y la penalización por extensión de huecos es 0,5.

El grado de identidad entre una secuencia de aminoácidos de una enzima usada en la presente memoria ("secuencia de la invención") y una secuencia de aminoácidos diferente ("secuencia extraña") se calcula como el número de emparejamientos exactos en una alineación de ambas secuencias, dividido por la longitud de la "secuencia de la invención", o la longitud de la "secuencia extraña", lo que sea más corto. El resultado se expresa como porcentaje de identidad. El emparejamiento exacto se produce cuando la "secuencia de la invención" y la "secuencia extraña" tienen residuos de aminoácidos idénticos situados en las mismas posiciones del solapamiento. La longitud de una secuencia es el número de residuos de aminoácidos en la secuencia.

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

- (a) subtilisinas (EC 3.4.21.62), incluyendo las derivadas de Bacillus, tales como Bacillus lentus, B. alkalophilus, B. subtilis, B. amyloliquefaciens, Bacillus pumilus y Bacillus gibsonii descritas en US-6.312.936 B1, US-5.679.630, US-4.760.025, US-7.262.042 y WO09/021867.
- 50 (b) proteasas del tipo tripsina o tipo quimiotripsina, tales como tripsina (p. ej., de origen porcino o bovino) incluyendo la proteasa de Fusarium descrita en WO 89/06270 y las proteasas de quimiotripsina derivadas de Cellulomonas descrita en WO 05/052161 y WO 05/052146.
- (c) metaloproteasas, incluyendo las derivadas de Bacillus amyloliquefaciens descritas en WO 07/044993A2.

Las proteasas preferidas incluyen las derivadas de Bacillus gibsonii o Bacillus Lentus.

Las proteasas especialmente preferidas para el detergente de la invención son polipéptidos que demuestran al menos 90%, preferiblemente al menos 95%, más preferiblemente al menos 98%, aún más preferiblemente al menos 99% y especialmente 100% de identidad con la enzima natural procedente de *Bacillus lentus*, comprendiendo mutaciones en una o más, preferiblemente en dos o más, y más preferiblemente en tres o más de las siguientes posiciones, usando el sistema de numeración de la BPN, y las abreviaturas de aminoácidos mostradas en WO00/37627, que se incorporan como referencia en la presente memoria:

68, 87, 99, 101, 103, 104, 118, 128, 129, 130, 167, 170, 194, 205 & 222 y opcionalmente una o más inserciones en la región que comprende los aminoácidos 95 – 103.

Preferiblemente, las mutaciones se han seleccionado de una o más, preferiblemente dos o más y más preferiblemente tres o más de las siguientes: V68A, N87S, S99D, S99SD, S99A, S101G, S103A, V104N/I, Y167A, R170S, A194P, V205I y/o M222S.

Con máxima preferencia, la proteasa se selecciona del grupo que comprende las mutaciones siguientes (sistema de numeración BPN) frente a cualquiera de PB92 natural (SEC Id N.º:2 en WO 08/010925) o la subtilisina 309 natural (secuencia según la cadena principal de PB92, excepto que comprenda una variación natural de N87S).

- 15 (i) G118V + S128L + P129Q + S130A
- (ii) G118V + S128N + P129S + S130A + S166D
- (iii) G118V + S128L + P129Q + S130A + S166D
- (iv) G118V + S128V + P129E + S130K
- (v) G118V + S128V + P129M + S166D
- 20 (vi) G118V + S128F + P129L + S130T
- (vii) G118V + S128L + P129N + S130V
- (viii) G118V + S128F + P129Q
- (ix) G118V + S128V + P129E + S130K + S166D
- (x) G118V + S128R + P129S + S130P
- 25 (xi) S128R + P129Q + S130D
- (xii) S128C + P129R + S130D
- (xiii) S128C + P129R + S130G
- (xiv) S101G + V104N
- (xv) N76D + N87S + S103A + V104I
- 30 (xvi) V68A + N87S + S101G + V104N
- (xvii) S99SD + S99A
- (xviii) N87S + S99SD + S99A

Las enzimas proteasas adecuadas comerciales incluyen las que se venden con los nombres comerciales Alcalase[®], Savinase[®], Primase[®], Durazym[®], Polarzyme[®], Kannase[®], Liquanase[®], Ovozyme[®], Neutrase[®], Everlase[®] y Esperase[®] por Novozymes A/S (Dinamarca), las que se venden con el nombre comercial Maxatase[®], Maxacal[®], Maxapem[®], Properase[®], Purafect[®], Purafect Prime[®], Purafect Ox[®], FN3[®], FN4[®], Excellase[®] y Purafect OXP[®] por Genencor International, las que se venden con el nombre comercial Opticlean[®] y Optimase[®] por Solvay Enzymes, las comercializadas por Henkel/ Kemira, especialmente BLAP (secuencia mostrada en la Figura 29 de US-5.352.604 con las siguientes mutaciones S99D + S101 R + S103A + V104I + G159S, denominada a continuación como BLAP), BLAP R (BLAP con S3T + V4I + V199M + V205I + L217D), BLAP X (BLAP con S3T + V4I + V205I) y BLAP F49 (BLAP con S3T + V4I + A194P + V199M + V205I + L217D) - todas de Henkel/Kemira; y KAP (subtilisina de *Bacillus alkalophilus* con mutaciones A230V + S256G + S259N) de Kao.

Los niveles preferidos de proteasa en las composiciones de la invención incluyen de aproximadamente 0,1 mg a aproximadamente 10 mg, más preferiblemente de aproximadamente 0,5 mg a aproximadamente 5 mg y especialmente de aproximadamente 1 mg a aproximadamente 4 mg de proteasa activa por gramo de composición.

La enzima preferida para su uso en la presente invención incluye alfa-amilasas, incluyendo las de origen bacteriano o fúngico. Se incluyen los variantes modificados química o genéticamente. Una alfa-amilasa alcalina preferida se deriva de una cepa de Bacillus, tal como Bacillus licheniformis, Bacillus amyloliquefaciens, Bacillus stearothermophilus, Bacillus subtilis, u otro Bacillus sp., tal como Bacillus sp. NCIB 12289, NCIB 12512, NCIB 12513, DSM 9375 (USP-7aZ.153.818) DSM 12368, DSMZ n.º 12649, KSM AP1378 (WO 97/00324), KSM K36 o KSM K38 (EP-1.022.334). Las amilasas preferidas incluyen:

- 5
- (a) las variantes descritas en WO 94/02597, WO 94/18314, WO96/23874 y WO 97/43424, especialmente las variantes con una o más sustituciones en las siguientes posiciones respecto de la enzima listada como SEC Id N.º 2 en WO 96/23874: 15, 23, 105, 106, 124, 128, 133, 154, 156, 181, 188, 190, 197, 202, 208, 209, 243, 264, 304, 305, 391, 408, y 444.
- 10
- (b) las variantes descritas en US-5.856.164 y WO99/23211, WO 96/23873, WO00/60060 y WO 06/002643, especialmente las variantes con una o más sustituciones en las siguientes posiciones respecto de la enzima AA560 listada como SEC Id N.º 12 en WO 06/002643:
- 15
- 26, 30, 33, 82, 37, 106, 118, 128, 133, 149, 150, 160, 178, 182, 186, 193, 203, 214, 231, 256, 257, 258, 269, 270, 272, 283, 295, 296, 298, 299, 303, 304, 305, 311, 314, 315, 318, 319, 339, 345, 361, 378, 383, 419, 421, 437, 441, 444, 445, 446, 447, 450, 461, 471, 482, 484, preferiblemente que contienen también las deleciones de D183* y G184*.
- (c) las variantes que presentan al menos un 90% de identidad con la SEC Id N.º 4 en WO06/002643, la enzima natural procedente de Bacillus SP722, especialmente las variantes con deleciones en las posiciones 183 y 184 y las variantes descritas en WO 00/60060, que se han incorporado como referencia en la presente memoria.
- 20
- (d) las variantes que presentan un 95% de identidad con la enzima natural procedente de Bacillus sp.707 (SEC Id N.º:7 en US-6.093.562), especialmente la que comprende una o más de las siguientes mutaciones M202, M208, S255, R172, y/o M261. Preferiblemente dicha amilasa comprende uno o más de M202L, M202V, M202S, M202T, M202I, M202Q, M202W, S255N y/o R172Q. Son especialmente preferidas las que comprenden las mutaciones M202L o M202T.
- 25

Las alfa-amilasas adecuadas comerciales incluyen DURAMYL[®], LIQUEZYME[®], TERMAMYL[®], TERMAMYL ULTRA[®], NATALASE[®], SUPRAMYL[®], STAINZYME[®], STAINZYME PLUS[®], POWERASE[®], FUNGAMYL[®] y BAN[®] (Novozymes A/S, Bagsvaerd, Dinamarca), KEMZYM[®] AT 9000 Biozym Biotech Trading GmbH Wehlstrasse 27b A-1200 Viena Austria, RAPIDASE[®], PURASTAR[®], ENZYSE[®], OPTISIZE HT PLUS[®] y PURASTAR OXAM[®] (Genencor International Inc., Palo Alto, California) y KAM[®] (Kao, 14-10 Nihonbashi Kayabacho, 1-chome, Chuo-ku Tokyo 103-8210, Japón). En un aspecto, las amilasas adecuadas incluyen NATALASE[®], STAINZYME[®] y STAINZYME PLUS[®], POWERASE[®] y mezclas de las mismas.

30

Preferiblemente, la composición de la invención comprende al menos 0,01 mg de alfa-amilasas activas por gramo de composición, preferiblemente de aproximadamente 0,05 mg a aproximadamente 10 mg, más preferiblemente de aproximadamente 0,1 mg a aproximadamente 6 mg, especialmente de aproximadamente 0,2 mg a aproximadamente 4 mg de alfa-amilasas por gramo de composición.

35

Agentes para el cuidado de los metales

Los agentes para el cuidado del metal pueden evitar o reducir el deslustre, la corrosión u oxidación de los metales, incluyendo aluminio, acero inoxidable y metales no ferrosos, tales como plata y cobre. Los ejemplos adecuados incluyen uno o más de los siguientes:

40

- (a) benzotriazoles, incluyendo benzotriazol o bis-benzotriazol y derivados sustituidos de los mismos. Los derivados de benzotriazol son aquellos compuestos cuyos sitios de sustitución disponibles en el anillo aromático están parcial o totalmente sustituidos. Los sustituyentes adecuados incluyen grupos alquilo C1-C20 de cadena lineal o ramificada, y los grupos hidroxilo, tio, fenilo o halógeno tales como flúor, cloro, bromo y yodo.
- 45
- (b) sales y complejos metálicos seleccionados del grupo que consiste en sales y/o complejos de cinc, manganeso, titanio, circonio, hafnio, vanadio, cobalto, galio y cerio, estando los metales en los estados de oxidación II, III, IV, V o VI. En un aspecto, las sales y/o complejos metálicos adecuados se pueden seleccionar del grupo que consiste en sulfato de Mn(II), citrato de Mn(II), estearato de Mn(II), acetilacetato de Mn(II), K2TiF6, K2ZrF6, CoSO4, Co(NO3)2 y Ce(NO3)3, sales de cinc, por ejemplo sulfato de cinc, hidrocincita o acetato de cinc.
- 50
- (c) silicatos, incluyendo silicato de sodio o potasio, disilicato de sodio, metasilicato de sodio, filosilicato cristalino y mezclas de los mismos.

Otras sustancias orgánicas e inorgánicas adecuadas con actividad redox que actúan como inhibidores de la corrosión de plata/cobre se han descrito e WO 94/26860 y WO 94/26859.

Preferiblemente, la composición de la invención comprende de 0,1% a 5%, más preferiblemente de 0,2% a 4% y especialmente de 0,3% a 3% en peso de la composición total de un agente para el cuidado de los metales, preferiblemente el agente para el cuidado de los metales es una sal de cinc.

Forma de dosis unitaria

5 El producto de la invención es un producto en dosis unitaria. Los productos en forma de dosis unitaria incluyen pastillas, cápsulas, saquitos, bolsas, etc. Preferidas para su uso en la presente invención son las pastillas y las formas en dosis unitaria envueltas en una película soluble en agua (incluyendo pastillas envueltas, cápsulas, saquitos, bolsas) y recipientes moldeados por inyección. La forma de dosis unitaria de la invención es preferiblemente un envase multicompartimental soluble en agua.

10 Un envase multicompartimental se forma mediante una pluralidad de materiales de envoltura solubles en agua que conforman una pluralidad de compartimentos, uno de los compartimentos contendría la composición de la invención, otro compartimento puede contener una composición líquida, la composición líquida puede ser acuosa (es decir comprende más de 10% de agua en peso de la composición líquida) y el compartimento puede fabricarse con un material soluble en agua templada. En algunas realizaciones, el compartimento que comprende la composición de la
15 invención está fabricado con un material soluble en agua fría. Esto permite la separación y la liberación controlada de diferentes ingredientes. En otras realizaciones, todos los compartimentos están hechos de material soluble en agua templada.

Los envases preferidos comprenden al menos dos compartimentos cara-a-cara superpuestos (es decir, apilados) sobre otro compartimento, las bolsas son especialmente preferidas. Esta disposición contribuye a la compacidad, robustez y resistencia del envase, de forma adicional, minimiza la cantidad de material soluble en agua necesario. Solo se necesitan tres trozos de material para formar tres compartimentos. La resistencia del envase también permite el uso de películas muy delgadas sin comprometer la integridad física del envase. El envase también es muy fácil de usar porque los compartimentos no necesitan plegarse para usarse en los dispensadores automáticos de geometría fija. Al menos dos de los compartimentos del envase contienen dos composiciones diferentes. Por
20 "composiciones diferentes" se entiende en la presente memoria composiciones que se diferencian en al menos un ingrediente.

Preferiblemente, al menos uno de los compartimentos contiene una composición sólida y otro compartimento contiene una composición líquida acuosa, estando las composiciones preferiblemente en una relación de peso de sólido a líquido de aproximadamente 20:1 aproximadamente 1:20, más preferiblemente de aproximadamente 18:1 a
30 aproximadamente 2:1 y aún más preferiblemente de aproximadamente 15:1 a aproximadamente 5:1. Este tipo de envase es muy versátil porque puede albergar composiciones que tienen un amplio espectro de valores de la relación sólido:líquido. Se ha descubierto que son especialmente preferidas las bolsas que tienen una elevada relación sólido:líquido porque muchos de los ingredientes detergentes son más adecuados para usarse en forma sólida, preferiblemente en forma de polvo. La relación sólido:líquido definida en la presente memoria se refiere a la
35 relación entre el peso de todas las composiciones sólidas y el peso de todas las composiciones líquidas del envase.

Preferiblemente, la relación de peso sólido:líquido es de aproximadamente 2:1 a aproximadamente 18:1, más preferiblemente de aproximadamente 5:1 a aproximadamente 15:1. Estas relaciones en peso son adecuadas en casos en los que la mayoría de los ingredientes del detergente están en forma líquida.

40 Preferiblemente, los dos compartimentos cara-a-cara contienen composiciones líquidas, que pueden ser iguales pero preferiblemente son diferentes y otro compartimento contiene una composición sólida, preferiblemente en forma de polvo, más preferiblemente un polvo densificado. La composición sólida contribuye a la resistencia y fortaleza del envase.

Por razones de encaje, especialmente en un lavavajillas automático, los productos en forma de dosis unitaria de la presente memoria tienen una base cuadrada o rectangular y una altura de aproximadamente 1 cm a
45 aproximadamente 5 cm, más preferiblemente de aproximadamente 1 cm a aproximadamente 4 cm. Preferiblemente el peso de la composición sólida es de aproximadamente 5 gramos a aproximadamente 20 gramos, más preferiblemente de aproximadamente 10 gramos a aproximadamente 15 gramos y el peso de las composiciones líquidas es de aproximadamente 0,5 gramos a aproximadamente 4 gramos, más preferiblemente de aproximadamente 0,8 gramos a aproximadamente 3 gramos.

50 En realizaciones preferidas, al menos dos de las películas que forman diferentes compartimentos tienen diferente solubilidad, en las mismas condiciones, liberando el contenido de las composiciones que rodean parcial o totalmente en diferentes momentos.

La liberación controlada de los ingredientes de una bolsa multicompartimental se puede conseguir modificando el espesor de la película y/o la solubilidad del material pelicular. La solubilidad del material en forma de película puede ser retardada mediante, por ejemplo, la reticulación de la película como se describe en WO 02/102.955 en las
55 páginas 17 y 18. Otras películas solubles en agua diseñadas para ser liberadas en el aclarado se describen en US-4.765.916 y US-4.972.017. Los recubrimientos cerúleos (consultar WO 95/29982) de películas pueden ayudar a la

liberación durante el aclarado. Los medios de liberación controlados por el pH se han descrito en WO 04/111178, en particular los polisacáridos amino-acetilados con un grado de acetilación selectivo.

Otros medios de obtener una liberación retardada mediante bolsas multicompartimentales con diferentes compartimentos, en donde los compartimentos están hechos de películas que tienen diferente solubilidad se enseñan en WO 02/08380.

Todos los porcentajes aquí son en peso de la composición, salvo que se indique lo contrario.

Ejemplo

Se preparó un detergente en polvo para lavavajillas automático que tiene la fórmula tabulada a continuación.

Ingrediente	Gramos
STPP	9,5
Carbonato	3
Silicato	0,2
Carbonato de cinc	0,001
Percarbonato	2
TAED	0,5
Catalizador del blanqueador	0,00019

10 La composición ilustrada junto a 1,9 g de tensioactivo y 0,8 g de polímero sulfonado (como se especifica en la tabla siguiente) se usó para lavar una carga de material plástico en un lavavajillas automático Bosch Exxcel; el programa usado fue Eco 50. Se usó agua dura. La carga se lavó en presencia de 50 g de la suciedad especificada a continuación. Los objetos se puntuaron 30 minutos tras finalizar el ciclo de secado. Escala de puntuación: 10: perfectamente seco y 1: completamente húmedo. Como puede observarse en la tabla siguiente, los mejores resultados de secado corresponden ampliamente al caso C, en el que se usó una composición detergente según la invención. Los objetos también presentan buena formación de películas y manchado.

	A (SLF18 + 588)	B (LF224 + 588)	C (LF731 + 588)
Media	7,5	6,5	9,5
ASDA PP Jug	7	5	8,5
LDPE Clear lid 1	7	5	10
LDPE Clear lid 2	6	4	10
PP Box Tesco	6,5	4,5	10
PP Box Whitefurze	8	7	10
Melamine Blue bowl	10	10	10
Melamine Blue tumbler	10	10	10

SLF 18: Tensioactivo no iónico comercializado por BASF

LF224: Tensioactivo no iónico de baja espumación comercializado por BASF

20 LF731: tensioactivo de alquilo alcoxilado esterificado según la invención. Comercializado por BASF.

588: polímero sulfonado Acusol 588G suministrado por Rohm & Haas

Composición y preparación de la suciedad

Ingredientes

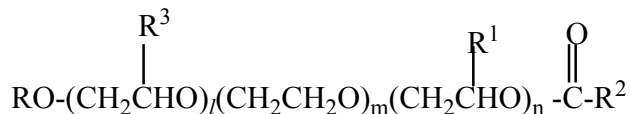
Aceite sólido crujiente y seco	300 g +/-1 g
Harina de avena Scott	100 g +/-1 g
Margarina Stork	150 g +/-1 g
Yema de huevo de tamaño medio confinada (separar las yemas y lavar en agua fría urbana [dureza media] antes de su uso).	300 g +/-1 g
Espinacas Asda congeladas descongeladas (colar antes de su uso para eliminar el exceso de agua).	100 g +/-1 g
Leche entera UHT Asda	50 g +/-1 g

Los ingredientes anteriores se pesaron en un procesador de alimentos y, a continuación, los ingredientes se mezclaron durante 10 min.

- 5 Las magnitudes y los valores descritos en la presente memoria no deben entenderse como estrictamente limitados a los valores numéricos exactos mencionados. En su lugar, a menos que se indique lo contrario, cada magnitud expresa tanto el valor mencionado, como un intervalo funcionalmente equivalente aproximado a ese valor. Por ejemplo, una magnitud descrita como “40 mm” significa “aproximadamente 40 mm”

REIVINDICACIONES

1. Una composición detergente para lavavajillas para usar en el lavado principal de un lavavajillas para proporcionar el secado, en donde el detergente comprende un tensioactivo de alquilo alcoxilado esterificado de fórmula general (I)



5 donde

R es un radical alquilo ramificado o no ramificado que tiene de 8 a 16 átomos de carbono;

R³, R¹ independientemente entre sí, son hidrógeno o un radical alquilo ramificado o no ramificado que tiene de 1 a 5 átomos de carbono;

10 R² es un radical alquilo no ramificado que tiene de 5 a 17 átomos de carbono;

l, n independientemente entre sí, son un número de 1 a 5 y

m es un número de 13 a 35; y

un dispersante seleccionado del grupo de polímeros orgánicos, aditivos reforzantes de la detergencia orgánicos y mezclas de los mismos, y en donde la composición detergente está en forma de dosis unitaria.

15 2. Una composición detergente según la reivindicación 1, en donde el polímero orgánico es un polímero carboxilado, preferiblemente un polímero carboxilado/sulfonado.

3. Una composición detergente según cualquiera de las reivindicaciones 1 ó 2, en donde el aditivo reforzante de la detergencia orgánico se selecciona de MGDA, GLDA, IDS carboximetil inulina y mezclas de los mismos.

20 4. Una composición detergente según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, que comprende además un alcohol alcoxilado, preferiblemente un alcohol etoxilado.

5. Una composición detergente según la reivindicación 4, en donde el alquilo alcoxilado esterificado y el alcohol etoxilado están presentes en una relación de peso de aproximadamente 1:1 a aproximadamente 10:1.

25 6. Una composición detergente según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en donde el alcohol etoxilado tiene una cadena de alcohol alifático que contiene de aproximadamente 10 a 14 átomos de carbono y de 5 a 8 moléculas de óxido de etileno.

7. Una composición detergente según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, que comprende una enzima seleccionada de:

30 a) una proteasa que demuestra al menos 90% de identidad con la enzima natural procedente de *Bacillus lentus*, comprendiendo mutaciones en una o más, preferiblemente en dos o más, y más preferiblemente en tres o más de las siguientes posiciones, usando el sistema de numeración de la BPN, y las abreviaturas de aminoácidos tal cual mostradas en WO00/37627:

68, 87, 99, 101, 103, 104, 118, 128, 129, 130, 167, 170, 194, 205 y 222, y opcionalmente una o más inserciones en la región que comprende los aminoácidos 95 – 103;

35 b) una amilasa que presenta 95% de identidad con la enzima natural procedente de *Bacillus sp.707* (SEC Id N.º:7 en US-6.093.562), especialmente la que comprende una o más de las siguientes mutaciones M202, M208, S255, R172, y/o M261 y

c) una mezcla de los mismos.

40 8. Una composición detergente según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en donde al menos parte del detergente está en forma de partículas y al menos parte del tensioactivo alquil-alcoxilado esterificado se ha pulverizado sobre las partículas.

9. Una composición detergente según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 8, en forma de una bolsa multicompartimental que comprende un compartimento que contiene una composición líquida y otro compartimento que contiene una composición sólida.

45 10. Un método para lavado de vajillas en un lavavajillas que comprende la etapa de suministrar un detergente según cualquiera de las reivindicaciones anteriores en el lavado principal del lavavajillas.

11. Un método de lograr el secado durante el lavado en un lavavajillas que comprende la etapa de suministrar un detergente según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 9 en el lavado principal del lavavajillas.
12. Uso de un producto detergente que comprende un detergente según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 9 en el lavado principal de un lavavajillas para lograr el secado durante el lavado en una operación de lavavajillas.