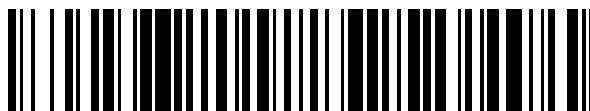


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 524 064**

51 Int. Cl.:

C11D 3/33 (2006.01)

C11D 3/386 (2006.01)

C11D 3/39 (2006.01)

C11D 17/00 (2006.01)

C11D 17/04 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **26.09.2008 E 08806427 (4)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **10.09.2014 EP 2217690**

54 Título: **Composición detergente**

30 Prioridad:

28.09.2007 GB 0718944

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

03.12.2014

73 Titular/es:

**RECKITT BENCKISER N.V. (100.0%)
SIRIUSDREEF 14
2132 WT HOOFFDORP, NL**

72 Inventor/es:

**OEHMS, DIANA;
ROY, PAVLINKA y
WIEDEMANN, RALF**

74 Agente/Representante:

CARPINTERO LÓPEZ, Mario

ES 2 524 064 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

5 **Campo Técnico**

La presente invención se refiere a composiciones detergentes que comprenden una enzima y un compuesto blanqueante. En particular, la presente invención se refiere a una composición detergente de este tipo en la cual el compuesto blanqueante y la enzima están localizados en regiones diferentes de la composición.

10

Antecedentes y Técnica Anterior

Es bien sabido que las composiciones detergentes que comprenden a la vez una enzima y un compuesto blanqueante adolecen típicamente de problemas de estabilidad de la enzima debido al efecto perjudicial sobre ella del compuesto blanqueante. Esto da como resultado 1) pérdida de eficiencia de la enzima y por tanto del compuesto detergente, y/o 2) la necesidad de incluir niveles incrementados de la enzima en la composición detergente, aumentando con ello el coste.

15

Se ha intentado abordar el problema anterior separando el compuesto blanqueante y la enzima en regiones diferentes a fin de reducir la posibilidad de que el blanqueante afecte desfavorablemente a la estabilidad de la enzima, y productos de este tipo están ya disponibles en el comercio.

20

La separación simple de estos ingredientes en regiones diferentes no ha conducido a resolver suficientemente el problema de estabilidad de la enzima, dado que tiene lugar todavía cierta reacción entre el compuesto blanqueante y la enzima en la interfaz de las regiones y por tanto la estabilidad de las composiciones detergentes y/o su eficiencia puede mejorarse todavía deseablemente.

25

DE-A-4.009.532 da a conocer una composición blanqueante formada por dos pastas detergentes. Una pasta comprende la enzima, mejorador de zeolita A y otros ingredientes sensibles al blanqueante, y la otra pasta comprende mejorador de perborato monohidratado.

30

EP-A-976820 da a conocer tres tabletas estratificadas en las cuales las capas externas comprenden el sistema enzimático y la capa central comprende un sistema blanqueante. La capa que comprende el sistema enzimático puede comprender también un mejorador.

35

A pesar de lo anterior, existe todavía necesidad de mejorar la estabilidad de la enzima en las composiciones detergentes que comprenden una enzima, un compuesto blanqueante y ciertos mejoradores orgánicos.

Es un objeto de la presente invención abordar uno o más de los problemas arriba mencionados. En particular, es un objeto de la presente invención proporcionar composiciones detergentes que exhiban estabilidad enzimática satisfactoria. Es un objeto adicional de la presente invención proporcionar composiciones detergentes que exhiban eficiencia satisfactoria. Es todavía un objeto adicional de la presente invención proporcionar composiciones detergentes que exhiben estabilidad enzimática y eficiencia satisfactorias.

40

45 **Exposición de la Invención**

Sorprendentemente, se ha encontrado que la estabilidad y/o eficiencia de la enzima en una composición detergente que comprende un compuesto blanqueante y enzima en regiones diferentes de la composición pueden mejorarse adicionalmente cuando la región que comprende la enzima comprende además ciertos otros ingredientes.

50

Así pues, conforme a la presente invención se proporciona una composición detergente en dosis unitarias que comprende una enzima y un compuesto blanqueante y que comprende dos o más regiones distintas, en donde la enzima está localizada en una primera región distinta y el compuesto blanqueante está localizado en una segunda región distinta, y adicionalmente en donde un mejorador que comprende un compuesto basado en aminoácidos, en donde el compuesto basado en aminoácidos comprende ácido metil-glicina-diacético y sales del mismo, está localizado en la primera región distinta y en donde la primera región distinta está sustancialmente exenta de compuesto blanqueante.

55

Preferiblemente, la enzima comprende una proteasa.

60

Se prefiere que el compuesto blanqueante se seleccione de peróxidos inorgánicos o perácidos orgánicos y sus derivados y mezclas de los mismos, y en particular que el mismo se seleccione de peróxidos inorgánicos que son percarbonatos, perboratos y persulfatos y sus sales.

Se prefiere que la segunda región distinta comprenda 10% en peso o menos de la cantidad total de enzima en la composición detergente, estando muy preferiblemente sustancialmente exenta de enzima y en particular está exenta de enzima.

- 5 Se prefiere especialmente que la composición detergente conforme a la invención sea una composición para lavado de vajillas y en particular una composición para lavado automático de vajilla .

Se prefiere que la composición se encuentre en la forma de un cuerpo conformado.

- 10 Conforme a una segunda realización, se proporciona el uso de una composición detergente del primer aspecto en una operación de limpieza.

Conforme a una tercera realización, se proporciona un proceso de limpieza de artículos sucios por contacto de los artículos sucios con una composición detergente del primer aspecto.

- 15 Sorprendentemente, se ha encontrado que las composiciones conforme a la invención exhiben estabilidad y/o eficiencia mejoradas de la enzima comparadas con la estabilidad/eficiencia alcanzada por separación simple del compuesto blanqueante y la enzima.

- 20 A no ser que se indique otra cosa, todas las cantidades citadas en esta memoria se dan como porcentaje en peso de ingrediente activo basado en el peso de la composición total.

El término "región distinta", como se utiliza en esta memoria, significa una región que tiene una composición diferente a la o las regiones adyacentes o que se forma en una operación separada de la o las regiones adyacentes.

- 25 El término "sustancialmente exento de", como se utiliza en esta memoria, significa menos de 0,5% en peso del material en cuestión basado en el peso total de dicho material en la composición detergente.

- 30 Los términos 'compuesto basado en succinato' y 'compuesto basado en ácido succínico' se utilizan intercambiamente en esta memoria.

Descripción detallada

La presente invención se describirá a continuación con mayor detalle.

- 35 a) Tipos de composiciones detergentes

Las composiciones detergentes de la invención pueden utilizarse en principio para cualquier operación de limpieza. No obstante, se prefiere que las composiciones detergentes sean detergentes para lavado de la colada o composiciones para limpieza de superficies duras, por ejemplo detergentes para lavado de vajillas, limpiadores de suelos o limpiadores de superficies. Es sumamente preferido que las composiciones para limpieza de superficies duras sean composiciones para lavado de vajillas y en particular composiciones para lavado automático de vajillas.

- 45 La composición detergente puede utilizarse para limpiar superficies blandas tales como telas y material de tapicería y superficies duras tales como vajilla, cubertería y superficies de la casa.

b) Formato de la composición detergente

- 50 Las composiciones detergentes de la presente invención pueden ser de cualquier forma adecuada que permita que la composición comprenda dos o más regiones distintas. Típicamente, la composición detergente se encontrará en forma de un cuerpo conformado tal como una tableta, barra, bola o pastilla. Es posible que la composición pueda comprender una pasta o región o regiones de gel con tal que puedan proporcionarse todavía regiones distintas de la composición.

- 55 Conforme a la presente invención, se prefiere que al menos una región distinta de la tableta sea sólida (v.g. polvo comprimido, o material colado, moldeado por inyección o extrudido), preferiblemente al menos dos regiones distintas. Es muy preferido que no más de dos regiones sean fases de gel y dependiendo del formato de la composición, puede ser preferido que una sola fase sea un gel.

- 60 Conforme a una realización de la invención, la totalidad de las distintas regiones de la composición detergente son sólidas. Conforme a otra realización, la composición detergente comprende dos o más regiones sólidas distintas y una o dos fases de gel o pasta. Cuando la composición detergente comprende a la vez fases sólida y de gel/pasta, puede utilizarse a voluntad cualquier disposición adecuada de estas fases. Estas fases (regiones) pueden estar separadas por medios de barrera solubles en agua o film, v.g., hechas de polímeros solubles en agua tales como poli(alcohol vinílico) en caso deseado. Una realización especialmente preferida es un cuerpo soluble en agua
- 65

dividido en cámaras múltiples, preferiblemente un cuerpo esencialmente rígido, que comprende al menos una composición sólida (v.g. particulada) y al menos una composición líquida o de gel.

5 La composición detergente se encuentra en la forma de un producto de dosis unitarias, es decir una forma que está diseñada para ser utilizada como una sola porción de composición detergente en una operación de lavado. Por supuesto, pueden utilizarse en una operación de limpieza una o más de tales porciones simples.

10 La composición puede estar recubierta con una envoltura soluble en agua, por ejemplo de PVOH o un material celulósico. Si se utiliza una envoltura de este tipo, la composición detergente está con preferencia sustancialmente rodeada por ella, de modo muy preferible rodeada totalmente por ella.

c) Regiones distintas de la composición detergente

15 Las composiciones detergentes de la invención comprenden dos o más regiones distintas. Las composiciones pueden comprender tres regiones distintas y 4 ó 5 regiones distintas pueden ser adecuadas para algunas aplicaciones.

20 Las distintas regiones de la composición tendrán generalmente formulaciones diferentes. No obstante, dos o más regiones distintas pueden tener las mismas formulaciones, o muy similares en caso deseado, siempre que se cumplan los requerimientos para la localización de la enzima, el compuesto blanqueante y el mejorador conforme a la invención.

25 Las regiones distintas pueden estar adheridas, unidas entre sí por cualquier medio adecuado, v.g. por compresión de las regiones unas con otras, proporcionando porciones entrelazadas o por utilización de un material que actúa para adherir las regiones unas a otras. Puede utilizarse cualquier material adecuado como material adhesivo entre dos o más regiones distintas.

d) Enzima

30 Las composiciones detergentes de la invención comprenden una enzima en una primera región. Cantidades menores de una enzima o de la enzima pueden estar localizadas en una o más regiones distintas adicionales de la composición detergente además de la primera región distinta, pero se prefiere que la segunda región (que comprende el compuesto blanqueante) contenga 10% en peso o menos de la cantidad total de enzima en la composición detergente, o incluso 5% en peso o menos. Muy preferiblemente, la segunda región está
35 sustancialmente exenta de enzima y se prefiere especialmente que la misma esté exenta de enzima.

40 Deseablemente, la enzima está presente en las composiciones en una cantidad de 0,01 a 3% en peso, especialmente 0,01 a 2% en peso, para cada tipo de enzima cuando se añade como una preparación comercial. Dado que no existen preparaciones con 100% de componente activo, esto representa una cantidad equivalente de 0,005 a 1% en peso de enzima pura, preferiblemente 0,01 a 0,75% en peso, especialmente 0,01 a 0,5% en peso de cada enzima utilizada en las composiciones. La cantidad total de enzima en la composición detergente está comprendida preferiblemente en el intervalo de 0,01 a 6% en peso, especialmente 0,01 a 3% en peso, lo que
45 representa una cantidad equivalente de 0,01 a 2% en peso de enzima pura, preferiblemente 0,02 a 1,5% en peso, especialmente 0,02 a 1% en peso de enzima total utilizada en las composiciones.

50 Cualquier tipo de enzima utilizada convencionalmente en las composiciones detergentes puede utilizarse conforme a la presente invención. Se prefiere que la enzima se seleccione de proteasas, lipasas, amilasas, celulasas y peroxidasas, siendo muy preferidas proteasas y amilasas, especialmente proteasas. Es muy preferido que se incluyan enzimas proteasas y/o amilasas en las composiciones conforme a la invención; tales enzimas son especialmente eficaces por ejemplo en composiciones detergentes para lavado de vajillas. Cualquier especie adecuado de estas enzimas puede utilizarse en caso deseado.

55 Cuando una reacción distinta que comprende la enzima es un sólido, la misma puede producirse por cualquier medio adecuado, v.g. por prensado (compactación) de un material particulado, extrusión, colada o moldeo de inyección. Sin embargo, conforme a una realización de la presente invención es especialmente preferido que esta reacción se produzca por prensado. Esto tiene la ventaja de que el proceso puede llevarse a cabo aproximadamente a la temperatura ambiente y a temperaturas hasta aproximadamente 40°C, lo cual es beneficioso para la estabilidad de las enzimas, dado que las temperaturas elevadas que pueden utilizarse en los otros procesos pueden ser perjudiciales para la estabilidad de la enzima.
60

e) Compuesto blanqueante

Las composiciones detergentes de la invención comprenden un compuesto blanqueante en la segunda región distinta. Cantidades menores del compuesto blanqueante pueden estar localizadas en una o más regiones distintas

adicionales de la composición detergente además de la segunda región distinta, pero la primera región está sustancialmente exenta de compuesto blanqueante.

5 Cualquier tipo de compuesto blanqueante utilizado convencionalmente en composiciones detergentes puede ser utilizado conforme a la presente invención. Preferiblemente, el compuesto blanqueante se selecciona de peróxidos inorgánicos o perácidos orgánicos, derivados de los mismos (con inclusión de sus sales) y mezclas de los mismos. Peróxidos inorgánicos especialmente preferidos son percarbonatos, perboratos y persulfatos, siendo muy preferidas sus sales de sodio y potasio. Son muy preferidos percarbonato de sodio y perborato de sodio, especialmente percarbonato de sodio.

10 Los perácidos orgánicos incluyen todos los perácidos orgánicos utilizados tradicionalmente como blanqueantes, con inclusión, por ejemplo, de ácido perbenzoico y ácidos peroxicarboxílicos tales como ácido mono- o diperoxifáltico, ácido 2-octildiperoxisuccínico, ácido diperoxi-dodecanodicarboxílico, ácido diperoxi-azelaico y ácido imidoperoxicarboxílico y, opcionalmente, las sales de los mismos. Es especialmente preferido el ácido ftalimidoperhexanoico (PAP).

15 Deseablemente, el compuesto blanqueante está presente en las composiciones en una cantidad de 1 a 30% en peso, especialmente 5 a 25% en peso, y muy preferiblemente 10 a 20% en peso.

20 f) Mejorador

Las composiciones detergentes de la invención comprenden un mejorador que comprende un compuesto basado en aminoácidos como se define en la reivindicación 1 en la primera reacción distinta. Cantidades menores del mejorador o de un mejorador pueden estar localizadas en una o más regiones distintas adicionales de la composición detergente además de la primera región distinta, pero se prefiere que la segunda región (que comprende el compuesto blanqueante) contenga 10% en peso o menos de la cantidad total de mejorador en la composición detergente, o incluso 5% en peso o menos. Muy preferiblemente, la segunda región está sustancialmente exenta de mejorador, y es especialmente preferido que esté totalmente exenta de mejorador.

30 Cantidades convencionales del compuesto basado en aminoácidos pueden utilizarse en las composiciones detergentes.

Los compuestos basados en aminoácidos conforme a la invención son MGDA (ácido metil-glicina-diacético) y sales del mismo.

35 Pueden estar presentes también mejoradores adicionales, y éstos pueden estar basados en fósforo o no basados en fósforo, o incluso una combinación de ambos tipos. Mejoradores adecuados son bien conocidos en la técnica.

40 En caso de que se utilicen también mejoradores de fósforo en las composiciones detergentes de la invención, es preferible utilizar mono-fosfatos, di-fosfatos, tri-polifosfatos o polifosfatos oligómeros. Se prefieren las sales de metal alcalino de estos compuestos, en particular las sales de sodio. Un mejorador especialmente preferido es tripolifosfato de sodio (STPP).

45 Si se utilizan mejoradores adicionales, se prefiere que éstos sean mejoradores no fosforosos.

El mejorador adicional no basado en fósforo puede estar constituido por moléculas orgánicas con uno o más grupos carboxilo. Compuestos mejoradores que son moléculas orgánicas que contienen grupos carboxílicos incluyen ácido cítrico, ácido fumárico, ácido tartárico, ácido maleico, ácido láctico y sales de los mismos. Pueden utilizarse particularmente las sales de metal alcalino o alcalinotérreo de estos compuestos orgánicos, y especialmente las sales de sodio. Un mejorador especialmente preferido es citrato de sodio.

50 Preferiblemente, la cantidad total de mejorador presente en las composiciones es una cantidad de al menos 5% en peso, preferiblemente al menos 10% en peso, más preferiblemente al menos 20% en peso, y muy preferiblemente al menos 25% en peso, preferiblemente en una cantidad de hasta 70% en peso, preferiblemente hasta 65% en peso, más preferiblemente hasta 60% en peso, y muy preferiblemente hasta 35% en peso basado en el peso total de la composición. La cantidad real utilizada en las composiciones dependerá de la naturaleza del mejorador utilizado. Es especialmente preferido que se utilice un mejorador basado en aminoácidos en una cantidad de 20% en peso a 65% en peso como anteriormente.

60 Las composiciones detergentes de la invención pueden comprender además un mejorador secundario (o comejorador). Éste está localizado preferiblemente también en la primera región distinta. Mejoradores secundarios preferidos incluyen homopolímeros y copolímeros de ácidos policarboxílicos y sus sales parcial o completamente neutralizadas, ácidos policarboxílicos monómeros y ácidos hidroxicarboxílicos y sus sales, fosfatos y fosfonatos y mezclas de tales sustancias. Sales preferidas de los compuestos arriba mencionados son las sales de amonio y/o de

metal alcalino, es decir, las sales de litio, sodio y potasio, y sales particularmente preferidas son las sales de sodio. Se prefieren mejoradores secundarios que son orgánicos.

5 Ácidos policarboxílicos adecuados son ácidos acíclicos, alicíclicos, heterocíclicos y aromáticos, en cuyo caso los mismos contienen al menos dos grupos carboxilo que están separados en cada caso uno de otro, preferiblemente por no más de dos átomos de carbono.

10 Policarboxilatos que comprenden dos grupos carboxilo incluyen, por ejemplo, sales solubles en agua de ácido malónico, ácido (etilenodioxo)acético, ácido maleico, ácido diglicólico, ácido tartárico, ácido tartrónico y ácido fumárico. Policarboxilatos que contienen tres grupos carboxilo incluyen, por ejemplo, citrato soluble en agua. Correspondientemente, un ácido hidroxicarboxílico adecuado es, por ejemplo, ácido cítrico.

15 Otro ácido policarboxílico adecuado es el homopolímero de ácido acrílico. Otros mejoradores adecuados se dan a conocer en WO 95/01416.

Preferiblemente, la cantidad total de co-mejorador presente en las composiciones es una cantidad de hasta 10% en peso, preferiblemente al menos 5% en peso. La cantidad real utilizada en las composiciones dependerá de la naturaleza del mejorador utilizado. Las distintas regiones pueden contener cualquier proporción de la cantidad total de co-mejorador que se desee.

20 g) Ingredientes opcionales

25 Las composiciones de la invención pueden comprender además uno o más de los ingredientes opcionales siguientes en una o más de las diferentes regiones de la composición detergente. La cantidad de cualquiera de los ingredientes opcionales presente típicamente en cada región distinta de las composiciones detergentes dependerá del % en peso de la cantidad total del ingrediente deseado a incluir en dicha región distinta y la cantidad total que se desee utilizar en la composición detergente. Las cantidades típicas a incluir en las diferentes regiones distintas pueden calcularse de la información dada en esta memoria.

30 Las composiciones detergentes comprenden preferiblemente uno o más activadores del blanqueo. Puede incluirse cualquier activador del blanqueo adecuado por ejemplo TAED. Pueden utilizarse cantidades convencionales, v.g. en cantidades de 0,01 a 10% en peso, más preferiblemente de 0,1 a 8% en peso y muy preferiblemente de 0,5 a 5% en peso basados en el peso de la composición total.

35 El activador del blanqueo puede estar localizado en cualquier región distinta de las composiciones detergentes, pero se prefiere que esté localizado predominantemente en una región distinta de aquella en la cual está localizado predominantemente el compuesto blanqueante.

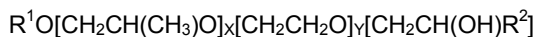
40 Las composiciones detergentes de la invención pueden contener agentes tensioactivos, por ejemplo, agentes tensioactivos aniónicos, catiónicos, anfóteros o de ion dipolar, o mezclas de los mismos. Muchos surfactantes adecuados de este tipo se describen en Kirk Othmer's Encyclopedia of Chemical Technology, 3ª edición, vol. 22, pp. 360-379, "Surfactants and Detergent Systems", incorporada por referencia en esta memoria. En general, se prefieren surfactantes estables al blanqueo para uso en al menos la o las regiones que comprenden el material blanqueante.

45 Una clase preferida de surfactantes no iónicos son surfactantes no iónicos etoxilados preparados por la reacción de un mono-hidroxialcohol o alquilfenol con 6 a 20 átomos de carbono. Preferiblemente, los surfactantes tienen al menos 12 moles, de modo particularmente preferido al menos 16 moles, y de modo todavía más preferido al menos 20 moles, tal como al menos 25 moles de óxido de etileno por mol de alcohol o alquilfenol. Surfactantes no iónicos particularmente preferidos son los compuestos no iónicos producidos a partir de un alcohol graso de cadena lineal con 16-20 átomos de carbono y al menos 12 moles, de modo particularmente preferido al menos 16 y de modo todavía más preferible al menos 20 moles, de óxido de etileno por mol de alcohol.

50 Conforme a una realización de la invención, los surfactantes no iónicos pueden comprender adicionalmente unidades óxido de propileno en la molécula. Preferiblemente, estas unidades PO constituyen hasta 25% en peso, preferiblemente hasta 20% en peso y de modo todavía más preferible hasta 15% en peso del peso molecular total del surfactante no iónico.

60 Pueden utilizarse surfactantes que son mono-hidroxi-alcoholes o alquilfenoles etoxilados, que comprenden adicionalmente unidades copolímeras de bloques polioxietileno-polioxipropileno. La porción de alcohol o alquilfenol de tales surfactantes constituye más de 30%, preferiblemente más de 50%, de modo más preferible más de 70% en peso del peso molecular total del surfactante no iónico.

65 Otra clase de surfactantes no iónicos adecuados incluyen copolímeros de bloques inversos de polioxietileno y polioxipropileno, y copolímeros de bloques de polioxietileno y polioxipropileno iniciados con trimetilolpropano. Otra clase preferida de surfactante no iónico puede describirse por la fórmula:



5 donde R^1 representa un grupo hidrocarbonado alifático de cadena lineal o ramificada con 4-18 átomos de carbono o mezclas de los mismos, R^2 representa un resto hidrocarbonado alifático de cadena lineal o ramificada con 2-26 átomos de carbono o mezclas de los mismos, x es un valor entre 0,5 y 1,5, y es un valor de al menos 15.

Otro grupo de surfactantes no iónicos preferidos son los compuestos no iónicos polioialquilados protegidos terminalmente de fórmula:



15 donde R^1 y R^2 representan grupos hidrocarbonados alifáticos o aromáticos saturados o insaturados de cadena lineal o ramificada con 1-30 átomos de carbono, R^3 representa un átomo de hidrógeno o un grupo metilo, etilo, n-propilo, isopropilo, 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, preferiblemente 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 preferiblemente grupos hidrocarbonados alifáticos o aromáticos saturados o insaturados de cadena lineal o ramificada con 6-22 átomos de carbono, siendo particularmente preferidos grupos con 8 a 18 átomos de carbono. Para el grupo R^3 , se prefieren particularmente H, metilo o etilo. Valores particularmente preferidos para x están comprendidos entre 1 y 20, preferiblemente entre 6 y 15.

20 Como se ha descrito arriba, en el caso de $x > 2$, cada R^3 en la fórmula puede ser diferente. Por ejemplo, cuando $x = 3$, el grupo R^3 puede seleccionarse para formar unidades óxido de etileno ($R^3 = H$) u óxido de propileno ($R^3 =$ metilo) que pueden utilizarse en cualquier orden individual, por ejemplo (PO) (EO) (EO), (EO) (PO) (EO), (EO) (EO) (PO), (EO) (EO) (EO), (PO) (EO) (PO), (PO) (PO) (EO) y (PO)(PO)(PO). El valor 3 para x es únicamente un ejemplo y pueden seleccionarse valores mayores, en cuyo caso podría existir un número mayor de variaciones de unidades (EO) o (PO).

30 Alcoholes polioialquilados particularmente preferidos protegidos terminalmente de la fórmula anterior son aquéllos en los cuales $k = 1$ y $j = 1$, originando moléculas de fórmula simplificada:



35 El uso de mezclas de surfactantes no iónicos diferentes es adecuado en el contexto de la presente invención para ejemplos de mezclas de alcoholes alcoxilados y alcoholes alcoxilados que contienen grupo hidroxilo.

Otros surfactantes adecuados se dan a conocer en WO 95/01416, a cuyos contenidos se hace referencia expresamente en esta memoria.

40 Preferiblemente, los surfactantes no iónicos están presentes en las composiciones de la invención en una cantidad de 0,1% en peso a 5% en peso, más preferiblemente 0,5% en peso a 3% en peso, tal como 0,5 a 3% en peso. La cantidad total de surfactantes incluida típicamente es una cantidad de hasta 15% en peso, preferiblemente de 0,5% en peso a 10% en peso, tal como 1% en peso a 5% en peso. Las distintas regiones pueden contener cualquier proporción de la cantidad total de surfactantes en caso deseado.

45 Conforme a una realización especialmente preferida de la presente invención, las composiciones detergentes comprenden uno o más agentes anti-corrosión, especialmente cuando las composiciones detergentes están destinadas a ser utilizadas en operaciones de lavado automático de vajillas. Estos agentes anti-corrosión pueden proporcionar beneficios contra la corrosión del vidrio y/o de los metales, y el término abarca agentes que están destinados a prevenir o reducir el deslustre de los metales no féreos, en particular de plata y cobre. En muchas composiciones detergentes conforme a la presente invención, puede ser deseable incluir más de un tipo de agente anti-corrosión a fin de proporcionar protección contra la corrosión del vidrio y los metales.

55 Es conocida la inclusión de una fuente de iones multivalentes en las composiciones detergentes, y en particular en composiciones para lavado automático de vajillas, para beneficios anti-corrosión. Por ejemplo, se han incluido iones multivalentes y especialmente iones cinc, bismuto y/o manganeso por su capacidad para inhibir dicha corrosión. Sustancias orgánicas e inorgánicas con actividad rédox que se sabe son adecuadas para uso como inhibidores de corrosión plata/cobre se mencionan en los documentos WO 94/26860 y WO 94/26859. Sustancias inorgánicas con actividad rédox adecuadas son, por ejemplo sales metálicas y/o complejos metálicos seleccionados del grupo constituido por sales y/o complejos de cinc, manganeso, titanio, circonio, hafnio, vanadio, cobalto y cerio, encontrándose los metales en uno de los estados de oxidación II, III, IV, V o VI. Sales metálicas y/o complejos metálicos particularmente adecuados se seleccionan del grupo constituido por $MnSO_4$, citrato de Mn(II), estearato de Mn(II), acetilacetato de Mn(II), [1-hidroxietano-1,1-difosfonato] de 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 $Ce(NO_3)_3$.

Puede utilizarse cualquier fuente adecuada de iones multivalentes, seleccionándose preferiblemente la fuente de sulfatos, carbonatos, acetatos, gluconatos y compuestos metal-proteína. Las sales de cinc son inhibidores de corrosión especialmente preferidos.

- 5 Agentes anticorrosión plata/cobre preferidos son benzotriazol (BTA) o bis(benzotriazol) y derivados sustituidos de los mismos. Otros agentes adecuados son sustancias con actividad rédox orgánicas y/o inorgánicas, y aceite de parafina. Derivados de benzotriazol son aquellos compuestos en los cuales los sitios de sustitución disponibles en el anillo aromático están parcial o completamente sustituidos. Sustituyentes adecuados son grupos alquilo C₁₋₂₀ lineales o de cadena ramificada e hidroxilo, tio, fenilo o halógeno tales como flúor, cloro, bromo y yodo. Un
10 benzotriazol sustituido preferido es tolitriazol.

- Por tanto, un ingrediente opcional especialmente preferido conforme a la presente invención es una fuente de iones multivalentes tal como las mencionadas en los párrafos inmediatamente anteriores, y en particular compuestos que comprenden iones cinc, bismuto y/o manganeso y/o benzotriazol, con inclusión de benzotriazoles sustituidos. En
15 particular, se prefieren como agentes anticorrosión una fuente de iones cinc y benzotriazol insustituido y es especialmente preferida conforme a la invención una mezcla de estos dos ingredientes.

- Cualquier cantidad convencional de los agentes anti-corrosión puede incluirse en las composiciones de la invención. Sin embargo, se prefiere que los mismos estén presentes en una cantidad total de 0,01% en peso a 5% en peso, preferiblemente 0,05% en peso a 3% en peso, más preferiblemente 0,1 a 2,5% en peso, tal como 0,2% en peso a 2% en peso basado en el peso total de la composición. Si se utiliza más de un agente anti-corrosión, las cantidades individuales pueden estar dentro de las cantidades dadas anteriormente, pero se aplicarán todavía las cantidades
20 totales preferidas.

- 25 Los polímeros propuestos para mejorar la eficiencia limpiadora de las composiciones detergentes pueden incluirse también en esta memoria. Por ejemplo, pueden utilizarse polímeros sulfonados. Ejemplos preferidos incluyen copolímeros de $\text{CH}_2=\text{CR}^1-\text{CR}^2\text{R}^3-\text{O}-\text{C}_4\text{H}_8\text{R}^4-\text{SO}_3\text{X}$ en donde R¹, R², R³, R⁴ son independientemente alquilo de 1 a 6 carbonos o hidrógeno, y X es hidrógeno o álcali con cualesquiera otras unidades monómeras que incluyen ácido acrílico, fumárico, maleico, itacónico, aconítico, mesacónico, citracónico y metilnomalónico modificados o sus sales,
30 anhídrido maleico, acrilamida, alquileo, vinil-metiléter, estireno y mezclas de los mismos. Otros monómeros sulfonados adecuados para incorporación en (co)polímeros sulfonados son ácido 2-acrilamido-2-metil-1-propanosulfónico, ácido 2-metacrilamido-2-metil-1-propanosulfónico, ácido 3-metacrilamido-2-hidroxiopropano-sulfónico, ácido alilsulfónico, ácido metallsulfónico, ácido 2-hidroxi-3-(2-propenilo)propanosulfónico, ácido 2-metil-2-propenen-1-sulfónico, ácido estirenosulfónico, ácido vinilsulfónico, acrilato de 3-sulfopropilo, metacrilato de 3-sulfopropilo, sulfometilacrilamida, sulfometilmetacrilamida y sales solubles en agua de los mismos. Polímeros sulfonados adecuados se describen también en US 5.308.532 y WO 2005/090541.

- 40 Cuando está presente un polímero sulfonado, el mismo se encuentra preferiblemente en la composición en una cantidad de al menos 0,1% en peso, preferiblemente al menos 0,5% en peso, más preferiblemente al menos 1% en peso, y muy preferiblemente al menos 3% en peso, hasta 40% en peso, preferiblemente hasta 25% en peso, más preferiblemente hasta 15% en peso, y muy preferiblemente hasta 10% en peso. Las distintas regiones pueden contener cualquier proporción de la cantidad total de polímero sulfonado que se desee.

- 45 La composición detergente conforme a la invención puede comprender también uno o más agentes de control de la espuma. Agentes adecuados de control de la espuma para este propósito son todos los utilizados convencionalmente en este campo, tales como, por ejemplo, siliconas y sus derivados y aceite de parafina. Los agentes de control de la espuma están presentes preferiblemente en la composición en cantidades de 5% en peso o menos del peso total de la composición. La cantidad de cada región distinta puede seleccionarse a voluntad.

- 50 Si cualquier reacción distinta de la composición detergente se encuentra en la forma de un cuerpo conformado o una tableta, puede incluirse entonces en dicha región una cantidad convencional de un material aglomerante. Pueden utilizarse cualesquiera aglomerantes convencionales, típicamente en una cantidad de hasta 10% en peso, más preferiblemente en una cantidad de hasta 5% en peso en dicha región distinta. Aglomerantes adecuados incluyen polietilenglicoles.

- 55 Las composiciones detergentes de la invención pueden comprender también cantidades poco importantes convencionales de perfumes, conservantes y/o colorantes en una cualquiera o más de las distintas regiones. Los espesantes pueden utilizarse también en regiones distintas de pasta y gel. Pueden utilizarse cualesquiera espesantes adecuados, siendo preferidos gomas, polímeros y geles. Tales ingredientes están presentes típicamente
60 en cantidades de hasta 2% en peso en la región en que se utilicen.

g) Preparación de las composiciones detergentes

- Las composiciones de la invención pueden prepararse por cualquier método adecuado dependiendo de su formato.
65 Por ejemplo, en donde la composición comprende zonas sólidas o semisólidas, estas pueden prepararse por

técnicas convencionales tales como por compresión de material, v.g. material granulado/particulado, en un molde o por métodos de colada o extrusión. Las regiones pueden prepararse por producción separada de cada región, seguida por contacto de dichas regiones para producir la composición final, produciendo las regiones secuencialmente una tras otra, o por producción simultánea de todas las regiones. Los métodos de fabricación para composiciones detergentes son bien conocidos en la técnica y no requieren explicación adicional aquí.

La invención se describe adicionalmente con referencia a los Ejemplos no limitantes que siguen. Ejemplos adicionales dentro del alcance de la invención serán evidentes para la persona experta en la técnica, y cualesquiera mezclas de los mismos. Otros monómeros sulfonados adecuados para incorporación en (co)polímeros sulfonados son ácido 2-acrilamido-2-metil-1-propanosulfónico, ácido 2-metacrilamido-2-metil-1-propanosulfónico, ácido 3-metacrilamido-2-hidroxi-propanosulfónico, ácido alilsulfónico, ácido metalilsulfónico, ácido 2-hidroxi-3-(2-propenilo)propanosulfónico, ácido 2-metil-2-propenen-1-sulfónico, ácido estirenosulfónico, ácido vinilsulfónico, acrilato de 3-sulfopropilo, metacrilato de 3-sulfopropilo, sulfometilacrilamida, sulfometilmetacrilamida y sales solubles en agua de los mismos. Polímeros sulfonados adecuados se describen también en US 5.308.532 y WO 2005/090541.

Cuando está presente un polímero sulfonado, el mismo se encuentra preferiblemente en la composición en una cantidad de al menos 0,1% en peso, preferiblemente al menos 0,5% en peso, más preferiblemente al menos 1% en peso, y muy preferiblemente al menos 3% en peso, hasta 40% en peso, preferiblemente hasta 25% en peso, más preferiblemente hasta 15% en peso, y muy preferiblemente hasta 10% en peso. Las distintas regiones pueden contener cualquier proporción de la cantidad total de polímero sulfonado que se desee.

La composición detergente conforme a la invención puede comprender también uno o más agentes de control de la espuma. Agentes de control de la espuma adecuados para este propósito son todos los utilizados convencionalmente en este campo, tales como, por ejemplo, siliconas y sus derivados y aceite de parafina. Los agentes de control de la espuma están presentes preferiblemente en la composición en cantidades de 5% en peso o menos referidas al peso total de la composición. La cantidad de cada región distinta puede seleccionarse a voluntad.

Si cualquier región distinta de la composición detergente se encuentra en la forma de un cuerpo conformado o una tableta, puede incluirse en dicha región una cantidad convencional de un material aglomerante. Pueden utilizarse aglomerantes convencionales cualesquiera, típicamente en una cantidad de hasta 10% en peso, más preferiblemente en una cantidad de hasta 5% en peso en dicha región distinta. Aglomerantes adecuados incluyen polietilenglicoles.

Las composiciones detergentes de la invención pueden contener también cantidades pequeñas de perfume convencionales, conservantes y/o colorantes en una cualquiera o más de las regiones distintas. Pueden utilizarse también espesantes en regiones de pasta y gel distintas. Pueden utilizarse cualesquiera espesantes adecuados, prefiriéndose gomas, polímeros y geles. Tales ingredientes están presentes típicamente en cantidades de hasta 2% en peso en la región en la que se utilizan los mismos.

g) Preparación de las composiciones detergentes

Las composiciones de la invención pueden prepararse por cualquier método adecuado dependiendo de su formato. Por ejemplo, en donde la composición comprende zonas sólidas o semisólidas, éstas pueden prepararse por técnicas convencionales, como por compresión de material, v.g. material granulado/particulado, en un molde o por métodos de colada o extrusión. Las regiones pueden prepararse por producción separada de cada región seguida por contacto de dichas regiones para producir la composición final, produciendo las regiones secuencialmente una tras otra, o por producción simultánea de todas las regiones. Métodos de fabricación para composiciones detergentes son bien conocidos en la técnica y no requieren explicación adicional aquí.

La invención se describe adicionalmente con referencia a los Ejemplos no limitantes que siguen. Ejemplos adicionales dentro del alcance de la invención serán evidentes para la persona experta en la técnica.

Ejemplos

ES 2 524 064 T3

	Fórmula:	Ejemplo 1					Fórmula:	Ejemplo 2				
		Gel	Polvo	MGDA	Cont.	Film sup.		Gel	Polvo	Percarb.	Cont.	Film sup.
	17,15	4,90	7,00	2,30	2,80	0,15	17,15	4,90	6,40	2,90	2,80	0,15
Materias primas	calc. 100%	28,57%	40,82%	13,41%	16,33%	0,87%	calc. 100%	28,57%	37,32%	16,91%	16,33%	0,87%
Polvo de MGDA	14,571	51,000					14,571	51,000				
MGDA granular	49,789		89,127	100,000			27,220		72,941			
Carbonato de sodio												
Percarbonato de sodio							16,910			100,000		
TAED							4,553		12,200			
Surfactante no iónico 1	9,243	32,350					9,243	32,350				
Benzotriazol	0,216		0,530				0,216		0,580			
Antiespumante	0,071	0,250					0,071	0,250				
Poliglicol P41/12000	3,457	12,100					3,457	12,100				
Acusol 588D	0,857	3,000					0,857	3,000				
Acusol 588G							1,120		3,000			
Sulfato de cinc	0,245		0,600				0,246		0,660			
Proteasa	3,388		8,300				3,396		9,100			
Surfactante no iónico 2	0,200		0,490				0,183		0,490			
Perfume	0,053		0,130				0,049		0,130			
Colorante 1	0,009	0,030					0,009	0,030				
Propilenglicol	0,277	0,970					0,277	0,970				
Colorante 2	0,004		0,010				0,004		0,010			
Amilasa	0,332		0,813				0,332		0,889			
PEG 6000	0,086	0,300					0,086	0,300				
Resina PVOH	16,327				100,000		16,327				100,000	
Film PVOH	0,875					100,000	0,875					100,000
	100,000	100,000	100,000	100,000	100,000	100,000	100,000	100,000	100,000	100,000	100,000	100,000

ES 2 524 064 T3

La eficiencia limpiadora conforme al protocolo IKW en un programa de lavado Miele G 651 SC Plus, Normal a 50°C, dureza del agua 21° dH, dio los resultados siguientes:

Ejemplo	1		2	
	Composición exenta de percarbonato (comparativa)		Composición que comprende percarbonato	
Proteína, desecada	6,8		7,6	
CARNE DESMENUZADA	9,3	± 0,14	8,9	± 0,14
YEMA DE HUEVO	4,7	± 0,07	6,2	± 0,72
YEMA DE HUEVO/LECHE	6,3	± 0,11	7,7	± 0,37

- 5 Puede verse que se obtienen resultados de eliminación de huevo sorprendentemente mejorados para las formulaciones constituidas por aminocarboxilato y una proteasa separados de la composición blanqueante de percarbonato que para composiciones en las cuales no está presente el compuesto blanqueante de percarbonato.

REIVINDICACIONES

- 5 1. Una composición detergente de dosis unitarias que comprende una enzima y un compuesto blanqueante y que comprende dos o más regiones distintas, en las cuales la enzima está localizada en una primera región distinta y el compuesto blanqueante está localizado en una segunda región distinta y adicionalmente en donde un mejorador que comprende un aminoácido, en donde el compuesto basado en aminoácido comprende ácido metil-glicina-diacético (MGDA), y sales del mismo, está localizado en la primera región distinta y en donde la primera región distinta está sustancialmente exenta de compuesto blanqueante.
- 10 2. Una composición conforme a la reivindicación 1, en donde la enzima comprende una proteasa.
- 15 3. Una composición conforme a una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en donde el compuesto blanqueante se selecciona de peróxidos inorgánicos o perácidos orgánicos y sus derivados y mezclas de los mismos.
- 20 4. Una composición detergente conforme a la reivindicación 4, en donde el compuesto blanqueante se selecciona del grupo constituido por peróxidos inorgánicos, percarbonatos, perboratos y persulfatos y sus sales.
- 25 5. Una composición detergente conforme a una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en donde la segunda región distinta comprende 10% en peso o menos de la cantidad total de enzima en la composición detergente.
- 30 6. Una composición detergente conforme a la reivindicación 5, en donde la segunda región distinta está sustancialmente exenta de enzima, preferiblemente exenta de enzima.
- 35 7. Una composición detergente conforme a una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en donde la composición es una composición para lavado automático de vajillas.
8. Una composición detergente conforme a una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en donde la composición se encuentra en la forma de un cuerpo conformado.
9. El uso de una composición detergente conforme a una cualquiera de las reivindicaciones anteriores en una operación de limpieza.
10. Un proceso de limpieza de artículos sucios por puesta en contacto de los artículos sucios con una composición detergente conforme a una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 8.