

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 534 455**

51 Int. Cl.:

**C12N 9/54** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **06.09.2010 E 10766094 (6)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **07.01.2015 EP 2475770**

54 Título: **Composición detergente**

30 Prioridad:

**07.09.2009 GB 0915572**

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

**22.04.2015**

73 Titular/es:

**RECKITT BENCKISER N.V. (100.0%)  
Siriusdreef 14  
2132 WT Hoofddorp, NL**

72 Inventor/es:

**KRUBASIK, LUCIA;  
PFLUG, JÖRG;  
LINGLER, STEFFEN y  
DIERKES, FRANK**

74 Agente/Representante:

**CARPINTERO LÓPEZ, Mario**

**Observaciones :**

**Véase nota informativa (Remarks) en el folleto original publicado por la Oficina Europea de Patentes**

**ES 2 534 455 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 variantes de subtilisina como la enzima, en particular una variante de subtilisina de *Bacillus sp.* Particularmente, la presente invención se refiere a composiciones a utilizar en procesos de lavado automático de vajillas.

10

**Antecedentes de la invención**

Es bien conocida la utilización de composiciones detergentes en aplicaciones tales como procesos de colada y lavado automático de vajillas.

15

Con objeto de obtener eficiencia limpiadora satisfactoria de las manchas proteínicas, v.g. manchas de yema de huevo, leche y carne, es deseable incluir una enzima proteasa en las composiciones detergentes para utilización en procesos de colada y lavado de vajillas (especialmente aplicaciones de lavado automático de vajillas). Tales manchas no son eliminadas fácilmente por los agentes de blanqueo u otros tipos de enzimas, pero pueden representar una proporción importante de las manchas encontradas en la colada y el lavado de vajillas.

20

Es usual formular tales composiciones detergentes de colada y lavado automático de vajillas a pHs alcalinos para optimizar la eficiencia global de estas composiciones. Sin embargo, tales pHs alcalinos son generalmente inadecuados para las enzimas proteasa, dando como resultado comportamiento y/o estabilidad deficientes, o bien pueden requerir la formulación de enzimas proteasa especializadas que son más eficaces a pHs alcalinos pero que exhiben a menudo eficiencia limitada. Adicionalmente, las mismas pueden ser difíciles de formular en una amplia gama de formatos de productos detergentes.

25

De acuerdo con ello, existe necesidad en la técnica de proporcionar composiciones para colada y lavado de vajillas (especialmente composiciones para lavado de vajillas automático) que exhiban eficacia satisfactoria sobre las manchas proteínicas, y en particular composiciones que puedan formularse a pHs alcalinos exhibiendo todavía una eliminación eficaz de dichas manchas. Existe también necesidad de proporcionar tales composiciones que exhiban además eficiencia satisfactoria sobre las manchas blanqueables y/o proporcionen resistencia satisfactoria al rayado en las aplicaciones de lavado de vajillas.

30

35

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 para lavado de vajillas que son eficaces en la eliminación de manchas proteínicas. Es también un objeto de la presente invención proporcionar tales composiciones que exhiben eficacia satisfactoria sobre las manchas blanqueables y/o proporcionan resistencia satisfactoria a la formación de film y/o al moteado en aplicaciones de lavado de vajillas.

40

**Exposición de la invención**

Sorprendentemente, se ha encontrado que uno o más de los problemas anteriores son abordados por las composiciones de la presente invención.

45

Así, conforme a un primer aspecto de la presente invención se proporciona una composición detergente para lavado automático de vajillas que comprende;

50

- a) una variante de subtilisina que tiene la secuencia de aminoácidos indicada en SEQ ID NO 1, y
- b) al menos un ingrediente adicional seleccionado de:

55

- i) blanqueantes seleccionados de percarbonatos, persulfatos y perácidos orgánicos,
- ii) aminocarboxilatos, o
- iii) polímeros sulfonados, o
- iv) ácidos organofosfónicos o sales de los mismos, y mezcla de los mismos.

Se prefiere que la variante de subtilisina que tiene la secuencia de aminoácidos indicada en SEQ ID NO 1 sea una variante aislada.

60

Preferiblemente, el blanqueante de percarbonato y persulfato comprende percarbonato o persulfato de sodio o potasio.

Preferiblemente, los perácidos orgánicos comprenden ácidos perbenzoicos y/o peroxicarboxílicos. Preferiblemente, los ácidos peroxicarboxílicos comprenden ácido monoperoxiftálico, ácido diperoxiftálico, ácido 2-

65

octildiperoxisuccínico, ácido diperoxidodecanodicarboxílico, ácido diperoxi-azelaico, ácido imidoperoxycarboxílico o ácido ftalimidoperhexanoico, con inclusión de derivados y sales de los mismos y mezclas de los mismos. Es especialmente preferido el ácido ftalimidoperhexanoico (PAP) o derivados o sales del mismo.

5 Se prefiere que el aminocarboxilato comprenda ácido metil-glicina-diacético, ácido glutámico-N,N-diacético, y sales o derivados y mezclas de los mismos.

Se prefiere que el polímero sulfonado comprenda monómeros de un ácido carboxílico o una sal del mismo y un monómero sulfonado, especialmente ácido acrílico y/o ácido 2-acrilamido-2-metil-1-propanosulfónico (AMPS).

10 Preferiblemente, el ácido organofosfónico comprende ácido 1-hidroxi-etilideno-1,1-difosfónico (HEDP) o una sal del mismo.

15 Se prefiere que las composiciones comprendan adicionalmente un surfactante. Es muy preferido que las composiciones para lavado de vajillas automático de la presente invención comprendan un surfactante no iónico.

Conforme a un segundo aspecto de la presente invención, se proporciona una composición detergente para lavado automático de vajillas que comprende una variante de subtilisina que tiene la secuencia de aminoácidos indicada en SEQ ID NO 1, en donde la composición detergente está envuelta al menos parcialmente en un paquete soluble en agua o dispersable en agua.

20 Preferiblemente, el material de empaquetado utilizado para producir el paquete soluble en agua o dispersable en agua es preferiblemente polímero y muy preferiblemente se selecciona de poli(alcohol vinílico), celulosas y derivados de celulosa, almidones, gelatina, poliglicolidas, gelatina y copolímeros de polilactidas o una mezcla o copolímero de los mismos.

Se prefiere que la composición detergente esté envuelta completamente por el paquete soluble en agua o dispersable en agua. De acuerdo con ciertas realizaciones de la presente invención, se prefiere que el paquete soluble en agua o dispersable en agua tenga una pluralidad de compartimientos.

30 Conforme a un tercer aspecto de la invención se proporciona un método de eliminación o reducción de suciedades o manchas proteináceas de una superficie por el paso de poner en contacto una composición detergente conforme a cualquiera del primer o segundo aspecto de la invención con una superficie que tiene manchas proteináceas en ella. En el método se emplean condiciones adecuadas para efectuar la eliminación.

35 El método se lleva a cabo en una máquina lavavajillas automática.

Sorprendentemente, se ha encontrado que las composiciones detergentes conforme a la presente invención exhiben eficacia satisfactoria en la eliminación de manchas proteináceas, incluso en detergentes alcalinos. Adicionalmente, se ha encontrado también eficiencia satisfactoria en la eliminación de manchas blanqueables y/o en la inhibición de la formación de film y/o el moteado v.g. en el material de vidrio. Adicionalmente, las composiciones del segundo aspecto de la invención exhiben estabilidad satisfactoria de los ingredientes, lo cual contribuye a proporcionar propiedades de eficiencia satisfactorias.

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

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.

50 Por el término 'paquete soluble en agua o dispersable en agua', como se utiliza en esta memoria, se entiende un paquete que se disuelve al menos parcialmente en agua o se dispersa en agua a 20°C en el transcurso de 10 minutos para permitir la salida del contenido del paquete al agua circundante.

## 55 **Descripción detallada**

La presente invención se describirá a continuación con mayor detalle.

60 Las composiciones detergentes de la presente invención comprenden una variante de subtilisina que tiene una secuencia de aminoácidos indicada en SEQ ID NO 1 y los ingredientes adicionales citados en la reivindicación 1. Uno o más de cada tipo de ingrediente adicional puede estar presente en las composiciones.

### a). Composición detergente

65 Las composiciones detergentes de la presente invención pueden encontrarse en cualquier forma adecuada, con inclusión pero sin carácter limitante de: líquidos, geles, pastas, gránulos o polvo y composiciones de dosis unitaria

tales como cuerpos conformados, v.g. tabletas, varillas, bolas o pastillas y composiciones envueltas al menos parcialmente por un material soluble o dispersable en agua que puede ser un cuerpo autoestable o una bolsa. El cuerpo conformado puede estar formado por polvo comprimido o un material colado, moldeado por inyección o extrudido. Puede utilizarse cualquier método convencional adecuado para producir la composición detergente sólida, v.g. transformación en tabletas de material granular/particulado o moldeo de inyección, y estos procesos son bien conocidos por las personas expertas en la técnica y, por consiguiente no precisan ser descritos aquí con mayor detalle.

La composición es una composición detergente para lavado automático de vajillas.

Preferiblemente, las composiciones detergentes de la invención son alcalinas, teniendo más preferiblemente un pH comprendido en el intervalo de 9-12 en solución al 1% en peso a 20°C, muy preferiblemente 9,5-11,5. Las composiciones detergentes alcalinas son particularmente eficaces en aplicaciones de colada y lavado automático de vajillas.

Una composición detergente de dosis unitaria está diseñada para ser utilizada como una sola porción de composición detergente en una operación de lavado simple. Por supuesto, pueden utilizarse una o más de tales porciones simples en una operación de limpieza, en caso deseado.

Las composiciones detergentes de la presente invención pueden producirse por cualquier método adecuado como es bien conocido por las personas expertas en la técnica.

b) Variante de subtilisina que tiene la secuencia de aminoácidos indicada en SEQ ID NO 1

La variante de subtilisina utilizada en las composiciones de la presente invención tiene la secuencia de aminoácidos que se indica como SEQ ID NO 1 a continuación:

AQSVPWGISR VQAPAAHNRGLTGSGVKVAVLDTGI STHPDLNIRGGASFVPGEPSTQ  
 DGNGHGHVAGTIAALNNSIGVLGVAPNAELYAVKVLGASGMGSVSSIAQGLEWAGN  
 NVMHVANLSLGLQA PSATLEQAVNSATSRGVLVVAASGNSGAGSISYPARYANAMAV  
 GATDQNNNRASF SQYGAGLDIVAPGVNVQSTYPGSTYASLNGTSMATPHVAGAAALV  
 KQKNPSWSNVQIRNHLKNTATSLGSTNLYGSLVNAAEATR (SEQ ID NO; 1) .

Se prefiere que la variante de subtilisina que tiene la secuencia de aminoácidos indicada en SEQ ID NO 1 se utilice en las composiciones de la invención como una variante aislada.

La misma se utiliza como una forma madura que comprende la secuencia de aminoácidos arriba mencionada.

Como se utiliza en esta memoria, el término 'subtilisina' se refiere a cualquier miembro de la familia de serina-proteasas S8 como se describe en MEROPS - the Peptidase base (Rawlings et al, MEROPS; the peptidase database, Nucleic Acids Res, 34 Database issue, D270-272, 2006 en el sitio de Internet merops.sanger.ac.uk/cgi-bin/merops.cgi?id=s08:action+).

Las composiciones de la presente invención comprenden una cantidad eficaz de la variante de subtilisina que tiene la secuencia de aminoácidos indicada como SEQ ID NO 1 en esta memoria. Esta cantidad es determinada fácilmente por las personas expertas en la técnica. Típicamente, las composiciones comprenden 0,005-2% en peso de la enzima activa, preferiblemente 0,01-1,5% en peso, tal como 0,05 a 1% en peso.

La presente memoria descriptiva da a conocer la secuencia de aminoácidos de la variante de subtilisina empleada en la composición de la invención. La enzima puede añadirse en cualquier forma adecuada a las composiciones; forma líquida o granular. La enzima puede utilizarse en cualquier forma encapsulada o no encapsulada utilizando cualquier encapsulante y método de encapsulación adecuados conocidos en la técnica. Si está encapsulada, entonces se utiliza preferiblemente un encapsulante soluble en agua o dispersable en agua (a 20°C).

Las personas expertas en la técnica pueden, dado el beneficio de la presente descripción, preparar y producir rutinariamente el polipéptido de subtilisina variante, y producir de hecho variantes adicionales del mismo (v.g. proteínas de fusión o quimeras) o introducir otras secuencias para facilitar la clonación (v.g. sitios de reconocimiento de endonucleasas de restricción) o purificación del polipéptido expresado (v.g. etiqueta de histidina N terminal).

En particular, se pueden preparar secuencias de ácido nucleico que codifican la enzima variante de manera no inventiva. Esto podría realizarse por síntesis *de novo* de oligonucleótidos que pueden ensamblarse luego utilizando técnicas estándar de biología molecular, en una molécula de ácido nucleico bicatenario de longitud total que codifica la enzima variante. Pueden diseñarse y sintetizarse luego oligonucleótidos mediante, v.g., el método del fosforamido (Beaucage & Carruthers 1981, Tetrahedron Lett. 22, 1859) utilizando un sintetizador automático de oligonucleótidos disponible comercialmente.

Alternativamente, moléculas de ácido nucleico existentes que codifican enzimas subtilisina de la técnica anterior pueden modificarse (v.g. por PCR o por mutagénesis orientada) para producir moléculas que codifican la enzima variante. Técnicas adecuadas son bien conocidas y se describen, por ejemplo, en "Molecular Cloning A Laboratory Manual" tercera edición, Sambrook & Russell, publicado por Cold Spring Harbor Laboratory Press, Cold Spring Harbor, Nueva York.

Una vez que se han preparado moléculas de ácido nucleico adecuadas que codifican la subtilisina variante, las mismas pueden introducirse por ligación de extremos cohesivos en vectores de expresión digeridos convenientemente, y el constructo recombinante circularizado ligado puede introducirse en un hospedador adecuado para expresión. Se conocen numerosos vectores de expresión y están disponibles fácilmente en el comercio. Preferiblemente, el promotor que controla la expresión de la enzima es inducible. El hospedador puede ser un linaje de células de mamífero, pero más típicamente será un microorganismo. El hospedador puede ser una levadura (v.g. *Pichia sp.*, *Saccharomyces sp.*) o puede ser una bacteria o un hongo filamentoso. Técnicas para introducción de DNA recombinante en células hospedadoras son una vez más extremadamente bien conocidas (v.g. como se describe por Sambrook & Russell arriba citado) y, en forma resumida, incluyen transformación, transducción y electroporación. La transformación mediada por  $Ca^{2+}$  de células bacterianas susceptibles (v.g. Birnboim & Doly 1979 Nucl. Acids Res. 7, 1513-1523) es una técnica preferida, que es fiable y de realización simple.

En algunas realizaciones preferidas, el polipéptido de subtilisina variante comprenderá un péptido señal, reconocido por el hospedador en cuestión, de tal modo que la proteína expresada es secretada por el hospedador al espacio periplásmico y/o al medio extracelular, lo que facilita la purificación de la enzima. En realizaciones preferidas, el polipéptido expresado se separa del medio de cultivo por filtración y/o centrifugación, y puede concentrarse opcionalmente por cualquiera de varios métodos bien conocidos en la técnica que incluyen, por ejemplo, ultrafiltración, diafiltración o filtración en flujo tangencial. Productos de ultrafiltración comerciales están disponibles, v.g., de Millipore, mientras que productos de diafiltración son suministrados v.g. por Pall Life Sciences (Ann Arbor, MI) o Sartorius AG/Vivascience (Hannover, Alemania).

La pureza de la preparación enzimática puede determinarse por técnicas estándar tales como análisis SDS-PAGE y ensayos de proteínas (v.g. los métodos de "Bradford" o "Lowry", que son a la vez estándar y bien conocidos). Una vez purificada, la enzima puede liofilizarse o guardarse congelada a  $-20^{\circ}C$  hasta que es necesaria.

#### c) Blanqueantes de percarbonato, persulfato y perácidos orgánicos

Conforme a una realización, las composiciones detergentes de la invención contienen al menos un blanqueante de percarbonato y/o persulfato además de la enzima variante de subtilisina reivindicada. Se prefieren las sales de sodio y potasio de percarbonato y persulfato, especialmente las sales de sodio. En caso deseado pueden utilizarse mezclas de blanqueante de percarbonato y persulfato.

Las composiciones de la invención pueden comprender el blanqueante de percarbonato o persulfato en cualquier cantidad adecuada, preferiblemente en una cantidad de 1% en peso-50% en peso, tal como 5% en peso-40% en peso, especialmente 10% en peso-35% en peso, v.g. 15% en peso-30% en peso.

El blanqueante de percarbonato o persulfato puede estar encapsulado/recubierto opcionalmente con cualquier material adecuado.

Conforme a un aspecto de la invención, las composiciones detergentes comprenden preferiblemente al menos un blanqueante de perácido orgánico, preferiblemente un ácido perbenzoico o un ácido peroxicarboxílico además de la enzima variante de subtilisina reivindicada.

Preferiblemente, el ácido peroxicarboxílico comprende ácido monoperoxiftálico, ácido diperoxiftálico, ácido 2-octildiperoxisuccínico, ácido diperoxidodecanodicarboxílico, ácido diperoxi-azelaico, ácido imidoperoxicarboxílico o ácido ftalimidoperhexanoico, con inclusión de derivados y sales de los mismos y mezclas de los mismos. Es especialmente preferido el ácido ftalimidoperhexanoico (PAP) y derivados y sales del mismo.

Las composiciones de la invención pueden comprender el perácido orgánico en cualquier cantidad adecuada, preferiblemente en una cantidad de 1% en peso-50% en peso, tal como 5% en peso-40% en peso, especialmente 10% en peso-35% en peso, v.g. 15% en peso-30% en peso.

El perácido orgánico puede estar opcionalmente encapsulado/recubierto con cualquier material adecuado.

d) Aminocarboxilatos

Conforme a un aspecto de la invención, las composiciones detergentes comprenden preferiblemente al menos un mejorador de aminocarboxilato además de la enzima variante subtilisina reivindicada. También pueden utilizarse mezclas de tales compuestos. Ejemplos preferidos de mejoradores de aminocarboxilatos para uso en las composiciones de los compuestos de base ácida de la presente invención que pueden utilizarse conforme a la invención incluyen MGDA (ácido metil-glicina-diacético, y sales y derivados del mismo) y GLDA (ácido glutámico-N,N-diacético y sales y derivados del mismo) y mezclas de MGDA y GLDA.

Otros mejoradores adecuados se describen en US 6.426.229 y se incorporan por referencia en esta memoria. Mejoradores particulares adecuados incluyen: por ejemplo, ácido aspártico-ácido N-monoacético (ASMA), ácido aspártico-ácido N,N-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), ácido N-metiliminodiacético (MIDA), ácido  $\alpha$ -alanina-N,N-diacético ( $\alpha$ -ALDA), ácido  $\beta$ -alanina-N,N-diacético ( $\beta$ -ALDA), ácido serina-N,N-diacético (SEDA), ácido isoserina-N,N-diacético (ISDA), ácido fenilalanina-N,N-diacético (PHDA), ácido antranílico-ácido N,N-diacético (ANDA), ácido sulfanílico-ácido N,N-diacético (SLDA), ácido taurina-N,N-diacético (TUDA) y ácido sulfometil-N,N-diacético (SMDA) y sales de metal alcalino o sales de amonio de los mismos.

Cantidades convencionales de los mejoradores de aminocarboxilato se utilizan en las composiciones detergentes de la presente invención, típicamente en el intervalo de 20% peso a 80% peso, tales como 25 ó 30% peso a 60 ó 70% peso.

e) Polímeros sulfonados

Ejemplos preferidos de los polímeros sulfonados incluyen copolímeros de  $\text{CH}_2=\text{CR}^1-\text{CR}^2\text{R}^3-\text{O}-\text{C}_4\text{H}_3\text{R}^4-\text{SO}_3\text{X}$  en donde  $\text{R}^1$ ,  $\text{R}^2$ ,  $\text{R}^3$ ,  $\text{R}^4$  son independientemente alquilo de 1 a 6 carbonos o hidrógeno, y X es hidrógeno o álcali con cualesquiera otras unidades monómeras adecuadas que incluyen ácido acrílico, fumárico, maleico, itacónico, aconítico, mesacónico, citracónico y metilnomalónico modificados o sus sales, anhídrido maleico, acrilamida, alquileno, vinilmetil-éter, estireno 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 en WO 2005/090541.

Se prefiere especialmente que el polímero sulfonado comprenda monómeros de un ácido carboxílico y un monómero sulfonado, especialmente ácido acrílico y/o ácido 2-acrilamido-2-metil-1-propanosulfónico (AMPS). Es muy preferido que el polímero sulfonado sea un copolímero de ácido acrílico y AMPS, especialmente en una ratio en peso (de los monómeros de 50:50 a 90:10, tal como 70:30 a 80:20).

Cuando está presente un polímero sulfonado, el mismo está presente preferiblemente en la composición detergente en una cantidad de al menos 0,5% en peso, preferiblemente al menos 1% en peso, más preferiblemente al menos 2% en peso, y muy preferiblemente al menos 5% en peso, hasta 40% en peso, preferiblemente hasta 30% en peso, más preferiblemente hasta 20% en peso, y muy preferiblemente hasta 15% en peso.

f) Ácidos organofosfónicos

Los ácidos organofosfónicos se utilizan a menudo como inhibidores de corrosión. Se prefieren ácidos difosfóricos y sus sales conforme a la presente invención, siendo especialmente preferidas las sales tetrasódicas y disódicas. Es especialmente preferido el ácido 1-hidroxi-etilideno-1,1-difosfórico (HEDP) y sus sales tetrasódicas o disódicas.

El ácido organofosfónico se utiliza preferiblemente en una cantidad de 0,05 a 5% en peso, tal como 0,01 a 2% en peso.

g) Paquete soluble en agua o dispersable en agua

Conforme al segundo aspecto de la invención, las composiciones detergentes están envueltas al menos parcialmente por un paquete soluble en agua o dispersable en agua. Así, ésta es una composición detergente en dosis unitaria propuesta para ser consumida en una sola operación de lavado. El material de empaquetado soluble en agua o dispersable en agua envuelve preferiblemente por completo la composición detergente.

De acuerdo con una realización de la invención, se prefiere que el paquete soluble en agua o dispersable en agua comprenda una pluralidad de compartimientos, típicamente 2 a 5 compartimientos. Esto tiene la ventaja de permitir

que ingredientes incompatibles de la formulación global estén separados físicamente unos de otros, lo cual puede aumentar la estabilidad de la composición global. Por ejemplo, los compuestos de blanqueo y los ingredientes sensibles al blanqueo tales como colorantes, perfumes y/o enzimas pueden estar separados.

5 En este aspecto de la invención, las composiciones detergentes pueden tener cualquier formulación con inclusión de las del primer aspecto de la invención (sin embargo, las mismas no están limitadas a sólo las composiciones del primer aspecto). Así, conforme al segundo aspecto de la invención, las composiciones detergentes pueden comprender cualquiera de los ingredientes citados en esta memoria, aunque se prefieren los del primer aspecto.

10 El paquete soluble en agua o dispersable en agua puede ser de cualquier forma adecuada, v.g. bolsa o un cuerpo autoestable, tal como uno con una base sustancialmente plana y paredes laterales verticales, recipiente que está cerrado típicamente con una tapa de film. En algunas realizaciones de la invención, el mismo puede comprender un recipiente parcialmente preformado. Ejemplos preferidos de tales recipientes incluyen cápsulas de gelatina, tales como las empleadas en aplicaciones de medicamentos. Cuando se utiliza gelatina, se apreciará que la formulación y la naturaleza física de la gelatina pueden variar ampliamente.

Por ejemplo, la gelatina puede ser una gelatina dura o una gelatina blanda (que tiene un componente plastificante tal como agua, glicerina, mono-propilenglicol o polietilenglicol).

20 Como se ha indicado anteriormente, el paquete soluble en agua o dispersable en agua puede encontrarse en la forma de un cuerpo autoestable. Preferiblemente, éste es un cuerpo autoestable con una base sustancialmente plana y paredes laterales verticales que está cerrado típicamente con una tapa de film. Un cuerpo de este tipo puede ser de cualquier forma, pero típicamente tendrá una sección transversal sustancialmente cuadrada o rectangular. El paquete puede no encontrarse tampoco en la forma de un recipiente provisto de paredes, sino en lugar de ello una forma, que es sustancialmente autoestable (opcionalmente con poros/aberturas). El cuerpo autoestable comprende preferiblemente una matriz. La matriz puede estar formada del material utilizado para el film del paquete o, alternativamente, la matriz puede comprender un segundo material. Materiales preferidos formadores de matriz incluyen gelatina, espesante en mezcla con glicerina, y opcionalmente con agua. Un material formador de matriz adicionalmente preferido es polietilenglicol (PEG), que tiene un peso molecular de 3000 o top, v.g., tal como 6000, 8000, 20.000, 35.000 u 8 millones.

25 Generalmente, el paquete tiene una dimensión máxima en al menos un plano comprendida entre 5 y 60 mm, preferiblemente entre 10 y 50 mm, tal como entre 20 y 45 mm. Se apreciará que el tamaño del paquete variará de acuerdo con los deseos del formulador del producto detergente en dosis unitaria y del uso propuesto del paquete. Se prefiere especialmente que el paquete tenga esta dimensión en al menos dos planos y muy preferiblemente en los 3 planos.

30 El paquete puede producirse por cualquier método adecuado, por ejemplo el método descrito en WO 2004/081161, método que se incorpora por referencia en esta memoria. Si el paquete es un cuerpo autoestable producido por moldeo de inyección, entonces el mismo puede producirse de acuerdo con el proceso descrito en EP-A-1232100, que se incorpora por referencia en esta memoria.

35 Cuando el paquete que comprende la composición detergente es una bolsa flexible, el método puede comprender el paso de envolver la composición detergente con al menos una hoja del material utilizado para formar el paquete, especialmente una hoja flexible del material de empaquetado. La composición detergente puede encontrarse en cualquier forma adecuada cuando la misma está envuelta, tal como una forma sólida (con inclusión de un polvo), de lechada o de gel. Si la misma se encuentra en forma sólida, se prefieren formas particuladas/granulares o de tableta.

40 Una forma de producir el paquete soluble en agua o dispersable en agua en la forma de una bolsa que contiene la composición detergente consiste en formar una cavidad en la primera hoja del material de empaquetado utilizada para formar la bolsa y añadir la composición detergente a la misma antes de cerrar herméticamente el material de empaquetado para producir la bolsa de empaquetado soluble en agua o dispersable en agua. El paquete puede sellarse por la adición de una segunda hoja del material de empaquetado sobre la cavidad que contiene la composición detergente y sellar la misma a la primera hoja del material de empaquetado. Las hojas primera y segunda del material de empaquetado pueden comprender el mismo material de empaquetado soluble o dispersable en agua igual o un material diferente; sin embargo, las dos hojas comprenden preferiblemente el mismo material de empaquetado.

45 El paquete soluble en agua o dispersable en agua de la invención puede formarse por cualquier método convencional adecuado, por ejemplo, conformación a vacío, termoformación o moldeo de inyección dependiendo del tipo de paquete a producir, v.g. bolsa flexible o recipiente autoestable. Por ejemplo, en un proceso de termoformación, el film puede estirarse o soplarse en un molde. Así, por ejemplo, el film se calienta a la temperatura de termoformación utilizando un ensamblaje de placa calentadora de termoformación, y se estira luego a vacío o por soplado a presión en el molde. En caso deseado puede utilizarse termoformación asistida por "tapón" y preestiramiento del film, por ejemplo por desprendimiento del film del molde antes de la termoformación. Un experto en la técnica puede seleccionar una temperatura, presión o vacío y tiempo de residencia apropiados para conseguir

un paquete apropiado. La cantidad de vacío o presión y la temperatura de termoformación utilizadas dependen del espesor y porosidad del film y del polímero o mezcla de polímeros que se utilice. La termoformación de films de PVOH es conocida y se describe, por ejemplo, en WO 00/55045.

- 5 El poli(alcohol vinílico) es un material adecuado para formar el paquete dispersable en agua o soluble en agua (véanse detalles adicionales más adelante). Una temperatura adecuada de formación para PVOH o PVOH etoxilado es, por ejemplo, desde 90 a 130°C, especialmente 90 a 120°C. Una presión de formación adecuada es, por ejemplo, 69 a 138 kPa (10 a 20 p.s.i.), especialmente 83 a 137 kPa (12 a 17 p.s.i.). Un vacío de formación adecuado es 0 a 4 kPa (0 a 40 milibares), especialmente 0 a 2 kPa (0 a 20 milibares). Un tiempo de residencia adecuado es, por ejemplo, 0,4 a 2,5 segundos, especialmente 2 a 3,5 segundos.

15 El material de empaquetado utilizado para producir el paquete soluble en agua o dispersable en agua es preferiblemente polímero. Preferiblemente, el material polímero soluble en agua o dispersable en agua se selecciona de poli(alcohol vinílico), celulosas (con inclusión de derivados de celulosa), almidones, gelatina, poliglicolidas, gelatina y copolímeros de polilactidas o una mezcla de co-polímeros de los mismos. El poli(alcohol vinílico) se prefiere especialmente como el material de empaquetado. Derivados preferidos de celulosa incluyen éter de hidroxipropil-celulosa (HMPC). El material polímero puede ser un fotopolímero o un co-polímero de cualesquiera monómeros adecuados tales como los de los tipos mencionados anteriormente.

20 El material polímero soluble en agua o dispersable en agua puede estar formado, por ejemplo, por un film. El film puede ser un film simple, o un film estratificado como se da a conocer en GB-A-2.248.258. Si un film simple puede tener pequeños orificios, es improbable que las dos o más capas en un estratificado tengan picaduras coincidentes.

25 El espesor de al menos una, y preferiblemente la totalidad de las paredes externas del paquete soluble en agua o dispersable en agua puede ser hasta 2 mm, más preferiblemente hasta 1 mm, más preferiblemente 10 a 300 µm, más preferiblemente 20 a 200 µm, especialmente 25 a 160 µm, más especialmente 30 a 50 µm y muy especialmente 30 a 150 µm.

30 El material de empaquetado, v.g., film, puede producirse por cualquier proceso, por ejemplo por extrusión y soplado o por colada. El film puede carecer de orientación, o estar orientado monoaxial o biaxialmente. Si las capas del film están orientadas, las mismas tienen usualmente la misma orientación, aunque sus planos de orientación pueden ser diferentes en caso deseado. Las capas en un estratificado pueden ser iguales o diferentes. Así, las mismas pueden comprender cada una el mismo polímero o un polímero diferente.

35 Ejemplos del material polímero soluble en agua o dispersable en agua que pueden utilizarse en un film monocapa o en una o más capas de un estratificado o que pueden utilizarse para moldeo de inyección o moldeo por soplado son poli(alcohol vinílico) (PVOH), derivados de celulosa tales como hidroxipropil-metil-celulosa (HPMC) y gelatina. Un ejemplo de un PVOH adecuado es PVOH etoxilado. El PVOH puede estar parcial o totalmente alcoholizado o hidrolizado. Por ejemplo, el mismo puede estar alcoholizado o hidrolizado desde 40 a 100%, preferiblemente desde 70 a 92%, con más preferencia aproximadamente 88% o aproximadamente 92%. Es sabido que el grado de hidrólisis influye en la temperatura a la que el PVOH comienza a disolverse en agua. Un 88% de hidrólisis corresponde a un film soluble en agua fría (es decir, la temperatura ambiente), mientras que 92% de hidrólisis corresponde a un film soluble en agua caliente. Por tanto, las características de solubilidad en agua del film pueden controlarse.

45 - Otros ingredientes opcionales

Además de los ingredientes arriba especificados, las composiciones de la invención comprenden también muy preferiblemente uno o más surfactantes para contribuir a la limpieza.

50 Si está presente un surfactante, el mismo puede ser cualquiera de agentes tensioactivos no iónicos, aniónicos, catiónicos, anfóteros o híbridos o mezclas de los mismos. Muchos surfactantes adecuados de este tipo se describen en Kirk Othmer's Encyclopedia of Chemical Technology, tercera edición, Vol. 22, pp. 360-379, "Surfactants and Detergent Systems", incorporada por referencia en esta memoria. En general, se prefieren surfactantes estables al blanqueo conforme a la presente invención.

Para composiciones de lavado automático de vajillas conforme a la presente invención, se prefieren especialmente surfactantes no iónicos.

60 Una clase preferida de surfactantes no iónicos es la de los surfactantes no iónicos etoxilados, preparados por la reacción de un mono-hidroxi-alcohol 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, tales como al menos 25 moles de óxido de etileno por mol de alcohol o alquilfenol.

Surfactantes no iónicos particularmente preferidos son los no iónicos procedentes 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 preferido al menos 20 moles, de óxido de etileno por mol de alcohol.

- 5 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% e peso y de modo todavía más preferible hasta 15% en peso del peso molecular global del surfactante no iónico.
- 10 Pueden utilizarse surfactantes que son mono-hidro alcanoles o alquilfenoles etoxilados, que comprenden adicionalmente unidades de copolímeros de bloques polioxietileno-polioxipropileno. La porción de alcohol o alquilfenol de tales surfactantes constituye más de 30%, preferiblemente más de 50%, y más preferiblemente más de 70% en peso del peso molecular global del surfactante no iónico. Otra clase de surfactantes no iónicos adecuados incluye copolímeros de bloque 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:



- 20 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, e y es un valor de al menos 15.

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



- 30 donde  $R^1$  y  $R^2$  representan grupos hidrocarbonados alifáticos o aromáticos, saturados o insaturados, y 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, iso-propilo, n-butilo, 2-butilo o 2-metil-2-butilo, x es un valor entre 1 y 30 y k y j son valores entre 1 y 12, 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.

- 40 Como se ha descrito arriba, en el caso de que x > 2, cada  $R^3$  en la fórmula puede ser diferente. Por ejemplo, cuando x = 3, el grupo  $R^3$  podría seleccionarse para construir 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) and (PO)(PO)(PO). El valor 3 para x es sólo un ejemplo, y pueden seleccionarse valores mayores, con lo cual se obtendría un número mayor de variaciones de las unidades (EO) o (PO).

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



- 50 El uso de mezclas de surfactantes no iónicos diferentes es adecuado en el contexto de la presente invención, por ejemplo 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 expresamente referencia por la presente.

- 55 Preferiblemente, los surfactantes no iónicos están presentes en las composiciones detergentes de la invención en una cantidad de 0,1% en peso a 20% en peso, más preferiblemente 0,5% en peso a 15% en peso, tal como 1 a 10% en peso.

- 60 Las composiciones detergentes de la invención pueden comprender compuestos de blanqueo adicionales a los que forman parte del primer aspecto de la invención. Puede utilizarse cualquier tipo de compuesto de blanqueo adicional utilizado convencionalmente en composiciones detergentes.

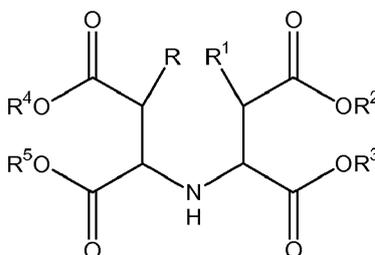
- 65 Este compuesto blanqueante adicional comprende preferiblemente al menos un peróxido orgánico o un blanqueante basado en cloro con inclusión de derivados y sales de los mismos o mezclas de los mismos, pero con exclusión de los blanqueantes mencionados conforme al primer aspecto de la invención. Preferiblemente, el al menos un peróxido inorgánico comprende un perborato y/o peróxido de hidrógeno, con inclusión de derivados y sales de los mismos y

mezclas de los mismos. Las sales de sodio y potasio de estos peróxidos inorgánicos son sumamente preferidas, en especial las sales de sodio.

5 Las composiciones detergentes de la invención pueden comprender también opcionalmente un mejorador distinto de los aminocarboxilato, además de cualesquiera mejoradores de aminocarboxilatos y mejoradores de fosfonatos presentes en las composiciones. Si está presente cualquiera de tales mejoradores, el mismo puede ser un mejorador que contiene fósforo o un mejorador exento de fósforo, según se desee.

10 Si se utilizan también mejoradores que contienen fósforo en las composiciones detergentes de la invención (estén presentes o no cualesquiera fosfonatos) se prefiere la utilización de 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). Cantidades convencionales de los mejoradores que contienen fósforo pueden utilizarse en las composiciones detergentes sólidas, típicamente en el intervalo de 15% en peso a 80% en peso, tal como 20% en peso a 75% en peso, y más preferiblemente 25% en peso a 60% en peso.

20 Ejemplos adecuados de mejoradores exentos de fósforo incluyen mejoradores basados en succinato. Los términos 'compuesto basado en succinato' y 'compuesto basado en ácido succínico' se utilizan intercambiamente en esta memoria. Compuestos succinato preferidos se describen en US-A-5.977.053 y tienen la fórmula:



25 en la cual R y R<sup>1</sup>, independientemente uno de otro, denotan H u OH; R<sup>2</sup>, R<sup>3</sup>, R<sup>4</sup> y R<sup>5</sup>, independientemente uno de otro, denotan un catión, hidrógeno, iones de metal alcalino e iones amonio, teniendo los iones amonio la fórmula general R<sup>6</sup>R<sup>7</sup>R<sup>8</sup>R<sup>9</sup>N<sup>+</sup> y denotando R<sup>6</sup>, R<sup>7</sup>, R<sup>8</sup>, R<sup>9</sup>, independientemente uno de otro, hidrógeno, radicales alquilo que tienen 1 a 12 átomos C o radicales alquilo hidroxil-sustituidos que tienen 2 a 3 átomos C. Ejemplos preferidos incluyen iminosuccinato tetrasódico. Ácido iminodisuccínico (IDS) y ácido (hidroxil)iminodisuccínico (HIDS) y sales de metal alcalino o sales de amonio de los mismos son sales mejoradoras basadas en succinato especialmente preferidas.

30 El mejorador exento de fósforo puede comprender también, o alternativamente, moléculas orgánicas no polímeras con uno o más grupos carboxílicos. 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. En particular, pueden utilizarse las sales de metal alcalino o alcalinotérreo de estos compuestos orgánicos, y especialmente las sales de sodio. Un mejorador exento de fósforo especialmente preferido es citrato de sodio. Tales policarboxilatos que comprenden dos grupos carboxilo incluyen, por ejemplo, sales solubles en agua de ácido malónico, ácido (etilenodioxi)diacético, ácido maleico, ácido diglicólico, ácido tartárico, ácido tartrónico y ácido fumárico. Tales policarboxilatos que contienen 3 grupos carboxilo incluyen, por ejemplo, citrato soluble en agua. Correspondientemente, un ácido hidroxicarboxílico adecuado es, por ejemplo, ácido cítrico.

45 Cantidades convencionales de estos mejoradores exentos de fósforo pueden utilizarse en las composiciones detergentes sólidas, típicamente en el intervalo de 20% en peso a 80% en peso, tal como 25 ó 30% en peso a 60 ó 70% en peso.

50 Preferiblemente, la cantidad total de mejorador presente en las composiciones (con inclusión de cualquier mejorador orgánico de perácido y/o aminocarboxilato) es al menos 20% en peso, y muy preferiblemente al menos 25% en peso, con preferencia en una cantidad de hasta 70% en peso, preferiblemente hasta 65% en peso, y más preferiblemente hasta 60% en peso. La cantidad real utilizada en las composiciones dependerá de la naturaleza del mejorador utilizado. Si se desea, puede utilizarse una combinación de mejoradores que contienen fósforo y exentos de fósforo.

55 Cuando las composiciones comprenden un blanqueante, en particular un blanqueante de percarbonato o persulfato, las mismas pueden comprender preferiblemente uno o más activadores del blanqueo o catalizadores de blanqueo dependiendo de la naturaleza del compuesto blanqueante. Puede incluirse cualquier activador de blanqueo adecuado, por ejemplo TAED. Puede utilizarse cualquier catalizador de blanqueo adecuado, por ejemplo acetato de manganeso o complejos de manganeso dinucleares tales como los descritos en EP-A-1.741.774. 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, basadas en el peso de la composición total.

5 Cualquier tipo de enzima utilizado típicamente en composiciones detergentes puede incluirse en las composiciones de la presente invención, además de la variante de subtilisina de *Bacillus sp* reivindicada. Se prefiere que esta enzima adicional se seleccione de otras proteasas, lipasas, amilasas, celulasas y peroxidasas, siendo muy preferidas otras proteasas y amilasas. Es muy preferido que se incluyan enzimas proteasa y/o amilasa en las composiciones conforme a la invención, dado que tales enzimas son especialmente eficaces por ejemplo en composiciones detergentes para lavado de vajillas. En caso deseado puede utilizarse cualquier especie adecuada de estas enzimas. Pueden utilizarse cantidades convencionales de tales enzimas.

15 Las composiciones conforme a la invención pueden comprender también una fuente de acidez o una fuente de alcalinidad, para obtener el pH deseado, durante la disolución, especialmente si la composición va a ser utilizada en una aplicación de lavado automático de vajillas. Silicatos preferidos son silicatos de sodio tales como disilicato de sodio, metasilicato de sodio y filosilicatos cristalinos. Una fuente de acidez puede ser convenientemente cualquier compuesto ácido adecuado, por ejemplo un ácido policarboxílico. Una fuente de alcalinidad puede ser por ejemplo un carbonato o bicarbonato (tal como las sales de metal alcalino o metal alcalinotérreo). Una fuente de alcalinidad puede ser convenientemente cualquier compuesto básico adecuado, por ejemplo cualquier sal de una base fuerte y un ácido débil. Cuando se desea una composición alcalina, los silicatos se encuentran entre las fuentes de alcalinidad adecuadas. Pueden utilizarse cantidades convencionales de la fuente de alcalinidad o acidez.

25 Las composiciones detergentes pueden comprender uno o más agentes anti-corrosión. Estos agentes anti-corrosión pueden proporcionar beneficios contra la corrosión del vidrio y/o 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 anticorrosión para proporcionar protección contra la corrosión del vidrio y los metales.

30 Es conocida la inclusión de una fuente de iones multivalentes en las 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 o inorgánicas con actividad rédox que se sabe son adecuadas para uso como inhibidores de la corrosión plata/cobre se mencionan en WO 94/26860 y WO 94/26859. Sustancias inorgánicas adecuadas con actividad rédox son, por ejemplo, sales metálicas y/o complejos metálicos seleccionados del grupo constituido por sales y/o complejos de cinc, bismuto, manganeso, titanio, zirconio, hafnio, vanadio, cobalto y cerio, estando 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<sub>4</sub>, Mn(II) citrato, Mn(II) estearato, Mn(II) acetilacetato, Mn(II) [1-hidroxietano-1,1-difosfonato], V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, V<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, VO<sub>2</sub>, TiOSO<sub>4</sub>, K<sub>2</sub>TiF<sub>6</sub>, K<sub>2</sub>ZrF<sub>6</sub>, CoSO<sub>4</sub>, Co(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> y Ce(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>. Puede utilizarse cualquier fuente adecuada de iones multivalentes, siendo seleccionada la fuente preferiblemente de sulfatos, carbonatos, acetatos, gluconatos y compuestos metal-proteína. Las sales de cinc son inhibidores de corrosión especialmente preferidos.

45 Agentes anti-corrosión plata/cobre preferidos son benzotriazol (BTA) o bis-benzotriazol y derivados sustituidos de los mismos. Otros agentes adecuados son sustancias orgánicas y/o inorgánicas con actividad rédox y aceite de parafina. Los 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 C<sub>1-20</sub> de cadena lineal o ramificada e hidroxilo, tio, fenilo o halógeno tales como flúor, cloro, bromo y yodo. Un benzotriazol sustituido preferido es toliltriazol.

50 Por consiguiente, un ingrediente opcional especialmente preferido conforme a la presente invención es una fuente de iones multivalentes tales como los mencionados 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 particular, se prefiere una fuente de iones cinc y benzotriazol insustituido como agentes anti-corrosión y una mezcla de estos dos ingredientes es especialmente preferida conforme a la invención.

55 Cualquier cantidad convencional de los agentes anti-corrosión puede incluirse en las composiciones detergentes sólidas de la invención. Sin embargo, se prefiere que los mismos están 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 indicadas anteriormente, pero serán de aplicación todavía las cantidades totales preferidas.

65 La composición detergente 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 0,5% en peso o menos del peso total de la composición.

Si la composición detergente se encuentra en la forma de un cuerpo conformado, v.g., una tableta, entonces puede incluirse 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 polietilen-glicoles y/o glicerol.

Las composiciones detergentes de la invención pueden comprender también cantidades menores convencionales de conservantes, tintes, colorantes y perfume en caso deseado. Tales ingredientes están presentes típicamente en cantidades de hasta 2% en peso.

La invención proporciona también un método de eliminación o reducción de suciedades o manchas proteínicas de una superficie por el paso de puesta en contacto de una composición detergente conforme a cualquiera de los aspectos primero o segundo de la invención con una superficie que tenga manchas proteínicas en ella. En el método se emplean condiciones adecuadas para efectuar la eliminación, e implicarán típicamente contacto en condiciones acuosas y usualmente a una temperatura comprendida en el intervalo de 15-70°C, tal como 30-70°C.

El método se lleva a cabo en una máquina lavavajillas automática.

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 las personas expertas en la técnica.

### Ejemplos

#### Ejemplo 1

La variante de subtilisina que tiene la secuencia de aminoácidos indicada en SEQ ID NO 1, se incluyó en una tableta multicapa para lavado automático de vajillas de 21 gramos con una pastilla contenida en una cavidad de la capa top, teniendo la tableta la composición que se muestra en la tabla 1. Los pesos para la capa inferior 1, la capa top 2 y la pastilla se expresan como % en peso basado en el peso total de la misma. La capa 1 representa aproximadamente 65,42% en peso de la tableta, la capa 2 representa aproximadamente 28,03% en peso de la tableta y la pastilla representa aproximadamente 6,55% en peso de la tableta.

La tableta se produjo por compactación de las formulaciones granulares para producir las capas relevantes y la pastilla. La tableta se envolvió en una envoltura de PVOH soluble en agua. Las formulaciones granulares se produjeron mediante secado por pulverización de los ingredientes relevantes juntos.

Tabla 1: Tableta multicapa para lavado automático de vajillas que comprende la variante de subtilisina que tiene la secuencia de aminoácidos indicada en SEQ ID NO 1

| Ingrediente   | Capa 1 (inferior) | Capa 2 (top) | Pastilla |
|---|-------------------|--------------|----------|
| Percarbonato de sodio   | 20,00             | -            | -        |
| Tripolifosfato de sodio   | 46,45             | 52,00        | -        |
| Bicarbonato de sodio  | -                 | 0,75         | 40,78    |
| Carbonato de sodio  | 20,45             | 21,30        | 5,50     |
| Polietilenglicol 1500   | 1,25              | 2,10         | 1,00     |
| Polietilenglicol 6000   | 3,50              | 1,50         | 6,00     |
| Sal tetrasódica de HEDP   | 0,30              | -            | -        |
| Polímero sulfonado (Acusol 588G) <sup>†1</sup>  | 3,00              | 4,10         | -        |
| TAED  | -                 | 11,00        | -        |
| Amilasa   | -                 | 2,04         | -        |
| Variante de subtilisina que tiene la secuencia de aminoácidos indicada en SEQ ID NO 1 | -                 | 3,49         | 4,72     |
| Ácido cítrico anhidro   | -                 | -            | 16,40    |
| Estearato de magnesio   | -                 | -            | 0,30     |
| Tinte   | -                 | 0,04         | -        |

| Ingrediente                        | Capa 1 (inferior) | Capa 2 (top) | Pastilla |
|------------------------------------|-------------------|--------------|----------|
| Surfactante no iónico C16-18 25 EO | 4,95              | -            | -        |
| Toliltriazol                       | -                 | 1,10         | -        |
| Celulosa microcristalina           | -                 | -            | 25,00    |
| Perfume                            | -                 | 0,38         | 0,30     |
| Glicerol                           | 0,10              | 0,20         | -        |

\*1 Disponible de Rohm and Haas, un copolímero de Ácido acrílico y AMPS.

5 La tableta recubierta se puso en el cajón dispensador de un lavavajillas Miele G 651 SC Plus cargado con artículos de cocina como se detalla más adelante. Se ejecutó un ciclo de lavado normal a 50°C utilizando una dureza de agua de 21 grados alemanes para evaluar la capacidad de eliminación de las manchas proteínicas de la tableta detergente.

10 Los artículos de cocina utilizados en el lavavajillas estaban ensuciados previamente con tres tipos de manchas proteínicas: yema de huevo, huevo/leche y carne desmenuzada conforme al método de test IKW para manchas proteínicas (IKW, método de ensayo de Alemania para comprobar la eficiencia limpiadora de los detergentes de lavavajillas (SÖFW Journal, 11/99). La capacidad de eliminación de las manchas proteínicas de la tableta se evaluó utilizando el método anterior. Se obtuvo una eliminación satisfactoria de las manchas proteínicas.

15 Como comparación, la variante de subtilisina que tenía la secuencia de aminoácidos indicada en SEQ ID NO 1 en la formulación anterior se reemplazó por una proteasa alternativa disponible comercialmente, y se repitió el ensayo utilizando el mismo método y materiales de ensayo. Se encontró una eliminación mejorada de las manchas proteínicas conforme a la composición de la invención para lavado automático de vajillas.

20 Alternativamente, pueden utilizarse las formulaciones granulares utilizadas para producir la capa 1, la capa 2, y la pastilla del ejemplo anterior en forma granular en un paquete multi-compartimientos soluble en agua tal como una bolsa multi-compartimientos de poli(alcohol vinílico) o cápsula independiente. En una disposición de este tipo, cada formulación estaría contenida dentro de un compartimiento separado y preferiblemente los materiales incompatibles estarían separados.

### 25 Ejemplo 2

La variante de subtilisina que tiene la secuencia de aminoácidos indicada en SEQ ID NO 1 puede incluirse también en una tableta multicapa de 21 gramos para lavado automático de vajillas conforme al Ejemplo 1, pero en la que el sistema mejorador comprende MGDA y/o GLDA, como se muestra en la Tabla 2.

30 Tabla 2: Tableta para lavado automático de vajillas que contiene MGDA

| Ingrediente   | Capa 1 (inferior) | Capa 2 (top) | Pastilla |
|---|-------------------|--------------|----------|
| PAP   | 10,00             | -            | -        |
| MGDA  | 55,45             | 50,00        | -        |
| Bicarbonato de sodio  | -                 | 1,75         | 40,78    |
| Carbonato de sodio  | 21,45             | 22,30        | 5,50     |
| Polietilenglicol 1500   | 1,25              | 2,10         | 1,00     |
| Polietilenglicol 6000   | 3,50              | 1,50         | 6,00     |
| Sal tetrasódica de HEDP   | 0,30              | -            | -        |
| Polímero sulfonado (Acusol 588G) *1   | 3,00              | 4,10         | -        |
| TAED  | -                 | 11,00        | -        |
| Amilasa   | -                 | 2,04         | -        |
| Variante de subtilisina que tiene la secuencia de aminoácidos indicada en SEQ ID NO 1 | -                 | 3,49         | 4,72     |
| Ácido cítrico anhidro   | -                 | -            | 16,40    |
| Estearato de magnesio   | -                 | -            | 0,30     |
| Tinte   | -                 | 0,04         | -        |

## ES 2 534 455 T3

| Ingrediente                        | Capa 1 (inferior) | Capa 2 (top) | Pastilla |
|------------------------------------|-------------------|--------------|----------|
| Surfactante no iónico C16-18 25 EO | 4,95              | -            | -        |
| Toliltriazol                       | -                 | 1,10         | -        |
| Celulosa microcristalina           | -                 | -            | 25,00    |
| Perfume                            | -                 | 0,38         | 0,30     |
| Glicerol                           | 0,10              | 0,20         | -        |

### LISTADO DE SECUENCIAS

- 5 <110> Reckitt Benckiser N.V.
- <120> Composición Detergente
- <130> 12312P4 GB
- <160> 1
- <170> PatentIn versión 3.3
- 10 <210> 1
- <211>269
- <212> PRT
- <213> Bacillus sp.
- <400> 1

ES 2 534 455 T3

Ala Gln Ser Val Pro Trp Gly Ile Ser Arg Val Gln Ala Pro Ala Ala  
1 5 10 15

His Asn Arg Gly Leu Thr Gly Ser Gly Val Lys Val Ala Val Leu Asp  
20 25 30

Thr Gly Ile Ser Thr His Pro Asp Leu Asn Ile Arg Gly Gly Ala Ser  
35 40 45

Phe Val Pro Gly Glu Pro Ser Thr Gln Asp Gly Asn Gly His Gly Thr  
50 55 60

His Val Ala Gly Thr Ile Ala Ala Leu Asn Asn Ser Ile Gly Val Leu  
65 70 75 80

Gly Val Ala Pro Asn Ala Glu Leu Tyr Ala Val Lys Val Leu Gly Ala  
85 90 95

Ser Gly Met Gly Ser Val Ser Ser Ile Ala Gln Gly Leu Glu Trp Ala  
100 105 110

Gly Asn Asn Val Met His Val Ala Asn Leu Ser Leu Gly Leu Gln Ala  
115 120 125

Pro Ser Ala Thr Leu Glu Gln Ala Val Asn Ser Ala Thr Ser Arg Gly  
130 135 140

Val Leu Val Val Ala Ala Ser Gly Asn Ser Gly Ala Gly Ser Ile Ser  
145 150 155 160

Tyr Pro Ala Arg Tyr Ala Asn Ala Met Ala Val Gly Ala Thr Asp Gln  
165 170 175

Asn Asn Asn Arg Ala Ser Phe Ser Gln Tyr Gly Ala Gly Leu Asp Ile



## REIVINDICACIONES

1. Una composición detergente para lavado automático de vajillas que comprende:
- 5 a) una variante de subtilisina que tiene la secuencia de aminoácidos indicada en SEQ ID NO 1, y  
 b) al menos un ingrediente adicional seleccionado de:
- i) blanqueantes seleccionados de percarbonatos, persulfatos y perácidos orgánicos,  
 ii) aminocarboxilatos, o  
 iii) polímeros sulfonados, o  
 10 iv) ácidos organofosfónicos o sales de los mismos, y mezclas de los mismos.
2. Una composición detergente para lavado automático de vajillas conforme a la reivindicación 1, en donde la variante de subtilisina que tiene la secuencia de aminoácidos indicada en SEQ ID NO 1 es una variante aislada.
3. Una composición detergente para lavado automático de vajillas conforme a una cualquiera de las  
 15 reivindicaciones anteriores, en donde el blanqueante de percarbonato o persulfato comprende percarbonato o persulfato de sodio o potasio.
4. Una composición detergente para lavado automático de vajillas conforme a una cualquiera de las  
 20 reivindicaciones anteriores, en donde el perácido orgánico comprende un ácido perbenzoico y/o un ácido peroxicarboxílico.
5. Una composición detergente para lavado automático de vajillas conforme a la reivindicación 4, en donde el ácido peroxicarboxílico comprende ácido monoperoxiftálico, ácido diperoxiftálico, ácido 2-octildiperoxisuccínico, ácido diperoxidodecanodicarboxílico, ácido diperoxi-azelaico, ácido imidoperoxicarboxílico o ácido ftalimidoperhexanoico, con inclusión de derivados y sales de los mismos y mezclas de los mismos.  
 25
6. Una composición detergente para lavado automático de vajillas conforme a una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en donde el aminocarboxilato comprende ácido metil-glicina-diacético, ácido glutámico-N,N-diacético, y sales o derivados y mezclas de los mismos.  
 30
7. Una composición detergente para lavado automático de vajillas conforme a una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en donde el polímero sulfonado comprende monómeros de un ácido carboxílico o una sal del mismo y un monómero sulfonado.
- 35 8. Una composición detergente para lavado automático de vajillas conforme a una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en donde el ácido organofosfónico comprende HEDP o sales del mismo.
9. Una composición detergente para lavado automático de vajillas que comprende una variante de subtilisina que tiene la secuencia de aminoácidos indicada en SEQ ID NO 1, en donde la composición detergente está envuelta al menos parcialmente en un paquete soluble en agua o dispersable en agua.  
 40
10. Una composición detergente para lavado automático de vajillas conforme a la reivindicación 9, en donde la composición detergente está totalmente envuelta por el paquete soluble en agua o dispersable en agua.
- 45 11. Una composición detergente para lavado automático de vajillas conforme a una cualquiera de las reivindicaciones 9 ó 10, en donde el paquete soluble en agua o dispersable en agua tiene una pluralidad de compartimientos.
- 50 12. Una composición detergente para lavado automático de vajillas conforme a una cualquiera de las reivindicaciones 9 a 11, en donde el paquete soluble en agua o dispersable en agua comprende un material de empaquetado polímero.
13. Un método de eliminación o reducción de suciedades o manchas proteináceas de una superficie en una máquina automática de lavado de vajillas por el paso de poner en contacto una composición detergente para lavado automático de vajillas conforme a una cualquiera de las reivindicaciones anteriores con una superficie que tiene manchas proteináceas en ella.  
 55