(19) OFICINA ESPAÑOLA DE PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

(11) Número de publicación: **2 548 772**

(51) Int. Cl.:

C11D 1/66	(2006.01)
C11D 1/825	(2006.01)
C11D 1/72	(2006.01)
C11D 3/39	(2006.01)
C11D 3/37	(2006.01)
C11D 11/00	(2006.01)
C11D 1/722	(2006.01)

(12) TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA T3

(96) Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **10.12.2009** **E 09178726 (7)**

(97) Fecha y número de publicación de la concesión europea: **01.07.2015** **EP 2333042**

(54) Título: **Producto para lavavajillas y uso del mismo**

(45) Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
20.10.2015

(73) Titular/es:

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

(72) Inventor/es:

LAPHAM, PAUL;
ROBLES, ERIC SAN JOSE;
HARDY, GILLIAN MARGARET y
SLASSOR, MARK STEWART

(74) Agente/Representante:

DEL VALLE VALIENTE, Sonia

Observaciones :

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

ES 2 548 772 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

Producto para lavavajillas y uso del mismo

Campo técnico

La presente invención se refiere al sector de la limpieza. En particular, se refiere a un limpiador para lavavajillas.

Antecedentes

Los lavavajillas se enfrentan a una gran cantidad de suciedad que procede de vajilla, cubertería, cristalería y utensilios de cocina manchados. La suciedad suele ser una mezcla compleja de restos de alimentos, que se pueden acumular en diferentes partes del lavavajillas. Esta puede contribuir al bloqueo parcial o total de las partes internas del lavavajillas, afectando negativamente el comportamiento del aparato y, en algunos casos, incluso a la rotura del mismo.

Existen productos específicamente diseñados para limpiar el cuerpo principal del lavavajillas. Estos productos están diseñados principalmente para eliminar la cal incrustada en el cuerpo principal del lavavajillas en lugar de eliminar los restos de las partes internas del lavavajillas. Estos productos normalmente deben utilizarse cuando el lavavajillas está vacío y requieren el uso de un lavado adicional (es decir, mayor consumo de energía y de agua). El uso de un producto adicional para limpiar y cuidar el lavavajillas se considera una tarea adicional del usuario del lavavajillas.

En WO2008/035071 A1 se refiere a una composición limpiadora para lavavajillas para usar en uno o más ciclo(s) de lavado y/o aclarado del lavavajillas, teniendo la composición un pH alcalino y comprendiendo al menos una carbohidrasa no de almidón que tiene actividad a un pH de 8 o superior. El documento WO2008/035071 también se refiere a un método para usar dicha composición.

Un objetivo de la presente invención es proporcionar un producto que pueda conseguir una buena limpieza de la vajilla/cubertería y cristalería/utensilios de cocina y al mismo tiempo una buena limpieza y cuidado del cuerpo y las partes internas del lavavajillas para ampliar la vida y la eficacia del lavavajillas.

Sumario de la invención

De acuerdo con la invención, se proporciona el uso de una elevada concentración de un tensioactivo no iónico para limpiar las partes internas de un lavavajillas, durante una operación de lavado de vajillas automático, es decir, en presencia de una carga de lavado de vajillas (es decir, vajilla, cubertería y cristalería, y/o utensilios de cocina), evitando de esta forma la necesidad de hacer funcionar el lavavajillas sin carga para limpiar el lavavajillas. El beneficio se consigue cada vez que se hace funcionar un lavavajillas cargado.

La presente invención proporciona una excelente limpieza y acabado de la carga de lavavajillas y a la vez del cuerpo principal y, lo más sorprendente, de las partes internas del lavavajillas. El uso de la invención contribuye al mantenimiento y buen aspecto del lavavajillas. Esto también amplía la vida de la máquina y mantiene la eficacia de la máquina mucho más alta durante más tiempo.

Un lavavajillas consiste básicamente en un cuerpo principal, denominado a veces también como “recipiente”. Habitualmente, el cuerpo principal es de acero inoxidable y/o plástico, y tiene dos gradillas para disponer la carga sucia, y dos brazos pulverizadores que pulverizan agua sobre la carga sucia. La rotación de los brazos está impulsada por una bomba de agua. Cuando se ha pulverizado la carga, la solución de lavado de vajillas sucia se bombea al exterior. La(s) bomba(s) y drenajes de entrada y salida de la(s) bomba(s) del lavavajillas se denominan en la presente memoria como “partes internas”.

No existen productos en el mercado que limpien y/o cuiden las partes internas (es decir, la bomba y tuberías de drenaje que salen y entran de la bomba) del lavavajillas. Tradicionalmente, se ha creído que el detergente de lavado de vajillas solamente contribuye al lavado de la carga de lavado de vajillas y no tiene efectos sobre las partes de la máquina. Es también creencia general que los restos de alimentos se depositan en las partes internas del lavavajillas y que esto forma parte normalmente del desgaste de la máquina. Los usuarios de lavavajillas suelen abordar los problemas relacionados con la eficacia del lavado de la vajilla llamando al técnico, que sustituye físicamente las partes viejas. En la presente invención, las partes internas del lavavajillas se mantienen en mejores condiciones durante periodos de tiempo prolongados, reduciendo o incluso eliminando la sustitución de las partes internas, y extendiendo de esta forma la vida del lavavajillas y manteniendo su eficacia inicial durante más tiempo.

Tradicionalmente, el formulador de productos para lavavajillas ha diseñado productos para eliminar la suciedad de la carga de lavado de vajillas, pero no tiene en cuenta lo que pasa con la suciedad cuando abandona la carga. La suciedad de los alimentos, con el tiempo, se puede acumular en la bomba y/o tuberías de drenaje del lavavajillas, dando lugar a depósitos que podrían afectar negativamente la eficacia del lavado de la vajilla y que finalmente podrían ocasionar la rotura completa del lavavajillas.

La grasa, si no está completamente emulsionada con el tensioactivo, puede formar gotículas de aceite que pueden coalescer para formar una película. La grasa también se puede hidrolizar a ácidos grasos que a su vez interactúan con los iones de la dureza del agua para producir espuma. La grasa solidificada, tanto por sí misma como combinada con otros restos de alimentos y/o iones, puede acumularse sobre las partes internas de la máquina, especialmente en la bomba y drenajes, afectando negativamente al comportamiento del lavavajillas y finalmente puede conducir incluso a la rotura del lavavajillas. Como se ha indicado anteriormente, se ha creído que esto forma parte del desgaste de la máquina. Los presentes inventores han descubierto que esto no tiene porqué ser así si se usa el detergente correcto.

En la presente memoria, la cantidad de tensioactivo no iónico es fundamental. Debe proporcionar limpieza y acabado a la carga de lavado de vajillas y, al mismo tiempo, eliminar y/o evitar la deposición sobre las partes internas del lavavajillas. La cantidad de tensioactivo no debe ser demasiado elevada, porque afecta negativamente el brillo de los objetos lavados, puede contribuir a la formación de películas y empañado de los objetos lavados. Esto es más notable sobre los objetos de vidrio y plástico. El beneficio proporcionado por la presente invención requiere el suministro a la solución de lavado de al menos 300 ppm (es decir, mg/l) de un tensioactivo no iónico, preferiblemente al menos 400 ppm y especialmente al menos 500 ppm. El nivel de tensioactivo no iónico es de aproximadamente 300 ppm a aproximadamente 700 ppm. El tensioactivo no iónico puede ser un tensioactivo no iónico individual o un sistema tensioactivo, es decir, una premezcla de dos o más tensioactivos diferentes. Son preferidos para su uso en la presente invención los sistemas tensioactivos.

La suciedad grasienta suele estar presente en todas las cargas de lavado de vajillas. La grasa se puede dispersar o fundir con las altas temperaturas que se alcanzan durante la operación de lavado de la vajilla. Sin pretender imponer ninguna teoría, se cree que una vez la grasa se ha licuado, forma gotículas de aceite que el tensioactivo no iónico mantiene en suspensión, el tensioactivo no iónico evita la coalescencia de las gotículas y evita de esta manera la formación de películas. El tensioactivo de la invención debe ser lo suficientemente sólido no solamente para suspender la grasa de la solución de lavado de la vajilla, sino también para mantenerla en suspensión de forma continuada de manera que no se deposite sobre las partes internas del lavavajillas. La solución de lavado se desplaza por el interior del lavavajillas hasta el sumidero. La trayectoria desde el lavavajillas hasta el sumidero implica cambios de temperatura. El tensioactivo debe mantener la grasa en suspensión en la solución de lavado del lavado de vajillas durante el intervalo completo de temperaturas al que está expuesto la solución de lavado de la vajilla porque, de lo contrario, la grasa se volverá a solidificar y formará depósitos que se acumularán en cada lavado, especialmente cuando la temperatura de lavado está por debajo del punto de fusión de la grasa.

Tradicionalmente, los tensioactivos no iónicos se han utilizado en lavavajillas con fines de modificación de superficie, en particular para el descolgamiento para evitar la formación de películas y cercos, y para mejorar el brillo. Se ha descubierto ahora que un alto nivel de tensioactivo no iónico (de aproximadamente 300 ppm a aproximadamente 700 ppm) también puede contribuir a evitar la deposición de sólidos no solamente sobre los objetos lavados, sino también sobre las partes del lavavajillas, incluyendo las partes internas. Como se ha destacado anteriormente, esto proporciona un importante beneficio en términos de cuidado de la máquina y de evitar bloqueos en las partes internas del lavavajillas y contribuye a una limpieza más eficaz. Esta limpieza más eficaz es especialmente evidente en el caso de las manchas blanqueables. Se ha descubierto que cuando las partes internas de un lavavajillas están sucias, la eliminación de las manchas blanqueables por el lavavajillas se ve afectada negativamente. Sin pretender imponer ninguna teoría, se cree que el agotamiento del peróxido puede producirse en las partes internas del lavavajillas cuando la solución de lavado de la vajilla se bombea.

Los requisitos del tensioactivo no iónico para uso en la presente invención son más estrictos que para los tensioactivos no iónicos en un producto que solamente está destinado a la limpieza de una carga de lavado de la vajilla. El tensioactivo no iónico de la presente invención debe promover la suspensión de la suciedad, en particular la suspensión de la grasa, y mantener la suciedad y la grasa en suspensión no solamente durante la operación de lavado de vajilla sino también corriente abajo, cuando la solución de lavado de vajilla llega al punto de descarga. Durante el proceso de descarga, la solución de lavado de la vajilla comienza a enfriarse. El tensioactivo no iónico de la invención debe suspender el aceite y la grasa, y mantenerlos en suspensión incluso cuando la temperatura de la suspensión de lavado de la vajilla disminuye durante el proceso de descarga, para evitar la deposición de suciedad y en especial de grasa sobre las partes internas del lavavajillas.

La capacidad de un tensioactivo para suspender suciedad y, en especial, para suspender la grasa, y mantenerla en suspensión cuando la temperatura está por debajo del punto de solidificación de la grasa se cuantifica en el presente documento por la medida del oscurecimiento asociado al sistema tensioactivo/grasa. El oscurecimiento se define como la cantidad de luz láser bloqueada y dispersada por las partículas comprendidas en una dispersión, es decir, la cantidad de luz que no se transmite a través de la dispersión. De esta forma, cuanto mayor sea el oscurecimiento mejor es la suspensión de la suciedad y, en particular, la capacidad de suspensión de la grasa, del tensioactivo. Para someter el tensioactivo a condiciones similares a las que se encuentran en un lavavajillas, una solución que comprende el tensioactivo se somete a un perfil de temperatura que aumenta de 30 °C a 50 °C y finaliza a 20 °C. Las temperaturas indicadas en la presente memoria tienen una precisión de aproximadamente +/- 0,5 °C. Los puntos significativos para comprender la capacidad de suspensión de la suciedad (en especial grasa) de un tensioactivo son 36 °C (cerca del punto de solidificación de la manteca de cerdo) y 20 °C, esta suele ser la temperatura más baja que se alcanza durante la descarga de la solución de lavado de la vajilla.

En realizaciones preferidas, el oscurecimiento del tensioactivo en la presencia de 0,75 g de manteca de cerdo es mayor a 20 °C que a 36 °C una vez que el tensioactivo/manteca de cerdo ha pasado por el ciclo de temperatura de 30-50-20 °C. En la presente memoria, 36 °C se refiere a 36 °C durante el periodo de enfriamiento, una vez que el sistema ha alcanzado 50 °C. Preferiblemente, la comparación se realiza usando una solución acuosa que comprende 250 ppm de tensioactivo, 574 ppm de carbonato sódico, 1896 ppm de tripolifosfato sódico, y 0,75 gramos de manteca de cerdo, siguiendo el método que se especifica a continuación en la presente memoria.

Preferiblemente, 250 ppm del tensioactivo para uso en la presente memoria tiene un oscurecimiento normalizado (tal como se define en la presente memoria a continuación) en presencia de 0,75 gramos de manteca de cerdo a 36 °C (una vez que el tensioactivo/manteca de cerdo ha pasado por el ciclo de temperatura de 30-50-20 °C. En la presente memoria, 36 °C se refiere a 36 °C durante el periodo de enfriamiento, una vez que el sistema ha alcanzado 50 °C) mayor de 0,8, más preferiblemente mayor de 0,9, incluso más preferiblemente mayor de 1 tal como se mide en una solución acuosa que contiene 574 ppm de carbonato sódico y 1896 ppm de tripolifosfato sódico.

Preferiblemente, 250 ppm del tensioactivo para uso en la presente memoria tiene un oscurecimiento normalizado (tal como se define más adelante en la presente memoria) de 0,75 gramos de manteca de cerdo a 20 °C (una vez que el tensioactivo/manteca de cerdo ha pasado por el ciclo de temperatura de 30-50-20 °C) mayor de 0,8, más preferiblemente mayor de 0,9, incluso más preferiblemente mayor de 1 tal como se mide en una solución acuosa que contiene 574 ppm de carbonato sódico y 1896 ppm de tripolifosfato sódico.

En una realización preferida, el tensioactivo no iónico tiene un índice de oscurecimiento normalizado (tal como se define más adelante en la presente memoria) de al menos aproximadamente 0,7, preferiblemente al menos aproximadamente 0,8 y más preferiblemente de al menos 0,9, en donde el índice de oscurecimiento se define como la relación de oscurecimiento a 36 °C con respecto al oscurecimiento a 20 °C (una vez que el tensioactivo/manteca de cerdo ha pasado por el ciclo de temperatura de 30-50-20 °C, de nuevo 36 °C se refiere al periodo de enfriamiento) en la presencia de 0,75 g de manteca de cerdo. En la presente memoria se ha escogido la manteca de cerdo porque se considera representativa de la suciedad grasienta que se encuentra en una carga típica de lavado de vajilla y porque solidifica a temperatura ambiente. Por "manteca de cerdo" se entiende en la presente memoria grasa de cerdo blanca no salada utilizada habitualmente en la cocina británica con una temperatura de fusión en el intervalo de 36 °C a 45 °C y una densidad de aproximadamente 0,9 g/ml. La manteca de cerdo está normalmente disponible en supermercados británicos, por ejemplo en Tesco, Sainsbury, Morrison y ASDA. El intervalo de fusión se determina usando un método capilar. Este método normalizado implica un tubo capilar que contiene una columna de la manteca de cerdo, que se calienta usando, por ejemplo, un baño caliente equipado con un termómetro. La temperatura en el baño de calentamiento se aumenta a una velocidad fina de por ejemplo 1 °C hasta que la manteca de cerdo del tubo experimenta una transición al estado líquido. El intervalo de fusión se determina visualmente.

La tensión interfacial es una propiedad que ayuda a cuantificar la eficacia de la suspensión de grasa que realiza un tensioactivo. Para evaluar la eficacia de suspensión del tensioactivo para uso en la invención, la tensión interfacial dinámica se mide de acuerdo con el método reseñado en la norma ISO 9101 (con las variaciones que se describen más adelante en la presente memoria). La tensión interfacial entre el tensioactivo y la manteca de cerdo se mide *vs* tiempo de tomar 13 mediciones, con un intervalo de creación de gotículas de 0,07 a 0,50 s/µl. La tensión interfacial dinámica disminuye inicialmente con el tiempo hasta que alcanza un valor de equilibrio. Los cinco primeros puntos de medición se ajustan a una ecuación de disminución exponencial de primer orden ($y = y0 + A1(e-x/t1)$). "t1" representa la constante de disminución de la tensión interfacial. Los cinco últimos puntos de medición se promedian para obtener la tensión interfacial de equilibrio. La disminución exponencial de primer orden se podría ajustar usando una variedad de paquetes informáticos, tal como el paquete informático Origin.

En realizaciones preferidas, el tensioactivo no iónico tiene una constante de disminución de la tensión interfacial de la manteca de cerdo a 50 °C menor de 1,2, más preferiblemente menor de 1, más preferiblemente menor de 0,8 y especialmente por debajo de 0,5 segundos. La constante de disminución de la tensión interfacial proporciona una indicación de la cinética del sistema tensioactivo, es decir, lo rápido que el tensioactivo puede alcanzar y reunirse en la interfase mejorando de esta forma la eficacia de suspensión de la grasa del producto. Cuánto más rápido sea el tensioactivo más difícil será que la grasa se deposite sobre las superficies.

En realizaciones preferidas, el tensioactivo iónico tiene una tensión interfacial en equilibrio para la manteca de cerdo a 50 °C menor de 1,4, más preferiblemente menor de 1,2 mN/m. De forma general, cuanto menor sea la tensión interfacial en equilibrio, mayor será la eficacia de suspensión de la grasa del tensioactivo.

En especial, las realizaciones preferidas del tensioactivo no iónico tienen una constante de disminución de la tensión interfacial para la manteca de cerdo a 50 °C menor de 1,2, más preferiblemente menor de 1, más preferiblemente menor de 0,8 y especialmente menor de 0,5 segundos para una tensión interfacial en equilibrio para la manteca de cerdo a 50 °C menor de 1,5 mN/m, más preferiblemente menor de 1,2 mN/m. Los tensioactivos que tienen esta constante de disminución de la tensión interfacial y esta tensión interfacial en equilibrio se comportan muy bien en términos de limpieza de las partes internas de un lavavajillas.

En realizaciones preferidas, el tensioactivo tiene un punto de enturbiamiento, medido en una solución acuosa al 1%, en el intervalo de aproximadamente 20 °C a aproximadamente 50 °C, más preferiblemente de aproximadamente 30 °C a aproximadamente 45 °C y especialmente de 35 °C a aproximadamente 43 °C. Preferiblemente, el punto de enturbiamiento está por debajo de la temperatura de lavado (habitualmente 50 °C). Resulta especialmente preferido cuando el punto de enturbiamiento del tensioactivo es de 5 °C a 10 °C por debajo de la temperatura de lavado.

En realizaciones preferidas, el tensioactivo es un tensioactivo no iónico con baja formación de espuma. Por "tensioactivo de baja espumación" se entiende en la presente memoria un tensioactivo en una solución para lavado de vajillas a una concentración de 250 ppm en una operación de lavado de vajillas que crea jabonaduras por debajo de 5 cm, más preferiblemente por debajo de 3 cm, más preferiblemente por debajo de 2 cm, más preferiblemente por debajo de 1 cm y especialmente por debajo de 0,5 cm. La altura de las jabonaduras se mide en ausencia de suciedad pegando una regla a la pared del lavavajillas y midiendo la altura desde la solución de lavado hasta la parte superior de las jabonaduras al final del lavado principal.

En realizaciones preferidas, el tensioactivo comprende un alcohol alcoxilado. Preferiblemente, el tensioactivo es un sistema tensioactivo y uno de los tensioactivos del sistema es un alcohol etoxilado que tiene de 8 a 18 átomos de carbono y, de promedio, de 4 a 14 moles de óxido de etileno, preferiblemente de 5 a 10 moles de óxido de etileno. Preferiblemente, el sistema tensioactivo comprende al menos 20%, más preferiblemente al menos 50% y especialmente al menos 80% de un alcohol etoxilado en peso del sistema tensioactivo.

Preferiblemente, el tensioactivo es un sistema tensioactivo que comprende un alcohol alcoxilado que tiene de 8 a 18 átomos de carbono y, de promedio, de 4 a 14 moles de óxido de etileno, preferiblemente de 5 a 10 moles de óxido de etileno (OE) y/o de óxido de propileno (OP) y/o de óxido de butileno (OB) (es decir, el alcohol alcoxilado comprende al menos dos de los grupos alcoxilados OE, OP y OB). Preferiblemente, el sistema tensioactivo comprende menos de 50%, más preferiblemente menos de 35% y especialmente alcoxilado al menos 20% en peso del sistema tensioactivo de un alcohol alcoxilado que comprende al menos dos grupos alcoxilados seleccionados de OE, OP y OB.

Se prefiere especialmente para su uso en la presente memoria un tensioactivo, preferiblemente un sistema tensioactivo que comprende al menos 30%, más preferiblemente al menos 50% y especialmente al menos 80% de un alcohol etoxilado en peso del sistema tensioactivo y menos de 50%, más preferiblemente menos de 35% y especialmente al menos 20% pero más de 5% en peso del sistema tensioactivo de un alcohol alcoxilado que comprende al menos dos grupos alcoxilados seleccionados de EO, PO y BO.

Un producto para lavavajillas adecuado para limpiar las partes internas de un lavavajillas durante una operación automática de lavado de la vajilla tiene un oscurecimiento, en presencia de 0,75 gramos de manteca de cerdo a 20 °C mayor que el oscurecimiento a 36 °C (una vez que el detergente/manteca de cerdo han pasado por el ciclo de temperatura de 30-50-20 °C, de nuevo 36 °C se refiere al periodo de enfriamiento). Preferiblemente, el producto tiene un índice de oscurecimiento de al menos aproximadamente 90, preferiblemente al menos 100 y más preferiblemente al menos aproximadamente 110, en donde el índice de oscurecimiento se define como el cociente del oscurecimiento a 36° al oscurecimiento a 20 °C en presencia de 0,75 gramos de manteca de cerdo. Preferiblemente, el producto tiene una constante de disminución de la tensión interfacial de la manteca de cerdo a 50 °C menor que 1, más preferiblemente menor que 0,8 y especialmente menor que 0,5 segundos, y más preferiblemente una tensión interfacial en equilibrio menor de 1,5, más preferiblemente menor de 1, incluso más preferiblemente menor de 0,9 y especialmente menor de 0,8 mN/m.

Los valores de oscurecimiento, constante de disminución de la tensión interfacial y tensión interfacial en equilibrio para uso en el método de la aplicación se aplican, *mutatis mutandis* al tensioactivo de los productos de la invención.

Un producto para lavavajillas exento de fósforo puede proporcionar una buena limpieza de las partes interiores del lavavajillas. El producto comprende un nivel alto de tensioactivo no iónico, blanqueador y un polímero anti-incrustaciones, preferiblemente el polímero anti incrustaciones es polímero carboxilado. Preferiblemente, el producto exento de fosfato comprende un catalizador de blanqueado, más preferiblemente el catalizador de blanqueado es un complejo de manganeso.

Los productos adecuados para su uso en la presente invención comprenden un nivel alto de tensioactivo no iónico. Por “nivel alto” de tensioactivo no iónico se entiende en la presente memoria de aproximadamente 5% a aproximadamente 20%, preferiblemente de aproximadamente 6% a aproximadamente 18%, más preferiblemente de aproximadamente 7% a aproximadamente 16% y especialmente de aproximadamente 8% a 14% en peso del producto.

Un producto para lavavajillas que se puede utilizar en la presente invención puede estar en forma de dosis unitaria que comprende un alto nivel de tensioactivo no iónico en donde el producto se selecciona de una pastilla multifase que comprende una inserción; una bolsa monocompartimental; o una bolsa multicompartimental en donde uno de los compartimentos comprende una composición en forma de gel.

Un producto para lavavajillas que se puede utilizar en la presente invención puede estar en forma de una bolsa soluble en agua que comprende un nivel alto de un tensioactivo no iónico, un blanqueador liberador de oxígeno y un catalizador del blanqueador de manganeso.

Tal como se ha mencionado anteriormente en la presente memoria, el tensioactivo de los productos de la invención tiene los mismos valores de oscurecimiento, constante de disminución de la tensión interfacial y tensión interfacial en equilibrio que el tensioactivo descrito anteriormente en la presente memoria.

Se aplica lo mismo a los productos, es decir, los productos de la invención tienen preferiblemente los mismos valores de oscurecimiento, constante de disminución de la tensión interfacial y tensión interfacial en equilibrio que los productos descritos anteriormente en la presente memoria.

Descripción detallada de la invención

La presente invención prevé el uso de un alto nivel de tensioactivo no iónico para limpieza de las partes internas de un lavavajillas durante una operación normal de lavado automático de la vajilla. El uso de la invención proporciona no solamente una buena limpieza y acabado de una carga de lavado de la vajilla, sino también un cuidado sobresaliente del lavavajillas.

Medición del oscurecimiento

Se preparó una solución acuosa que comprende un tensioactivo. Se añadió manteca de cerdo a esta solución para formar una dispersión. El oscurecimiento resultante de esta dispersión se midió *vs* el tiempo y la temperatura. La solución de tensioactivo se preparó fabricando 625 ml de una solución que comprende 250 ppm de tensioactivo en agua desionizada, 574 ppm de carbonato sódico y 1896 ppm de tripolifosfato sódico (el carbonato y el fosfato se añaden para simular la fuerza iónica de una formulación típica de un detergente para lavavajillas).

En el caso de un producto lavavajillas, se preparó una solución que comprende el producto terminado (en lugar de solamente el tensioactivo). La solución resultante se filtró para eliminar el material insoluble.

La manteca de cerdo se calentó suavemente y después se introdujo en un horno a 50 °C para alcanzar una temperatura de equilibrio térmico de la manteca de cerdo de 50 °C, antes de añadir 0,75 g a la solución de tensioactivo.

El oscurecimiento se define como la medición de la turbidez con un ángulo de cero grados, que cuantifica la cantidad de luz láser bloqueada y dispersada por las partículas presentes en una dispersión, es decir, la cantidad de luz que no se transmite a través de la dispersión. Es una equivalencia de la absorbencia, en el caso de un espectrofotómetro, y es directa y linealmente proporcional a la concentración de la muestra.

El oscurecimiento de la dispersión de tensioactivo/manteca de cerdo se midió usando un instrumento de dimensionamiento de partículas mediante difracción de haz láser (Mastersizer 2000 de Malvern Instruments). El instrumento se conectó a un matraz encamisado que contenía la dispersión a medir (tensioactivo/manteca de cerdo). La dispersión se hizo recircular entre el matraz y la célula de muestreo del instrumento de dimensionamiento de partículas, en el que se mide el oscurecimiento.

El matraz encamisado está conectado a un baño de agua termostatizado para controlar la temperatura de la suspensión. La temperatura inicial de la dispersión es de 30 °C. A continuación se aplica una rampa mediante la que la temperatura sube hasta 50 °C (esto suele tardar aproximadamente 16 minutos), a continuación, la dispersión se enfría hasta 20 °C (esto suele tardar aproximadamente 1 hora y 45 minutos). Las velocidades de calentamiento y de enfriamiento son sustancialmente lineales, preferiblemente lineales. Preferiblemente, la velocidad de calentamiento es de aproximadamente 1,25 °C/min y la velocidad de enfriamiento es de aproximadamente 0,3 °C/min. Este ciclo de temperatura simula las condiciones de trabajo en el interior de un lavavajillas. El índice de oscurecimiento se calcula según la siguiente fórmula:

Índice de oscurecimiento = oscurecimiento a 20 °C/oscurecimiento a 36 °C (durante el periodo de enfriamiento).

A continuación, el índice de oscurecimiento se normaliza para el índice de oscurecimiento calculado en las mismas condiciones que el tensioactivo Brij 30. Brij 30 es 2-(dodeciloxi) etanol disponible de Aldrich.

El índice de oscurecimiento normalizado es el cociente de oscurecimiento de un tensioactivo dado con respecto al índice de oscurecimiento del Brij 30 medido en las mismas condiciones.

Protocolo detallado para medir el oscurecimiento

El equipo usado incluyó: un instrumento de dimensionamiento de partículas mediante difracción de luz láser Malvern Mastersizer 2000; un sistema de dispersión por vía húmeda provisto de un impulsor (Malvern Hydro 2000MU) y un matraz encamisado, un baño de agua termostatizado (por ejemplo, Lauda Ecoline RE320) para alimentar la camisa del matraz encamisado y regular la temperatura real de la muestra mediante un termopar externo Pt100 con bucle de retroalimentación PID; y un medio de suplementar la velocidad de enfriamiento del baño de agua para conseguir la rampa de enfriamiento buscada deseada (por ejemplo, la bobina de refrigeración en inmersión Haake EK20, “paquetes de enfriamiento” congelados, o similar).

Se usaron las siguientes etapas para medir el oscurecimiento de un sistema tensioactivo/manteca de cerdo:

1. Encender el Mastersizer 2000 y abrir el programa informático. Permitir un periodo de calentamiento de 30 minutos para estabilización del láser, antes de comenzar las mediciones.

2. Se transfirieron 625 ml de la solución de tensioactivo al matraz encamisado.

3. Se introdujo la unidad propulsora en el centro del reactor encamisado.

4. Se inicia la agitación a 1400 rpm.

5. Se hace circularla la solución de tensioactivo por la celda de medición para equilibrar su temperatura con la solución de tensioactivo.

6. Se detuvo la agitación, y se conectó de nuevo a 1400 rpm (para facilitar la eliminación del posible aire contendido en el sistema).

7. La velocidad del agitador se aumentó a 2000 rpm.

8. Se insertó un termopar en el matraz encamisado.

9. Se dejó que la muestra alcanzara el equilibrio a 30 °C.

10. Cuando se alcanzaron los 30 °C se inyectaron 0,75 g de la manteca de cerdo fundida en el centro del matraz, y se inició la medición del oscurecimiento.

11. Inmediatamente después, se comenzó el calentamiento del baño de agua de 30 °C a 50 °C (esto tarda aproximadamente 16 minutos).

12. Cuando se alcanzaron los 50 °C, el baño de agua se ajustó inmediatamente para enfriar la muestra hasta 20 °C (esto tarda aproximadamente 1 hora y 45 minutos).

13. Las etapas 1 a 12 se repitieron para el Brij 30 (La Figura 1 muestra el gráfico del oscurecimiento del Brij 30 *vs* tiempo/temperatura).

14. Se calculó el índice de oscurecimiento normalizado según la fórmula anterior usando puntos de datos de oscurecimiento discretos registrados a 36 °C y a 20 °C durante el ciclo de enfriamiento.

Se usaron los siguientes parámetros de medición:

Muestra – Aceite de maíz, IR = 1,469, Absorción = 0

Dispersante – Agua, IR = 1,33, Absorción = 0

Propósito general, modo de medición con sensibilidad normal

Tiempo de medición de la muestra = 10 segundos

Tiempo de medición del fondo = 15 segundos

Retraso entre mediciones = 10 segundos

Ciclos de medición totales por ciclo = 142

Para medir el oscurecimiento de un producto para lavavajillas, el método es como se ha descrito anteriormente, pero el tensioactivo se sustituye por un producto lavavajillas. El producto puede estar en forma de dosis unitaria o en forma de gel o polvo suelto, en el caso del gel y del polvo suelo, se utiliza la dosis recomendada por el fabricante. Para preparar la solución, el producto se introduce en un matraz con 5 litros de agua destilada a 50 °C, el producto se deja disolver durante un periodo de 60 minutos, agitación a 300 rpm sin calentamiento (dejando así que la solución se enfríe de 50 °C a aproximadamente 35 °C al final de los 60 minutos, que simulan las condiciones que se encuentran en un lavavajillas). Transcurridos 60 minutos, la solución resultante se filtró a través de una bomba de vacío y un embudo Hartley para hacer pasar el licor a través de un filtro de microfibra de vidrio Whatman GF/C (grueso). El filtrado se recogió y se sometió al filtro de vacío por segunda vez, usando un filtro de microfibra de vidrio Whatman GF/F (fino).

Tensión interfacial dinámica

La tensión interfacial dinámica de un tensioactivo en manteca de cerdo se mide según la norma ISO 9101:1987(E). La tensión interfacial dinámica es la medida del volumen de una gota de una fase acuosa (solución de agua desionizada que contiene un tensioactivo) formada al final de un tubo capilar vertical cuando se desprende del tubo en contacto con la fase orgánica (manteca de cerdo). La tensión interfacial dinámica entre las dos fases líquidas se obtiene equilibrando el peso de la gota con la fuerza de tensión interfacial que lo soporta, y aplicar un factor de corrección; a continuación, el cálculo de la tensión interfacial se realiza a partir del volumen de la gota que cae, el radio capilar exterior, la diferencia de densidades entre ambas fases líquidas, y la aceleración debida a la gravedad.

Las diferencias entre la norma ISO 9101:198(E) y el método utilizado en la presente memoria son:

a. Se utilizó un instrumento completamente automatizado, en lugar de una jeringa operada manualmente

b. Volumen de la jeringa =2500 µl en lugar de 500 µl

c. El termostato no se apaga cuando la gota se acerca al máximo volumen, un instrumento designado para evitar problemas de vibración

d. Se tomaron un promedio de 3 mediciones por volumen de la gota por edad de gotícula en lugar de 4.

Para medir la tensión interfacial dinámica se usó un tensiómetro de volumen de gota Lauda TVT-2, con una jeringa de 2500 µl y un control de baño de agua termostático, programado para suministrar 50 °C. La manteca de cerdo se colocó en la cubeta del tensiómetro y la superficie de la jeringa.

Se usaron las siguientes etapas para medir la tensión interfacial dinámica de un tensioactivo en manteca de cerdo:

1. Encender el instrumento y la temperatura se programó a 50 °C.
2. Extraer el compuesto de manteca de cerdo de la nevera, y fundir suavemente la placa caliente.
3. Transferir la manteca de cerdo fundida mediante el instrumento Lauda TVT-2, llenando la cubeta de vidrio.
4. Colocar la cubierta protectora para evitar la entrada de contaminantes en la cubeta.
5. Retirar la jeringa y enjuagar fuertemente con agua doblemente destilada varias veces.
6. Llenar lentamente la jeringa con solución de tensioactivo (o producto detergente para lavavajillas). En el caso de un producto detergente para lavavajillas, filtrar en primer lugar usando un filtro de jeringa de 0,45 µm.
7. Cuando está llena, invertir la jeringa y evacuar las burbujas de aire.
8. Montar la jeringa en un bloque atemperado sobre el instrumento.
9. Permitir aproximadamente 10 minutos para que todo el sistema alcance el equilibrio térmico a 50 °C.
10. Comenzar la medición usando la siguiente configuración:
    - Jeringa de 2500 µl
    - Densidad de la manteca de cerdo de aproximadamente 0,9 g/ml
    - 13 ciclos de medición; 3 gotículas replicadas por ciclo
    - Configuración en modo dinámico
    - Intervalo de creación de gotículas de 0,07 a 0,50 s/µl

Tensioactivo no iónico

El tensioactivo no iónico para uso en la presente memoria podría ser un tensioactivo individual o un sistema tensioactivo (es decir, una mezcla de tensioactivos), preferiblemente el tensioactivo no iónico es un sistema tensioactivo. La presente invención permite al experto en la materia seleccionar un tensioactivo basándose en sus valores de oscurecimiento,

constante de disminución de la tensión interfacial y tensión interfacial en equilibrio, medidos tal como se ha detallado anteriormente en la presente memoria. Preferiblemente, el tensioactivo no iónico para uso en la presente memoria es de baja espumación. En el caso de un sistema tensioactivo, el sistema deberá ser de baja espumación, en lugar de serlo cada uno de los tensioactivos que constituyen el sistema. Preferiblemente, el tensioactivo no iónico tiene un punto de enturbiamiento en el intervalo de 20° a 50°. En el caso de un sistema tensioactivo, el sistema deberá tener un bajo punto de enturbiamiento, en lugar de tenerlo cada uno de los tensioactivos que constituyen el sistema.

Un tensioactivo no iónico preferido es un compuesto obtenido a partir de la condensación de grupos de óxido de alquileno con un material orgánico hidrófobo que puede ser de naturaleza alifática (lineal o ramificado) o alquilo con un grupo cíclico, o alquil aromática, preferiblemente es un compuesto seleccionado del grupo que consiste en un alcoxilato C2-C18 de alcohol que tiene restos EO, PO y/o BO. Los restos pueden tener una configuración en bloque o distribuidos al azar.

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

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

Otros tensioactivos no iónicos adecuados para su uso en la presente invención son alcohol alcoxilado C2-C18 que tiene restos EO, PO y/o BO que tienen una distribución aleatoria o bien en bloques. Son especialmente preferidos para su uso en la presente invención un sistema tensioactivo que comprende un alcohol etoxilado, preferiblemente un alcohol C10-C16 que tiene de 4 a 10 grupos etoxi. Preferiblemente, el alcohol etoxilado está en un nivel de aproximadamente 10% a aproximadamente 80%, preferiblemente de aproximadamente 20% a aproximadamente 60% y más preferiblemente de aproximadamente 30% a aproximadamente 50% en peso del sistema tensioactivo. También se prefiere que el sistema tensioactivo comprenda, además del alcohol etoxilado, otros alcoholes alcoxilados adecuados para su uso en la presente invención comprenden un alcoxilato de alcohol C2-C18 que tienen restos EO, PO y/o BO, especialmente un alcohol C2-C18 que comprende restos EO y BO en configuración al azar. Preferiblemente, el alcoxilato de alcohol C2-C18 está en un nivel de aproximadamente 10% a aproximadamente 80%, preferiblemente de aproximadamente 20% a aproximadamente 60% y más preferiblemente de aproximadamente 30% a aproximadamente 50% en peso de la composición detergente. Son especialmente preferidos los siguientes alcoholes alcoxilados de alcohol graso tales como Adekanol B2020 (Adeka), Dehypon LS36 (Cognis), Plurafac LF 221 (C13-l5, EO/BO (95%)), Plurafac LF 300, Plurafac LF 303 (EO/PO), Plurafac LF 1300, Plurafac LF224, Degressal SD 20 (polipropoxilato) (todos de BASF), Surfonic LF 17 (Cl2-18 alcohol etoxilado propoxilado, Huntsman), Triton EF 24 (Dow), Neodol etoxilatos de Shell.

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

También adecuados para su uso en la presente invención son los condensados de polioxialqueno de alcoholes alifáticos, de cadena tanto lineal como ramificada e insaturados o saturados, especialmente alcoholes alifáticos etoxilados y/o propoxilados que contienen de aproximadamente 6 a aproximadamente 24 átomos de carbono en la cadena alifático y que incorporan de aproximadamente 2 a aproximadamente 50 unidades de óxido de etileno

y/u óxido de propileno. Los alcoholes adecuados incluyen alcohol graso “de coco”, alcohol graso de “sebo”, alcohol laurílico, alcohol miristílico y alcohol oleílico.

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

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

HO (CH2 CH2 O) a (CH (CH3) CH2 O) b (CH2 CH2 O) c H; o

HO (CH (CH3) CH2 O) d (CH2 CH2 O) e (CH (CH3) CH2 O) H

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

Los tensioactivos no iónicos adecuados para su uso en la presente memoria son los polialcoholes oxialquilados terminalmente protegidos con grupos epoxi representados por la fórmula:

R1O[CH2CH(CH3)O]x[CH2CH2O]y[CH2CH(OH)R2] (I)

en donde R1 es un radical hidrocarburo alifático, lineal o ramificado, que tiene de 4 a 18 átomos de carbono; R2 es un radical hidrocarburo alifático lineal o ramificado que tiene de 2 a 26 átomos de carbono; x es un entero con un valor medio de 0,5 a 1,5 y más preferiblemente es aproximadamente 1, e y es un entero que tiene un valor de al menos 15 y más preferiblemente de al menos 20.

Preferiblemente, el tensioactivo de fórmula I, tiene al menos aproximadamente 10 átomos de carbono en la unidad epóxido terminal [CH2CH(OH)R2]. Los tensioactivos de fórmula I adecuados, según la presente invención, son los tensioactivos no iónicos poli-TERGENT® SLF-18B de Olin Corporation, como los descritos, por ejemplo en la solicitud WO 94/22800, presentada el 13 de octubre de 1994 por Olin Corporation.

Preferiblemente, un tensioactivo no iónico adecuado para su uso en la presente memoria tiene un tiempo de humectación de Draves inferior a 360 segundos, preferiblemente inferior a 200 segundos, más preferiblemente inferior a 100 segundos y, especialmente, inferior a 60 segundos medido mediante el método de humectación de Draves (método estándar ISO 8022 utilizando las siguientes condiciones; un tejido de 3g gancho, 5g de algodón, al 0,1% en peso en solución acuosa a una temperatura de 25 ºC).

Los tensioactivos de tipo óxido de amina también son útiles en la presente memoria. Incluyen compuestos lineales y ramificados que tienen la fórmula:

O-

|

R3(OR4)xN+(R5)2

en donde R3 se selecciona de un grupo alquilo, hidroxialquilo, acilamidopropoílo y alquilfenilo, o mezclas de los mismos, que contiene de 8 a 26 átomos de carbono, preferiblemente 8 a 18 átomos de carbono; R4 es un grupo alquileno o hidroxialquileno que contiene de 2 a 3 átomos de carbono, preferiblemente 2 átomos de carbono, o mezclas de los mismos; x es de 0 a 5, preferiblemente de 0 a 3; y cada R5 es un grupo alquilo o hidroxialquilo que contiene de 1 a 3, preferiblemente de 1 a 2 átomos de carbono, o un grupo de poli(óxido de etileno) que contiene de 1 a 3, preferible 1, grupos de óxido de etileno. Los grupos R5 pueden estar unidos entre sí, por ejemplo mediante un átomo de oxígeno o de nitrógeno, para formar una estructura de anillo.

Estos tensioactivos de tipo óxido de amina incluyen en particular óxidos de alquil C10-C18 dimetilamina y óxidos de alcoxi C8-C18 etil dihidroxietilamina. Ejemplos de estos materiales incluyen el óxido de dimetiloctilamina, el óxido de dietildecilamina, el óxido de bis-(2-hidroxietil)dodecilamina, el óxido de dimetildodecilamina, el óxido de dipropiltetradecilamina, el óxido de metiletilhexadecilamina, el óxido de dodecilamidopropil dimetilamina, el óxido de cetil dimetilamina, el óxido de estearil dimetilamina, el óxido de sebo-dimetilamina y el óxido de dimetil-2-hidroxioctadecilamina. Se prefieren el óxido de alquil C10-C18 dimetilamina, y el óxido de acilamidoalquil C10-C18 dimetilamina.

Otras sustancias activas de limpieza

Los niveles dados son en porcentaje en peso, y se refieren a la composición total (excluyendo el material soluble en agua del envoltorio, en el caso de formas en dosis unitaria que tienen un envoltorio o material de envuelta). La composición puede contener, además del tensioactivo no iónico, un agente reforzante de la detergencia de tipo fosfato o estar exento de agente reforzante de la detergencia de tipo fosfato y comprender uno o más componentes detergentes activos que pueden seleccionarse de enzimas, blanqueador, activador del blanqueador, catalizador del blanqueador, fuentes de alcalinidad, polímeros anti-incrustaciones, auxiliares de secado, agentes anticorrosión (p. ej. silicato sódico) y agentes de cuidado. Los componentes limpiadores muy preferidos para su uso en la presente memoria incluyen un compuesto agente reforzante de la detergencia, un blanqueador, una fuente de alcalinidad, un tensioactivo, polímero anti-incrustaciones (preferiblemente un polímero sulfonado), una enzima y un agente blanqueante adicional.

Agente reforzante de la detergencia

Los aditivos reforzantes de la detergencia para su uso en la presente invención incluyen agentes reforzantes de la detergencia con fosfato o agentes reforzantes de la detergencia sin fosfatos. Si están presentes, los aditivos reforzantes de la detergencia se usan en un nivel de 5% a 60%, preferiblemente de 10% a 50%, más preferiblemente de 20% a 50% en peso de la composición. En algunas realizaciones, el producto comprende una mezcla de agentes reforzantes de la detergencia de tipo fosfato y de tipo no fosfato.

Agentes reforzantes de la detergencia de tipo fosfato

Se utilizan agentes reforzantes de la detergencia de tipo fosfato preferidos que incluyen monofosfatos, difosfatos, tripolifosfatos o polifosfatos oligoméricos. Se prefieren las sales de metal alcalino de dichos compuestos, en particular las sales de sodio. Un agente reforzante de la detergencia especialmente preferido es el tripolifosfato de sodio (STPP).

Agentes reforzante de la detergencia de tipo no fosfato

Los agentes reforzantes de la detergencia de tipo no fosfato incluyen compuestos basados en aminoácidos, en particular MGDA (ácido metil-glicina-diacético), y sales y derivados de los mismos GLDA (ácido glutámico-N,N-diacético) y sales y derivados de los mismos, IDS (ácido iminodisuccínico) y derivados de los mismos, carboximetil inulina y sales y derivados de los mismos, y mezclas de los mismos. El GLDA (sales y derivados del mismo) es especialmente preferido según la invención, siendo especialmente preferida la sal tetrasódica del mismo. Preferiblemente MGDA o GLDA están presentes en la composición de la invención en un nivel de 0,5% a 40%, más preferiblemente de aproximadamente 1% a aproximadamente 35% y especialmente de aproximadamente 2% a aproximadamente 10% en peso de la composición.

Los agentes reforzantes de la detergencia adecuados para su uso en la presente memoria, además o en lugar de MGDA y/o GLDA, incluyen agentes reforzantes de la detergencia que forman complejos con los iones de la dureza solubles en agua (agente reforzante de la detergencia de precipitación) tales como citratos y agentes reforzantes de la detergencia que forman precipitados con la dureza (agentes reforzante de la detergencia de precipitación) tales como carbonatos por ejemplo carbonato sódico.

Otros agentes reforzantes de la detergencia de tipo no fosfato orgánicos adecuados incluyen un compuesto basado en aminoácido o un compuesto basado en succinato. Los términos “compuesto basado en succinato” y “compuesto basado en ácido succínico” son intercambiables en la presente memoria. Otros aditivos reforzantes de la detergencia adecuados se describen en USP-6.426.229. Entre los aditivos reforzantes de la detergencia adecuados específicos se 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 alfa- alanin-N,N-diacético (alfa-ALDA), ácido serin-N,N-diacético (SEDA), ácido isoserin-N,N-diacético (ISDA), ácido fenilalanin-N,N-diacético (PHDA), ácido antranílico- ácido N,N-diacético (ANDA), ácido sulfanílico-ácido N,N-diacético (SLDA), ácido taurin-N,N-diacético (TUDA) y ácido sulfometil-N,N-diacético (SMDA) y sales de metal alcalino o sales de amonio de los mismos.

Preferiblemente, el agente reforzante de la detergencia de tipo no fosfato está presente en la composición en una cantidad de al menos 1%, más preferiblemente al menos 5%, aún más preferiblemente al menos 10%, y lo más preferible al menos 20% en peso de la composición total. Preferiblemente, estos aditivos reforzantes de la detergencia están presentes en una cantidad de hasta 50%, más preferiblemente de hasta 45%, aún más preferiblemente de hasta 40%, y especialmente de hasta 35% en peso de la composición total. En realizaciones preferidas, la composición contiene 20% en peso de la composición total o menos de agentes reforzantes de la detergencia de tipo fosfato, más preferiblemente 10% en peso de la composición total o menos, con máxima preferencia están prácticamente exentos de agentes reforzantes de la detergencia de tipo fosfato.

Otros agentes reforzantes de la detergencia de tipo no fosfato contienen homopolímeros y copolímeros de ácidos policarboxílicos y sus sales parcialmente o totalmente neutralizadas, ácidos policarboxílicos monoméricos y ácidos

hidrocarboxílicos y sus sales. Las sales preferidas de los compuestos anteriormente mencionados son las sales de amonio y/o metal alcalino, es decir, las sales de litio, sodio y potasio, y son especialmente preferidas las sales de sodio.

Los ácidos policarboxílicos adecuados son ácidos carboxílicos acíclicos, alicíclicos, heterocíclicos y aromáticos, en cuyo caso contienen al menos dos grupos carboxilo que en cada caso están separados entre sí, preferiblemente por no más de dos átomos de carbono. Los policarboxilatos que comprenden dos grupos carboxilo incluyen, por ejemplo, sales solubles en agua de, ácido malónico, ácido (etil enedioxi) diacético, ácido maleico, ácido diglicólico, ácido tartárico, ácido tartrónico y ácido fumárico. Los policarboxilatos que contienen tres grupos carboxilo incluyen, por ejemplo citrato soluble en agua. Correspondientemente, un ácido hidroxicarboxílico adecuado es, por ejemplo, el ácido cítrico. Otro ácido policarboxílico adecuado es el homopolímero del ácido acrílico. Otros aditivos reforzantes de la detergencia adecuados se han descrito en WO 95/01416, a cuyo contenido se hace referencia expresa en la presente memoria.

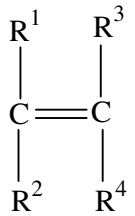
Polímero anti-incrustaciones

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

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

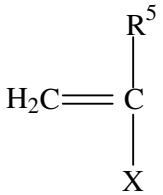
Los polímeros sulfonados/carboxilados adecuados descritos en la presente memoria pueden tener un peso molecular promedio en peso inferior o igual a aproximadamente 100.000 Da, o inferior o igual a aproximadamente 75.000 Da, o inferior o igual a aproximadamente 50.000 Da, o de aproximadamente 5000 Da a aproximadamente 50.000 Da, preferiblemente de aproximadamente 3000 Da a aproximadamente 10.000 Da.

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



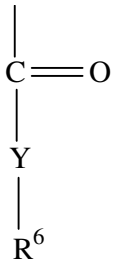
(I)

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



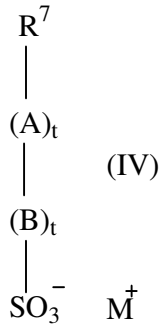
(II)

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



(III)

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



(IV)

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

Los monómeros de ácido carboxílico preferidos incluyen uno o más de los siguientes: ácido acrílico, ácido maleico, ácido itacónico, ácido metacrílico, o ésteres etoxilados de ácido acrílico, siendo más preferidos los ácidos acrílico y metacrílico. Los monómeros sulfonados preferidos incluyen uno o más de los siguientes: (met)alilsulfonato de sodio, sulfonato de vinilo, fenil(met)alilétersulfonato de sodio, o ácido 2-acrilamido-metilpropanosulfónico. Los monómeros no iónicos preferidos incluyen uno o más de los siguientes: (met)acrilato de metilo, (met)acrilato de etilo, (met)acrilato de t-butilo, metil(met)acrilamida, etil(met)acrilamida, t-butil(met)acrilamida, estireno, o α-metilestireno.

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

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

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

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

Otro polímero anti-incrustaciones adecuados para su uso en la presente invención incluye un polímero que comprende una cadena principal de ácido acrílico y cadenas secundarias alcoxiladas, teniendo dicho polímero un peso molecular de aproximadamente 2000 a aproximadamente 20.000, y teniendo dicho polímero de aproximadamente 20% en peso a aproximadamente 50% en peso de un óxido de alquileno. El polímero deberá tener un peso molecular de aproximadamente 2000 a aproximadamente 20.000, o de aproximadamente 3000 a aproximadamente 15.000, o de aproximadamente 5000 a aproximadamente 13.000. El componente óxido de alquileno (AO) del polímero es por lo general óxido de propileno (PO) u óxido de etileno (EO) y por lo general comprenden de aproximadamente 20% en peso a aproximadamente 50% en peso, o de aproximadamente 30% en peso a aproximadamente 45% en peso, o de aproximadamente 30% en peso a aproximadamente 40% en peso del polímero. Las cadenas alcoxiladas secundarias de los polímeros solubles en agua pueden comprender de aproximadamente 10 a aproximadamente 55 unidades de AO, o

de aproximadamente 20 a aproximadamente 50 unidades de AO, o de aproximadamente 25 a 50 unidades de AO. Los polímeros, preferiblemente solubles en agua, pueden configurarse al azar, en bloque, como injerto, u otras configuraciones conocidas. Los métodos para conformar polímeros de ácido acrílico alcoxilado se han descrito en US-3.880.765.

Auxiliares de secado

Los auxiliares de secado para uso en la presente memoria incluyen poliésteres, especialmente poliésteres aniónicos formados a partir de monómeros de ácido tereftálico, ácido 5-sulfoisoftálico, alquil dioles o polialquiilenglicoles, y polialquilenglicol monoalquil éteres. Los poliésteres adecuados para usar como auxiliares de secado se describen en WO 2008/110816. Otros auxiliares de secado adecuados incluyen compuestos específicos de policarbonato, poliuretano y/o poliurea-poliorganosiloxano, o compuestos precursores de los mismos de los tipos de carbonato cíclico reactivo y urea, tal como se describe en WO 2008/119834.

También se puede conseguir un secado mejorado mediante un proceso que implica el suministro de un tensioactivo y un polímero aniónico tal como se propone en WO 2009/033830 o combinando un tensioactivo no iónico específico junto con un polímero sulfonado tal como se propone en WO 2009/033972.

Preferiblemente, la composición de la invención comprende de 0,1% a 10%, más preferiblemente de 0,5% a 5% y especialmente de 1% a 4% en peso de la composición de un auxiliar de secado.

Silicatos

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

Blanqueador

Los blanqueadores inorgánicos y orgánicos son sustancias activas limpiadoras adecuadas para su uso en la presente invención. Los blanqueadores inorgánicos incluyen sales perhidratadas tales como sales de perborato, percarbonato, perfosfato, persulfato y persilicato. Las sales inorgánicas perhidratadas son normalmente sales de metales alcalinos. La sal inorgánica de perhidrato puede incluirse como sólido cristalino sin ninguna otra protección adicional. De forma alternativa, la sal puede estar recubierta.

Los percarbonatos de metal alcalino, especialmente el percarbonato sódico, son perhidratos preferidos de uso en la presente invención. El percarbonato se incorpora con máxima preferencia a los productos en una forma recubierta que proporciona estabilidad al producto. Un material de recubrimiento adecuado que proporciona estabilidad al producto comprende una sal mixta de un sulfato de metal alcalino soluble en agua. Dichos recubrimientos junto con los procesos de recubrimiento ya han sido descritos en GB-1466799. La relación entre el peso del material de recubrimiento de sal mixta y el percarbonato se encuentra en el intervalo de 1: 200 a 1: 4, más preferiblemente de 1: 99 a 1 9, y con máxima preferencia de 1: 49 a 1: 19. Preferiblemente, la sal mixta es de sulfato sódico y carbonato sódico que tiene la fórmula general Na2SO4.n.Na2CO3 en la que n es de 0, 1 a 3, preferiblemente n es de 0,3 a 1,0 y con máxima preferencia n es de 0,2 a 0,5.

Otro material de recubrimiento adecuado que proporciona estabilidad al producto comprende silicato sódico con una relación de SiO2: Na2O de 1,8: 1 a 3,0: 1, preferiblemente L8:1 a 2,4:1, y/o metasilicato de sodio, aplicado preferiblemente a un nivel desde 2% a 10%, (normalmente de 3% a 5%) de SiO2 en peso de la sal inorgánica perhidratada. El silicato de magnesio también puede incluirse en el recubrimiento. Recubrimientos que contienen sales silicato y borato o ácido bórico o sus sales inorgánicas también son adecuados.

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

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

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

El peróxido de diacilo, especialmente el peróxido de dibenzoilo, debe preferiblemente estar presente en forma de partículas con un diámetro medio ponderal de aproximadamente 0,1 micrómetros a aproximadamente 100 micrómetros, preferiblemente de aproximadamente 0,5 micrómetros a aproximadamente 30 micrómetros, más preferiblemente de aproximadamente 1 micrómetro a aproximadamente 10 micrómetros. Preferiblemente, al menos aproximadamente 25%, más preferiblemente al menos aproximadamente 50%, aún más preferiblemente al menos aproximadamente 75%, con máxima preferencia al menos aproximadamente 90%, de las partículas son menores de

10 micrómetros, preferiblemente más pequeños de 6 micrómetros. Se ha descubierto que los peróxidos de diacilo contenidos en el anterior intervalo de tamaño de partículas también proporcionan mejor capacidad de eliminación de manchas, especialmente de la vajilla de plástico, minimizando a la vez la deposición y formación de películas no deseables durante el uso en lavavajillas, que las partículas de peróxido de diacilo de mayor tamaño. El tamaño de partículas del peróxido de diacilo preferido permite al formulador obtener una buena eliminación de las manchas con un bajo nivel de peróxido de diacilo, lo que reduce la deposición y formación de películas. Al contrario, a medida que aumenta el tamaño de partículas del peróxido de diacilo, más peróxido de diacilo se necesita para eliminar bien las manchas, lo cual aumenta la deposición sobre las superficies encontrada durante el proceso de lavado de vajillas.

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

Activadores del efecto blanqueador

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

Catalizador del blanqueador

Los catalizadores del blanqueador preferidos de uso en la presente invención incluyen el triazaciclononano de manganeso y complejos relacionados (US-4246612, US-5227084); la bispiridilamina de Co, Cu, Mn y Fe y complejos relacionados (US-5114611) y el acetato de pentamina cobalto(III) y complejos relacionados (US-4810410). Una descripción completa de los catalizadores del blanqueador adecuados para su uso en la presente invención se puede encontrar en WO 99/06521, página 34, línea 26 a página 40, línea 16. Los catalizadores del blanqueador, si se han incluido en las composiciones de la invención, están en un nivel de aproximadamente 0,1% a aproximadamente 10%, preferiblemente de aproximadamente 0,5% a aproximadamente 2% en peso de la composición total.

Enzimas

Terminología relacionada con las enzimas

Nomenclatura de las modificaciones en los aminoácidos

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

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

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

Numeración de los aminoácidos de la proteasa

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

Identidad de aminoácido

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

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

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

(a) subtilisinas (EC 3.4.21.62), incluyendo las derivadas de Bacillus, tales como Bacillus lentus, B. alkalophilus, B. subtilis, B. amyloliquefaciens, Bacillus pumilus y Bacillus gibsonii descritas en US-6.312.936 B1, US-5.679.630, US-4.760.025, US-7.262.042 y WO09/021867.

(b) proteasas del tipo tripsina o tipo quimiotripsina, tales como tripsina (p. ej., de origen porcino o bovino) incluyendo la proteasa de Fusarium descrita en WO 89/06270 y las proteasas de quimiotripsina derivadas de Cellumonas descrita en WO 05/052161 y WO 05/052146.

(c) metaloproteasas, incluyendo las derivadas de Bacillus amyloliquefaciens descritas en WO 07/044993A2.

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

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

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

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

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

(i) G118V + S128L + P129Q + S130A

(ii) G118V + S128N + P129S + S130A + S166D

(iii) G118V + S128L + P129Q + S130A + S166D

(iv) G118V + S128V + P129E + S130K

(v) G118V + S128V + P129M + S166D

(vi) G118V + S128F + P129L + S130T

(vii) G118V + S128L + P129N + S130V

(viii) G118V + S128F + P129Q

(ix) G118V + S128V + P129E + S130K +S166D

(x) G118V + S128R + P129S + S130P

(xi) S128R + P129Q + S130D

(xii) S128C + P129R + S130D

(xiii) S128C + P129R + S130G

(xiv) S101G + V104N

(xv) N76D + N87S + S103A + V104I

(xvi) V68A + N87S + S101G + V104N

(xvii) S99SD + S99A

(xviii N87S + S99SD + S99A

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

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

La enzima preferida para su uso en la presente invención incluye alfa-amilasas, incluyendo las de origen bacteriano o fúngico. Se incluyen los mutantes modificados química o genéticamente (variantes). Una alfa-amilasa alcalina preferida se deriva de una cepa de Bacillus, como Bacillus licheniformis, Bacillus amyloliquefaciens, Bacillus stearothermophilus, Bacillus subtilis, u otro Bacillus sp., tal como Bacillus sp. NCIB 12289, NCIB 12512, NCIB 12513, DSM 9375 (USP 7.153.818) DSM 12368, DSMZ n.° 12649, KSM AP1378 (WO 97/00324), KSM K36 o KSM K38 (EP-1.022.334). Las amilasas preferidas incluyen:

(a) las variantes descritas en WO 94/02597, WO 94/18314, WO96/23874 y WO 97/43424, especialmente las variantes con una o más sustituciones en las siguientes posiciones respecto de la enzima listada como SEC Id N.° 2 en WO 96/23874: 15, 23, 105, 106, 124, 128, 133, 154, 156, 181, 188, 190, 197, 202, 208, 209, 243, 264, 304, 305, 391, 408 y 444.

(b) las variantes descritas en USP 5 856 164 y WO99/23211, WO 96/23873, WO00/60060 y WO 06/002643, especialmente las variantes con una o más sustituciones en las siguientes posiciones respecto de la enzima AA560 listada como SEC ID N.° 12 en WO 06/002643:

26, 30, 33, 82, 37, 106, 118, 128, 133, 149, 150, 160, 178, 182, 186, 193, 203, 214, 231, 256, 257, 258, 269, 270, 272, 283, 295, 296, 298, 299, 303, 304, 305, 311, 314, 315, 318, 319, 339, 345, 361, 378, 383, 419, 421, 437, 441, 444, 445, 446, 447, 450, 461, 471, 482, 484, preferiblemente que contienen también las deleciones de D183* y G184*.

(c) las variantes que presentan al menos un 90% de identidad con la SEC ID N.° 4 en WO06/002643, la enzima natural procedente de Bacillus SP722, especialmente las variantes con deleciones en las posiciones 183 y 184 y las variantes descritas en WO 00/60060, que se han incorporado como referencia en la presente memoria.

(d) las variantes que presentan un 95% de identidad con la enzima natural procedente de Bacillus sp.707 (SEC Id N.°:7 en US-6.093.562), especialmente aquellas que comprenden una o más de las siguientes mutaciones M202, M208, S255, R172, y/o M261. Preferiblemente dicha amilasa comprende una o más de M202L, M202V, M202S, M202T, M202I, M202Q, M202W, S255N y/o R172Q. Son especialmente preferidas aquellas que comprenden las mutaciones M202L o M202T.

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

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

Agentes para el cuidado de los metales

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

(a) benzatriazoles, incluyendo benzotriazol o bis-benzotriazol y derivados sustituidos de los mismos. Los derivados de benzotriazol son aquellos compuestos cuyos sitios de sustitución disponibles en el anillo aromático están parcial o totalmente sustituidos. Los sustituyentes adecuados incluyen grupos alquilo C1-C20 de cadena lineal o ramificada, y los grupos hidroxilo, tio, fenilo o halógeno tales como flúor, cloro, bromo y yodo.

(b) sales y complejos metálicos seleccionados del grupo que consiste en sales y/o complejos de cinc, manganeso, titanio, circonio, hafnio, vanadio, cobalto, galio y cerio, estando los metales en los estados de oxidación II, III, IV, V o VI. En un aspecto, las sales y/o complejos metálicos adecuados se pueden seleccionar del grupo que consiste en sulfato de Mn(II), citrato de Mn(II), estearato de Mn(II), acetilacetonato de Mn(II), K2TiF6, K2ZrF6, CoSO4, Co(NO3)2 y Ce(NO3)3, sales de cinc, por ejemplo sulfato de cinc, hidrocincita o acetato de cinc;

(c) silicatos, incluyendo silicato de sodio o potasio, disilicato de sodio, metasilicato de sodio, filosilicato cristalino y mezclas de los mismos.

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

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

Forma de dosis unitaria

Un producto preferido es un producto en dosis unitaria. Los productos en forma de dosis unitaria incluyen pastillas, cápsulas, saquitos, bolsas, etc. La forma de dosis unitaria es preferiblemente una bolsa multicompartimental soluble en agua.

Preferiblemente, al menos uno de los compartimentos contiene una composición sólida y otro compartimento contiene una composición en forma de gel, estando las composiciones preferiblemente en una relación de peso de sólido a gel de aproximadamente 20:1 a aproximadamente 1:20, más preferiblemente de aproximadamente 18:1 a aproximadamente 2:1 y aún más preferiblemente de aproximadamente 15:1 a aproximadamente 5:1. Se ha descubierto que son especialmente preferidas las bolsas que tienen una elevada relación sólido:gel porque muchos de los ingredientes detergentes son más adecuados para usarse en forma sólida, preferiblemente en forma de polvo. La relación sólido:gel definida en la presente memoria se refiere a la relación entre el peso de todas las composiciones sólidas y el peso de todas las composiciones en

forma de gel del envase. Preferiblemente, la relación de peso sólido:gel es de aproximadamente 2:1 a aproximadamente 18:1, más preferiblemente de aproximadamente 5:1 a aproximadamente 15:1.

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

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

La liberación controlada de los ingredientes de una bolsa multicompartimental se puede conseguir modificando el espesor de la película y/o la solubilidad del material pelicular. La solubilidad del material en forma de película puede ser retardada mediante, por ejemplo, la reticulación de la película como se describe en WO 02/102.955 en las páginas 17 y 18. Otras películas solubles en agua diseñadas para ser liberadas en el aclarado se describen en US-4.765.916 y US-4.972.017. El recubrimiento ceroso (ver WO 95/29982) de las películas puede ayudar con la liberación en el aclarado. Se describen medios de liberación controlados por el pH en WO 04/111178, especialmente polisacárido aminoacetilado que tiene un grado de acetilación selectivo.

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

Ejemplos

Las composiciones tabuladas a continuación se han introducido en un envase de dos compartimentos que tiene un primer compartimento que comprende la composición sólida (en forma de polvo) y un compartimento líquido que comprende las composiciones líquidas. La película soluble en agua usada es la película Monosol M8630 suministrada por Monosol. El peso de la composición sólida es de 17 gramos y el peso de las composiciones líquidas es 2,6 gramos.

Formulación	1	2	3
Ingrediente	Nivel (% en peso)	Nivel (% en peso)	Nivel (% en peso)
Composición sólida			
STPP	55	27	0
Carbonato	18	19	35
Citrato	0	15	27
Silicato	2	1,5	7
TAED	4	8	10
Carbonato de cinc	0,5	0,5	0
LF224	0,5	1,5	0,5
Catalizador del blanqueador (1% de sustancia activa)	0,5	0,5	0
Percarbonato	11	16	18
588	6	8	0
Proteasa (100 mg/g de sustancia activa)	2,1	2,0	1,8
Amilasa (14,4 mg/g de sustancia activa)	0,8	1,2	0,7
Auxiliares de procesamiento y sulfato sódico	Hasta equilibrio	Hasta equilibrio	Hasta equilibrio
Composición líquida			
TO7	48	48	48
LF224	33	33	33
Neodol 1-9	1,5	1,5	1,5
Glicerina	3	3	3
DPG	13	13	13
Mejoradores del proceso	Hasta equilibrio	Hasta equilibrio	Hasta equilibrio

TO7: Tensioactivo no iónico comercializado por BASF

LF224: Tensioactivo no iónico comercializado por BASF

Neodol 1-9: Tensioactivo no iónico comercializado por BASF.

588: Polímero sulfonado Acusol 588G suministrado por Rohm & Hass

Las composiciones ilustrativas se utilizaron para limpiar una carga de lavado de vajillas sucia. Se realizaron veinticinco ciclos. Se inspeccionaron las tuberías que salen y entran de las bombas del lavavajillas. No se encontraron residuos visibles.

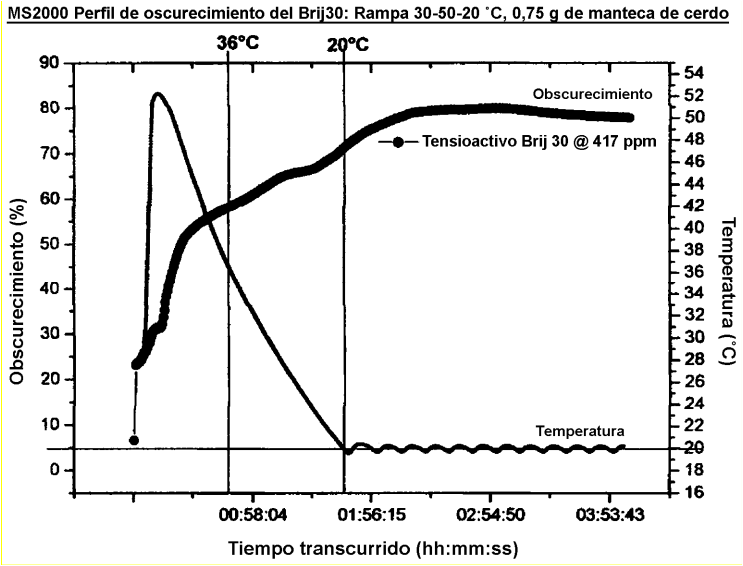


Figura 1: ejemplo del oscurecimiento de 417 ppm de Brij 30 en presencia de 574 ppm de carbonato sódico y 1896 ppm de tripolifosfato sódico.

Las magnitudes y los valores descritos en la presente memoria no deben entenderse como estrictamente limitados a los valores numéricos exactos mencionados. De hecho, salvo que se indique lo contrario, se pretende que cada una de dichas magnitudes signifique el valor mencionado y un intervalo funcionalmente equivalente que rodea ese valor. Por ejemplo, una magnitud descrita como “40 mm” significa “aproximadamente 40 mm”.

REIVINDICACIONES

1 Uso de 300 a 700 ppm de un tensioactivo no iónico para evitar la deposición de la suciedad sobre las partes del lavavajillas, incluyendo partes internas, durante una operación de lavado de vajillas automática en la presencia de una carga de lavado de la vajilla.

2 Uso según la reivindicación 1, en donde el tensioactivo no iónico tiene una constante de disminución de la tensión interfacial para la manteca de cerdo a 50 °C menor de 1,2 segundos, y preferiblemente una tensión interfacial en equilibrio menor de 1,4 mN/m.

3 Uso según cualquiera de las reivindicaciones anteriores en donde el tensioactivo no iónico tiene un punto de enturbiamiento en el intervalo de 20 °C a 50 °C.

4 Uso según cualquiera de las reivindicaciones anteriores en donde el tensioactivo no iónico es un tensioactivo no iónico de baja espumación.

5 Uso según cualquiera de las reivindicaciones anteriores en donde el tensioactivo no iónico es un sistema tensioactivo que comprende al menos 30% de un alcohol etoxilado en peso del sistema tensioactivo y menos de 50% en peso del sistema tensioactivo de un alcohol alcoxilado que comprende al menos dos grupos alcoxilados seleccionados de EO, PO y BO.