

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 565 192**

51 Int. Cl.:

C11D 3/50 (2006.01)

C11D 3/386 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **23.04.2010 E 10160965 (9)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **23.12.2015 EP 2380963**

54 Título: **Método para perfumar**

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
01.04.2016

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

JUKES, AMANDA KISER;
FERGUSON, NATASHA EVE;
BINNEY, NICOLA JANE y
BROOKER, ANJU DEEPALI MASSEY

74 Agente/Representante:

DEL VALLE VALIENTE, Sonia

ES 2 565 192 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

Método para perfumar

5 Campo técnico

La presente invención se incluye dentro del campo de los perfumes, especialmente se refiere a un método para perfumar un lavavajillas y a una composición de lavado de vajillas capaz de proporcionar perfume.

10 Antecedentes de la invención

Tradicionalmente, los productos para lavavajillas comprenden un perfume. El perfume normalmente proporciona un buen olor al producto por sí mismo.

15 Los artículos que se van a limpiar en un lavavajillas están manchados con restos de comida. La naturaleza de los restos es bastante diversa, dependiendo de la comida que se haya depositado sobre o cocinado en la vajilla/servicio de mesa. Normalmente, los restos de comida tienen una pluralidad de malos olores asociados con los mismos. Los malos olores pueden proceder también de restos de comida acumulados en partes del lavavajillas tales como el filtro. El filtro normalmente es un entorno húmedo con restos de comida susceptibles de degradación bacteriana que normalmente tiene malos olores asociados con el mismo.

20 Los malos olores pueden resultar evidentes durante el funcionamiento del lavavajillas, ya sea por superposición o combinación de malos olores que, conjuntamente, dan lugar a otros malos olores y/o por las condiciones de alta temperatura y humedad encontradas durante el funcionamiento del lavavajillas, que contribuyen a una percepción más fácil de los malos olores. Los malos olores pueden ser evidentes también después de cargar el lavavajillas, especialmente si los restos de comida se degradan o pudren.

25 Los lavavajillas normalmente están situados en las cocinas, donde los usuarios cocinan y frecuentemente comen, y no les gusta que haya olores desagradables procedentes del lavavajillas.

30 En US-2006/183653 se describe una composición de lavado de vajillas que comprende un perfume específico que reduce el mal olor sulfuroso de los ajos, etc. en un 55%. El perfume no tiene notas de azufre y es aceptable para el consumidor.

35 Hay necesidad de reducir o eliminar los malos olores que se generan durante el proceso de un lavavajillas y sustituir los malos olores por una fragancia agradable en la zona que rodea al lavavajillas durante su uso.

Sumario de la invención

40 Según un primer aspecto de la invención, se proporciona un método para perfumar un lavavajillas según la reivindicación 1. El perfumado puede ocurrir durante el funcionamiento del lavavajillas y/o durante la carga y descarga del lavavajillas.

45 El método comprende la etapa de proporcionar un primer perfume dentro de un lavavajillas (denominado también en la presente memoria lavavajillas). El primer perfume genera un segundo perfume cuando se combina con el mal olor generado en el lavavajillas. El segundo perfume comprende de 0,0001% a 10%, preferiblemente a 2% y especialmente a 1% en peso del segundo perfume de un compuesto sulfuroso.

50 Un perfume no es solo un olor o ni siquiera una mezcla de materiales que huelen agradablemente, sino una combinación armoniosamente equilibrada de ingredientes que son olfativamente agradables para el usuario. Cualquiera puede distinguir entre un perfume y un olor desagradable.

55 Se ha encontrado ahora que un gran número de malos olores asociados con los lavavajillas los generan los compuestos sulfurosos, por ejemplo ajo, cebolla, carne, repollo, etc. Los malos olores incluyen compuestos sulfurosos, en particular compuestos de organoazufre. La degradación de la comida en ciertas partes del lavavajillas, tales como el filtro, puede dar lugar a bacterias que generan compuestos sulfurosos que contribuyen además al mal olor frecuentemente encontrado en los lavavajillas.

60 La percepción y descripción del olor tienen una naturaleza muy subjetiva. No obstante, hay algunos acuerdos generales respecto al vocabulario para olores que se usan para caracterizar ingredientes individuales y fragancias acabadas (véase Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology, volumen 18, cuarta edición, página 173). Los descriptores de perfumería pueden clasificarse en cinco grupos: floral, cítrico, a madera, verde y afrutado. Los perfumes de la presente invención, tanto el primer como el segundo perfumes, son afrutados, cítricos, florales y/o verdes. Además, el primer perfume tiene que poder combinarse con los compuestos sulfurosos para dar un segundo perfume.

El método de la presente invención depende de la comprensión de que algunos perfumes (primer perfume, usando la presente terminología) pueden aceptar compuestos sulfurosos, en particular compuestos de organoazufre para dar lugar a otros perfumes (segundo perfume, usando la presente terminología).

5 Algunos de los perfumes más comunes usados en detergentes para lavavajillas tienen connotaciones cítricas, tales como por ejemplo los perfumes de limón. No todos los perfumes cítricos dan lugar a un olor olfativamente agradable cuando se exponen a niveles moderados de compuestos sulfurosos, ya que no todos los perfumes cítricos pueden considerarse como "primer perfume" dentro del significado de la presente invención. Por ejemplo, un perfume de limón no se consideraría "primer perfume".

10 En las realizaciones preferidas, el primer perfume comprende niveles bajos de un compuesto sulfuroso. Los perfumes con niveles bajos de compuestos sulfurosos pueden combinarse fácilmente con los compuestos sulfurosos cuando se exponen a los malos olores sulfurosos encontrados de forma típica en lavavajillas para dar lugar al segundo perfume. Se ha encontrado que los primeros perfumes que comprenden de 0,0001% a 5%, preferiblemente de 0,0001% a 2% y especialmente de 0,0002% a 1% en peso del primer perfume de un compuesto sulfuroso son especialmente adecuados para el método de la invención.

15 Por "compuesto de organoazufre" se entiende en la presente memoria un compuesto que comprende al menos un enlace carbono-azufre.

20 En algunas realizaciones, el primer perfume puede suministrarse durante el funcionamiento del lavavajillas. Puede suministrarse dentro de uno cualquiera o más de los ciclos de funcionamiento (pre-lavado, lavado principal y/o aclarado). Si se suministra durante la operación de lavado de la vajilla, preferiblemente se suministrará como parte del detergente principal, preferiblemente durante cualquiera de los ciclos de lavado principales y/o de aclarado.

25 En otras realizaciones, el primer perfume puede suministrarse mediante un aditivo para lavavajillas. Los aditivos para lavavajillas incluyen un adyuvante de aclarado, un limpiador para la máquina, un ambientador para la máquina, un adyuvante de secado, etc. Un método preferido para suministrar el primer perfume en la presente memoria es mediante un ambientador para la máquina que suministra continuamente el primer perfume. Por lo tanto, el beneficio del perfumado se consigue durante el funcionamiento del lavavajillas y también entre las operaciones.

30 Es útil en la presente memoria una composición de lavado de vajillas que comprende de 0,001% a 5%, preferiblemente de 0,005% a 1% y más preferiblemente de 0,01% a 0,5% en peso de la composición de un primer perfume capaz de generar un segundo perfume, el segundo perfume comprende de 0,001% a 10%, preferiblemente de 0,002% a 2% y especialmente de 0,005% a 1% en peso del segundo perfume de un compuesto sulfuroso. En una realización preferida la composición de lavado de vajillas comprende una proteasa. Las proteasas degradan las proteínas dando lugar a compuestos sulfurosos. El método de la invención es capaz de suministrar perfume incluso cuando la composición de detergente para lavavajillas comprende un alto nivel de proteasas.

35 Las proteasas preferidas para su uso en la presente memoria demuestran una identidad de al menos 90%, preferiblemente al menos 95%, más preferiblemente al menos 98%, aún más preferiblemente al menos 99% y especialmente 100% 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 BPN¹, y las abreviaturas de aminoácidos como se ilustra en WO00/37627: 68, 87, 99, 101, 103, 104, 118, 128, 129, 130, 167, 170, 194, 205 y 222 y opcionalmente una o más inserciones en la región que comprende los aminoácidos 95 – 103. 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.

40 Las características del primer perfume del método de la invención se aplican, con los cambios necesarios, al primer perfume del segundo aspecto de la invención.

Descripción detallada de la invención

45 La presente invención prevé un método para perfumar durante el lavado automático de la vajilla. El método proporciona un primer perfume que genera un segundo perfume cuando se expone a los malos olores sulfurosos encontrados en un lavavajillas. Este método proporciona muchos beneficios: i) el usuario puede disfrutar de un primer perfume mientras carga el lavavajillas con un producto para lavar la vajilla que comprende el primer perfume; ii) el usuario puede disfrutar del segundo perfume durante el transcurso de la operación de lavado de la vajilla; y iii) el usuario puede disfrutar del segundo perfume entre las operaciones de lavado de la vajilla (es decir, carga y descarga del lavavajillas).

50 Una operación de lavavajillas comprende de forma típica tres o más ciclos: un ciclo de prelavado, un ciclo de lavado principal y uno o más ciclos de aclarado. El pre-lavado normalmente es un ciclo con agua fría, el lavado principal normalmente es un ciclo con agua caliente, el agua llega fría y se calienta hasta aproximadamente 55 o 65 °C. El aclarado normalmente comprende dos o más ciclos diferentes después del lavado principal, siendo el primero frío y, el final, empieza en frío y se calienta después hasta aproximadamente 65 °C o 70 °C.

El primer perfume puede suministrarse durante una operación de lavado de la vajilla, a uno cualquiera o más de los ciclos. Preferiblemente se suministra en el ciclo de lavado principal y/o aclarado. El primer perfume puede ser parte de un producto detergente que se va a suministrar al ciclo de lavado principal. De forma alternativa, el primer perfume puede ser parte de un adyuvante de aclarado que se va a suministrar a un ciclo de aclarado.

El primer perfume puede suministrarse también durante un periodo de tiempo continuo, es decir, durante una pluralidad de operaciones de lavado de la vajilla y entre ellas. El primer perfume puede ser parte de un ambientador para la máquina.

Primer perfume

El primer perfume está incompleto pero es aún un perfume que es aceptable para el consumidor. Quedará completo después de exponerlo a los compuestos sulfurosos. El primer perfume está dominado por un carácter afrutado, cítrico, floral y/o herbal. El perfumista diseñará a propósito el perfume incompleto dejando fuera parte o todas las notas de azufre, de manera que el primer perfume se convierta en un perfume completo cuando encuentra los malos olores sulfurosos en lavavajillas.

El perfumista sabrá cómo crear un perfume aceptable para el consumidor dejando fuera o reduciendo los componentes sulfurosos.

Los caracteres de perfumería que de forma típica comprenden notas de azufre incluyen: i) perfumes afrutados tales como mango, baya (incluidos casis, fresa, baya azul, zarzamora, frambuesa, grosella roja, grosella negra, arándano y cereza), lichis, guayaba, uva, melocotón, piel de melocotón, nectarina, albaricoque y fruta de la pasión; ii) perfumes cítricos tales como bergamota, flor de naranja y pomelo; iii) perfumes florales tales como lavanda y geranio; y iv) perfumes verdes tales como menta, hoja de menta, tomate, hoja de tomate, tomate en rama, salvia y hoja de salvia y v) mezclas de los mismos.

El primer perfume, de forma típica, comprendería al menos 10%, más preferiblemente al menos 20% y especialmente al menos 30% en peso del perfume de ingredientes florales de perfume que tienen un punto de ebullición de menos de 260 °C y un ClogP de al menos 3. El primer perfume, de forma típica, comprendería ingredientes no florales de perfume que tienen un punto de ebullición de más de 260 °C y un ClogP de al menos 3, preferiblemente menos de aproximadamente 30%, más preferiblemente menos de aproximadamente 25% y preferiblemente entre 5 y 20% en peso del perfume de los ingredientes no florales de perfume.

Las composiciones de perfume del método de la presente invención son muy efusivas y detectables para el consumidor, dejando un perfume residual mínimo en los artículos lavados, incluidos platos, vasos y cubiertos, especialmente aquellos fabricados de plástico, caucho y silicona. Las composiciones pueden dejar un perfume residual en el lavavajillas que el usuario puede disfrutar entre las operaciones de lavado de la vajilla.

Un ingrediente floral de perfume se caracteriza por su punto de ebullición (P.E.) y su coeficiente de reparto octanol/agua (P). El coeficiente de partición en octanol/agua de un ingrediente de perfume es la relación entre sus concentraciones de equilibrio en octanol y en agua. Dado que los coeficientes de reparto de los ingredientes de perfume preferidos en la presente memoria tienen valores altos, es más conveniente expresarlos en forma de logaritmo decimal, logP. El P.E. en la presente memoria se determina a la presión normal, estándar de 0,10 MPa (760 mm Hg).

Segundo perfume

El segundo perfume se formará una vez que el primer perfume se ha expuesto a los compuestos sulfurosos encontrados en el lavavajillas.

Composición de lavado de vajillas

Una composición de lavado de vajillas puede comprender, además del primer perfume, un agente reforzante con fosfato o un agente reforzante sin fosfatos y uno o más componentes detergentes activos que pueden seleccionarse de tensioactivos, enzimas, blanqueador, activador del blanqueador, catalizador del blanqueador, polímeros, coadyuvantes colorantes y agentes de cuidado del metal.

Tensioactivo

Los tensioactivos adecuados para su uso en la presente memoria incluyen tensioactivos no iónicos. 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 que los tensioactivos no iónicos pueden también ayudar a evitar la redeposición de la suciedad.

Preferiblemente un producto para lavavajillas comprende un tensioactivo no iónico o un sistema tensioactivo no iónico, más preferiblemente el tensioactivo no iónico o el sistema tensioactivo no iónico tiene una temperatura de inversión de fase, medida a una concentración de 1% en agua destilada, entre 40 °C y 70 °C, preferiblemente

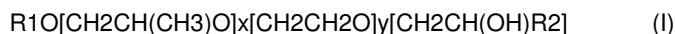
entre 45 °C y 65 °C. Por “sistema tensioactivo no iónico” se entiende en la presente memoria una mezcla de dos o más tensioactivos no iónicos. Son preferidos para su uso en la presente memoria los sistemas tensioactivos no iónicos. Parece que presentan propiedades de limpieza y acabado mejoradas, y una mejor estabilidad en el producto que los tensioactivos no iónicos individuales.

La temperatura de inversión de fase es la temperatura por debajo de la cual un tensioactivo, o una mezcla de los mismos, se reparte preferiblemente en la fase acuosa como micelas hinchadas de aceite, y por encima de la cual se reparte preferentemente en la fase oleosa como micelas inversas hinchadas de agua. La temperatura de inversión de fase se puede determinar visualmente identificando la temperatura a la que aparece la turbidez.

La temperatura de inversión de fase de un tensioactivo o sistema no iónico puede determinarse del siguiente modo: se prepara una solución que contiene 1% del tensioactivo o mezcla correspondiente en peso de la solución en agua destilada. La solución se agita suavemente antes del análisis de la temperatura de inversión de fase para garantizar que el proceso se lleva a cabo en equilibrio químico. La temperatura de inversión de fase se toma en un baño termostático sumergiendo las soluciones en tubos de ensayo de vidrio precintados de 75 mm. Para garantizar la ausencia de escapes, el tubo de ensayo se pesa antes y después de la medida de la temperatura de inversión de fase. La temperatura aumenta gradualmente a una velocidad inferior a 1 °C por minuto, hasta que la temperatura alcanza unos pocos grados por debajo de la temperatura de inversión de fase previamente estimada. La temperatura de inversión de fase se determina visualmente en el primer indicio de turbidez.

Los tensioactivos no iónicos adecuados incluyen: i) tensioactivos no iónicos etoxilados preparados por reacción de un monohidroxicanol o alquilfenol de 6 a 20 átomos de carbono con preferiblemente al menos 12 moles, de forma especialmente preferida al menos 16 moles, y de forma aún más preferida al menos 20 moles de óxido de etileno por mol de alcohol o alquilfenol; ii) tensioactivos alcoxilados de alcohol que tienen de 6 a 20 átomos de carbono y al menos un grupo etoxi y propoxi. Para su uso en la presente memoria se prefieren las mezclas de tensioactivos i) y ii).

Otros tensioactivos no iónicos adecuados son los polialcoholes oxialquilados terminalmente protegidos con grupos epoxi representados por la fórmula:



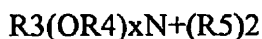
en donde R1 es un radical hidrocarburo alifático, lineal o ramificado, que tiene de 4 a 18 átomos de carbono; R2 es un radical hidrocarburo alifático lineal o ramificado que tiene de 2 a 26 átomos de carbono; x es un entero con un valor medio de 0,5 a 1,5 y más preferiblemente es aproximadamente 1, e 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 $[CH_2CH(OH)R_2]$. 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, publicada el 13 de octubre de 1994 por Olin Corporation.

Los tensioactivos de tipo óxido de amina también son útiles en la presente invención e incluyen compuestos lineales y ramificados que tienen la fórmula:

O-

|



en donde R3 se selecciona de un grupo alquilo, hidroxialquilo, acilamidopropilo 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 alquileo o hidroxialquileo 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-hidroxietyl)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-hidroxiocetadecilamina. Se prefieren el óxido de alquil C10-C18 dimetilamina, y el óxido de acilamidoalquil C10-C18 dimetilamina.

Los tensioactivos pueden estar presentes en cantidades de 0% a 10% en peso, preferiblemente de 0,1% a 10%, y lo más preferiblemente de 0,25% a 6% en peso de la composición.

Agente reforzante de la detergencia

5 Los aditivos reforzantes de la detergencia para su uso en la presente memoria incluyen agentes reforzantes de la detergencia con fosfato y agentes reforzantes de la detergencia sin fosfato. Si están presentes, los aditivos reforzantes de la detergencia se usan en un nivel de 5% a 60% y preferiblemente de 10% a 50% en peso de la composición. En algunas realizaciones, la composición puede comprender una mezcla de agentes reforzantes de la detergencia de tipo fosfato y de tipo no fosfato.

Agentes reforzantes de la detergencia de tipo fosfato

15 Los agentes reforzantes de la detergencia de tipo fosfato preferidos incluyen monofosfatos, difosfatos, tri-polifosfatos 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

20 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 en la presente memoria, 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 20%, más preferiblemente de aproximadamente 1% a aproximadamente 10% y especialmente de aproximadamente 2% a aproximadamente 7% en peso de la composición.

30 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.

35 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.

45 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. 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. En realizaciones preferidas, la composición contiene 20% en peso de la composición o menos de agentes reforzantes de la detergencia de tipo fosfato, más preferiblemente 10% en peso de la composición o menos, con máxima preferencia están prácticamente exentos de agentes reforzantes de la detergencia de tipo fosfato.

55 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.

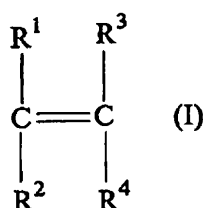
60 Los ácidos policarboxílicos adecuados son ácidos carboxílicos acíclicos, alicíclicos, heterocíclicos y aromáticos, en cuyo caso contienen al menos dos grupos carboxilo que en cada caso están separados entre sí, preferiblemente por no más de dos átomos de carbono. Los policarboxilatos que comprenden 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

65

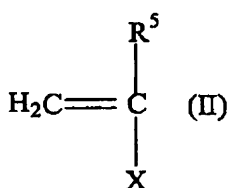
ácido policarboxílico adecuado es el homopolímero del ácido acrílico. Otros aditivos reforzantes de la detergencia adecuados se han descrito en WO 95/01416, a cuyo contenido se hace referencia expresa en la presente memoria.

Polímero

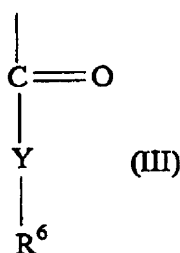
- 5 El polímero, si está presente, se usa en cualquier cantidad adecuada de aproximadamente 0,1% a aproximadamente 50%, preferiblemente de 0,5% a aproximadamente 20%, más preferiblemente de 1% a 10% en peso de la composición. Los polímeros sulfonados/carboxilados son especialmente adecuados para la composición de la invención.
- 10 Los polímeros sulfonados/carboxilados adecuados descritos en la presente memoria pueden tener un peso molecular promedio en peso inferior o igual a aproximadamente 100.000 Da, o inferior o igual a aproximadamente 75.000 Da, o inferior o igual a aproximadamente 50.000 Da, o de aproximadamente 3000 Da a aproximadamente 50.000 Da, preferiblemente de aproximadamente 5000 Da a aproximadamente 45.000 Da.
- 15 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):



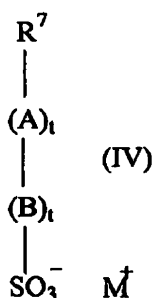
- 20 en donde R¹ a R⁴ son, independientemente, hidrógeno, metilo, grupo ácido carboxílico o CH₂COOH y en donde los grupos ácido carboxílico pueden neutralizarse; (b) de forma opcional, una o más unidades estructurales derivadas de, al menos, un monómero no iónico que tiene la fórmula general (II):



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



- 30 en donde R⁶ es (independientemente de R⁵) hidrógeno, alquilo de C₁ a C₆, o hidroxialquilo de 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):



35

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.

5 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)aliléter sulfonato 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,
10 (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 40% a 90%, preferiblemente de 60% a 90% en peso del polímero, de uno o más monómeros de ácido carboxílico; de 5% a 50%, preferiblemente de 10% a 40% en peso del polímero, de uno o más monómeros de ácido sulfónico y, de forma opcional, de 1% a 30%,
15 preferiblemente de 2% a 20% en peso del polímero, de uno o más monómeros no iónicos. Un polímero especialmente preferido comprende de 70% a 80% en peso del polímero de, al menos, un monómero de ácido carboxílico y de 20% a 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-1-sulfónico, ácido estirenosulfónico, ácido vinilsulfónico, acrilato de 3-sulfopropilo, metacrilato de 3-sulfopropilo, sulfometilacrilamida, sulfometilmetacrilamida, y sales solubles en agua de los mismos. El monómero de
20 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.
30

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,
35 en particular, con iones de sodio.

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

Otros polímeros orgánicos adecuados para su uso en la presente memoria incluyen derivados del poliácido aspártico (PAS) como se describe en WO 2009/095645 A1.

Enzimas

55 Terminología relacionada con las enzimas

Nomenclatura de las modificaciones en los aminoácidos

60 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
65

*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 apertura 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 memoria incluye una proteasa. Las proteasas adecuadas incluyen metaloproteasas y serina proteasas, incluidas 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), incluidas 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 (por ejemplo, de origen porcino o bovino) incluidas la proteasa de Fusarium descrita en WO 89/06270 y las proteasas de quimiotripsina derivadas de Cellulomonas descrita en WO 05/052161 y WO 05/052146.

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

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

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

68, 87, 99, 101, 103, 104, 118, 128, 129, 130, 167, 170, 194, 205 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.º: 2 en WO 08/010925) o la subtilisina 309 natural (secuencia según la cadena principal de PB92, excepto que comprenda una variación natural de N87S).

- (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®, Neutrased®, 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. En términos de rendimiento, se prefiere para su uso en la presente memoria un sistema de doble proteasa, en concreto un sistema que comprende una proteasa que comprende mutaciones S99SD + S99A (sistema de numeración BPN') frente a cualquiera de PB92 natural (SEQ ID N.º:2 en WO 08/010925) o la subtilisina 309 natural (secuencia según la cadena principal de PB92, salvo que comprende una variación natural de N87S), y una enzima DSM14391 del Bacillus Gibsonii, descrita en WO 2009/021867 A2.

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 producto.

La enzima preferida para su uso en la presente memoria incluye alfa-amilasas, incluidas 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.º 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.º 2 en WO 96/23874: 15, 23, 105, 106, 124, 128, 133, 154, 156, 181, 188, 190, 197, 202, 208, 209, 243, 264, 304, 305, 391, 408 y 444.

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

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

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

(d) las variantes que presentan un 95% de identidad con la enzima natural procedente de Bacillus sp.707 (SEC ID N.º:7 en US-6.093.562), especialmente 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 α -amilasas preferidas incluyen las siguientes variantes de la SEQ ID N.º 12 de WO 06/002643:

(a) una o más, preferiblemente dos o más, más preferiblemente tres o más sustituciones en las siguientes posiciones: 9, 26, 149, 182, 186, 202, 257, 295, 299, 323, 339 y 345; y

(b) opcionalmente con una o más, preferiblemente cuatro o más de las sustituciones y/o deleciones en las siguientes posiciones: 118, 183, 184, 195, 320 y 458, que si están presentes comprenden preferiblemente R118K, D183*, G184*, N195F, R320K y/o R458K.

Las amilasas preferidas contienen las que comprenden los siguientes conjuntos de mutaciones:

- (i) M9L +, M323T;
- (ii) M9L + M202L/T/V/I + M323T;
- (iii) M9L + N195F + M202L/T/V/I + M323T;
- (iv) M9L + R118K + D183* + G184* + R320K + M323T + R458K;
- (v) M9L + R118K + D183* + G184* + M202L/T/V/I; R320K + M323T + R458K;
- (vi) M9L + G149A + G182T + G186A + M202L + T257I + Y295F + N299Y + M323T + A339S + E345R;
- (vii) M9L + G149A + G182T + G186A + M202I + T257I + Y295F + N299Y + M323T + A339S + E345R;
- (viii) M9L + R118K + G149A + G182T + D183* + G184* + G186A + M202L + T257I + Y295F + N299Y + R320K + M323T + A339S + E345R + R458K;
- (ix) M9L + R118K + G149A + G182T + D183* + G184* + G186A + M202I + T257I + Y295F + N299Y + R320K + M323T + A339S + E345R + R458K;
- (x) M9L + R118K + D183* + D184* + N195F + M202L + R320K + M323T + R458K;
- (xi) M9L + R118K + D183* + D184* + N195F + M202I + R320K + M323T + R458K;
- (xii) M9L + R118K + D183* + D184* + N195F + M202I + R320K + M323T + R458K;
- (xiii) M9L + R118K + D183* + D184* + N195F + M202V + R320K + M323T + R458K;
- (xiv) M9L + R118K + N150H + D183* + D184* + N195F + M202L + V214T + R320K + M323T + R458K; o
- (xv) M9L + R118K + D183* + D184* + N195F + M202L + V214T + R320K + M323T + E345N + R458K.
- (xvi) M9L + R118K + G149A + G182T + D183* + G184* + G186A + N195F + M202L + T257I + Y295F + N299Y + R320K + M323T + A339S + E345R + R458K

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

Encimas adicionales

Las enzimas adicionales adecuadas para usar en el producto de la invención pueden comprender una o más enzimas seleccionadas del grupo que comprende hemicelulasas, celulasas, celobiosa dehidrogenasas, peroxidadas, proteasas, xilanasas, lipasas, fosfolipasas, esterases, cutinasas, pectinasas, mananasas, pectato liasas, queratinasas, reductasas, oxidadas, fenoloxidasas, lipoxigenasas, ligninasas, pululaninas, tannasas, pentosanasas, malanasas, β -glucanasas, arabinosidasas, hialuronidasa, condroitinasa, lacasa, amilasas, y mezclas de las mismas.

Celulasas

El producto de la invención comprende preferiblemente otras enzimas además de la proteasa y/o amilasa. Las enzimas celulasas son enzimas adicionales preferidas, especialmente las endoglucanasas procedentes de microorganismos que presentan actividad endo-beta-1,4-glucanasa (E.C. 3.2.1.4), incluido un polipéptido bacteriano endógeno para un miembro del género Bacillus que tiene una secuencia con una identidad de al menos 90%, preferiblemente 94%, más preferiblemente 97% e incluso más preferiblemente del 99% con la secuencia de aminoácidos SEC ID N.º 2 en US-7.141.403B2 y mezclas de los mismos. Las celulasas preferidas comerciales para su uso en la presente memoria son Celluzyme®, Celluclean®, Whitezyme® (Novozymes A/S) y Puradax HA® y Puradax® (Genencor International).

Preferiblemente, el producto comprende al menos 0,01 mg de amilasa activa 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 amilasa por gramo de composición.

Preferiblemente, la proteasa y/o amilasa del producto de la invención están en forma de granulados, los granulados comprenden menos del 29% de material eflorescente en peso del granulado o el material eflorescente y la enzima activa (proteasa y/o amilasa) están en una relación de peso inferior a 4:1.

5 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 polialquilenglicoles, 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.

20 Silicatos

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

Blanqueador

Los blanqueadores inorgánicos y orgánicos son sustancias activas limpiadoras adecuadas para su uso en la presente memoria. 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 memoria. El percarbonato se incorpora con máxima preferencia a los productos en una forma recubierta que proporciona estabilidad al producto.

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

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

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 peroxiestearico, 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).

55 Activadores del 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 °C e inferiores. Los activadores del blanqueador adecuados para su uso en la presente memoria 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 alquilendiaminas poliaciladas, en particular tetraacetilendiamina (TAED), derivados acilados de triazina, en particular 1,5-diacetil-2,4-dioxohexahidro-1,3,5-triazina (DADHT), glicolurilos acilados, en particular tetraacetilglicolurilo (TAGU), N-acilimidazidas, en particular N-nonanoilsuccinimida (NOSI), fenolsulfonatos acilados, en particular n-

5 nonanoiloxibenzenosulfonato o isononanoiloxibenzenosulfonato (n-NOBS o iso-NOBS), anhídridos carboxílicos, en particular anhídrido ftálico, alcoholes polihidroxiados 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

10 Los catalizadores del blanqueador preferidos de uso en la presente memoria incluyen el triazacilononano de manganeso y complejos relacionados (US-4246612, US-5227084); la bispíridilamina 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 memoria 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 15 10%, preferiblemente de aproximadamente 0,5% a aproximadamente 2% en peso de la composición total.

Agentes para el cuidado de los metales

20 Los agentes para el cuidado del metal pueden evitar o reducir el deslustre, la corrosión u oxidación de los metales, incluidos aluminio, acero inoxidable y metales no ferrosos, tales como plata y cobre. 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.

25 Dispositivo de suministro autodosificador

El primer perfume de la presente invención puede colocarse en un cartucho de suministro como el que se describe en WO 2007/052004 y WO 2007/0833141. Los elementos de dosificación pueden tener una forma alargada y estar dispuestos en una disposición en serie formando un cartucho de suministro que es la recarga de un dispositivo dispensador autodosificador, como se describe en WO 2007/051989. El cartucho de suministro debe colocarse en un dispositivo de suministro autodosificador, como se describe en WO 2008/053191.

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

35 **Ejemplo**

Abreviaturas utilizadas en el ejemplo

40 En el ejemplo, las identificaciones abreviadas de los componentes tienen los siguientes significados:

Carbonato	:	Carbonato sódico anhidro
STPP	:	Tripolifosfato sódico anhidro
Silicato	:	Silicato de sodio amorfo (SiO ₂ :Na ₂ O = de 2:1 a 4:1)
Alcosperse 240-D	:	Polímero sulfonado comercializado por Alco Chemical, 95% de sólidos
Percarbonato	:	Percarbonato de sodio de fórmula nominal 2Na ₂ CO ₃ .3H ₂ O ₂
TAED	:	Tetraacetiltilen-diamina
SLF18	:	Tensioactivo no iónico comercializado por BASF
Neodol 1-9	:	Tensioactivo no iónico comercializado por Shell
DPG	:	Dipropilenglicol

En el siguiente ejemplo todos los niveles se expresan en tanto por ciento en peso de la composición (ya sea composición sólida o líquida).

45 **Ejemplos**

Las composiciones tabuladas a continuación se han introducido en una bolsa multicompartimental que tiene un primer compartimento que comprende la composición sólida (en forma de polvo) y un compartimento líquido superpuesto sobre el compartimento de polvo que comprende la composición líquida. La película 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.

55

ES 2 565 192 T3

Formulación	1	2	3
Ingrediente	Nivel (% en peso)	Nivel (% en peso)	Nivel (% en peso)
<u>Composición sólida</u>			
STPP	35	0	0
Carbonato	24	45	40
Ácido metilglicindiacético (83% de sustancia activa)	0	15	20
Silicato	7	7	7
TAED	0,5	0,5	0,5
Carbonato de cinc	0,5	0,5	0,5
SLF18	1,5	1,5	1,5
Nitrato de pentaaminoacetato-cobalto (III) (1% activo)	0,5	0,5	0,5
Percarbonato	15	15	15
Polímero sulfonado ¹	10	4	3
Amilasa (14,4 mg/g de sustancia activa) ²	1,3	1,8	1,5
Proteasa ³	1	1	1
Perfume ⁴	0,1		0,1
Perfume ⁵		0,1	
Auxiliares de procesamiento y sulfato sódico	Hasta equilibrio	Hasta equilibrio	Hasta equilibrio
<u>Composición líquida</u>			
DPG	45	45	45
SLF18	45	45	45
Neodol 1-9	3	3	3
Glicerina	2	2	2
Mejoradores del proceso	Hasta equilibrio	Hasta equilibrio	Hasta equilibrio

¹ Los polímeros sulfonados adecuados se pueden comprar a Akzo Nobel, por ejemplo, Acusol 240-D,

² Las amilasa adecuadas se pueden comprar a Novozymes, *por ejemplo*, la amilasa comercializada con el nombre comercial Stainzyme Plus®.

³ La proteasa adecuada se puede comprar a Genencor International, *por ejemplo* la proteasa comercializada con el nombre comercial Excellase®

5

⁴ Perfume A como se especifica en la siguiente tabla.

Perfume	A	
Nombre del material	Nivel % en peso	Carácter
Aldehído anísico	0,120	
Citral	0,300	
Cimal	0,300	
Beta Damascona	2,000	baya
Decilaldehído	3,500	
Delta Damascona	0,400	baya
Di-hidromircenol	10,000	bergamota
Dipenteno	1,300	
Pentanoato de etil 2-metilo	0,400	
Butirato de etilo	0,600	baya
Etil maltol	2,600	baya
Butirato de etil-2-metilo	2,000	
Eucaliptol	0,800	
Floral Super	0,300	
Gamma Decalactona	4,500	
Geraniol	5,500	geranio
Salicilato de hexilo	3,000	
Aldehído intreleven	0,060	

Alfa-ionona	6,200	
Lemonilo	2,800	
Ligustral O Triplal	0,520	
Óxido de Lima	0,800	
Mentona Racémica	0,100	mentolado
Benzoato de metilo	0,025	
Cinnamato de metilo	3,500	
Metil dihidro jasmonato	4,800	
Metildioxolano	0,600	baya
Acetato de metil fenil carbinilo	0,700	
Aldehído de octilo	2,600	
Para-hidroxi fenil butanona	0,200	baya
Rubafurano	0,280	
Scentenal	0,120	
Acetato de terpinilo	7,000	
Tetrahidro linalool	6,700	
Tridecen-2-nitrilo	0,300	
Verdol	0,120	
Verdox	12,400	
Aceite de Naranja Prensado en Frío	12,555	
Total	100,000	

5 Cada una de las bolsas ejemplificadas se usa en un lavavajillas para lavar una carga manchada con 6 g de puré de cebolla y ajo, estando la cebolla y el ajo en una relación en peso de 4:1. Las bolsas tienen un olor afrutado (baya), cítrico, verde muy agradable. Cuando el lavavajillas se abre para descargarlo se perciben aspectos muy agradables de baya (casis, baya azul) con cítrico y verde. El olor puede apreciarse incluso después de 48 h.

10 Las magnitudes y los valores descritos en la presente memoria no deben entenderse como estrictamente limitados a los valores numéricos exactos mencionados. En su lugar, salvo que se indique lo contrario, está previsto que cada una de dichas magnitudes signifique tanto el valor enunciado como un intervalo funcionalmente equivalente en torno a ese valor. Por ejemplo, una magnitud descrita como “40 mm” significa “aproximadamente 40 mm”.

REIVINDICACIONES

1. Un método para perfumar un lavavajillas que comprende la etapa de proporcionar un primer perfume dentro de un lavavajillas, en donde el primer perfume es capaz de generar un segundo perfume cuando el primer perfume encuentra malos olores sulfurosos en el lavavajillas y en donde el primer perfume está dominado por una nota seleccionada de i) perfumes afrutados seleccionados del grupo que consiste en mango, baya, incluidos casis, fresa, baya azul, zarzamora, frambuesa, grosella roja, grosella negra, arándano y cereza, lichis, guayaba, uva, melocotón, piel de melocotón, nectarina, albaricoque y fruta de la pasión; ii) perfumes cítricos seleccionados del grupo que consiste en bergamota, flor de naranja y pomelo; iii) perfumes florales seleccionados del grupo que consiste en lavanda y geranio; iv) perfumes verdes seleccionados del grupo que consiste en menta, hoja de menta, tomate, hoja de tomate, tomate en rama, salvia y hoja de salvia; y v) mezclas de los mismos y en donde los componentes sulfurosos se han reducido o dejado fuera del primer perfume para crear un perfume aceptable para el consumidor y en donde el segundo perfume comprende de 0,001% a 10% en peso del mismo de un compuesto sulfuroso.
2. Un método según la reivindicación 1 en donde el compuesto sulfuroso del segundo perfume es un compuesto de organoazufre.
3. Un método según la reivindicación anterior en donde el compuesto de organoazufre se selecciona de tioles, sulfuros, tioésteres, heterociclos de azufre y mezclas de los mismos.
4. Un método según la reivindicación anterior en donde el compuesto de organoazufre es un compuesto de azufre divalente, preferiblemente seleccionado del grupo que consiste en tiol, sulfuro y mezclas de los mismos.
5. Un método según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores en donde el primer perfume se suministra en el ciclo de lavado principal del lavavajillas.
6. Un método según la reivindicación anterior en donde el primer perfume se suministra como parte de un producto detergente.
7. Un método según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4 en donde el primer perfume se proporciona en el interior del lavavajillas, como parte de un producto aditivo.
8. Un método según la reivindicación anterior en donde el producto aditivo es un ambientador para la máquina multi-ciclo.