

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 579 217**

51 Int. Cl.:

C11D 3/33 (2006.01)

C11D 17/06 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **23.04.2010** **E 10160966 (7)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **30.03.2016** **EP 2380962**

54 Título: **Partícula**

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
08.08.2016

73 Titular/es:

THE PROCTER & GAMBLE COMPANY (50.0%)
One Procter & Gamble Plaza
Cincinnati, OH 45202, US y
INDUSTRIAL CHEMICALS GROUP LIMITED
(50.0%)

72 Inventor/es:

SOMERVILLE, NIGEL PATRICK;
HUGHES, CHRIS y
DYSON, ROBERT IAN

74 Agente/Representante:

DEL VALLE VALIENTE, Sonia

Observaciones :

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

ES 2 579 217 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

Partícula

5 **Campo técnico**

La presente invención pertenece al campo de los aditivos reforzantes de la detergencia biodegradables. En particular, se refiere a un proceso de fabricación de una partícula que comprende un aditivo reforzante de la detergencia aminocarboxílico. La partícula es muy estable en condiciones de alta humedad ambiente durante el transporte, almacenamiento e incluso cuando está presente en una composición detergente.

Antecedentes de la invención

Tradicionalmente, los aditivos reforzantes de la detergencia de tipo fosfato se han usado en formulaciones de detergente. Las consideraciones medioambientales hacen deseable la sustitución del fosfato por aditivos reforzantes de la detergencia respetuosos con el medio ambiente. Aparte de las repercusiones en limpieza, la sustitución del fosfato puede afectar a la estabilidad del detergente. El fosfato es un buen colector de humedad que contribuye a la gestión de humedad y la estabilidad del detergente. La mayor parte de los aditivos reforzantes de la detergencia que pueden usarse como un sustituto del fosfato son incapaces de actuar como colectores de humedad - además, normalmente son higroscópicos, lo que contribuye a la inestabilidad y degradación del detergente. Esto tiene un mayor impacto en detergentes que comprenden ingredientes sensibles a la humedad, tales como blanqueadores y encimas.

Un problema consecuente encontrado con muchos de los sustitutos del fosfato, tales como aditivos reforzantes de la detergencia aminocarboxílicos, es su inestabilidad y dificultad de manipulación en condiciones de temperatura y humedad ambiente elevadas que pueden encontrarse en las plantas de fabricación o durante el transporte y almacenamiento. Este problema puede ser particularmente agudo durante los meses de verano o durante la estación lluviosa. Los materiales en forma de partículas pueden perder su fluidez y - en los casos en los que los materiales sean altamente higroscópicos - pueden hacerse pegajosos, crujientes o hacerse líquidos, haciéndoles inadecuados para su uso en formulaciones de detergente.

Los compuestos aminocarboxílicos tales como ácido metilglicin diacético, y sales de los mismos, son compuestos adecuados como sustitutos del fosfato en composiciones detergentes. Sin embargo, el uso de los mismos, en la mayoría de los casos, está restringido a su uso en aplicaciones líquidas. Esto se debe al hecho de que estos materiales en forma sólida tienden a ser altamente higroscópicos. Por lo tanto, en condiciones de fabricación, almacenamiento y/o transporte típicas, pueden perder su estabilidad e incluso volver a su forma líquida. Es posible evitar muchas de estas cuestiones mediante el uso de medidas técnicas protectoras, tales como deshumidificación del aire ambiente. Sin embargo, estas pueden ser muy caras de implementar - especialmente en grandes plantas de fabricación.

Ha habido varios intentos de convertir el ácido metilglicin diacético y, las sales del mismo, en partículas sólidas. Algunos de los procesos implicados son bastante engorrosos y, en ocasiones, las partículas resultantes no son totalmente satisfactorias desde el punto de vista de la manipulación, transporte, almacenamiento y estabilidad en el producto. Otros inconvenientes encontrados con algunas de las partículas desveladas en la bibliografía es que las partículas incluyen materiales adicionales que pueden ser inertes en términos de limpieza, contribuyendo así al coste del producto sin proporcionar ningún beneficio y, en algunos casos, incluso teniendo un impacto negativo sobre la limpieza, tal como dejando residuos sobre los artículos limpios.

Volviendo a la técnica existente, el documento US-2008/0045430 desvela un polvo mixto o un gránulo mixto que contiene al menos un 80% en peso de una mezcla de (a) de 5 a 95% en peso de al menos un derivado del ácido glicina-N,N-diacético de fórmula general $\text{MOOC-CHR-N}(\text{CH}_2\text{COOM})_2$ donde R es alquilo C1-y M es un metal alcalino, (b) de 5 a 95% en peso de al menos un polietilenglicol o de al menos un tensioactivo no iónico o de una mezcla de los mismos o de un polímero seleccionado del grupo que consiste en alcoholes polivinílicos, polivinilpirrolidonas (PVP), polialquilenglicoles y derivados de los mismos. El polvo o el gránulo de US-2008/0045430 comprende materiales que pueden no contribuir a la limpieza y pueden dejar residuos sobre los artículos limpiados. Además, la disolución del polvo o el gránulo parece depender de la fusión o disolución del componente b). La actual tendencia en los procesos de limpieza automática, tales como lavandería y lavavajillas, es usar temperaturas más bajas. Hay un riesgo de que el polvo o el gránulo no se disuelva lo suficientemente rápido a baja temperatura. Aunque el polvo o el gránulo tienen una manejabilidad mejorada, sigue habiendo lugar para mejorar sus propiedades físicas, especialmente en condiciones de alta humedad ambiente.

El documento WO 2009/092699 desvela un proceso para la preparación de gránulos de MGDA que fluyen libremente que tienen una baja higroscopicidad. Esto comprende calentar una suspensión concentrada que comprende MGDA y granular por pulverización dicha suspensión. El proceso requiere la preparación de la suspensión concentrada antes de procesarla adicionalmente, y esto podría ser difícil, dependiendo de la concentración de sólidos usada. El proceso está limitado también por el requisito de que el aire de secado usado en la granulación por pulverización tiene que estar a menos de 120 °C. Esto significa que las velocidades de secado estarán limitadas, en comparación con los procesos que usan temperaturas más altas del aire de secado.

En el documento WO 00/12463 se desvela un proceso para producir quelantes sólidos estables que pueden fluir libremente.

5 El objeto de la presente invención es proporcionar una partícula que mantenga su estructura física y que sea estable durante el almacenamiento, transporte, fabricación y, al mismo tiempo, que sea estable y robusta en composiciones detergentes. La partícula debería ser resistente a la humedad.

Sumario de la invención

10 Según un primer aspecto de la invención, se proporciona un proceso para fabricar una partícula que comprende un aditivo reforzante de la detergencia aminocarboxílico. El término "partícula", como se usa en la presente memoria, incluye una única partícula y una pluralidad de partículas. Para el fin de la presente invención, la expresión "aditivo reforzante de la detergencia aminocarboxílico" incluye ácidos aminocarboxílicos, sales y derivados de los mismos. El aditivo reforzante de la detergencia aminocarboxílico para su uso en la presente memoria es ácido metilglicin diacético, más preferiblemente sales de metal alcalino, aún más preferiblemente sales de sodio, potasio y sodio/potasio mixtas.

La partícula del proceso de la invención se puede obtener, preferiblemente se obtiene, mediante un proceso que comprende las etapas de:

- 20 a) proporcionar una solución que comprende el aditivo reforzante de la detergencia aminocarboxílico. La solución es preferiblemente acuosa y comprende al menos aproximadamente un 5% del aditivo reforzante de la detergencia, preferiblemente entre aproximadamente 20 y aproximadamente 42%, más preferiblemente entre aproximadamente 25 y aproximadamente 40% en peso de la solución de aditivo reforzante de la detergencia. El aditivo reforzante de la detergencia es ácido metilglicin diacético (MGDA). El aditivo reforzante de la detergencia aminocarboxílico puede estar en forma ácida o en forma de una sal o derivado de la misma. Los aditivos reforzantes de la detergencia aminocarboxílicos en forma ácida dan lugar a partículas con un perfil de estabilidad frente a la humedad muy bueno. Los aditivos reforzantes de la detergencia aminocarboxílicos en forma de una sal dan lugar a partículas adecuadas para su uso en detergentes alcalinos. Preferiblemente para su uso en la presente memoria es la sal de MGDA trisódica.
- 25
- 30 b) Si el aditivo reforzante de la detergencia aminocarboxílico está en forma de una sal mezclada con un material alcalino, tal como hidróxido de sodio, se prefiere añadir un agente acidificante (etapa b)) a la solución. El agente acidificante es preferiblemente un ácido mineral y más preferiblemente ácido sulfúrico. Podría ser también ácido cítrico. Se ha encontrado que el ácido sulfúrico contribuye adicionalmente a la estabilidad de la partícula final debido a la formación de una sal de sulfato a partir de la reacción de neutralización. Este efecto puede usarse para aumentar la robustez de la partícula aminocarboxílica final. El pH final de la solución es de aproximadamente 4 a aproximadamente 9 y especialmente de aproximadamente 5 a aproximadamente 8, medido a una temperatura de 20 °C.
- 35
- 40 c) Después de que la solución haya alcanzado el pH diana, se añade sulfato a la solución. El sulfato contribuye a la precipitación y cristalización de la sal o ácido aminocarboxílico durante el procesamiento. La sal o ácido aminocarboxílico y el sulfato interactúan de tal manera que la mezcla resultante da lugar a una partícula con propiedades físicas muy buenas, incluida una baja higroscopicidad. Se sabe que el proceso tiene una gran influencia sobre las propiedades físicas de la partícula resultante. En las realizaciones preferidas, el sulfato está en forma de una solución saturada o en forma de partículas micronizadas. La primera tiene la ventaja de maximizar el contacto entre el ácido o sal aminocarboxílico y el sulfato o citrato. En el caso de la última, el uso de partículas micronizadas ayuda a maximizar el posible contacto entre el sulfato o citrato sólido y la solución de ácido y/o sal aminocarboxílico aumentando el área superficial sólida en contacto con el ácido/sal aminocarboxílico. Esto puede ser beneficioso si hubiera que minimizar los niveles de agua. Un enfoque alternativo consiste en añadir material alcalino adicional a la solución de ácido/sal aminocarboxílico y después añadir suficiente ácido mineral, preferiblemente ácido sulfúrico o ácido cítrico, para generar el sulfato o citrato in-situ. El sulfato usado en la presente memoria es sulfato de sodio.
- 45
- 50
- 55 d) Por último, la mezcla resultante de la etapa c) se convierte en partículas eliminando el agua. El agua se elimina por cualquier técnica conocida, tal como secado, evaporación, etc.

La partícula obtenible y preferiblemente obtenida según el proceso anterior presenta muy buenas propiedades de estabilidad y robustez durante la manipulación, fabricación, almacenamiento, transporte y cuando forma parte de composiciones detergentes, incluso en matrices de detergente sometidas a tensión, tal como aquellas encontradas en los productos sin fosfato.

60

Preferiblemente, la partícula tiene una media geométrica ponderada del tamaño de partícula de aproximadamente 400 µm a aproximadamente 1200 µm, más preferiblemente de aproximadamente 500 µm a aproximadamente 1000 µm y especialmente de aproximadamente 700 µm a aproximadamente 900 µm. Preferiblemente, la partícula tiene un bajo nivel de partículas finas y de grano grueso, en particular, menos de 10% en peso de la partícula es superior a aproximadamente

65

- 1400 μm , más preferiblemente aproximadamente 1200 μm o inferior a aproximadamente 400 μm , más preferiblemente aproximadamente 200 μm . Este tamaño medio de partícula y distribución del tamaño de partícula contribuyen adicionalmente a la estabilidad de la partícula y evitan la segregación cuando se usa en detergentes, preferiblemente en detergentes para lavavajillas automáticos. En las realizaciones especialmente preferidas, la partícula tiene un media geométrica ponderada del tamaño de partícula de aproximadamente 500 a aproximadamente 1200 μm , con menos de aproximadamente 20% en peso de la partícula por encima de 1180 μm y con menos de aproximadamente 5% en peso de la partícula por debajo de 200 μm . La media geométrica ponderada del tamaño de partícula puede medirse usando un analizador de tamaño de partícula Malvern basado en difracción de láser. Alternativamente, puede usarse tamizado.
- En realizaciones preferidas la partícula tiene una densidad volumétrica de al menos 550 g/l, más preferiblemente de aproximadamente 600 a aproximadamente 1400 g/l, aún más preferiblemente de aproximadamente 700 g/l a aproximadamente 1200 g/l. Esto hace a la partícula adecuada para su uso en composiciones detergentes, especialmente composiciones detergentes para lavavajillas automáticos.
- Una realización preferida comprende la pulverización de las partículas de la etapa d). La pulverización mejora adicionalmente la fluidez de las partículas.

Descripción detallada de la invención

- La presente invención prevé un proceso de fabricación de una partícula que comprende un aditivo reforzante de la detergencia aminocarboxílico y sulfato. La partícula tiene buena estabilidad durante almacenamiento, transporte, fabricación e incluso en matrices de detergente sometidas a tensión, tal como en detergentes sin fosfato. El proceso no solo produce una partícula muy robusta en términos de su estabilidad, sino que la partícula también es muy robusta en términos de su procesabilidad. Se ha encontrado, sorprendentemente, que incluso cuando se procesa a altas temperaturas, la partícula tiene una tendencia reducida a hacerse pegajosa.

Aditivo reforzante de la detergencia aminocarboxílico

- El aditivo reforzante de la detergencia aminocarboxílico de la partícula de la invención es ácido metilglicín diacético, más preferiblemente sales de metal alcalino del mismo, aún más preferiblemente sales de sodio, potasio y sodio/potasio mixtas. La sal especialmente preferida para su uso en la presente memoria es la trisódica.

- El MGDA (sales y derivados de los mismos) está de acuerdo con la invención, prefiriéndose la sal tri-sódica del mismo para las propiedades de baja higroscopicidad y rápida disolución de la partícula resultante.

- Preferiblemente, la partícula del proceso de la invención se prepara mediante un proceso que implica la etapa de secar por pulverización la mezcla que contiene el aditivo reforzante de la detergencia aminocarboxílico, sulfato y el agente acidificante, si está presente, para formar un polvo secado por pulverización.

- El sulfato usado en la presente memoria es sulfato de sodio. Preferiblemente, se usa una solución saturada en la presente memoria. Se ha encontrado extremadamente útil usar una solución de sulfato saturada a 25 °C (es decir, una solución que comprende aproximadamente 25% en peso de la solución de sulfato de sodio). Esto es óptimo desde un punto de vista de la formación de la partícula, porque simplifica la fabricación de la partícula.

Agente acidificante

- Puede usarse cualquier ácido como agente acidificante, incluidos ácidos orgánicos y ácidos minerales. Los ácidos orgánicos pueden tener uno o dos carboxilos y, preferiblemente hasta 15 carbonos, especialmente hasta 10 carbonos, tales como ácidos fórmico, acético, propiónico, cáprico, oxálico, succínico, adípico, maleico, fumárico, sebácico, málico, láctico, glicólico, tartárico y glioxílico. El ácido cítrico es especialmente preferido para su uso en la presente memoria. Los ácidos minerales incluyen ácido clorhídrico y sulfúrico. El ácido sulfúrico es especialmente preferido para su uso en la presente memoria porque forma sulfato de sodio tras la neutralización. Asimismo, puede añadirse ácido sulfúrico como la forma concentrada y minimizar, por tanto, la cantidad de agua adicional que sería necesario secar.

Proceso de preparación de la partícula de la invención

- La primera etapa (etapa a)) para la preparación de la partícula de la invención requiere proporcionar una solución que comprenda el aditivo reforzante de la detergencia aminocarboxílico, MGDA, preferiblemente la sal tri-sódica del mismo. El aditivo reforzante de la detergencia aminocarboxílico puede estar en forma ácida o en forma de una sal o derivado de la misma. Si el aditivo reforzante de la detergencia aminocarboxílico está en forma de sal que tiene un pH por encima de 8 un agente acidificante, preferiblemente ácido sulfúrico, se añade (etapa b)) para formar una mezcla con un pH de menos de 7. Preferiblemente, las etapas a) y b) tienen lugar a temperatura ambiente.

- La tercera etapa del proceso (etapa c)) requiere la adición de sulfato a la solución resultante de la etapa a) o b) para formar una mezcla. La mezcla puede formarse en cualquier equipo de mezclado conocido. Se prefiere para

su uso en la presente invención un mezclador reactor. Típicamente, el tiempo de residencia de la mezcla en el mezclador está en el intervalo de 2 minutos a 45 minutos. El mezclador típicamente tiene un tamaño de motor tal que su potencia instalada está en el intervalo de 50 kW a 100 kW.

5 El mezclador puede transferirse entonces desde el mezclador, preferiblemente a través de al menos una bomba hasta el equipo de secado. Puede usarse cualquier equipo capaz de secar la mezcla, por ejemplo un lecho fluidizado, un torre de secado por pulverización, etc. Si la mezcla se va a secar por pulverización, entonces la mezcla se bombea a una boquilla de pulverización. La mezcla se pulveriza entonces a través de la boquilla de pulverización a una torre de secado por pulverización. Típicamente, se usa una pluralidad de boquillas en el proceso, preferiblemente las boquillas
10 están situadas de una manera circunferencial a diferentes alturas por toda la torre de secado por pulverización. Las boquillas se sitúan, preferiblemente, en un modo en contra-corriente con respecto al flujo de aire en la torre. La temperatura del aire debería estar por encima de 140 °C, preferiblemente por encima de 180 °C, más preferiblemente por encima de 200 °C y especialmente por encima de 240 °C. Como se ha indicado anteriormente, la partícula de la invención no debe hacerse pegajosa o dar lugar a puntos calientes en el equipo, ni siquiera cuando se procesa a alta temperatura (es decir, por encima de 200 °C). El uso de altas temperaturas permite reducir el tiempo de residencia del material en la torre de secado por pulverización y parece contribuir a la robustez de la partícula resultante.

El polvo secado por pulverización típicamente tiene un contenido de humedad de aproximadamente 5% en peso. Una vez obtenido el polvo, este puede procesarse adicionalmente para modificar su granulometría y densidad. Se ha encontrado que las partículas más densas son más robustas y estables. El polvo puede someterse a cualquier operación de compactación. Se prefiere para su uso en la presente memoria una compactación por rodillo. La etapa de compactación puede ir seguida de una etapa de molienda con reciclado para conseguir una granulometría específica.

La partícula puede pulverizarse para mejorar adicionalmente su fluidez y su estabilidad. Preferiblemente, el material pulverizado tiene una media geométrica ponderada del tamaño de partícula de aproximadamente 1 µm a aproximadamente 100 µm, más preferiblemente de aproximadamente 2 µm a aproximadamente 50 µm. El tamaño de partícula del material pulverizado puede medirse, por ejemplo, según el método ASTM c 690-1992. Este tamaño de partícula también contribuye a la estabilidad de la partícula del aditivo reforzante de la detergencia aminocarboxílico.

30 Se logran ventajas adicionales cuando el aditivo reforzante de la detergencia aminocarboxílico tiene una media geométrica ponderada del tamaño de partícula relativamente grande y una distribución de tamaño de partícula estrecha y el material pulverizado tiene un tamaño de partícula promedio pequeño. Son combinaciones particularmente buenas aquellas en las que la partícula de la invención tiene una media geométrica ponderada del tamaño de partícula de aproximadamente 700 µm a aproximadamente 1000 µm, teniendo menos de aproximadamente un 3% en peso del polímero más de 1180 µm y menos de aproximadamente un 5% en peso del polímero menos de 200 µm y el material pulverizado tiene una media geométrica ponderada del tamaño de partícula de menos de aproximadamente 10 a aproximadamente 40 µm. Esto es favorable no solamente desde el punto de vista de la estabilidad, sino que también permite minimizar la cantidad de material pulverizado necesario.

40 En las realizaciones preferida, la partícula y el material pulverizado se mezclan en una relación de peso de aproximadamente 90:1 a aproximadamente 10:1, más preferiblemente de aproximadamente 60:1 a aproximadamente 30:1. Es sorprendente que una cantidad tan pequeña de material pulverizado tenga semejante impacto en la estabilidad de la partícula.

45 Los materiales pulverizables preferidos incluyen carbonato, sulfato, talco y sílice. Es especialmente preferido para su uso en la presente memoria una sílice hidrófoba. Dichos materiales son dióxidos de silicio con partículas extremadamente finas, cuyas superficies han sido modificadas químicamente para hacerlos predominantemente hidrófobos. La sílice sintética amorfa puede fabricarse usando un proceso térmico o pirogénico o un proceso en húmedo. El proceso térmico produce sílice de pirólisis, el proceso en húmedo produce sílice precipitada o geles de sílice. La sílice se puede volver hidrófoba mediante por ejemplo, un tratamiento superficial utilizando uno o más compuestos de organosilicio para producir, en la superficie de dióxido de silicio, grupos de silicona. Las partículas individuales tienen un diámetro que típicamente oscila de aproximadamente 0,01 µm a aproximadamente 100 µm, preferiblemente de menos de aproximadamente 10 µm a aproximadamente 40 µm y con una media geométrica ponderada del tamaño de partícula (medida utilizando un Multisizer 100 µm siguiendo el método ASTM C 690-1992) de menos de aproximadamente 0,1 µm a aproximadamente
55 40 µm, preferiblemente de menos de aproximadamente 1 µm a 20 µm.

Los materiales de sílice hidrófoba útiles en la presente invención son comercializados por Degussa Corporación con el nombre comercial Sipernat® y Sipernat®. Estos materiales se describen en Degussa Technical Bulletin Pigments n.º 11, publicado en octubre 1982, n.º 6, publicado en agosto 1986, y n.º 32, publicado en abril 1980, y un boletín titulado Precipitated Silicas and Silicates, publicado en julio 1984, todos ellos incorporados en la presente memoria por referencia. Entre los ejemplos de materiales adecuados se incluyen los siguientes: Sipernat® D10, D11 y D17, Quso® WR55 y WR83, y Aerosil® R972, R974, R805 y R202. Los materiales preferidos son Aerosil® R972 y Sipernat® D10, que es especialmente preferido.

65 La partícula del proceso de la invención puede pulverizarse con un agente de pulverización en un nivel de aproximadamente 0,001 a 10%, preferiblemente de aproximadamente 0,05 a 5%, más preferiblemente de

aproximadamente 0,1 a 2%, y especialmente de aproximadamente 0,3 a 1% en peso de la partícula. Preferiblemente agente de pulverización es una sílice hidrófoba.

Composición detergente para lavavajillas automático

La composición detergente puede comprender, además de la partícula del proceso de la invención, uno o más componentes activos detergentes que pueden seleccionarse de tensioactivos, enzimas, blanqueador, activador del blanqueador, catalizador del blanqueador, polímeros, coadyuvantes tintes 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.

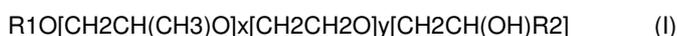
Preferiblemente la composición de la invención comprende un tensioactivo no iónico o un sistema tensioactivo no iónico, más preferiblemente el tensioactivo no iónico o el sistema tensioactivo no iónico tiene una temperatura de inversión de fase, medida a una concentración de 1% en agua destilada, entre 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 monohidroalcohol o alquilfenol con de 6 a 20 átomos de carbono con preferiblemente al menos 12 moles especialmente preferido al menos 16 moles, y aún más preferido al menos 20 moles de óxido de etileno por mol de alcohol o alquilfenol; ii) tensioactivos de alcohol alcoxilado que tienen de 6 a 20 átomos de carbono y al menos un grupo etoxilo y un grupo propoxilo. 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:



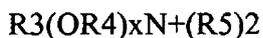
en donde R1 es un radical hidrocarburo alifático lineal o ramificado que tiene de 4 a 18 átomos de carbono; R2 es un radical hidrocarburo alifático lineal o ramificado que tiene de 2 a 26 átomos de carbono; x es un número entero con un valor medio de 0,5 a 1,5 y más preferiblemente de aproximadamente 1; e y es un número entero con un valor de al menos 15, más preferiblemente 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 a base de óxidos de amina útiles en la presente invención 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 de 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 poli(óxido de etileno) que contiene de 1 a 3, preferiblemente 1, grupos 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 metilhexadecilamina, 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 con máxima preferencia de 0,25% a 6% en peso de la composición total.

Aditivo reforzante de la detergencia

Los aditivos reforzantes de la detergencia para su uso en la presente memoria incluyen aditivos reforzantes de la detergencia de tipo fosfato y aditivos reforzantes de la detergencia de tipo sin fosfato, preferiblemente el aditivo reforzante de la detergencia es un aditivo reforzante de la detergencia de tipo sin fosfato. Si están presentes, los aditivos reforzantes de la detergencia se usan en un nivel de 5% a 60%, preferiblemente de 10% a 50% en peso de la composición. En algunas realizaciones, el producto comprende una mezcla de aditivos reforzantes de la detergencia de tipo fosfato y de tipo sin fosfato.

Aditivos reforzantes de la detergencia de tipo fosfato

Los aditivos 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 aditivo reforzante de la detergencia especialmente preferido es el tripolifosfato de sodio (STPP).

Aditivos reforzantes de la detergencia de tipo sin fosfato

Además de los aditivos reforzantes de la detergencia aminocarboxílicos en la partícula de la invención, la composición puede comprender carbonato y/o citrato.

La partícula de la invención 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, los 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 aditivos reforzantes de la detergencia de tipo fosfato, más preferiblemente 10% en peso de la composición o menos, con máxima preferencia están prácticamente exentos de aditivos reforzantes de la detergencia de tipo fosfato.

Otros aditivos reforzantes de la detergencia de tipo sin 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 (etilendioxi) 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

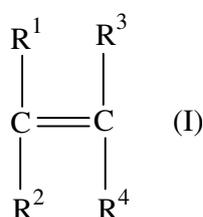
ácido policarboxílico adecuado es el homopolímero del ácido acrílico. Otros aditivos reforzantes de la detergencia adecuados se han descrito en WO 95/01416, a cuyo contenido se hace referencia expresa en la presente memoria.

Polímero

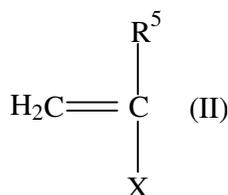
5 El polímero, si está presente, se usa en cualquier cantidad adecuada de aproximadamente 0,1% a aproximadamente 50%, preferiblemente de 0,5% a aproximadamente 20%, más preferiblemente de 1% a 10% en peso de la composición. Los polímeros sulfonados/carboxilados son especialmente adecuados para la composición 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.

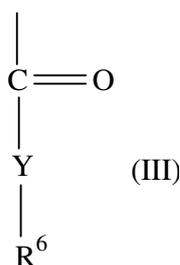
15 Como se ha indicado en la presente memoria, los polímeros sulfonados/carboxilados pueden comprender (a) al menos una unidad estructural derivada de, al menos, un monómero de ácido carboxílico que tiene la fórmula general (I):



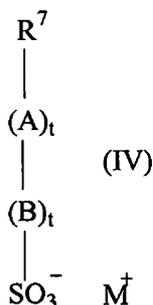
20 en donde R¹ a R⁴ son independientemente hidrógeno, metilo, grupo ácido carboxílico o CH₂COOH y en donde los grupos ácido carboxílico pueden estar neutralizados (b) de forma opcional, una o más unidades estructurales derivadas de al menos un monómero no iónico que tiene la fórmula general (II):



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 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):



5 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.

10 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.

15 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.

25 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-hidroxi-propanosulfónico, 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 ácido sulfónico insaturado es con máxima preferencia ácido 2-acrilamido-2-propanosulfónico (AMPS).

35 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. Los polímeros especialmente preferidos son Acusol 587G y Acusol 588G comercializados por Rohm & Haas.

40 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.

45 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 alcoxilado se han descrito en US-3.880.765.

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.

5 Enzimas

Terminología relacionada con las enzimas

Nomenclatura de las modificaciones en los aminoácidos

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

15 Según esta nomenclatura, por ejemplo, la sustitución de ácido glutámico por glicina en la posición 195 se muestra como G195E. Una delección de glicina en la misma posición se muestra como G195*, y la inserción de un residuo de aminoácido adicional como la lisina se muestra como G195GK. Cuando una enzima específica contiene una “delección” en comparación con otra enzima y se realiza una inserción en dicha posición, esto se indica como *36D para la inserción de un ácido aspártico en la posición 36. Las múltiples mutaciones están separadas por signos de adición, es decir: S99G+V102N, representando mutaciones en las posiciones 99 y 102 que sustituyen serina y valina por glicina y asparagina, respectivamente. 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.

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

30 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.

35 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.

40 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.

50 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:

55 (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 los documentos US-6.312.936 B1, US-5.679.630, US-4.760.025, US-7.262.042 y WO09/021867.

60 (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.

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

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

10 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:

15 (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 SEQ 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.

20 (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:

25 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*.

30 (c) las variantes que presentan al menos un 90% de identidad con la SEQ 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.

35 (d) las variantes que presentan un 95% de identidad con la enzima natural procedente de *Bacillus* sp.707 (SEQ 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:

40 (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

45 (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;
- 50 (ii) M9L + M202L/T/V/I + M323T;
- (iii) M9L + N195F + M202L/T/V/I + M323T;
- (iv) M9L + R118K + D183* + G184* + R320K + M323T + R458K;
- 55 (v) M9L + R118K + D183* + G184* + M202L/T/V/I; R320K + M323T + R458K;
- (vi) M9L + G149A + G182T + G186A + M202L + T257I + Y295F + N299Y + M323T + A339S + E345R;
- 60 (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;
- 65 (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;
- 5 (xi) M9L + R118K + D183* + D184* + N195F + M202T + R320K + M323T + R458K;
- (xii) M9L + R118K + D183* + D184* + N195F + M202I + R320K + M323T + R458K;
- (xiii) M9L + R118K + D183* + D184* + N195F + M202V + R320K + M323T + R458K;
- 10 (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.
- 15 (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 Wehlstrasse 27b A-1200 Viena Austria, RAPIDASE®, PURASTAR®, ENZYSE®, OPTISIZE HT PLUS® y PURASTAR OXAM® (Genencor International Inc., Palo Alto, California) y KAM® (Kao, 14-10 Nihonbashi Kayabacho, 1-chome, Chuo-ku Tokyo 103-8210, Japón). Las amilasas especialmente preferidas para su uso en la presente memoria incluyen NATALASE®, STAINZYME®, STAINZYME PLUS®, POWERASE® y mezclas de las mismas.

25 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, oxidasas, fenoloxidasas, lipoxigenasas, ligninasas, pululanadas, tannasas, pentosanasas, malanasas, β-glucanasas, arabinosidasas, hialuronidasa, condroitinasa, lacasa, amilasas, y mezclas de las mismas.

30 Celulasas

35 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 SEQ 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).

45 Preferiblemente, el producto de la invención 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.

50 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.

Auxiliares de secado

55 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-sulfoisotálico, 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.

60 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.

65 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

5 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

10 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.

15 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.

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

25 Los blanqueadores orgánicos típicos son los peroxiácidos orgánicos, incluidos los diacilperóxidos y los tetraacilperóxidos, especialmente el ácido diperoxidodecanodioico, 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-ftalililaminoperoxicaproico son también adecuados en la presente memoria.

30 Los blanqueadores orgánicos típicos adicionales incluyen los peroxiácidos, siendo ejemplos particulares los alquilperoxiácidos y los arilperoxiácidos. Los representantes preferidos son (a) ácido peroxibenzoico y sus derivados de anillo sustituido, como los ácidos alquilperoxibenzoicos, pero también ácido peroxi- α -naftoico y monoperftalato de magnesio, (b) peroxiácidos alifáticos o alifáticos sustituidos, tales como ácido peroxiláurico, ácido 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).

Activadores del blanqueador

40 Los activadores del blanqueador son de forma típica precursores de perácidos orgánicos que potencian la acción blanqueadora durante el lavado a temperaturas de 60 °C e inferiores. Los activadores del blanqueador adecuados para su uso en la presente 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-acilimidias, en particular N-nonanoilsuccinimida (NOSI), fenolsulfonatos acilados, en particular n-nonanoiloxibencenosulfonato o isononanoiloxibencenosulfonato (n-NOBS 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

55 Los catalizadores del blanqueador preferidos para su uso en la presente invención incluyen el triazaciclono-nano de manganeso y complejos relacionados (US-A-4246612, US-A-5227084); bispiridilamina de Co, Cu, Mn y Fe y complejos relacionados (US-A-5114611); y pentaminacetato de cobalto(III) y complejos relacionados (US-A-4810410). Una descripción completa de los catalizadores del blanqueador adecuados para su uso en la presente memoria se puede encontrar en el documento 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.

65

Agentes para el cuidado de los metales

5 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.

Ejemplo

10 Se mezclan 1000 g de Trilon M liquid (MGDA sal tri-sódica, aproximadamente 40% activo, suministrado por BASF) con 91,7 g de ácido sulfúrico concentrado (98%) para conseguir un pH de aproximadamente 6. Posteriormente, se añaden 80 g de sulfato de sodio en forma de una solución saturada a 25 °C. Después se
15 añade agua en una relación en peso 50:50 para dar una mezcla final. Esta mezcla se calienta después a 60 °C con agitación y se seca por pulverización en una secadora de pulverización a escala de laboratorio APB a una velocidad 7,5 l/hora a través de dos boquillas de fluido usando aire atomizados a 2 bar. El aire de secado de entrada está a una temperatura entre 265°-300 °C. La temperatura de salida del aire es entre 70°-80 °C.

20 El polvo resultante se compacta entonces para formar una pastilla en un troquel circular de 3,18 centímetros (1,25 pulgadas) usando una fuerza total de 89 kilonewtons (10 tons). La pastilla resultante se muele después en un molinillo de café y se tamiza entre 250 µm y 1700 µm para dar las partículas finales. Las partículas presentan una alta resistencia a la humedad y tienen una buena fluidez y solubilidad.

25 Las magnitudes y los valores descritos en la presente memoria no deben entenderse como estrictamente limitados a los valores numéricos exactos mencionados. En su lugar, a menos que se especifique 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. Una partícula que comprende un aditivo reforzante de la detergencia aminocarboxílico en donde el aditivo reforzante de la detergencia aminocarboxílico es ácido metilglicin diacético o una sal del mismo obtenible por un proceso que comprende las etapas de:
 - a) proporcionar una solución que comprende el aditivo reforzante de la detergencia aminocarboxílico;
 - b) añadir un agente acidificante para obtener un pH de aproximadamente 4 a aproximadamente 9, medido a una temperatura de 20 °C;
 - c) añadir sulfato de sodio a la solución resultante de la etapa b) para formar una mezcla; y
 - d) convertir la mezcla resultante de la etapa c) en partículas.
2. Una partícula según la reivindicación 1, en donde la solución comprende al menos 5% en peso de la solución del aditivo reforzante de la detergencia aminocarboxílico.
3. Una partícula según cualquiera de las reivindicaciones anteriores en donde el agente acidificante es un ácido mineral, preferiblemente ácido sulfúrico.
4. Una partícula según cualquiera de las reivindicaciones anteriores en donde el sulfato se añade a la solución resultante de la etapa b) en forma de una solución saturada o en forma de partículas micronizadas.
5. Una partícula según cualquiera de las reivindicaciones anteriores en donde la etapa d) comprende una etapa de secado que preferiblemente implica una temperatura de secado por encima de 120 °C.
6. Una partícula según cualquiera de las reivindicaciones anteriores en donde el proceso incluye además la etapa de compactar y preferiblemente moler las partículas resultantes de la etapa d).
7. Una partícula según cualquiera de las reivindicaciones anteriores que tiene una densidad volumétrica de al menos 600 g/l.
8. Una partícula según cualquiera de las reivindicaciones anteriores que tiene una media geométrica ponderada del tamaño de partícula de aproximadamente 400 µm a aproximadamente 1200 µm con menos del 10% en peso de la partícula por encima de aproximadamente 1400 µm y menos del 10% en peso de la partícula por debajo de aproximadamente 400 µm.
9. Un proceso para preparar la partícula según cualquiera de las reivindicaciones anteriores.
10. Un proceso según la reivindicación anterior que incluye la etapa de pulverizar las partículas resultantes de la etapa d).
11. Una composición detergente para lavavajillas automático que comprende la partícula según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 10.