

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 633 292**

51 Int. Cl.:

C11D 3/33 (2006.01)

C11D 7/10 (2006.01)

C11D 7/32 (2006.01)

C11D 17/00 (2006.01)

C11D 3/04 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **19.10.2011 E 11185850 (2)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **10.05.2017 EP 2584028**

54 Título: **Partícula**

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
20.09.2017

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 ROBERTS, NIGEL PATRICK;
HUGHES, CHRISTOPHER DAVID;
DYSON, ROBERT IAN y
DUKES, PAUL

74 Agente/Representante:

DEL VALLE VALIENTE, Sonia

ES 2 633 292 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 una partícula que comprende un aditivo reforzante de la detergencia aminocarboxílico, especialmente ácido metilglicin diacético (MGDA) o sales del mismo. La partícula tiene una estructura de núcleo-envoltura, el aditivo reforzante de la detergencia aminocarboxílico está presente principalmente en el núcleo y la envoltura está formada principalmente por una sal inorgánica. La partícula presenta alta fluidez y es estable en condiciones de alta humedad ambiente durante el transporte, almacenamiento, manipulación e incluso cuando está presente en una composición detergente, incluso si el detergente está libre de fosfato. Además, la envoltura ayuda a evitar interacciones no deseables con otros componentes detergentes.

15

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 y, en particular, MGDA y sales del mismo, 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 acusado durante los meses de verano calurosos y húmedos o durante una 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 en todo el proceso de fabricación, 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 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. Un inconveniente adicional es el amarilleamiento de algunas partículas que repercuten negativamente en la estética de los productos.

Volviendo a la técnica existente, el documento US-2008/0045430 desvela un polvo mixto o un gránulo mixto que contiene al menos 80 % en peso de una mezcla de (a) del 5 a 95 % en peso de al menos un derivado del ácido glicina-N,N-diacético de fórmula general $MOOC-CHR-N(CH_2COOM)_2$ donde R es alquilo C1-12 y M es un metal alcalino, (b) del 5 al 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. Las partículas de US-2008/0045430 comprenden materiales que pueden no contribuir a la limpieza y pueden dejar residuos sobre los artículos limpiados. Además, la disolución de las partículas 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 las partículas no se disuelvan lo suficientemente rápido a baja temperatura. Aunque las partículas tienen una manipulabilidad mejorada, sigue habiendo lugar para mejorar sus propiedades físicas, especialmente en condiciones de alta humedad ambiente.

65

En el documento WO 2009/103822 se afirma que las partículas de MGDA fabricadas a través de procesos de secado por pulverización convencionales tienden a ser finas y polvorientas, a tener alta tendencia a absorber agua en condiciones ambiente y a perder su fluidez libre. Los productos resultantes son higroscópicos, lo que da como resultado un polvo pegajoso e incluso en grumos. Se han desarrollado diferentes rutas para la preparación de sólidos a partir de soluciones de derivados de ácido glicina-N,N-diacético para intentar superar estos inconvenientes.

En el documento EP-845456 se describe la cristalización de una composición muy concentrada de los derivados de ácido glicina-N,N-diacético, que contiene entre 10 y 30 % de humedad. Mediante este proceso pueden obtenerse partículas grandes con una baja higroscopicidad y buena fluidez. Los materiales cristalinos son, en la mayoría de los casos, menos higroscópicos que los amorfos debido a la mayor dificultad de penetración de humedad en las estructuras cristalinas. Sin embargo, este proceso requiere equipos dedicados, y se ha descubierto que la composición de baja humedad es muy difícil de procesar. Por consiguiente, dicho proceso es bastante caro.

El documento WO2009/092699 propone un proceso para la preparación de gránulos de MGDA de flujo libre que tienen baja higroscopicidad, probablemente basada en la cristalización del MGDA. 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. Las partículas preparadas según WO2009/092699 son cristalinas. Se acepta ampliamente que el MGDA en forma cristalina es menos higroscópico y presenta más características favorables para su uso en detergentes, sin embargo, se requiere un tiempo de residencia más largo y condiciones más controladas con el fin de producir un material cristalino y esto tendrá repercusiones económicas.

El documento WO20100133617 describe un método para la producción de un polvo de pulverización que contiene derivado de ácido glicina-N,N-diacético, que se obtiene a partir de una solución acuosa que contiene el uno o más derivados de ácido glicina-N,N-diacético, que se seca por pulverización añadiendo aire, caracterizado por que - la solución acuosa contiene el uno o más derivados de ácido glicina-N,N-diacético a una fracción de > 84 % en peso relativo al peso total de la masa seca, y por que - el secado por pulverización se produce en un aparato de secado, al que la solución acuosa y el aire se alimentan en flujo paralelo, con un gradiente de temperatura entre la solución acuosa y el aire en el intervalo de 70 a 350 °C, y por que - en el aparato de secado, la solución acuosa se atomiza en gotículas finas de líquido guiándose hacia uno o más discos, que rotan a una velocidad circunferencial de 100 m/s, o comprimiéndose por medio de una bomba a una presión de 2 MPa (20 bar) absoluta e introduciéndose en el aparato de secado a esta presión por medio de una o más boquillas. El MGDA en esta forma no es adecuado para el uso del consumidor y necesita procesarse adicionalmente. El equipo necesario para la pulverización del líquido de MGDA es más complicado que otras alternativas, por ejemplo, se necesitan bombas de alta presión.

El documento US-6.162.259 describe composiciones detergentes que comprenden un ácido amino tricarboxílico con una rápida velocidad de disolución en una solución de lavado.

El objetivo 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 que mantenga su aspecto en composiciones detergentes, incluso en detergentes libres de fosfato.

Sumario de la invención

Según un primer aspecto de la invención, se proporciona una partícula. La partícula tiene una estructura de núcleo-envoltura. La partícula comprende un aditivo reforzante de la detergencia aminocarboxílico y una sal inorgánica soluble en agua. Esencialmente, el aditivo reforzante de la detergencia se encuentra en el núcleo y la sal está esencialmente recubriendo el aditivo reforzante de la detergencia. La sal forma una capa barrera que rodea el aditivo reforzante de la detergencia, esta estructura de envoltura-núcleo proporciona una buena protección para el aditivo reforzante de la detergencia.

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, el término "aditivo reforzante de la detergencia aminocarboxílico" incluye ácidos aminocarboxílicos, y sales de los mismos. El aditivo reforzante de la detergencia aminocarboxílico para su uso en la presente memoria es ácido metilglicina diacético (MGDA), preferiblemente sales de metal alcalino, aún más preferiblemente sales de sodio, potasio y sodio/potasio mixtas. La sal especialmente preferida para su uso en la presente memoria es la de trisodio, más preferiblemente la sal de trisodio de MGDA.

La sal inorgánica de la partícula de la invención es soluble en agua. Por "soluble en agua" se entiende en la presente memoria una sal que tiene una solubilidad en agua destilada de más de 1 %, preferiblemente más de 5 %, incluso más preferiblemente más de 10 % y especialmente más de 15 % en peso de la solución a 20 °C.

En las realizaciones preferidas, el aditivo reforzante de la detergencia aminocarboxílico está presente en la partícula en forma amorfa, el aditivo reforzante de la detergencia aminocarboxílico se selecciona de ácido metilglicín diacético y sales del mismo. Un material se considera "amorfo" si al menos 40 %, más preferiblemente al menos 60 %, incluso más preferiblemente al menos 80 % y especialmente al menos 90 % del material, en peso del mismo, es amorfo, determinado mediante el cálculo del % relativo de cristalinidad a partir de los espectros de difracción de rayos X en el intervalo de 10-40 grados de 2 theta, usando el método de Ruland, descrito en detalle en la publicación: Ruland, W. (1961). Acta Cryst. 14, 1180-1185, titulada: X-ray Determination of Crystallinity and diffuse Disorder Scattering. En el material amorfo, los átomos se disponen al azar. En el material cristalino, los átomos se disponen con un diseño regular. El material amorfo carece de una estructura larga y uniforme. Cuando se somete a difracción de rayos X a temperatura ambiente, el material amorfo presentará un pico de difracción muy amplio a menudo conocido como halo, mientras que el material cristalino presentará uno o más picos de difracción estrechos nítidos.

Los materiales orgánicos amorfos son generalmente más higroscópicos y tienen menos propiedades favorables, en términos de estabilidad, que los materiales cristalinos. Sin embargo, los materiales amorfos normalmente son más baratos de producir que los materiales cristalinos. Una vez que se produce el material en forma amorfa, se debe tener cuidado para asegurar su compatibilidad y estabilidad en las composiciones detergentes. Se ha descubierto que la partícula de la invención es estable y robusta durante el proceso de fabricación de detergente y cuando es parte de una composición detergente. La estructura núcleo-envoltura parece ser crítica con el fin de proporcionar la estabilidad y la robustez de la partícula.

La sal soluble en agua se selecciona preferiblemente del grupo que consiste en sulfato, citrato, carbonato, bicarbonato, silicato y mezclas de los mismos. El sulfato especialmente preferido para su uso en la presente memoria es el de sodio. Las partículas en donde la envoltura es principalmente sulfato de sodio presentan un perfil de estabilidad muy bueno y también presentan un buen perfil de solubilidad. Además, el sulfato de sodio proporciona una partícula con una buena compatibilidad con los ingredientes detergentes. La burkeita es otra sal soluble en agua preferida para su uso en la presente memoria.

La partícula puede ser altamente activa, lo que hace que sea eficiente en espacio para su uso en detergentes. En las realizaciones preferidas, el núcleo representa de aproximadamente 50, preferiblemente de aproximadamente 60 % y más preferiblemente de 70 % a aproximadamente 98 % en peso de la partícula. En algunos casos, es útil para el núcleo que comprenda ingredientes activos detergentes. Se ha encontrado especialmente útil la presencia de carbonato en la partícula de la invención. La presencia de carbonato hace que la partícula sea altamente adecuada para su uso en detergentes para lavavajillas. En otra realización preferida, la envoltura representa de aproximadamente 2 %, preferiblemente de aproximadamente 5 % y más preferiblemente de aproximadamente 10 % a aproximadamente 50 % en peso de la partícula.

En las realizaciones preferidas, la partícula de la invención tiene un pH en 1 % en peso de agua destilada a 20 °C de al menos 7, más preferiblemente de al menos 9, incluso más preferiblemente de al menos 10. Las partículas con este pH son más adecuadas para su uso en composiciones detergentes, especialmente en las composiciones detergentes para lavavajillas, que son habitualmente alcalinas.

En una realización preferida, la partícula de la invención tiene una densidad aparente de al menos 650 kg/m³ (650 g/l), lo que hace que la partícula sea eficiente en espacio y ayuda a evitar la separación en composiciones detergentes.

Preferiblemente, la partícula de la invención tiene una media geométrica ponderada del tamaño de partícula de aproximadamente 400 µm a aproximadamente 1.200 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 1400 µm, más preferiblemente aproximadamente 1200 µm o inferior a aproximadamente 400 µm, más preferiblemente aproximadamente 200 µm. Este tamaño de partículas medio y esta distribución de tamaño de partículas contribuyen además a la estabilidad de la partícula. En las realizaciones especialmente preferidas, desde el punto de vista de la estabilidad, la partícula tiene una media geométrica ponderada del tamaño de partícula de aproximadamente 700 a aproximadamente 1.000 µm, con menos de aproximadamente 3 % en peso de la partícula por encima de 1180 µm y con menos de aproximadamente 5 % en peso del blanqueador por debajo de aproximadamente 200 µm. La media geométrica ponderada del tamaño de partícula puede medirse usando un analizador de tamaño de partículas Malvern basado en difracción de láser.

Según un segundo aspecto de la invención, se proporciona un proceso para fabricar una partícula de envoltura-núcleo de la invención. El proceso comprende las etapas de:

- a) proporcionar una solución que contiene el aditivo reforzante de la detergencia aminocarboxílico;
- b) secar la solución para producir una partícula intermedia,

c) preferiblemente secar la partícula intermedia; y

d) recubrir la partícula intermedia con una sal inorgánica.

5 En una realización preferida, la partícula intermedia está compactada, triturada y dimensionada y más preferiblemente secada después de que se haya triturado y dimensionado.

10 Preferiblemente, la partícula intermedia resultante de la etapa c) tiene un nivel de humedad de aproximadamente de 0,1 a aproximadamente 20 %, más preferiblemente de aproximadamente 0,2 a aproximadamente 10 %, de aproximadamente 0,5 a aproximadamente 5 % en peso de la partícula, este nivel de humedad contribuye a la capacidad de la partícula de recubrirse de una solución acuosa de la sal inorgánica.

15 Según el último aspecto de la invención, se proporciona una composición detergente, preferiblemente una composición detergente para lavavajillas, más preferiblemente una composición detergente para lavavajillas libre de fosfato. La partícula de la invención presenta una buena estabilidad durante la fabricación del detergente y en el detergente. El detergente proporciona una buena limpieza.

Descripción detallada de la invención

20 La presente invención prevé una partícula, que tiene una estructura de núcleo-envoltura, en donde el núcleo contiene un aditivo reforzante de la detergencia aminocarboxílico y la envoltura contiene una sal inorgánica, preferiblemente soluble en agua. La partícula tiene buena estabilidad durante el almacenamiento, transporte, fabricación e incluso en matrices de detergente sometidas a tensión, tal como en detergentes libres de fosfato. También se proporciona un proceso para la fabricación de la partícula. El proceso no solo produce una partícula muy
25 robusta en términos de estabilidad física y química sino que la partícula también es muy robusta en términos de procesabilidad. Finalmente, también se proporciona una composición detergente, preferiblemente una composición detergente para lavavajillas, más preferiblemente libre de fosfato, que comprende la partícula de núcleo-envoltura de la invención.

30 Aditivo reforzante de la detergencia aminocarboxílico

El aditivo reforzante de la detergencia aminocarboxílico que forma el núcleo de la partícula de la invención es un aditivo reforzante de la detergencia aminopolicarboxílico seleccionado de ácido metilglicin diacético y sales del mismo. El aditivo
35 reforzante de la detergencia aminocarboxílico especialmente preferido para su uso en la presente memoria es el ácido metilglicin diacético, más preferiblemente sales de metal alcalino del mismo, incluso más preferiblemente sales de sodio, potasio y sodio/potasio mixtas. La sal especialmente preferida para su uso en la presente memoria es la trisódica.

Los aditivos reforzantes de la detergencia aminocarboxílicos incluyen MGDA (ácido metil-glicina-diacético). El MGDA (sales y derivados del mismo) es especialmente preferido según la invención, con la sal de trisodio del mismo siendo preferida y una sal de sodio/potasio siendo especialmente preferida para las propiedades
40 favorables de higroscopicidad y de disolución rápida de la partícula resultante.

Preferiblemente, la partícula de la invención se fabrica mediante un proceso que implica la etapa de secado de una solución, preferiblemente una solución acuosa, que contiene el aditivo reforzante de la detergencia
45 aminocarboxílico, seguida por el recubrimiento de la partícula resultante con la sal inorgánica.

La sal inorgánica preferida para su uso en la presente memoria es el sulfato, en particular, sulfato de sodio. Se ha encontrado útil usar una solución de sulfato saturada a 25 °C (es decir, una solución que comprenda
50 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

Un agente acidulante puede añadirse a la solución de aditivo reforzante de la detergencia aminocarboxílico para
55 lograr un pH deseado, incluyendo 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, adipico, maleico, fumárico, sebácico, málico, láctico, glicólico, tartárico y glioxílico. 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
60 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

65 La partícula de la invención es obtenible, preferiblemente se obtiene, mediante un proceso que comprende las etapas de:

a) proporcionar una solución que comprende el aditivo reforzante de la detergencia aminocarboxílico. La solución es preferiblemente acuosa y comprende al menos 5 % del aditivo reforzante de la detergencia, preferiblemente entre 20 y 42 %, más preferiblemente entre 25 y 40 % en peso de la solución de aditivo reforzante de la detergencia. Preferiblemente, el aditivo reforzante de la detergencia es ácido metilglicín 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. La sal especialmente preferida para su uso en la presente memoria es la de trisodio. 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 a la solución. El agente acidificante es preferiblemente un ácido mineral y más preferiblemente ácido sulfúrico. 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. Preferiblemente, el pH final de la solución es de al menos 7, más preferiblemente de al menos 9 y especialmente de al menos 10, medido en agua destilada a una temperatura de 20 °C.

b) Secar la solución para producir una partícula intermedia.

c) Secar opcionalmente la partícula intermedia; y

d) Recubrir la partícula intermedia con una sal inorgánica, preferiblemente una sal inorgánica soluble en agua.

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 libres de fosfato.

La primera etapa (etapa a)) para la preparación de la partícula de la invención requiere proporcionar una solución que comprende el aditivo reforzante de la detergencia aminocarboxílico, preferiblemente MGDA. 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 11, se añade un agente acidificante, preferiblemente ácido sulfúrico, para formar una mezcla con un pH inferior a 11. De forma alternativa, puede usarse bicarbonato de sodio. Esto es deseable, ya que forma carbonato, que es un componente activo en detergentes.

La solución puede transferirse después 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, una torre de secado por pulverización, etc. El método de secado preferido para su uso en la presente memoria es atomización con aire. Si la mezcla va a ser atomizada con aire, entonces la solución es bombeada a una boquilla, de la que sale la solución en forma de chorro. El aire a presión rompe el chorro, produciendo una pulverización. Esta pulverización es normalmente más fina y puede tener una distribución de tamaño más estrecha que la obtenida con un proceso de secado por pulverización tradicional. Un tamaño de partículas más homogéneo implica un mejor control de la humedad, que es crítico en el caso de materiales higroscópicos.

De forma alternativa, una solución acuosa del aditivo reforzante de la detergencia puede bombearse al equipo de secado en conjunción con ácido sulfúrico e hidróxido de sodio y la mezcla resultante se atomizaría con aire para crear la partícula intermedia.

Una vez obtenida la partícula intermedia, esta puede procesarse adicionalmente para modificar su granulometría y densidad y después secarse. Se ha encontrado que las partículas más densas son más robustas y estables. La partícula intermedia 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.

Después, la partícula intermedia se recubre con la sal inorgánica. Preferiblemente, el recubrimiento tiene lugar en un lecho fluidizado, más preferiblemente con una corriente de aire caliente de manera que el material está altamente fluidizado.

Composición detergente para lavavajillas

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

Tensioactivo

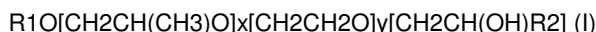
- 5 Los tensioactivos adecuados para su uso en la presente memoria incluyen tensioactivos no iónicos. Tradicionalmente, los tensioactivos no iónicos se han utilizado en lavavajillas con fines de modificación de superficie, en particular para el descolgamiento para evitar la formación de películas y cercos, y para mejorar el brillo. Se ha descubierto que los tensioactivos no iónicos pueden también ayudar a evitar la redeposición de la suciedad.
- 10 Preferiblemente, la composición de la invención comprende un tensioactivo no iónico o un sistema de tensioactivo no iónico, más preferiblemente el tensioactivo no iónico o un sistema de tensioactivo no iónico tiene una temperatura de inversión de fase, medida a una concentración de 1 % en agua destilada, entre 40 y 70 °C, preferiblemente entre 45 y 65 °C. Por un "sistema de tensioactivo no iónico" se entiende en la presente memoria una mezcla de uno o más tensioactivos no iónicos. Son preferidos para su uso en la presente memoria los sistemas de 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.

15 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 preferiblemente 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.

20 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.

25 Los tensioactivos no iónicos adecuados incluyen: i) tensioactivos no iónicos etoxilados, preparados por reacción de un monohidroxicanol 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).

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



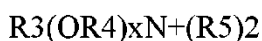
35 en donde R1 es un radical hidrocarburo alifático lineal o ramificado que tiene de 4 a 18 átomos de carbono; R2 es un radical hidrocarburo alifático lineal o ramificado que tiene de 2 a 26 átomos de carbono; x es un número entero con un valor medio de 0,5 a 1,5 y más preferiblemente de aproximadamente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

40 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, presentada el 13 de octubre de 1994 por Olin Corporation.

45 Los tensioactivos a base de óxidos de amina útiles en la presente invención incluyen compuestos lineales y ramificados que tienen la fórmula:

O-

|



50 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

5 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.

10 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-hidroxi)etil)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.

15 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

20 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 modalidades el producto comprende una mezcla de aditivos de fosfato y sin fosfato.

Aditivos reforzantes de la detergencia de tipo fosfato

30 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

35 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.

40 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.

45 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.

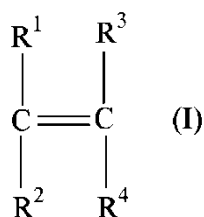
50 Los ácidos policarboxílicos adecuados son ácidos carboxílicos acíclicos, alicíclicos, heterocíclicos y aromáticos, en cuyo caso contienen al menos dos grupos carboxilo que en cada caso están separados entre sí, preferiblemente por no más de dos átomos de carbono. Los policarboxilatos que comprenden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

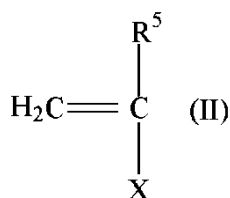
60 El polímero, si está presente, se usa en cualquier cantidad adecuada de aproximadamente 0,1 % a aproximadamente 50 %, preferiblemente de 0,5 % a aproximadamente 20 %, más preferiblemente de 1 % a 10 % en peso de la composición. Los polímeros sulfonados/carboxilados son especialmente adecuados para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

5 Los polímeros sulfonados/carboxilados adecuados descritos en la presente memoria pueden tener un peso molecular promedio en peso inferior o igual a aproximadamente 100.000 Da, o inferior o igual a aproximadamente 75.000 Da, o inferior o igual a aproximadamente 50.000 Da, o de aproximadamente 5000 Da a aproximadamente 50.000 Da, preferiblemente de aproximadamente 3000 Da a aproximadamente 45.000 Da.

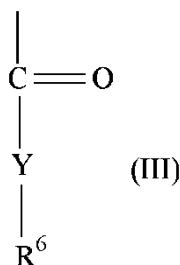
10 Como se ha indicado en la presente memoria, los polímeros sulfonados/carboxilados pueden comprender (a) al menos una unidad estructural derivada de, al menos, un monómero de ácido carboxílico que tiene la fórmula general (I):



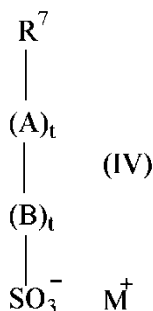
15 en donde R¹ a R⁴ son independientemente hidrógeno, metilo, grupo ácido carboxílico o CH₂COOH y en donde los grupos ácido carboxílico pueden estar neutralizados (b) de forma opcional, una o más unidades estructurales derivadas de al menos un monómero no iónico que tiene la fórmula general (II):



20 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):



25 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):



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

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

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

El ácido carboxílico es preferiblemente ácido (met)acrílico. El monómero de ácido sulfónico es preferiblemente uno de las siguientes: ácido 2-acrilamidometil-1-propanosulfónico, ácido 2-metacrilamido-2-metil-1-propanosulfónico, ácido 3-metacrilamido-2-hidroxi-propanosulfónico, ácido alilsulfónico, ácido metalilsulfónico, ácido aliloxibencenosulfónico, ácido metaliloxibencenosulfónico, ácido 2-hidroxi-3-(2-propenilo)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).

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.

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

Otro polímero 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.

Enzima

Terminología relacionada con las enzimas

Nomenclatura de las modificaciones en los aminoácidos

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

Según esta nomenclatura, por ejemplo, la sustitución de ácido glutámico por glicina en la posición 195 se muestra como G195E. Una 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 (p. ej., 102) pueda substituirse por otro aminoácido seleccionado de un grupo de aminoácidos, por ejemplo, el grupo que consiste en N e I, esto se indicará mediante V102N/I.

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

Numeración de los aminoácidos de la proteasa

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

Identidad de aminoácido

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

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

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

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

(b) proteasas de tipo tripsina o tipo quimioproteasa, tales como tripsina (p. ej., de origen porcino o bovino) incluyendo la proteasa de *Fusarium* descrita en el documento WO 89/06270 y las proteasas de quimioproteasa derivadas de *Cellulomonas* descrita en los documentos WO 05/052161 y WO 05/052146.

(c) metaloproteasas, incluyendo las derivadas de *Bacillus amyloliquefaciens* descritas en el documento 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 (Id. de sec. n.º: 2 en el documento WO 08/010925) o la subtilisina 309 natural (secuencia según la cadena principal de PB92, excepto que comprende 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

20 Las enzimas proteasas adecuadas comerciales incluyen las que se venden con los nombres comerciales Alcalase®, Savinase®, Primase®, Durazym®, Polarzyme®, Kannase®, Liquanase®, Ovozime®, 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 (Id. de sec. 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.

35 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.

40 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:

45 (a) las variantes descritas en los documentos WO 94/02597, WO 94/18314, WO96/23874 y WO 97/43424, especialmente las variantes con sustituciones en una o más de las siguientes posiciones respecto de la enzima enumerada como Id. de sec. n.º 2 en el documento 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.

50 (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 Id. de sec. 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*.

60 (c) las variantes que presentan al menos un 90 % de identidad con la Id. de sec. 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.

65 (d) variantes que muestran al menos un 95 % de identidad con la enzima de tipo silvestre procedente de *Bacillus sp.707* (Id. de sec. n.º: 7 en el documento US-6.093.562), especialmente las 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 Id. de sec. 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

5 (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:

- 10
- (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;
 - 15 (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;
 - 20 (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;
 - 25 (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
- 30

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.

40 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, pululananas, tannasas, pentosanasas, malanasas, β -glucanasas, arabinosidasas, hialuronidasa, condroitinasa, lacasa, amilasas, y mezclas de las mismas.

Celulasas

50 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 99 % con la secuencia de aminoácidos de la Id. de sec. n.º 2 en el documento 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).

60 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.

65 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

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.

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

Los percarbonatos de metal alcalino, particularmente el percarbonato sódico, son perhidratos preferidos para su 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 diacil y 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-ftalolilaminoperoxicaaproico 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 peroxiesteárico, ácido ϵ -ftalimidoperoxicaaproico, ácido [ftaloiminoperoxihexanoico (PAP)], ácido o-carboxibenzamidoperoxicaaproico, 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-tereftaloldi(ácido 6-aminopercaprico).

Activadores del blanqueador

Los activadores de blanqueamiento son, típicamente, precursores perácidos orgánicos que mejoran la acción blanqueadora durante la limpieza a temperaturas de 60 °C y menores. Los activadores del blanqueador adecuados para su uso en la presente invención incluyen compuestos que, en condiciones de perhidrólisis, proporcionan ácidos peroxicarboxílicos alifáticos que tienen preferiblemente de 1 a 10 átomos de carbono, en particular de 2 a 4 átomos de carbono, y/o 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 tetraacetiletildiamina (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-nonanoil- o isononanoiloxibenzenosulfonato (n- o iso-NOBS), anhídridos carboxílicos, en particular anhídrido ftálico, alcoholes polihidroxilados acilados, en particular triacetina, diacetato de etilenglicol y 2,5-diacetoxi-

2,5-dihidrofurano y también citrato de trietilacetilo (TEAC). Los activadores del blanqueador, si se han incluido en las composiciones de la invención, están en un nivel de aproximadamente 0,1 % a aproximadamente 10 %, preferiblemente de aproximadamente 0,5 % a aproximadamente 2 % en peso de la composición total.

5 Catalizador del blanqueador

Los catalizadores del blanqueador preferidos para su uso en la presente invención incluyen el triazacilononano de manganeso y complejos relacionados (US-A-4246612, US-A-5227084); bispíridilamina 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.

15

Agentes para el cuidado de los metales

Los agentes para el cuidado de los metales 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.

20

Las dimensiones y valores descritos en la presente memoria no deben entenderse como estrictamente limitados a los valores numéricos exactos indicados, sino que, salvo que se indique lo contrario, debe considerarse que cada dimensión significa tanto el valor indicado como un intervalo funcionalmente equivalente en torno a ese valor. Por ejemplo, una dimensión descrita como "40 mm" se refiere a "aproximadamente 40 mm".

25

Ejemplo

30

Las partículas según la invención se fabrican según el siguiente proceso. Se mezclan 1000 g de Trilon M liquid (MGDA sal tri-sódica, aproximadamente 40 % activo, suministrado por BASF) con 15 g de ácido sulfúrico concentrado (98 %) para conseguir un pH de aproximadamente 10,7. La solución resultante 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 dm³/hora (7,5 l/hora) a través de dos boquillas de fluido usando aire atomizado a 0,2 MPa (2 bar). El aire de secado de entrada está a una temperatura entre 265°-300 °C. La temperatura de salida del aire está entre 70 °-80 °C.

35

Las partículas intermedias resultantes se compactan después para formar comprimidos de 10 g en un troquel circular de 3,17 cm (1,25 pulgadas) usando una fuerza total de 98 kilonewton (10 toneladas). Los comprimidos resultantes se trituran en un molinillo de café y se tamizan entre 250 µm y 1700 µm y posteriormente se secan adicionalmente en un horno a 100 °C. Después se recubren con 25 % de solución de sulfato de sodio en peso de la solución, usando una boquilla atomizada con aire para pulverizar la solución hacia las partículas en un lecho bien fluidizado con una temperatura de entrada de aire de 150 °C para dar las partículas finales. Las partículas presentan una alta resistencia a la humedad y tienen una buena fluidez y solubilidad.

40

45

REIVINDICACIONES

- 5 1. Una partícula de núcleo-envoltura en donde el núcleo comprende un aditivo reforzante de la detergencia aminocarboxílico seleccionado de ácido metilglicín diacético y sales del mismo y la envoltura comprende una sal inorgánica soluble en agua.
2. Una partícula según la reivindicación 1, en donde el aditivo reforzante de la detergencia aminocarboxílico está en forma amorfa.
- 10 3. Una partícula según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en donde la sal inorgánica se selecciona del grupo que consiste en sulfato, carbonato, bicarbonato, silicato y mezclas de los mismos.
- 15 4. Una partícula según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en donde el núcleo representa de aproximadamente 50 a aproximadamente 98 % en peso de la partícula.
5. Una partícula según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en donde la envoltura representa de aproximadamente 2 a aproximadamente 50 % en peso de la partícula.
- 20 6. Una partícula según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en donde el núcleo comprende de aproximadamente 30 a aproximadamente 100 % en peso del núcleo del aditivo reforzante de la detergencia aminocarboxílico.
- 25 7. Una partícula según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en donde la envoltura comprende de aproximadamente 50 a aproximadamente 100 % en peso de la envoltura de sal inorgánica.
8. Una partícula según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en donde la partícula tiene un pH en 1 % en peso de agua destilada a 20 °C de más de aproximadamente 9.
- 30 9. Un proceso para fabricar la partícula de cualquiera de las reivindicaciones anteriores que comprende las etapas de:
- 35 a) proporcionar una solución que contiene el aditivo reforzante de la detergencia aminocarboxílico;
- b) secar la solución para producir una partícula intermedia;
- c) secar opcionalmente la partícula intermedia; y
- d) recubrir la partícula intermedia con una sal inorgánica para producir una partícula de núcleo-envoltura.
- 40 10. Un proceso según la reivindicación anterior, en donde el secado de la etapa b) se hace mediante atomización con aire.
11. Un proceso según cualquiera de las reivindicaciones 9 o 10, en donde la partícula intermedia se compacta y preferiblemente se tritura y dimensiona.
- 45 12. Un proceso según la reivindicación 11, en donde la partícula intermedia se seca para contener de aproximadamente 0,1 a aproximadamente 20 % de humedad en peso de la partícula intermedia.
13. Una composición detergente, preferiblemente una composición detergente para lavavajillas que comprende la partícula según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 8.