

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 682 051**

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 10160964 (2)

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **23.05.2018** EP 2380961

54 Título: **Composición detergente**

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:  
**18.09.2018**

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, Remarques o Bemerkungen) en el folleto original publicado por la Oficina Europea de Patentes**

ES 2 682 051 T3

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín Europeo de Patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre Concesión de Patentes Europeas).

## DESCRIPCIÓN

Composición detergente

### 5 **Campo técnico**

La presente invención se refiere al campo de los detergentes, especialmente en el campo de los detergentes para lavavajillas. Más específicamente, la invención se refiere a una composición de lavado de vajillas en lavavajillas neutra que comprende una partícula acidulante que comprende un aditivo reforzante de la detergencia aminocarboxílico. La composición proporciona una limpieza y acabado excelentes.

### **Antecedentes de la invención**

Tradicionalmente, los detergentes para lavavajillas son muy alcalinos. La alta alcalinidad puede ocasionar la formación de películas y de manchas, y también puede contribuir a la corrosión y deterioro de la vajilla, cubertería y cristalería. Por ejemplo, problemas de coloración en artículos metálicos, decoloración de los motivos en artículos de vidrio y cerámica, etc.

Con el fin de superar los inconvenientes asociados con la alta alcalinidad, los detergentes para lavavajillas deben incluir ingredientes capaces de gestionar los problemas de formación de películas y manchas, así como ingredientes para el cuidado del vidrio y el metal, estas cantidades suponen un coste y complejidad adicionales para el detergente. Frecuentemente, estos ingredientes pueden interactuar con otras sustancias activas detergentes, lo que disminuye la actividad limpiadora del mismo.

US-6162259 A se refiere a composiciones detergentes que comprenden un ácido aminotricarboxílico con una velocidad de disolución rápida en una solución de lavado que muestran menos tendencia a dejar residuos de carbonato de calcio, jabón calcáreo y otros depósitos sobre los sustratos que están limpiando. Se proporcionan composiciones para lavado de vajillas y ropa que comprenden blanqueador de percarbonato y ácido metil glicina diacético.

US-5786313 A se refiere al uso de derivados del ácido glicina-N,N diacético tales como sus sales de metales alcalinos, metales alcalinotérreos, amonio y de amonio sustituido como agentes acomplejantes de iones de metales alcalinotérreos e iones de metales pesados, salvo el ácido  $\alpha$ -alanina-N,N-diacético, como aditivos reforzantes de la detergencia para textiles en formulaciones detergentes en polvo y como agentes secuestrantes del calcio en productos para la higiene bucal.

WO-2007052064 A1 se refiere a una composición detergente para el lavado de vajillas, preferiblemente de pH neutro, y que comprende un aditivo reforzante de la detergencia biodegradable fuerte y, opcionalmente, un blanqueador y, opcionalmente, un polímero sulfonado.

WO-2000012463 A1 se refiere a una composición quelante estable sólida de flujo libre que se produce mediante el proceso que comprende las etapas de: a) ajustar el pH de una solución acuosa del quelante a un valor de aproximadamente 1,2 a aproximadamente 3,0 mediante la adición de un ácido inorgánico; y b) secar el producto quelante acuoso con pH ajustado.

Por lo tanto, el objetivo de la presente invención es diseñar un detergente para lavavajillas sin los inconvenientes anteriores.

### **Sumario de la invención**

Según un primer aspecto de la invención, se proporciona una composición detergente neutra para lavavajillas según la reivindicación 1. Por "composición detergente neutra para lavavajillas" se entiende una composición detergente que tiene un pH de 5 a 7,5; cuando se disuelve 1:100 (p:p, composición:agua) en agua desionizada a 20 °C, medido utilizando un medidor de pH convencional.

La composición comprende una partícula acidulante; por tanto, es posible que no sea necesario añadir otros agentes acidulantes a la composición para obtener el pH neutro deseado. La partícula acidulante comprende un aditivo reforzante de la detergencia aminocarboxílico que comprende ácido metilglicina diacético o una sal del mismo. Se sabe que las partículas que contienen aditivos reforzantes de la detergencia aminocarboxílicos pueden ser muy higroscópicas y presentar propiedades físicas y mecánicas muy deficientes. La partícula para usar en la composición de la invención presenta propiedades físicas y mecánicas muy buenas. La partícula tiene una higroscopicidad y resistencia a la compactación bajas. La resistencia a la compactación indica la tendencia de que una partícula se compacte y no fluya libremente. La composición detergente de la invención es muy estable incluso en condiciones de alta humedad y temperatura, y proporciona muy buenos resultados en términos de limpieza y acabado, en particular brillo.

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. Preferiblemente, el aditivo

reforzante de la detergencia aminocarboxílico es un aditivo reforzante de la detergencia aminopolicarboxílico, tal como el ácido glicina-N,N-diacético o derivado de la fórmula general  $\text{MOOC-CHR-N}(\text{CH}_2\text{COOM})_2$  donde R es alquilo C1-12 y M es metal alcalino. El aditivo reforzante de la detergencia aminocarboxílico especialmente preferido para su uso en la presente memoria es el ácido metilglicina diacético. El ácido metilglicina diacético parcialmente neutralizado también es adecuado para usar en la partícula acidulante.

Preferiblemente, la partícula acidulante comprende un ácido mineral, más preferiblemente el ácido es ácido sulfúrico. Las partículas que comprenden ácido sulfúrico presentan buenas propiedades físicas.

Preferiblemente, la partícula acidulante de la invención es una partícula muy activa que comprende un nivel alto de aditivo reforzante de la detergencia aminocarboxílico. Esto permite optimizar el espacio en el detergente de la invención.

Preferiblemente, el detergente de la invención está exento de fosfato. En las realizaciones preferidas, la composición comprende un polímero, preferiblemente el polímero es un polímero sulfonado. Esto contribuye, además, a mejorar el brillo proporcionado por la composición de la invención.

La partícula que comprende un aditivo reforzante de la detergencia aminocarboxílico se puede obtener mediante un proceso que comprende las etapas de:

- a) proporcionar una solución que contiene un aditivo reforzante de la detergencia aminocarboxílico;
- b) añadir un agente acidulante para formar una mezcla; y
- c) convertir la mezcla resultante de la etapa b) en partículas que tienen un pH de 3 a 6 medido en solución acuosa al 1 % a 20 °C.

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 aproximadamente 5 % del aditivo reforzante de la detergencia, preferiblemente entre aproximadamente 20 y aproximadamente 80 %, más preferiblemente entre aproximadamente 25 y aproximadamente 60 %, con máxima preferencia entre aproximadamente 30 y aproximadamente 42 % en peso de la solución de aditivo reforzante de la detergencia. Preferiblemente, el aditivo reforzante de la detergencia es ácido metilglicina diacético (MGDA). El aditivo reforzante de la detergencia aminocarboxílico puede estar en forma ácida, parcialmente neutralizada, o en forma de una sal o derivado del mismo. 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
- b) se añade un agente acidulante a la solución de la etapa a). 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 aún más a la estabilidad de la partícula final. Este efecto se puede usar para aumentar la solidez de la partícula aminocarboxílica final. El pH final de la solución es de 3 a 6 medido a una temperatura de 20 °C.

- c) 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.

Preferiblemente, la partícula tiene una media geométrica ponderada del tamaño de partícula de aproximadamente 400  $\mu\text{m}$  a aproximadamente 1200  $\mu\text{m}$ , más preferiblemente de aproximadamente 500  $\mu\text{m}$  a aproximadamente 1000  $\mu\text{m}$  y especialmente de aproximadamente 700  $\mu\text{m}$  a aproximadamente 900  $\mu\text{m}$ . 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  $\mu\text{m}$ , más preferiblemente aproximadamente 1200  $\mu\text{m}$  o inferior a aproximadamente 400  $\mu\text{m}$ , más preferiblemente aproximadamente 200  $\mu\text{m}$ . 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 una media geométrica ponderada del tamaño de partícula de aproximadamente 500 a aproximadamente 1200  $\mu\text{m}$ , con menos de aproximadamente 20 % en peso de la partícula por encima de 1180  $\mu\text{m}$  y con menos de aproximadamente 5 % en peso de la partícula por debajo de 200  $\mu\text{m}$ . La media geométrica ponderada del tamaño de partícula puede medirse usando un analizador de tamaño de partículas Malvern basado en difracción de láser. Alternativamente, puede usarse tamizado.

En realizaciones preferidas, la partícula tiene una densidad aparente de al menos 550  $\text{kg/m}^3$  (al menos 550 g/l), más preferiblemente de aproximadamente 600 a aproximadamente 1400  $\text{kg/m}^3$  (de aproximadamente 600 a aproximadamente 1400 g/l), aún más preferiblemente de aproximadamente 700  $\text{kg/m}^3$  a aproximadamente 1200  $\text{kg/m}^3$  (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.

En una realización preferida, las partículas resultantes de la etapa c) se espolvorean. Esto mejora adicionalmente la estabilidad y la fluidez de las partículas.

### Descripción detallada de la invención

5 La presente invención abarca una composición detergente para lavavajillas que comprende una partícula acidulante que comprende un aditivo reforzante de la detergencia aminocarboxílico. La composición proporciona una limpieza y acabado excelentes. La partícula acidulante tiene una higroscopicidad y resistencia a la compactación bajas.

#### 10 Baja higroscopicidad

Se considera que una partícula tiene baja higroscopicidad si, cuando está en almacenamiento abierto en condiciones ambientales normales, p. ej., 20 °C y una humedad relativa de 65 %, mantiene su consistencia como partícula capaz de fluir durante un período de al menos una semana.

#### 15 Método para medir la resistencia a la compactación

Se apoya un cilindro de plástico liso con diámetro interno de 63,5 mm y longitud de 15,9 cm en una placa base adecuada. Se taladra un orificio de 0,65 cm a través del cilindro con el centro del orificio estando a 9,2 cm desde el extremo opuesto de la placa base.

20 Se introduce un pasador de metal a través del orificio y se coloca un manguito de plástico liso con un diámetro interno de 6,35 cm y una longitud de 15,25 cm alrededor del cilindro interno de tal manera que el manguito pueda moverse libremente hacia arriba y hacia abajo del cilindro y descansa en el pasador de metal. Entonces se llena el espacio dentro del manguito (sin darle golpes o una vibración excesiva) con el material en forma de partículas de forma que el material en forma de partículas quede al mismo nivel que la parte superior del manguito. Se coloca una tapa en la parte superior del manguito y se coloca un peso de 5 kg sobre la tapa. Entonces se tira del pasador hacia fuera y se deja que el polvo se compacte durante 2 minutos. Después de 2 minutos se retira el peso, se baja el manguito para dejar expuesta la torta de polvo con la tapa permaneciendo en la parte superior del polvo.

30 Entonces se baja una sonda de metal a 54 cm/min de tal manera que entre en contacto con el centro de la tapa y la rompa. La fuerza máxima requerida para romper la torta se registra y es el resultado de la prueba. Una resistencia a la compactación de 0 N se refiere a la situación en la que no se forma ninguna torta.

#### 35 Partícula acidulante

Aditivo reforzante de la detergencia aminocarboxílico

40 El aditivo reforzante de la detergencia aminocarboxílico para su uso en la presente memoria es ácido metilglicina diacético, ya sea en forma ácida o parcialmente neutralizada.

El MGDA en su forma ácida o parcialmente neutralizada es especialmente preferido por sus propiedades de baja higroscopicidad y rápida disolución de la partícula resultante.

45 Preferiblemente, la partícula 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, y un ácido para formar un polvo secado por pulverización.

#### 50 Agente acidificante

En la presente memoria puede usarse cualquier ácido, 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, adipico, 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. El ácido sulfúrico se puede añadir en forma concentrada y minimizar, por tanto, la cantidad de agua adicional que sería necesario secar.

#### 60 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.

#### 65 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.

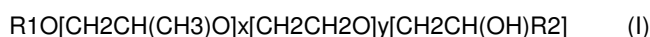
Preferiblemente, la composición de la invención comprende un tensioactivo no iónico o un sistema tensioactivo no iónico, más preferiblemente el tensioactivo no iónico o el sistema tensioactivo no iónico tiene una temperatura de inversión de fase, medida a una concentración de 1 % en agua destilada, de entre 40 y 70 °C, preferiblemente entre 45 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 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.

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.

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

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

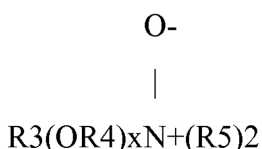
Otros tensioactivos no iónicos adecuados son los polialcoholes oxialquilados terminalmente protegidos con grupos epoxi representados por la fórmula:



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 de al menos 20.

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

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



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, p. ej., mediante un átomo de oxígeno o de nitrógeno, para formar una estructura de anillo.

Estos tensioactivos de tipo óxido de amina incluyen en particular óxidos de alquil C10-C18 dimetilamina y óxidos de alcoxi C8-C18 etil dihidroxietilamina. Ejemplos de estos materiales incluyen el óxido de dimetiloctilamina, el óxido de dietildecilamina, el óxido de bis-(2-hidroxietil)dodecilamina, el óxido de dimetildodecilamina, el óxido de dipropiltetradecilamina, el óxido de metiletilhexadecilamina, el óxido de dodecilamidopropil dimetilamina, el óxido de cetil dimetilamina, el óxido de estearil dimetilamina, el óxido de sebo-dimetilamina y el óxido de dimetil-2-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 modalidades el producto comprende una mezcla de aditivos de fosfato y 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, preferiblemente citrato, que ayuda a conseguir el pH neutro de la composición de la invención.

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.

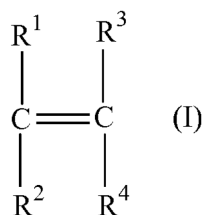
Los ácidos policarboxílicos adecuados son ácidos carboxílicos acíclicos, alicíclicos, heterocíclicos y aromáticos, en cuyo caso contienen al menos dos grupos carboxilo que en cada caso están separados entre sí, preferiblemente por no más de dos átomos de carbono. Los policarboxilatos que comprenden dos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

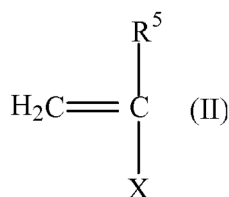
El polímero, si está presente, se usa en cualquier cantidad adecuada de aproximadamente 0,1 % a aproximadamente 50 %, preferiblemente de 0,5 % a aproximadamente 20 %, más preferiblemente de 1 % a 10 % en peso de la composición. Los polímeros sulfonados/carboxilados son especialmente adecuados para la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

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.

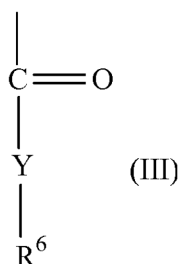
Como se ha indicado en la presente memoria, los polímeros sulfonados/carboxilados pueden comprender (a) al menos una unidad estructural derivada de, al menos, un monómero de ácido carboxílico que tiene la fórmula general (I):



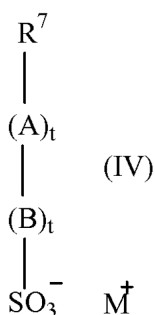
5 en donde R<sup>1</sup> a R<sup>4</sup> son independientemente hidrógeno, metilo, grupo ácido carboxílico o CH<sub>2</sub>COOH y en donde los grupos ácido carboxílico pueden estar neutralizados; (b) de forma opcional, una o más unidades estructurales derivadas de al menos un monómero no iónico que tiene la fórmula general (II):



10 en donde R<sup>5</sup> es hidrógeno, alquilo de C<sub>1</sub> a C<sub>6</sub>, o hidroxialquilo de C<sub>1</sub> a C<sub>6</sub>, y X es aromático (siendo R<sup>5</sup> hidrógeno o metilo cuando X es aromático) o X es de la fórmula general (III):



15 en donde R<sup>6</sup> es (independientemente de R<sup>5</sup>) hidrógeno, alquilo C<sub>1</sub> a C<sub>6</sub> o hidroxialquilo C<sub>1</sub> a C<sub>6</sub> 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):



20 en donde R<sup>7</sup> es un grupo que comprende al menos un enlace sp<sup>2</sup>, 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<sup>+</sup> es un catión. En un aspecto, R<sup>7</sup> es un alqueno C<sub>2</sub> a C<sub>6</sub>. En otro aspecto, R<sup>7</sup> es eteno, buteno o propeno.

25 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.

30 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-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).

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, p. ej., 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

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

15 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.

20 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:

25 (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.

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

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

35 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:

45 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.

50 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).

- 55 (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  
60 (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  
65 (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
- 5 (xviii) N87S + S99SD + S99A

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

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.

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

(a) las variantes descritas en 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.

(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\*.

(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.

(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

(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:

- 60 (i) M9L +, M323T;
- (ii) M9L + M202L/T/V/I + M323T;
- (iii) M9L + N195F + M202L/T/V/I + M323T;
- (iv) M9L + R118K + D183\* + G184\* + R320K + M323T + R458K;
- (v) M9L + R118K + D183\* + G184\* + M202L/T/V/I; R320K + M323T + R458K;
- (vi) M9L + G149A + G182T + G186A + M202L + T257I + Y295F + N299Y + M323T + A339S + E345R;
- 65 (vii) M9L + G149A + G182T + G186A + M202I + T257I + Y295F + N299Y + M323T + A339S + E345R;

(viii) M9L + R118K + G149A + G182T + D183\* + G184\* + G186A + M202L + T257I + Y295F + N299Y + R320K + M323T + A339S + E345R + R458K;

(ix) M9L + R118K + G149A + G182T + D183\* + G184\* + G186A + M202I + T257I + Y295F + N299Y + R320K + M323T + A339S + E345R + R458K;

5 (x) M9L + R118K + D183\* + D184\* + N195F + M202L + R320K + M323T + R458K;

(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;

(xiv) M9L + R118K + N150H + D183\* + D184\* + N195F + M202L + V214T + R320K + M323T + R458K; o

10 (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

15 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®, ENZYSIZE®, OPTISIZE HT PLUS® y PURASTAR OXAM® (Genencor International Inc., Palo Alto, California) y KAM® (Kao, 14-10 Nihonbashi Kayabacho, 1-chome, Chuo-ku Tokyo 103-8210, Japón). Las amilasas especialmente preferidas para su uso en la presente memoria incluyen

20 NATALASE®, STAINZYME®, STAINZYME PLUS®, POWERASE® y mezclas de las mismas.

#### Enzimas adicionales

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

#### 30 Celulasas

El producto de la invención comprende preferiblemente otras enzimas además de la proteasa y/o amilasa. Las enzimas celulasas son enzimas adicionales preferidas, especialmente las endoglucanasas procedentes de microorganismos que presentan actividad endo-beta-1,4-glucanasa (E.C. 3.2.1.4), incluido un polipéptido bacteriano endógeno para un miembro del género *Bacillus* que tiene una secuencia con una identidad de al menos 90 %, preferiblemente 94 %, más preferiblemente 97 % e incluso más preferiblemente 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).

35 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.

45 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.

#### 50 Auxiliares de secado

Los auxiliares de secado preferidos 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

55 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.

60 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.

65 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.

#### 5 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.

20 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-ftalilaminoperoxicaproico son también adecuados en la presente memoria.

25 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- $\alpha$ -naftoico y monoperftalato de magnesio, (b) peroxiácidos alifáticos o alifáticos sustituidos, tales como ácido peroxiláurico, ácido peroxiesteárico, ácido  $\epsilon$ -ftalimidoperoxicaproico, ácido [ftaloiminoperoxihexanoico (PAP)], ácido o-carboxibenzamidoperoxicaproico, ácido N-nonenilamidoperoxidípico, 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-decidiperoxibutano-1,4-dioico, N,N-tereftaloildi(ácido 6-aminopercaproico).

#### 35 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 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 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-acilimididas, 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.

#### Catalizador del blanqueador

55 Los catalizadores del blanqueador preferidos para su uso en la presente invención incluyen el triazacilonano 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.

#### Agentes para el cuidado de los metales

65 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.

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 comprende el aditivo reforzante de la detergencia aminocarboxílico, preferiblemente MGDA, más preferiblemente, en su forma ácida o parcialmente neutralizada. La segunda etapa es la adición de un agente acidulante. Preferiblemente, las etapas a) y b) tienen lugar a temperatura ambiente.

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.

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, una 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 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 ser superior a 140 °C, preferiblemente superior a 180 °C, más preferiblemente superior a 200 °C, y especialmente superior a 240 °C. Como se mencionó anteriormente, la partícula de la invención no se vuelve pegajosa ni da lugar a puntos calientes en el equipo incluso 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 inferior a aproximadamente 1 a aproximadamente 100 µm, más preferiblemente inferior a aproximadamente 2 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.

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 3 % en peso del polímero más de aproximadamente 1180 µm y menos de aproximadamente 5 % en peso del polímero menos de 200 µm y el material pulverizado tiene una media geométrica ponderada del tamaño de partícula 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.

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.

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 40 µm, preferiblemente 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.

La partícula 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 el agente de pulverización es una sílice hidrófoba.

#### Ejemplo A

Una partícula acidulante según la invención se prepara de la siguiente manera. Se mezclan 1000 g de Trilon M líquido (MGDA sal tri-sódica, aproximadamente 40 % de sustancia activa, suministrado por BASF) con 100 g de ácido sulfúrico concentrado (98 %) para conseguir un pH inferior a 6. Esta mezcla se calienta 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 dm<sup>3</sup>/hora (7,5 l/h) a través de dos boquillas de fluido usando aire atomizado a 200 kPa (2 bar). El aire de secado de entrada está a una temperatura entre 265 °C - 300 °C. La temperatura de salida del aire está entre 70 °C - 80 °C.

El polvo resultante se compacta entonces para formar una pastilla en un troquel circular de 3,18 cm (1,25 pulgadas) usando una fuerza total de 99,6 kN (10 ton). 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.

#### Ejemplos

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

Formulación	1	2
Ingrediente	Nivel (% en peso)	Nivel (% en peso)
<u>Composición sólida</u>		
Citrato	45	40
Partícula acidulante	15	20
Silicato	7	7
TAED	0,5	0,5
Carbonato de cinc	0,5	0,5
SLF18	1,5	1,5
Nitrato de pentaaminoacetato-cobalto (III) (1 % activo)	0,5	0,5
Percarbonato	15	15
Polímero sulfonado <sup>1</sup>	4	3
Amilasa (14,4 mg/g de sustancia activa) <sup>2</sup>	1,8	1,5
Proteasa <sup>3</sup>	1	1
Mejoradores del proceso	Hasta equilibrio	Hasta equilibrio
<u>Composición líquida</u>		
DPG	45	45
SLF18	45	45
Neodol 1-9	3	3
Glicerina	2	2
Mejoradores del proceso	Hasta equilibrio	Hasta equilibrio

<sup>1</sup> Los polímeros sulfonados adecuados se pueden comprar a Akzo Nobel, p. ej., Acusol 240-D,

<sup>2</sup> Las amilasas adecuadas se pueden comprar a Novozymes, p. ej., la amilasa comercializada con el nombre comercial Stainzyme Plus®.

3 La proteasa adecuada se puede comprar a Genencor International, p. ej., la proteasa comercializada con el nombre comercial Excellase®

Abreviaturas utilizadas en el ejemplo

5

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

Citrato	:	Citrato sódico
Silicato	:	Silicato de sodio amorfo ( $\text{SiO}_2:\text{Na}_2\text{O}$ = de 2:1 a 4:1)
Percarbonato	:	Percarbonato de sodio de fórmula nominal $2\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}_2$
TAED	:	Tetraacetililen-diamina
SLF18	:	Tensioactivo no iónico comercializado por BASF
Neodol 1-9	:	Tensioactivo no iónico comercializado por Shell
DPG	:	Dipropilenglicol
Partícula acidulante	:	Según el Ejemplo A

10

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

15

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".

**REIVINDICACIONES**

- 5 1. Una composición detergente neutra para lavavajillas que tiene un pH de 5 a 7,5 cuando se disuelve 1:100 (p:p, composición:agua) en agua desionizada a 20 °C, medido utilizando un medidor de pH convencional, comprendiendo la composición una partícula acidulante que comprende ácido metilglicina diacético o una sal del mismo en donde la partícula acidulante se puede obtener mediante un proceso que comprende las etapas de
- 10 a) proporcionar una solución que comprende ácido metilglicina diacético o una sal del mismo;
- b) añadir un agente acidulante a la solución del paso a) el pH final de la solución es de 3 a 6 tal como se mide a una temperatura de 20 °C; y
- 15 c) convertir la mezcla resultante de la etapa b) en partículas eliminando el agua. y en donde la partícula acidulante tiene una baja higroscopicidad, una resistencia a la compactación de como máximo 20 N y un pH de 3 a 5 tal como se mide en una solución acuosa al 1 % a 20 °C.
2. Una composición detergente según la reivindicación 1 en donde el agente acidulante es un ácido mineral.
- 20 3. Una composición detergente según cualquiera de las reivindicaciones 1 o 2 en donde la partícula comprende al menos 60 % de ácido metilglicina diacético o una sal del mismo en peso de la partícula.
4. Una composición detergente según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores en donde la composición comprende de 1 a 50 % en peso de la misma de la partícula acidulante.
- 25 5. Una composición detergente según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores en donde la composición está exenta de agente reforzante de la detergencia de tipo fosfato.
6. Una composición detergente según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores en donde la composición comprende un polímero.