(19) OFICINA ESPAÑOLA DE PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

(11) Número de publicación: **2 790 148**

(51) Int. Cl.:

***C11D 1/14*** (2006.01)
***C11D 1/75*** (2006.01)
***C11D 3/386*** (2006.01)
***C11D 11/00*** (2006.01)

(12) TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA T3

(96) Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **21.03.2017** **E 17162052 (9)**

(97) Fecha y número de publicación de la concesión europea: **19.02.2020** **EP 3284805**

(54) Título: **Composición limpiadora que comprende enzimas**

(30) Prioridad:

**17.08.2016 EP 16184414**

(45) Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
**27.10.2020**

(73) Titular/es:

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

(72) Inventor/es:

**VANDENBERGHE, FREDERIK CLARA P.;**
**KEULEERS, ROBBY RENILDE FRANCOIS y**
**LANT, NEIL JOSEPH**

(74) Agente/Representante:

**DEL VALLE VALIENTE, Sonia**

**ES 2 790 148 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 limpiadora que comprende enzimas

### Campo de la invención

La presente invención pertenece al campo del lavado de vajillas a mano. En particular, se refiere a una composición limpiadora para el lavado de vajillas a mano que comprende un sistema tensioactivo que comprende un tensioactivo aniónico y un tensioactivo auxiliar de tipo óxido de amina, una proteasa y, un sistema estabilizador de enzima. La composición proporciona una buena limpieza y formación de jabonaduras y es estable durante el almacenamiento.

### Antecedentes de la invención

Las manchas proteicas pueden ser difíciles de eliminar. En los lavavajillas se utilizan proteasas para la eliminación de suciedad proteica. La incorporación de proteasas a las composiciones limpiadoras para el lavado de vajillas a mano supone un desafío porque las composiciones detergentes para el lavado de vajillas a mano se basan generalmente en tensioactivos aniónicos. Los tensioactivos aniónicos parecen desestabilizar las proteasas durante el almacenamiento y en uso.

El objetivo de la presente invención es proporcionar una composición detergente que facilite el proceso de lavado de vajillas a mano y, al mismo tiempo, que la composición sea estable durante el almacenamiento.

Los Ejemplos 12 y 13 del documento WO0046330 describen detergentes para el lavado de vajillas a mano que comprenden tensioactivo aniónico, de tipo óxido de amina y una proteasa, y pueden comprender un sistema estabilizador de enzimas descrito en la página 31 de este documento.

### Resumen de la invención

Según el primer aspecto de la invención, se proporciona una composición detergente para lavado de vajillas a mano, preferiblemente en forma líquida. La composición comprende un sistema tensioactivo, una proteasa y un estabilizador de enzima. La composición proporciona una limpieza excelente y es estable durante el almacenamiento.

El sistema tensioactivo de la composición de la invención comprende un tensioactivo aniónico. Los tensioactivos aniónicos contribuyen a desestabilizar las proteasas; sin embargo, durante el transcurso de este trabajo se ha descubierto sorprendentemente que el efecto de desestabilización se reduce añadiendo un tensioactivo auxiliar de tipo óxido de amina a la composición limpiadora. Por lo tanto, la composición de la invención comprende un sistema tensioactivo que comprende un tensioactivo aniónico, preferiblemente un alquilsulfato, alquil alcoxi sulfato, o una mezcla de los mismos, y un tensioactivo auxiliar de tipo óxido de amina. El sistema tensioactivo (es decir, todos los tensioactivos que están presentes en la composición) y el tensioactivo de tipo óxido de amina están en una relación de peso de 1,5:1 a 4,5:1, preferiblemente de 2:1 a 4:1, más preferiblemente de 3:1 a 4:1. Estas relaciones proporcionan buenas composiciones estables con buenas propiedades de limpieza y formación de jabonaduras.

La composición puede además comprender un tensioactivo de ion híbrido, en particular un tensioactivo de tipo betaína y/o un tensioactivo no iónico.

El tensioactivo aniónico puede ser cualquier tensioactivo limpiador aniónico, los tensioactivos aniónicos preferidos se seleccionan del grupo que consiste en alquilsulfato, alquil alcoxi sulfato, alquilbenceno sulfonato, sulfonato de parafina y mezclas de los mismos. Los tensioactivos aniónicos preferidos se seleccionan de alquilsulfato, alquil alcoxi sulfato y mezclas de los mismos, un alquil alcoxi sulfato preferido es alquil etoxi sulfato. Los tensioactivos aniónicos más preferidos para su uso en la presente memoria son tensioactivos de tipo alquil etoxi sulfato.

La composición de la invención comprende una proteasa y un estabilizador de enzima seleccionado del grupo que consiste en:

i) sales potásicas de haluros, sulfatos, sulfitos, carbonatos, hidrogenocarbonatos, nitratos, nitritos, fosfatos, formiatos, acetatos, propionatos, citratos, maleatos, tartratos, succinatos, oxalatos y lactatos;

El estabilizador de enzimas preferido para su uso en la presente memoria es acetato de potasio.

Una composición preferida según la invención comprende:

i) de 10 a 30 % en peso de la composición de tensioactivo aniónico seleccionado del grupo que comprende alquilsulfato, alquil alcoxi sulfato y mezclas de los mismos, preferiblemente el tensioactivo aniónico comprende alquil alcoxi sulfato;
ii) de 2,5 a 10 % en peso de la composición de óxido de amina;
iii) de 2,5 a 10 % en peso de la composición de betaína;
iv) de 0,001 a 0,5 % en peso de la composición de una proteasa;
v) de 0,05 a 1 % en peso de la composición de acetato de potasio; y

vi) opcionalmente una enzima adicional seleccionada del grupo que consiste en amilasa, lipasa y mezclas de las mismas.

En la presente descripción también se describe el uso de óxido de amina para estabilizar una proteasa en una composición detergente, preferiblemente una composición limpiadora para lavado de vajillas a mano, que comprende un sistema tensioactivo que comprende un tensioactivo aniónico.

Los elementos de la composición de la invención descritos con respecto al primer aspecto de la invención se aplican, cambiando lo necesario, a la presente descripción.

**Descripción detallada de la invención**

La presente invención aborda una composición limpiadora para el lavado de vajillas a mano que comprende un sistema tensioactivo, una proteasa y un estabilizador de enzima. La composición de la invención proporciona muy buena limpieza y formación de jabonaduras. La proteasa descompone las manchas proteicas que permiten que el tensioactivo acceda a las superficies sucias y evita el redepósito de las suciedades. La composición es más estable en almacenamiento que las composiciones exentas de tensioactivo de tipo óxido de amina. La invención también contempla el uso de tensioactivos auxiliares de tipo óxido de amina en una composición que comprende tensioactivo aniónico para mejorar la estabilidad de las proteasas.

La composición limpiadora

La composición limpiadora es una composición limpiadora para lavado de vajillas a mano, preferiblemente en forma líquida. Contiene de forma típica de 30 % a 95 %, preferiblemente de 40 % a 90 %, más preferiblemente de 50 % a 85 %, en peso, de un vehículo líquido en donde los otros componentes esenciales y opcionales están disueltos, dispersados o suspendidos. Un componente preferido del vehículo líquido es el agua.

Preferiblemente, el pH de la composición es de aproximadamente 6 a aproximadamente 12, más preferiblemente de aproximadamente 7 a aproximadamente 11 y, con máxima preferencia, de aproximadamente 7,5 a aproximadamente 10, medido a 25 ºC y una concentración acuosa de 10 % en agua destilada. El pH de la composición se puede ajustar mediante ingredientes modificadores de pH conocidos en la técnica.

Sistema tensioactivo

La composición limpiadora comprende de aproximadamente 1 % a aproximadamente 60 %, preferiblemente de aproximadamente 5 % a aproximadamente 50 %, más preferiblemente de aproximadamente 8 % a aproximadamente 40 % en peso de la misma de un sistema tensioactivo. El sistema tensioactivo comprende un tensioactivo aniónico, más preferiblemente, un tensioactivo aniónico seleccionado del grupo que consiste en alquilsulfato, alquil alcoxi sulfato y mezclas de los mismos. Preferiblemente, el tensioactivo aniónico comprende un tensioactivo de tipo alquil etoxi sulfato. El sistema también comprende un tensioactivo de tipo óxido de amina y, opcionalmente, un tensioactivo de ion híbrido y/o un tensioactivo no iónico. El tensioactivo de ion híbrido preferido para su uso en la presente memoria es un tensioactivo de tipo betaína, en particular una cocamidopropilbetaína. El tensioactivo no iónico preferido es un alcoxilato de alcohol, en particular un tensioactivo no iónico de etoxilato de alcohol.

Preferiblemente, la composición limpiadora de la presente invención comprende de 10 % a 30 %, más preferiblemente de 15 % a 25 % en peso de la composición total de un tensioactivo aniónico, preferiblemente el tensioactivo aniónico se selecciona del grupo que consiste en tensioactivo de tipo alquilsulfato, tensioactivo de alquil alcoxi sulfato y mezclas de los mismos, más preferiblemente el tensioactivo aniónico comprende un alquil etoxi sulfato.

Preferiblemente, la composición limpiadora de la presente invención comprende de 2,5 % a 10 %, más preferiblemente de 4 % a 8 % en peso de la composición total de un tensioactivo de tipo óxido de amina, preferiblemente un óxido de alquil dimetilamina. Preferiblemente, la relación de peso del tensioactivo aniónico al tensioactivo no iónico es de 1:1 a 5:1, preferiblemente de 2:1 a 4:1, más preferiblemente de 2,5:1 a 3,5:1. Los sistemas tensioactivos que tienen estas relaciones son muy buenos en términos de jabonaduras y proporcionan una buena limpieza, junto con la proteasa. Si la composición comprende un tensioactivo de tipo betaína, la relación de peso de óxido de amina a betaína es preferiblemente de 2:1 a 1:2, más preferiblemente de 1,5:1 a 1:1,5. Si la composición limpiadora de la presente invención comprende un tensioactivo de tipo betaína, preferiblemente comprende de 2,5 % a 10 %, más preferiblemente de 4 % a 8 % en peso de la composición total del tensioactivo de tipo betaína, preferiblemente tensioactivo de tipo cocoamidopropilbetaina.

Tensioactivo aniónico

Los tensioactivos aniónicos incluyen, aunque no de forma limitativa, los compuestos tensioactivos que contienen un grupo hidrófobo orgánico que contiene generalmente de 8 a 22 átomos de carbono o, generalmente, de 8 a 18 átomos de carbono en su estructura molecular y al menos un grupo solubilizante del agua seleccionado preferiblemente de sulfonato, sulfato, y carboxilato con el fin de formar un compuesto soluble en agua. Normalmente, el grupo hidrófobo comprenderá un grupo alquilo o acilo C 8-C 22. Dichos tensioactivos se emplean en forma de sales solubles en agua y

el catión formador de sales generalmente se selecciona de sodio, potasio, amonio, magnesio y monoalcanolamonio, dialcanolamonio o trialcanolamonio, siendo el sodio, catión el elegido de manera habitual.

El tensioactivo aniónico puede ser un único tensioactivo, pero normalmente es una mezcla de tensioactivos aniónicos. Preferiblemente, el tensioactivo aniónico comprende un tensioactivo de sulfato, más preferiblemente, un tensioactivo de sulfato seleccionado del grupo que consiste en alquilsulfato, alquilalcoxisulfato y mezclas de los mismos. Los alquilalcoxisulfatos preferidos para su uso en la presente memoria son alquiletoxisulfatos.

Tensioactivo aniónico sulfatado

Preferiblemente, el tensioactivo aniónico sulfatado es alcoxilado, más preferiblemente, un tensioactivo aniónico sulfatado ramificado alcoxilado que tiene un grado de alcoxilación de aproximadamente 0,2 a aproximadamente 4, aún más preferiblemente de aproximadamente 0,3 a aproximadamente 3, aún más preferiblemente de aproximadamente 0,4 a aproximadamente 1,5 y especialmente de aproximadamente 0,4 a aproximadamente 1. Preferiblemente, el grupo alcoxi es etoxi. Cuando el tensioactivo aniónico sulfatado es una mezcla de tensioactivos aniónicos sulfatados, el grado de alcoxilación es el grado de alcoxilación promedio en peso de todos los componentes de la mezcla (grado de alcoxilación promedio en peso). En el cálculo del grado de alcoxilación promedio en peso debe incluirse también el peso de los componentes del tensioactivo aniónico sulfatado que no tienen grupos alcoxilados.

Grado de alcoxilación promedio en peso = (x1 * grado de alcoxilación del tensioactivo 1 + x2 * grado de alcoxilación del tensioactivo 2 + ….) / (x1 + x2 + ….)

en donde x1, x2, … son los pesos en gramos de cada tensioactivo aniónico sulfatado de la mezcla y el grado de alcoxilación es el número de grupos alcoxi en cada tensioactivo aniónico sulfatado.

Preferiblemente, el grupo de ramificación es un alquilo. Normalmente, el alquilo se selecciona de metilo, etilo, propilo, butilo, pentilo, grupos alquilo cíclicos y mezclas de los mismos. Podrían estar presentes ramificaciones alquilo individuales o múltiples en la cadena hidrocarbilo principal del(de los) alcohol(es) de partida utilizado(s) para producir el tensioactivo aniónico sulfatado usado en el detergente de la invención. Con máxima preferencia, el tensioactivo aniónico sulfatado ramificado se selecciona de alquilsulfatos, alquil etoxi sulfatos, y mezclas de los mismos.

El tensioactivo aniónico sulfatado ramificado puede ser un solo tensioactivo aniónico o una mezcla de tensioactivos aniónicos. En el caso de un único tensioactivo, el porcentaje de ramificación se refiere al porcentaje en peso de las cadenas de hidrocarbilo que están ramificadas en el alcohol original a partir del cual se deriva el tensioactivo.

En el caso de una mezcla tensioactiva, el porcentaje de ramificación es el promedio en peso y se define según la siguiente fórmula:

Promedio en peso de la ramificación (%)= [(x1 * % en peso de alcohol ramificado 1 en alcohol 1 + x2 * % en peso de alcohol ramificado 2 en alcohol 2 + ….) / (x1 + x2 + ….)] * 100

en donde x1, x2, … son el peso en gramos de cada alcohol en la mezcla de alcohol total de los alcoholes que se utilizaron como materiales de partida del tensioactivo aniónico para el detergente de la invención. En el cálculo del grado de ramificación promedio en peso, debería de incluirse también el peso de los componentes del tensioactivo aniónico que no tienen grupos ramificados.

Los tensioactivos de tipo sulfato adecuados para usar en la presente memoria contienen sales solubles en agua de alquilo o hidroxialquilo C8-C18, sulfato y/o éter sulfato. Los contraiones adecuados incluyen un catión de metal alcalino o amonio o amonio sustituido, pero preferiblemente sodio.

Los tensioactivos de tipo sulfato se pueden seleccionar de alquil sulfatos (AS) primarios, de cadena ramificada y al azar C8-C18; alquilsulfatos C8-C18 secundarios (2,3); alquil alcoxi sulfatos (AExS) C8-C18 en donde preferiblemente x es de 1-30 en los que el grupo alcoxi podría seleccionarse de etoxi, propoxi, butoxi o incluso grupos alcoxi superiores y mezclas de los mismos.

Los alquilsulfatos y los alquilalcoxisulfatos están comercialmente disponibles con una variedad de longitudes de cadena, etoxilación y grados de ramificación. Los sulfatos comercialmente disponibles incluyen los basados en alcoholes Neodol, de Shell, Lial – Isalchem y Safol de Sasol, alcoholes naturales, de The Procter & Gamble Chemicals.

Preferiblemente, el tensioactivo aniónico comprende al menos 50 %, más preferiblemente al menos 60 % y especialmente al menos 70 % de un tensioactivo de tipo sulfato en peso del tensioactivo aniónico. Los detergentes especialmente preferidos desde un punto de vista de la limpieza son aquellos en los que el tensioactivo aniónico comprende más de 50 %, más preferiblemente al menos 60 % y especialmente al menos 70 % en peso del mismo de tensioactivo de tipo sulfato y el tensioactivo de tipo sulfato se selecciona del grupo que consiste en alquilsulfatos, alquil etoxi sulfatos y mezclas de los mismos. Aún más preferidos son aquellos en los que el tensioactivo aniónico es un alquil etoxi sulfato con un grado de etoxilación de aproximadamente 0,2 a aproximadamente 3, más

preferiblemente de aproximadamente 0,3 a aproximadamente 2, aún más preferiblemente de aproximadamente 0,4 a aproximadamente 1,5 y, especialmente, de aproximadamente 0,4 a aproximadamente 1. También son preferidos tensioactivos aniónicos que tienen un nivel de ramificación de aproximadamente 5 % a aproximadamente 40 %, aún más preferiblemente de aproximadamente 10 % a 35 % y, especialmente, de aproximadamente 20 % a 30 %.

Tensioactivo de tipo sulfonato

Los tensioactivos de tipo sulfonato adecuados para su uso en la presente memoria incluyen sales solubles en agua de alquilo o hidroxialquilo C8-C18 sulfonatos; alquil benceno sulfonatos (LAS) C11-C18, alquilbencenosulfonato modificado (MLAS), según se describe en los documentos WO 99/05243, WO 99/05242, WO 99/05244, WO 99/05082, WO 99/05084, WO 99/05241, WO 99/07656, WO 00/23549, y WO 00/23548; metil-éster sulfonato (MES); y sulfonato de alfaolefina (AOS). Estos también incluyen los sulfonatos de parafina que pueden ser monosulfonatos y/o disulfonatos, obtenidos al sulfonar parafinas de 10 a 20 átomos de carbono. El tensioactivo de tipo sulfonato también incluye tensioactivos de alquil gliceril sulfonato.

Tensioactivo auxiliar de tipo óxido de amina

Los óxidos de amina preferidos son los óxidos de alquildimetilamina u óxido de alquilamidopropildimetilamina, más preferiblemente óxido de alquildimetilamina y especialmente óxido de cocodimetilamino. El óxido de amina puede tener un resto alquilo lineal o ramificado en mitad de la cadena. Los óxidos de amina lineales típicos incluyen los óxidos de amina solubles en agua que contienen un resto alquilo R1 C8-18 y 2 restos R2 y R3 seleccionados del grupo que consiste en grupos alquilo C1-3 y grupos hidroxialquilo C1-3. Preferiblemente, el óxido de amina se caracteriza por la fórmula R1 – N(R2)(R3) O en donde R1 es un alquilo C8-18, y R2 y R3 se seleccionan del grupo que consiste en metilo, etilo, propilo, isopropilo, 2-hidroxetietilo, 2-hidroxipropilo y 3-hidroxipropilo. Los tensioactivos de tipo óxido de amina lineales, pueden incluir en particular óxidos de alquildimetilamina C10-C18 lineales y óxidos de alcoxietildihidroxietilamina C8-C12 lineales. Los óxidos de amina preferidos incluyen los óxidos de alquil C10 dimetilamina lineales, alquil C10-C12 dimetilamina lineales, y alquil C12-C14 dimetilamina lineales. En la presente memoria “ramificado en mitad de la cadena” significa que el óxido de amina tiene n1 átomos de carbono con una ramificación alquilo en el resto alquilo que tiene n2 átomos de carbono. La ramificación alquilo está ubicada en el carbono α a partir del nitrógeno situado en el resto alquilo. Este tipo de ramificación del óxido de amina también se conoce en la técnica como un óxido de amina interno. La suma total de n1 y n2 es de 10 a 24 átomos de carbono, preferiblemente de 12 a 20 y, más preferiblemente, de 10 a 16. El número de átomos de carbono para el resto alquilo (n1) debe ser aproximadamente el mismo número de átomos de carbono que en el alquilo (n2) ramificado de forma que el resto alquilo y el alquilo ramificado sean simétricos. En la presente memoria “simétrico” significa que | n1-n2 | es inferior o igual a 5, preferiblemente 4 y con máxima preferencia de 0 a 4 átomos de carbono en al menos 50 % en peso, más preferiblemente al menos 75 % en peso a 100 % en peso de los óxidos de amina ramificados en mitad de la cadena para su uso en la presente invención.

El óxido de amina además comprende dos restos, seleccionados independientemente entre sí, de un alquilo C1-3, un grupo hidroxialquilo C1-3 o un grupo poli(óxido de etileno) que contiene un promedio de aproximadamente 1 a aproximadamente 3 grupos de óxido de etileno. Preferiblemente los dos restos se seleccionan de un alquilo C1-3, más preferiblemente ambos se seleccionan como un alquilo C1.

Tensioactivo de ion híbrido

Otros tensioactivos adecuados incluyen betaínas, tal como alquilbetaínas, alquilamidobetaína, amidazoliniobetaína, sulfobetaína (sultaínas INCI), así como la fosfobetaína y, preferiblemente, se corresponden con la fórmula (I):

$$R1\text{-}[CO\text{-}X\ (CH2)n]x\text{-}N+(R2)(R3)\text{-}(CH2)m\text{-}[CH(OH)\text{-}CH2]y\text{-}Y\text{-} \quad (I)$$

en donde

R1 es un residuo alquilo saturado o insaturado C6-22, preferiblemente residuo alquilo C8-18, en particular un residuo alquilo C10-16 saturado, por ejemplo, un residuo alquilo C12-14 saturado;

X es NH, NR4 con residuo alquilo C1-4 R4, O o S,

n un número de 1 a 10, preferiblemente de 2 a 5, en particular 3,

x 0 o 1, preferiblemente 1,

R2, R3 son, independientemente, un residuo alquilo C1-4, potencialmente sustituido con hidroxilo, tal como hidroxietilo, preferiblemente, metilo.

m un número de 1 a 4, en particular 1, 2 o 3,

y 0 o 1, e

Y es COO, SO3, OPO(OR5)O o P(O)(OR5)O, donde R5 es un átomo de hidrógeno H o un residuo alquilo C1-4.

Son betaínas preferidas las alquilbetaínas de Fórmula (Ia), la alquilamidopropilbetaína de Fórmula (Ib), las sulfobetaínas de Fórmula (Ic) y la amidosulfobetaína de Fórmula (Id);

R1-N+(CH3)2-CH2COO- (Ia)

R1-CO-NH(CH2)3-N+(CH3)2-CH2COO- (Ib)

R1-N+(CH3)2-CH2CH(OH)CH2SO3- (Ic)

R1-CO-NH-(CH2)3-N+(CH3)2-CH2CH(OH)CH2SO3- (Id) en las que R11 tiene el mismo significado que en la Fórmula I. Las betaínas particularmente preferidas son la Carbobetaína [en donde Y-=COO-], en particular la Carbobetaína de la Fórmula (Ia) e (Ib), más preferidas son la Alquilamidobetaína de la Fórmula (Ib).

Son ejemplos de betaínas y sulfobetaína adecuadas los siguientes [designaciones según INCI]: Almondamidopropilo de betaínas, Apricotamidopropil betaínas, Avocadamidopropilo de betaínas, Babassuamidopropilo de betaínas, Behenam idopropil betaínas, Behenilo de betaínas, betaínas, Canolam idopropilo betaínas, Caprilo/Capram idopropilo betaínas, Carnitina, Cetilo de betaínas, Cocamidoetilo de betaínas, Cocam idopropil betaínas, Cocam idopropil Hidroxisultaína, Coco betaínas, Coco Hidroxisultaína, Coco/Oleam idopropil betaínas, Coco Sultaína, Decilo de betaínas, Dihidroxietil Oleíl Glicinato, Dihidroxietil Glicinato de soja, Dihidroxietil Estearil Glicinato, Dihidroxietil Seboil Glicinato, Dimeticona Propilo de PG-betaínas, Erucam idopropil Hidroxisultaína, Seboílo Hidrogenado de betaínas, Isostearam idopropil betaínas, Lauram idopropil betaínas, Laurilo de betaínas, Lauril Hidroxisultaína, Lauril Sultaína, Milkam idopropil betaínas, Minkamidopropil de betaínas, Miristam idopropil betaínas, Miristilo de betaínas, Oleam idopropil betaínas, Oleam idopropil Hidroxisultaína, Oleílo de betaínas, Olivamidopropil de betaínas, Palmam idopropil betaínas, Palmitam idopropil betaínas, Palmitoil Carnitina, Palm Kernelam idopropil betaínas, Politetrafluoroetilen Acetoxipropilo de betaínas, Ricinoleam idopropil betaínas, Sesam idopropil betaínas, Soyam idopropil betaínas, Estearam idopropil betaínas, Estearilo de betaínas, Seboilam idopropil betaínas, Seboilam idopropil Hidroxisultaína, Seboilo de betaínas, Seboil Dihidroxietilo de betaínas, Undecilenam idopropil betaínas y Germamidopropil betaínas de trigo.

Un tipo de betaína preferida es, por ejemplo, la Cocoamidopropilbetaína.

Tensioactivo no iónico

Un tensioactivo no iónico, cuando está presente, está comprendido en una cantidad típica de 0,1 % a 40 %, preferiblemente de 0,2 % a 20 %, con máxima preferencia de 0,5 % a 10 % en peso de la composición. Los tensioactivos no iónicos adecuados incluyen los productos de condensación de alcoholes alifáticos con de 1 a 25 moles de óxido de etileno. La cadena alquílica del alcohol alifático puede ser lineal o ramificada, primaria o secundaria y generalmente contiene de 8 a 22 átomos de carbono. Son especialmente preferidos los productos de condensación de alcoholes que tienen un grupo alquilo que contiene de 10 a 18 átomos de carbono, preferiblemente de 10 a 15 átomos de carbono con una cantidad de 2 a 18 moles, preferiblemente de 2 a 15, más preferiblemente 5-12 de óxido de etileno por mol de alcohol. Los tensioactivos iónicos muy preferidos son los productos de condensación de los alcoholes Guerbet con de 2 a 18 moles, preferiblemente de 2 a 15 moles, más preferiblemente de 5-12 moles de óxido de etileno por mol de alcohol.

Otros tensioactivos no iónicos adecuados para su uso en la presente memoria incluyen éteres de poliglicol de alcoholes grasos, alquilpoliglucósidos y glucamidas de ácido graso.

Proteasa

La composición de la invención comprende una proteasa. La proteasa está presente en la composición de la invención en un nivel preferido de aproximadamente 0,0001 a aproximadamente 1 %, más preferiblemente de aproximadamente 0,001 a aproximadamente 0,5 % y especialmente de aproximadamente 0,005 a aproximadamente 0,3 % de proteasa activa en peso de la composición.

Las proteasas adecuadas incluyen aquellas de origen bacteriano, fúngico, vegetal, vírico o animal p. ej., de origen vegetal o microbiano. Se prefiere las de origen microbiano. Se incluyen los mutantes modificados químicamente u obtenidos mediante ingeniería de proteínas. Puede ser una proteasa alcalina, tal como una serinaproteasa o una metaloproteasa. Una serinaproteasa puede ser por ejemplo de la familia S1, tal como tripsina, o de la familia S8 tal como subtilisina. Una proteasa de las metaloproteasas puede ser, por ejemplo, una termolisina de p. ej., la familia M4 u otra metaloproteasa tal como las de las familias M5, M7 o M8.

El término “subtilasas” se refiere a un subgrupo de serinaproteasas según Siezen y col, 1991, Protein Engng. 4: 719-737 y Siezen y col., 1997, Protein Science 6: 501-523. Las serinaproteasas son un subgrupo de proteasas

caracterizado por tener una serina en el sitio activo, que forma un aducto covalente con el sustrato. Las subtilasas pueden dividirse en 6 subdivisiones, es decir, la familia Subtilisina, la familia Termitasa, La familia de la Proteinasa K, la familia de peptidasas Lantibióticas, la familia Kexina y la familia Pirolisina.

Ejemplos de subtilases son las derivadas de Bacillus, tales como Bacillus lentus, B. alkalophilus, B. subtilis, B. amyloliquefaciens, Bacillus pumilus y Bacillus gibsonii descritas en; US-7.262.042 y WO 2009/021867, y subtilisina lentus, subtilisina Novo, subtilisina Carlsberg, Bacillus licheniformis, subtilisina BPN', subtilisina 309, subtilisina 147 y subtilisina 168 descritas en WO 89/06279 y la proteasa PD138 descrita en (WO 93/18140). Otras proteasas útiles pueden ser las descritas en WO 92/175177, WO 01/16285, WO 02/026024 y WO 02/016547. Los ejemplos de proteasas del tipo tripsina son tripsina (p. ej., de origen porcino o bovino), y la proteasa de Fusarium descrita en WO 89/06270, WO 94/25583 y WO 2005/040372 y las proteasas de quimiotripsina derivadas de Cellumonas descritas en WO 2005/052161 y WO 2005/052146.

Una proteasa preferida adicional es la proteasa alcalina de Bacillus lentus DSM 5483, como se describe, por ejemplo, en el documento WO 95/23221, y las variantes de la misma que se describen en los documentos WO 92/21760, WO 95/23221, EP-1921 147 y EP-1921 148.

Los ejemplos de metaloproteasas son la metaloproteasa neutra que se describe en WO 2007/044993 (Genencor Int.) tal como las derivadas de Bacillus amyloliquefaciens.

Los ejemplos de proteasas útiles son las variantes descritas en: W092/19729, WO96/034946, WO98/201 15, WO98/201 16, WO99/01 1768, WO01/44452, WO03/006602, WO2004/03186, WO2004/041979, WO2007/006305, WO201 1/036263, WO201 1/036264, especialmente las variantes con sustituciones en una o más de las siguientes posiciones: 3, 4, 9, 15, 27, 36, 57, 68, 76, 87, 95, 96, 97, 98, 99, 100, 101, 102, 103, 104, 106, 1 18, 120, 123, 128, 129, 130, 160, 167, 170, 194, 195, 199, 205, 206, 217, 218, 222, 224, 232, 235, 236, 245, 248, 252 y 274 utilizando la numeración BPN'. Las variantes de subtilasas más preferidas pueden comprender las mutaciones: S3T, V4I, S9R, A15T, K27R, *36D, V68A, N76D, N87S,R, *97E, A98S, S99G,D,A, S99AD, S101 G,M,R S103A, V104I,Y,N, S106A, G1 18V,R, H120D,N, N123S, S128L, P129Q, S130A, G160D, Y167A, R170S, A194P, G195E, V199M, V205I, L217D, N218D, M222S, A232V, K235L, Q236H, Q245R, N252K, T274A (utilizando la numeración BPN').

Las enzimas proteasas adecuadas comercialmente disponibles incluyen las comercializadas con los nombres comerciales Alcalase™, Duralase™, Durazym™, Relase™, Relase™ Ultra, Savinase™, Savinase™ Ultra, Primase™, Polarzyme™, Kannase™, Liquanase™, Liquanase™ Ultra, Ovozyme™, Coronase™, Coronase™ Ultra, Neutrase™, Everlase™ y Esperase™ (Novozymes A/S), las comercializadas con el nombre comercial Maxatase™, Maxacal™, Maxapem™, Purafect™, Purafect Prime™, Preferenz™, Purafect MA™, Purafect Ox™, Purafect OxP™, Puramax™, Properase™, Effectenz™, FN2™, FN3™, FN4™, Excellase™, Opticlean™ y Optimase™ (Danisco/DuPont), Axapem™ (Gist-Brocases N.V.), BLAP (secuencia mostrada en la figura 29 de US-5352604) y variantes de las mismas (Henkel AG) y KAP {Bacillus alkalophilus subtilisin) de Kao.

Estabilizante enzimático

La proteasa de la composición de la invención se estabiliza con el tensioactivo auxiliar de tipo óxido de amina y se estabiliza adicionalmente mediante el estabilizador de enzima. La composición de la invención comprende al menos 0,05 %, preferiblemente al menos 0,15 %, más preferiblemente al menos 0,25 % y con máxima preferencia, al menos 0,35 % en peso de la composición del estabilizador de enzima. La composición comprende preferiblemente de 0,05 a 4 %, más preferiblemente de 0,1 a 3 %, más preferiblemente de 0,15 a 2 % y especialmente de 0,20 a 1 % o de 0,25 a 0,5 % en peso de la composición del estabilizador de enzima.

El estabilizador de enzima se selecciona preferiblemente seleccionado del grupo que consiste en sales potásicas de haluros, sulfatos, sulfitos, carbonatos, hidrogenocarbonatos, nitratos, nitritos, fosfatos, acetatos, propionatos, citratos, maleatos, tartratos, succinatos, oxalatos, lactatos y mezclas de los mismos, preferiblemente seleccionado del grupo que consiste en cloruro de potasio, sulfato de potasio, acetato de potasio, formiato de potasio, propionato de potasio, lactato de potasio y mezclas de los mismos, más preferiblemente acetato de potasio, cloruro de potasio y mezclas de los mismos, con máxima preferencia acetato de potasio.

Sin formar parte de la invención reivindicada, se describen en la presente descripción los inhibidores de subtilisina, que son aldehídos o cetonas que tienen la fórmula $P\text{-}(A)_y\text{-}L\text{-}(B)_x\text{-}B°\text{-}R^*$ o un aducto de hidrosulfito de dicho aldehído, en donde:

a) $R^*$ es H (hidrógeno), $CH_3$, $CX_3$, $CHX_2$ o $CH_2X$;
b) X es un átomo de halógeno;
c) B° es un único residuo de aminoácido en configuración L o D de fórmula -NH-CH(R)-C(=O)-
d) x es 1, 2 o 3;
e) $B_x$ es independientemente un único residuo de aminoácidos, cada uno conectado al siguiente B o B° mediante su extremo C;
f) L está ausente o es independientemente un grupo enlazador de fórmula -C(=O)-, -C(=O)-C(=O)-, -C(=S)-, -C(=S)-C(=S)- o -C(=S)-C(=O)-;

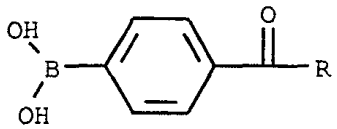
g) A está ausente si L está ausente o es independientemente un único residuo de aminoácidos conectado a L mediante el extremo *N* del aminoácido;
h) P se selecciona del grupo que consiste en hidrógeno o si L está ausente, un grupo de protección en el extremo *N*;
i) y es 0, 1 o 2,
j) R se selecciona, independientemente entre sí, del grupo que consiste en alquilo $C_{1-6}$, arilo $C_{6-10}$ o arilalquilo $C_{7-10}$ opcionalmente sustituidos con uno o más sustituyentes R' iguales o diferentes;
k) R' se selecciona, independientemente entre sí, del grupo que consiste en halógeno, -OH, -OR", -SH, -SR", $-NH_2$, -NHR", $-NR"_2$, $-CO_2H$, $-CONH_2$, -CONHR", $-CONR"_2$, $-NHC(=N)NH_2$; e
i) R" es un grupo alquilo $C_{1-6}$,
m) x puede ser 1, 2 o 3.

Dicho inhibidor podría ser un aldehído que tiene la fórmula $P-B^2-B^1-B°-H$ o un aducto que tiene la fórmula $P-B^2-B^1-N(H)-CHR-CHOH-SO_3M$, en donde
a) H es hidrógeno;
b) B° es un único residuo de aminoácido en configuración L o D de fórmula -NH-CH(R)-C(=O)-;
c) $B^1$ y $B^2$ son independientemente residuos de aminoácidos individuales;
d) R se selecciona, independientemente entre sí, del grupo que consiste en alquilo $C_{1-6}$, arilo $C_{6-10}$ o arilalquilo $C_{7-10}$ opcionalmente sustituidos con uno o más sustituyentes R' iguales o diferentes;
e) R' se selecciona, independientemente entre sí, del grupo que consiste en halógeno, -OH, -OR", -SH, -SR", $-NH_2$, -NHR", $-NR"_2$, $-CO_2H$, $-CONH_2$, -CONHR", $-CONR"_2$, $-NHC(=N)NH_2$;
f) R" es un grupo alquilo $C_{1-6}$; y
g) P es un grupo protector del extremo N. Se describen los siguientes grupos funcionales:
R es tal que B° = -NH-CH(R)-C(=0)- es Phe, Tyr o Leu.
$B^1$ es Ala, Gly o Val.
$B^2$ es Arg, Phe, Tyr o Trp.
x=2, L está ausente, A está ausente, y P es P-metoxicarbonilo (Moc) o benciloxicarbonilo (Cbz).

Dicho inhibidor podría ser Cbz-Arg-Ala-Tyr-H, Ac-Gly-Ala-Tyr-H, Cbz-Gly-Ala-Tyr-H, Cbz-Gly-Ala-Tyr-$CF_3$, Cbz-Gly-Ala-Leu-H, Cbz-Val-Ala-Leu-H, Cbz-Val-Ala-Leu-$CF_3$, Moc-Val-Ala-Leu-$CF_3$, Cbz-Gly-Ala-Phe-H, Cbz-Gly-Ala-Phe-$CF_3$, Cbz-Gly-Ala-Val-H, Cbz-Gly-Gly-Tyr-H, Cbz-Gly-Gly-Phe-H, Cbz-Arg-Val-Tyr-H, Cbz-Leu-Val-Tyr-H, Ac-Leu-Gly-Ala-Tyr-H, Ac-Phe-Gly-Ala-Tyr-H, Ac-Tyr-Gly-Ala-Tyr-H, Ac-Phe-Gly-Ala-Leu-H, Ac-Phe-Gly-Ala-Phe-H, Ac-Phe-Gly-Val-Tyr-H, Ac-Phe-Gly-Ala-Met-H, Ac-Trp-Leu-Val-Tyr-H, MeO-CO-Val-Ala-Leu-H, MeNCO-Val-Ala-Leu-H, MeO-CO-Phe-Gly-Ala-Leu-H, MeO-CO-Phe-Gly-Ala-Phe-H, $MeSO_2$-Phe-Gly-Ala-Leu-H, $MeSO_2$-Val-Ala-Leu-H, $PhCH_2O$-P(OH)(O)-Val-Ala-Leu-H, $EtSO_2$-Phe-Gly-Ala-Leu-H, $PhCH_2SO_2$-Val-Ala-Leu-H, $PhCH_2O$-P(OH)(O)-Leu-Ala-Leu-H, $PhCH_2O$-P(OH)(O)-Phe-Ala-Leu-H, o MeO-P(OH)(O)-Leu-Gly-Ala-Leu-H o un aducto de hidrosulfito de cualquiera de los mismos, en donde Cbz es benciloxicarbonilo y Moc es metoxicarbonilo.

El inhibidor podría ser Cbz-Gly-Ala-Tyr-H o Moc-Val-Ala-Leu-H, o un aducto de hidrosulfito de los anteriores, en donde Cbz es benciloxicarbonilo y Moc es metoxicarbonilo; o el inhibidor podría ser Cbz-Gly-Ala-Tyr-H, o un aducto de hidrosulfito de los anteriores, en donde Cbz es benciloxicarbonilo.

También se describen ácidos fenilborónicos que incluyen los de la siguiente fórmula




donde R se selecciona del grupo que consiste en hidrógeno, hidroxi, alquilo $C_{1-6}$, alquilo $C_{1-6}$ sustituido, alquenilo $C_{1-6}$ y alquenilo $C_{1-6}$ sustituido. Preferiblemente, el ácido fenilborónico es ácido 4-formil-fenilborónico.

Enzimas adicionales

La una o varias enzimas adicionales que pueden estar comprendidas en la composición de la invención incluyen una o más enzimas tales como cutinasa, lipasa, catalasa, amilasa, carbohidrasa, celulasa, pectinasa, mananasa, arabinasa, galactanasa, xilanasa, perhidrolasa, oxidasa, p. ej., lacasa, y/o peroxidasa.

Una combinación preferida de enzimas comprende una proteasa y una amilasa o una proteasa y una lipasa y amilasa. Opcionalmente, la composición comprende una catalasa. Cuando están presentes, las enzimas adicionales pueden estar presentes en niveles de 0,00001 a 2 % en peso, de 0,0001 a 1 % en peso o de 0,001 a 0,5 % en peso de proteína enzimática en peso de la composición.

Amilasas: Las amilasas adecuadas incluyen alfa-amilasas y/o glucoamilasas y pueden ser de origen bacteriano o fúngico. Se incluyen los mutantes modificados químicamente u obtenidos mediante ingeniería de proteínas. Las

amilasas incluyen, por ejemplo, alfa-amilasas obtenidas a partir de Bacillus, p. ej., una cepa especial de Bacillus licheniformis, descrita en mayor detalle en el documento GB-1.296.839.

Las amilasas adecuadas incluyen amilasas que tienen Id. de sec. n.°: 2 en WO 95/10603 o variantes que tienen 90 % de identidad de secuencia con la Id. de sec. n.°: 3 de estas. Las variantes preferidas se describen en WO 94/02597, WO 94/18314, WO 97/43424 y Id. de sec. n.° 4 de WO 99/019467, dichas variantes con sustituciones en una o más de las siguientes posiciones: 15, 23, 105, 106, 124, 128, 133, 154, 156, 178, 179, 181, 188, 190, 197, 201, 202, 207, 208, 209, 21 1, 243, 264, 304, 305, 391, 408, y 444.

Las diferentes amilasas adecuadas incluyen amilasas que tienen Id. de sec. n.°: 6 del documento WO 02/010355 o las variantes de las mismas que tienen 90 % de identidad de la secuencia con la Id. de sec. n.°: 6. Las variantes preferidas de Id. de sec. n.°: 6 son las que tienen una deleción en las posiciones 181 y 182 y una sustitución en la posición 193. Otras amilasas que son adecuadas son las alfa-amilasas híbridas que comprenden los restos 1-33 de la alfa-amilasa derivada de B. amyloliquefaciens que se muestra en Id. de sec. n.°: 6 de WO 2006/066594 y los restos 36-483 de la alfa-amilasa de B. licheniformis que se muestra en Id. de sec. n.°: 4 de WO 2006/066594 o las variantes que tienen 90 % de identidad de la secuencia con la misma. Las variantes preferidas de esta alfa-amilasa híbrida son aquellas que tienen una sustitución, una deleción o una inserción en una o más de las siguientes posiciones: G48, T49, G107, H156, A181, N190, M197, 1201, A209 y Q264. Las variantes más preferidas de la alfa-amilasa híbrida comprenden los restos 1 -33 de la alfa-amilasa derivada de B. amyloliquefaciens que se muestra en Id. de sec. n.°: 6 de WO 2006/066594 y los restos 36-483 de Id. de sec. n.°: 4 son las que tienen las sustituciones:

M197T;

H156Y+A181T+N190F+A209V+Q264S; o

G48A+T49I+G107A+H156Y+A181T+N190F+I201 F+A209V+Q264S.

Las amilasas adicionales que son adecuadas son las amilasas que tienen Id. de sec. n.°: 6 en WO99/019467 o las variantes de las mismas que tienen 90 % de identidad de la secuencia con la Id. de sec. n.°: 6. Las variantes preferidas de Id. de sec. n.°: 6 son las que tienen una sustitución, una deleción o una inserción en una o más de las siguientes posiciones: R181, G182, H183, G184, N195, I206, E212, E216 y K269. Las amilasas particularmente preferidas son las que tienen una deleción en las posiciones R181 y G182, o las posiciones H183 y G184.

Las amilasas adicionales que se pueden utilizar son las que tienen Id. de sec. n.°: 1, Id. de sec. n.°: 3, Id. de sec. n.°: 2 o Id. de sec. n.°: 7 de WO 96/023873 o las variantes de las mismas que tienen 90 % de identidad de la secuencia con Id. de sec. n.°: 1, Id. de sec. n.°: 2, Id. de sec. n.° 3 o Id. de sec. n.°: 7. Las variantes preferidas de Id. de sec. n.°: 1, Id. de sec. n.°: 2, Id. de sec. n.° 3 o Id. de sec. n.°: 7 son las que tienen una sustitución, una deleción o una inserción en una o más de las siguientes posiciones: 140, 181, 182, 183, 184, 195, 206, 212, 243, 260, 269, 304 y 476, utilizando Id. de sec. n.° 2 de WO 96/023873 para la numeración. Las variantes más preferidas son las que tienen una deleción en dos posiciones seleccionadas de 181, 182, 183 y 184, tales como 181 y 182, 182 y 183, o las posiciones 183 y 184. Las variantes de amilasas más preferidas de Id. de sec. n.°: 1, Id. de sec. n.°: 2 o Id. de sec. n.°: 7 son aquellas que tienen una deleción en las posiciones 183 y 184 y una sustitución en una o más de las posiciones 140, 195, 206, 243, 260, 304 y 476.

Otras amilasas que se pueden usar son las amilasas que tienen Id. de sec. n.°: 2 de WO 08/153815, Id. de sec. n.°: 10 en WO 01/66712 o las variantes de las mismas que tienen 90 % de identidad de la secuencia con la Id. de sec. n.°: 2 de WO 08/153815 o 90 % de identidad de la secuencia con la Id. de sec. n.°: 10 en WO 01/66712. Las variantes preferidas de Id. de sec. n.°: 10 en WO 01/66712 son las que tienen una sustitución, una deleción o una inserción en una o más de las siguientes posiciones: 176, 177, 178, 179, 190, 201, 207, 21 1 y 264.

Las amilasas adecuadas adicionales son las amilasas que tienen Id. de sec. n.°: 2 de WO 09/061380 o las variantes que tienen 90 % de identidad de la secuencia con la Id. de sec. n.°: 2 de las mismas. Las variantes preferidas de Id. de sec. n.°: 2 son las que tienen un truncamiento del extremo C-y/o una sustitución, una deleción o una inserción en una o más de las siguientes posiciones: Q87, Q98, S125, N128, T131, T165, K178, R180, S181. T182, G183, M201, F202, N225, S243, N272, N282, Y305, R309, D319, Q320, Q359, K444 y G475. Las variantes más preferidas de Id. de sec. n.°: 2 son las que tienen la sustitución en una o más de las siguientes posiciones: Q87E,R, Q98R, S125A, N128C, T131 I, T165I, K178L, T182G, M201 L, F202Y, N225E,R, N272E,R, S243Q,A,E,D, Y305R, R309A, Q320R, Q359E, K444E y G475K y/o una deleción en la posición R180 y/o S181 o de T182 y/o G183. Las variantes de amilasas más preferidas de Id. de sec. n.°: 2 son las que tienen las sustituciones:

N128C+K178L+T182G+Y305R+G475K;

N128C+K178L+T182G+F202Y+Y305R+D319T+G475K;

S125A+N128C+K178L+T182G+Y305R+G475K; o

S125A+N128C+T131 I+T165I+K178L+T182G+Y305R+G475K

en donde las variantes están truncadas en el extremo C y comprenden además opcionalmente una sustitución en la posición 243 y/o una deleción en la posición 180 y/o la posición 181.

Las amilasas adecuadas adicionales son las amilasas que tienen Id. de sec. n.°: 1 de W013184577 o las variantes que tienen 90 % de identidad de la secuencia con la Id. de sec. n.°: 1 de las mismas. Las variantes preferidas de Id. de sec. n.°: 1 son las que tienen una sustitución, una deleción o una inserción en una o más de las siguientes posiciones: K176, R178, G179, T180, G181, E187, N192, M199, I203, S241, R458, T459, D460, G476 y G477. Las variantes más preferidas de Id. de sec. n.°: 1 son las que tienen la sustitución en una o más de las siguientes posiciones: K176L, E187P, N192FYH, M199L, I203YF, S241 QADN, R458N, T459S, D460T, G476K y G477K y/o una deleción en la posición R178 y/o S179 o de T180 y/o G181. Las variantes de amilasas más preferidas de Id. de sec. n.°: 1 son las que tienen las sustituciones:

E187P+I203Y+G476K

E187P+I203Y+R458N+T459S+D460T+G476K

en donde las variantes comprenden además opcionalmente una sustitución en la posición 241 y/o una deleción en la posición 178 y/o la posición 179.

Las amilasas adecuadas adicionales son las amilasas que tienen Id. de sec. n.°: 1 del documento W010104675 o las variantes que tienen 90 % de identidad de la secuencia con la Id. de sec. n.°: 1 de las mismas. Las variantes preferidas de Id. de sec. n.°: 1 son las que tienen una sustitución, una deleción o una inserción en una o más de las siguientes posiciones: N21, D97, V128, K177, R179, S180, 1181, G182, M200, L204, E242, G477 y G478. Las variantes más preferidas de Id. de sec. n.°: 1 son las que tienen la sustitución en una o más de las siguientes posiciones: N21 D, D97N, V128I K177L, M200L, L204YF, E242QA, G477K y G478K y/o una deleción en la posición R179 y/o S180 o de 1181 y/o G182. Las variantes de amilasas más preferidas de Id. de sec. n.°: 1 son las que tienen las sustituciones:

N21D+D97N+V128I

en donde las variantes comprenden, además, opcionalmente una sustitución en la posición 200 y/o una deleción en la posición 180 y/o la posición 181.

Otras amilasas adecuadas son las alfa-amilasas que tienen Id. de sec. n.°: 12 en WO01/66712 o una variante que tiene al menos 90 % de identidad con la Id. de sec. n.°: 12. Las variantes de amilasas preferidas son las que tienen una sustitución, una deleción o una inserción en una o más de las siguientes posiciones de Id. de sec. n.°: 12 en WO01/66712: R28, R1 18, N174; R181, G182, D183, G184, G186, W189, N195, M202, Y298, N299, K302, S303, N306, R310, N314; R320, H324, E345, Y396, R400, W439, R444, N445, K446, Q449, R458, N471, N484. Las amilasas especialmente preferidas incluyen variantes que tienen una deleción de D183 y G184 y que tienen las sustituciones R1 18K, N195F, R320K y R458K, y una variante que tiene además sustituciones en una o más posiciones seleccionadas del grupo: M9, G149, G182, G186, M202, T257, Y295, N299, M323, E345 y A339, lo más preferido, una variante que tiene adicionalmente sustituciones en todas estas posiciones.

Otros ejemplos son variantes de amilasas tales como las descritas en WO2011/098531, WO2013/001078 y WO2013/001087.

Las amilasas comercialmente disponibles son Duramyl™, Termamyl™, Fungamyl™, Stainzyme™, Stainzyme Plus™, Natalase™, Liquozyme X™ y BAN™ (de Novozymes A S), y Rapidase™, Purastar™/Effectenz™, Powerase™, Preferenz S1000™, Preferenz S100™ y Preferenz S1 10™ (de Genencor International Inc./DuPont).

Lipasas y Cutinasas: Las lipasas y cutinasas adecuadas incluyen las de origen bacteriano o fúngico. Se incluyen las enzimas mutantes modificadas químicamente u obtenidas mediante ingeniería de proteínas. Los ejemplos incluyen lipasa de Thermomyces, p. ej., T. lanuginosus (denominada anteriormente Humicola lanuginosa) como se describe en los documentos EP-258068 y EP-305216, cutinasa de Humicola, p. ej., H. insolens (documento WO96/13580), lipasa de cepas de Pseudomonas (algunos de estas reciben ahora el nombre de Burkholderia), p. ej., P. alcaligenes o P. pseudoalcaligenes (documento EP-218272), P. cepacia (documento EP-331376), P. sp. cepa SD705 (documentos WO95/06720 y WO96/27002), P. wisconsinensis (WO96/12012), lipasas de Streptomyces de tipo GDSL (documento WO10/065455), cutinasa de Magnaporthe grisea (documento WO10/107560), cutinasa de pseudomonas mendocina (documento US-5, 389, 536), lipasa de Thermobifida fusca (documento WO11/084412), lipasa de Geobacillus stearothermophilus (documento WO11/084417), lipasa de Bacillus subtilis (documento WO11/084599), y lipasa de Streptomyces griseus (documento WO11/150157) y S. pristinaespiralis (documento W012/137147).

Otros ejemplos son variantes de lipasa tales como las descritas en los documentos EP-407225, WO92/05249, WO94/01541, W094/25578, W095/14783, WO95/30744, WO95/35381, WO95/22615, WO96/00292, WO97/04079, WO97/07202, WO00/34450, WO00/60063, WO01/92502, WO07/87508 y WO09/109500.

Entre los productos de lipasa comerciales preferidos figuran Lipolase™, Lipex™; Lipolex™ y Lipoclean™ (Novozymes A/S), Lumafast™ (originalmente de Genencor) y Lipomax™ (originalmente de Gist-Brocades).

Liasas: La liasa puede ser una pectato liasa derivada de Bacillus, especialmente de B. licheniformis o B. agaradhaerens, o una variante derivada de cualquiera de estas, p. ej., como se describe en US-6124127, WO 99/27083, WO 99/27084, WO 02/006442, WO 02/092741, WO 03/095638. Las pectato liasas comercialmente disponibles son XPect™; Pectawash™ y Pectaway™ (Novozymes A/S).

Mananasas: Las mananasas adecuadas incluyen las de origen bacteriano o fúngico. Se incluyen las mutantes modificadas química o genéticamente. La mananasa puede ser una mananasa alcalina de la Familia 5 o 26. Puede ser de tipo natural derivada de Bacillus o Humicola, especialmente B. agaradhaerens, B. licheniformis, B. halodurans, B. clausii, o H. insolens. En WO 1999/064619 se describen mananasas adecuadas. Una mananasa comercial es Mannaway™ (Novozymes A/S).

Peróxido de hidrógeno

La composición de la invención puede comprender de 1 ppm a 100 ppm, preferiblemente, de 5 ppm a 75 ppm y, más preferiblemente, de 50 ppm a 300 ppm de peróxido de hidrógeno. El peróxido de hidrógeno puede ser un subproducto en la síntesis de tensioactivos de tipo óxido de amina y actúa como conservante para el tensioactivo de tipo óxido de amina. Las composiciones que comprenden peróxido de hidrógeno comprenden preferiblemente una catalasa. Las catalasas catalizan la descomposición del peróxido de hidrógeno en hidrógeno y oxígeno.

La composición detergente en la presente descripción puede comprender numerosos ingredientes opcionales tales como aditivos reforzantes de la detergencia, quelantes, polímeros acondicionadores, polímeros limpiadores, polímeros modificadores de la superficie, polímeros floculantes de la suciedad, estructurantes, emolientes, humectantes, sustancias activas rejuvenecedoras de la piel, cationes de magnesio, ácidos carboxílicos, partículas de restregado, blanqueadores y activadores del blanqueador, perfumes, agentes de control del mal olor, pigmentos, tintes, opacificantes, perlas, partículas perlescentes, microcápsulas, agentes antibacterianos, reguladores de pH, conservantes, medios de tamponamiento o agua u otros diluyentes o disolventes cualesquiera compatibles con la formulación.

Método de lavado

El lavado de vajilla con la composición de la presente invención puede realizarse aplicando la composición directamente sobre la superficie de la vajilla, ya sea directamente o por medio de un utensilio limpiador, es decir, en forma pura o diluyendo la composición limpiadora en un fregadero lleno de agua.

Por “en su forma pura” se entiende en la presente memoria que dicha composición no se diluye en una pila llena de agua. La composición se aplica directamente a la superficie a tratar y/o a un dispositivo o utensilio limpiador tal como una bayeta para vajilla, una esponja o un cepillo para vajilla sin experimentar una dilución significativa (inmediatamente) antes de la aplicación. El dispositivo o utensilio limpiador está preferiblemente húmedo antes o después de que la composición se administre a este. El mecanismo de limpieza que tiene lugar cuando se utilizan composiciones en forma pura parece ser bastante diferente al que tiene lugar cuando las composiciones se utilizan en forma diluida.

También se proporciona un método para lavar la vajilla en un fregadero lleno, en donde se proporciona un volumen de agua, la composición limpiadora se suministra al volumen de agua y la vajilla se sumerge en la anterior.

Ejemplos

Los ejemplos siguientes ilustran la estabilidad mejorada de las proteasas cuando se añade óxido de amina a una composición que comprende un tensioactivo de tipo alquil etoxi sulfato. La estabilidad de las enzimas mejora aún más por la adición de acetato de potasio. Se midió la retención de las enzimas en las composiciones recién preparadas y después de almacenar las composiciones en viales de vidrio de 30 ml durante 8 días a 32 °C.

Productos experimentales

Se prepararon las siguientes formulaciones detergentes líquidas para lavado de vajillas a mano.

| % de ingrediente activo en peso de la composición | Ejemplo comparativo A1 / A2 | Ejemplo comparativo B1 / B2 | Ejemplo comparativo C1 / C2 | Ejemplo A1/ A2 | Ejemplo B1/ B2 | Ejemplo C1/ C2 |
|---|---|---|---|---|---|---|
| Alquiletoxi sulfato (AES) C12-13-14 (0,6) | 28,1 % | 28,1 % | 28,1 % | 21,1 % | 21,1 % | 21,1 % |
| Óxido de dimetilamina C12-14 (32 % de sustancia activa - con 200 ppm de H2O2 residual) | - | - | - | 7,0 % | 7,0 % | 7,0 % |

| | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|
| Citrato sódico | 1,0 % | 1,0 % | 1,0 % | 1,0 % | 1,0 % | 1,0 % |
| Greenbentin DE/080 | 1,0 % | 1,0 % | 1,0 % | 1,0 % | 1,0 % | 1,0 % |
| NaCl | 0,7 % | 0,7 % | 0,7 % | 0,7 % | 0,7 % | 0,7 % |
| Polipropilenglicol (PM 2000) | 0,75 % | 0,75 % | 0,75 % | 0,75 % | 0,75 % | 0,75 % |
| Etanol | 1,7 % | 1,7 % | 1,7 % | 1,7 % | 1,7 % | 1,7 % |
| Proteasa V42 de Dupont | 100 ppm | - | 100 ppm | 100 ppm | - | 100 ppm |
| Amilasa de Everest 200L | - | 100 ppm | 100 ppm | - | 100 ppm | 100 ppm |
| Acetato de K | - / 0,2 % | - / 0,2 % | - / 0,2 % | - / 0,2 % | - / 0,2 % | - / 0,2 % |
| pH (dilución al 10 % en agua desmineralizada a 20 °C) - con NaOH | 9 | 9 | 9 | 9 | 9 | 9 |
| Agua y componentes minoritarios (tinte, perfume, conservante) | Resto hasta 100 % | Resto hasta 100 % | Resto hasta 100 % | Resto hasta 100 % | Resto hasta 100 % | Resto hasta 100 % |

Resultados de los ensayos

Los datos de estabilidad enzimática tabulados a continuación muestran que las composiciones según la invención (Ejemplos A – B – C) muestran buena estabilidad de amilasa y una estabilidad mejorada de la proteasa en comparación con las composiciones fuera del alcance de la invención que no comprenden tensioactivo auxiliar de tipo óxido de amina (ejemplos comparativos A – B – C). Las formulaciones que comprenden acetato de K (Ejemplos A2 - B2 - C2) muestran una estabilidad aún mejor de la proteasa y amilasa en comparación con formulaciones que no comprenden acetato de K (Ejemplos A1 - B1 - C1).

| % Resto de sustancia nueva | | Ejemplo comparativo A | Ejemplo comparativo B | Ejemplo Comparativo C | Ejemplo A | Ejemplo B | Ejemplo C |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| Sin acetato de K (A1-B1-C1) | Proteasa | 62,3 | - | 69,2 | 92,1 | - | 93,3 |
| | Amilasa | - | 97,8 | 97,6 | - | 94,1 | 96,9 |
| Con acetato de K (A2-B2-C2) | Proteasa | 69,2 | - | 71,2 | 99,7 | - | 100 |
| | Amilasa | - | 98,7 | 97,6 | - | 93,6 | 100 |

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” significa “aproximadamente 40 mm.”

**REIVINDICACIONES**

1. Una composición limpiadora para el lavado de vajillas a mano que comprende un sistema tensioactivo que comprende un tensioactivo aniónico y un tensioactivo auxiliar de tipo óxido de amina en donde la relación de peso del sistema tensioactivo al óxido de amina es de 1,5:1 a 4,5:1 y en donde la composición además comprende una proteasa y un estabilizador de enzimas seleccionado del grupo que consiste en: sales potásicas de haluros, sulfatos, sulfitos, carbonatos, hidrogenocarbonatos, nitratos, nitritos, fosfatos, formiatos, acetatos, propionatos, citratos, maleatos, tartratos, succinatos, oxalatos y lactatos; preferiblemente el estabilizador de enzima comprende acetato de potasio.

2. Una composición según la reivindicación 1 en donde la relación de peso del sistema tensioactivo al óxido de amina es de 2:1 a 4:1.

3. Una composición según cualquiera de las reivindicaciones 1 o 2 en donde el tensioactivo aniónico se selecciona del grupo que comprende alquilsulfato, alquil alcoxi sulfato y mezclas de los mismos.

4. Una composición según cualquiera de las reivindicaciones anteriores que comprende de 10 a 30 % en peso de la composición de tensioactivo aniónico y de 2,5 a 10 % en peso de la composición del óxido de amina.

5. Una composición según cualquiera de las reivindicaciones anteriores en donde la relación de peso del tensioactivo aniónico al óxido de amina es de 2:1 a 4:1.

6. Una composición según cualquiera de las reivindicaciones anteriores que comprende, además, un tensioactivo de ion híbrido, en particular un tensioactivo de tipo betaína, preferiblemente un tensioactivo de tipo cocamidopropilbetaína.

7. Una composición según la reivindicación anterior en donde la relación de peso de óxido de amina a betaína es de 2:1 a 1:2.

8. Una composición según cualquiera de las reivindicaciones anteriores que comprende al menos 0,05 % en peso de la composición del estabilizador de enzima.

9. Una composición según cualquiera de las reivindicaciones anteriores en donde el nivel de proteasa es de 0,0001 a 1 % en peso de la composición.

10. Una composición según cualquiera de las reivindicaciones anteriores que comprende una enzima adicional seleccionada de amilasa, lipasa y mezclas de las mismas.

11. Una composición según cualquiera de las reivindicaciones anteriores que comprende de 1 ppm a 100 ppm de peróxido de hidrógeno.

12. Una composición según la reivindicación anterior que comprende una catalasa.

13. Una composición según cualquiera de las reivindicaciones anteriores que comprende:

i) de 10 a 30 % en peso de la composición de tensioactivo aniónico seleccionado del grupo que comprende alquilsulfato, alquil alcoxi sulfato y mezclas de los mismos;
ii) de 2,5 a 10 % en peso de la composición de óxido de amina;
iii) de 2,5 a 10 % en peso de la composición de betaína;
iv) de 0,001 a 0,5 % en peso de la composición de una proteasa;
v) de 0,05 a 1 % en peso de la composición de acetato de potasio; y
vi) opcionalmente una enzima adicional seleccionada del grupo que consiste en amilasa, lipasa y mezclas de las mismas.