

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 401 126**

51 Int. Cl.:

C11D 3/39 (2006.01)

C11D 3/395 (2006.01)

C11D 17/00 (2006.01)

C11D 3/386 (2006.01)

C11D 17/04 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **25.02.2010 E 10154742 (0)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **12.12.2012 EP 2361964**

54 Título: **Composición detergente**

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
17.04.2013

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

**BAEZ CHAVEZ, JOSE DAVID y
BAHARI, MOHAMMED BADRULHISHAM**

74 Agente/Representante:

DE ELZABURU MÁRQUEZ, Alberto

ES 2 401 126 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

Campo técnico

5 La presente invención se refiere al campo de los detergentes, especialmente al campo de los detergentes para lavavajillas. Más específicamente, la invención se refiere al campo de las composiciones para lavavajillas exentas de fosfato que comprenden blanqueadores y enzimas recubiertos.

Antecedentes de la invención

10 Se han usado tradicionalmente aditivos reforzantes de la detergencia de fosfato en las formulaciones detergentes. Las consideraciones ambientales hacen que sea deseable sustituir el fosfato por otros aditivos reforzantes de la detergencia respetuosos con el medio ambiente. Además de la repercusión sobre la limpieza, la sustitución del fosfato puede afectar a la estabilidad del detergente. El fosfato es un buen pozo de humedad que contribuye a la gestión de la humedad y a la estabilidad del detergente. La mayoría de aditivos reforzantes de la detergencia que se han usado como sustituyentes del fosfato son incapaces de actuar como pozo de humedad, además suelen ser higroscópicos, contribuyendo a la inestabilidad y a la degradación del detergente, esto afecta fuertemente a los
15 detergentes que comprenden ingredientes sensibles a la humedad tales como blanqueadores y enzimas.

EP-1882732, US-2009137447, US-5935708 y US-61138050 tratan todas de partículas de percarbonato de sodio recubiertas que comprenden sulfato de sodio en la capa de recubrimiento y que se pueden usar en las composiciones detergentes para lavado de vajillas.

20 Se ha descubierto que la estabilidad de las enzimas en detergentes exentos de fósforo es muy pobre. Existe la necesidad de mejorar esta estabilidad, así, el objetivo de la presente invención es proporcionar una composición detergente, exenta de fosfato, con una buena estabilidad durante el almacenamiento.

Sumario de la invención

25 Según un primer aspecto de la invención, se proporciona una composición detergente para lavavajillas exenta de fosfato. La composición comprende una partícula blanqueadora recubierta específica y una enzima seleccionada del grupo de: amilasa, proteasa y mezclas de las mismas. La composición de la invención presenta una buena estabilidad de la enzima, incluso en condiciones de elevada humedad y temperatura. Las enzimas están normalmente presentes en las formulaciones detergentes en forma de granulados. Los granulados contribuyen a la estabilidad de la enzima, de manera habitual materiales eflorescentes, forman parte de los granulados para proporcionar estabilidad. Incluso aunque los granulados contribuyen a la estabilidad de la enzima, no resuelven
30 completamente el problema, especialmente en matrices detergentes muy tensionadas tales como los detergentes exentos de fosfatos. Los granulados con bajo nivel de material eflorescente son más propensos a presentar problemas de inestabilidad que los que tienen un nivel elevado.

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

La partícula blanqueadora recubierta de la composición de la invención consiste en un núcleo que sustancialmente consiste en un blanqueador (preferiblemente el blanqueador es percarbonato de sodio) y una capa de recubrimiento que encierra el núcleo y se adhiere firmemente al mismo. La capa de recubrimiento consiste sustancialmente en sulfato de sodio.

40 Por "sustancialmente" se entiende en la presente memoria que al menos 95% y más preferiblemente al menos 99% en peso del núcleo o capa de recubrimiento es blanqueador (preferiblemente percarbonato de sodio) o sulfato de sodio, respectivamente. La partícula blanqueadora de la composición de la invención puede tener más de una capa de recubrimiento pero preferiblemente tiene solo una capa de recubrimiento.

45 La composición de la invención está exenta de tensioactivos aniónicos y catiónicos. Estos tipos de tensioactivos pueden producir demasiadas jabonaduras durante el proceso de lavavajillas. Las jabonaduras en un proceso de lavavajillas mejor se evitan, o se mantienen en un mínimo, de lo contrario ralentizarían o incluso llegarían a detener el rotor del lavavajillas.

50 No se entiende bien cómo y por qué la partícula blanqueadora contribuye a la estabilidad de la enzima en una matriz detergente exenta de fosfato. Esto podría deberse posiblemente a la estructura de la partícula. La estructura de la partícula puede determinarse en parte por el proceso de fabricación. En una realización preferida, el núcleo de la partícula de la composición de la invención se produce mediante granulación por pulverización en un lecho fluidizado, y la capa de recubrimiento se puede obtener (preferiblemente se obtiene) por pulverización de una solución acuosa de sulfato de sodio sobre el núcleo dentro del lecho fluidizado. Preferiblemente, el agua de la solución acuosa se evapora preferiblemente mientras se mantiene una temperatura de aproximadamente 35 °C a

aproximadamente 100 °C en el lecho fluidizado. Una partícula que se puede obtener, y que preferiblemente se obtiene según este proceso contribuye a la estabilidad de la enzima en la composición de la invención.

5 La partícula blanqueadora de la invención no necesita un recubrimiento grueso para proporcionar las ventajas anteriormente citadas. Preferiblemente el recubrimiento de la partícula representa de 5 a 10%, más preferiblemente de 6% a 8% en peso de la partícula.

10 En una realización preferida, la composición de la invención comprende una proteasa, que muestra 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 aminoácido indicadas en WO00/37627: 68, 87, 99, 101, 103, 104, 118, 128, 129, 130, 167, 170, 194, 205 y; 222 y opcionalmente una o más inserciones en la región que comprende los aminoácidos 95 – 103. Preferiblemente, las mutaciones se han seleccionado de una o más, preferiblemente dos o más y más preferiblemente tres o más de las siguientes: V68A, N87S, S99D, S99SD, S99A, S101G, S103A, V104N/I, Y167A, R170S, A194P, V205I y/o M222S. La proteasa es más estable con la partícula blanqueadora de la invención que con otras partículas blanqueadoras recubiertas conocidas.

15 En una realización preferida, la composición de la invención comprende una amilasa en donde la amilasa se ha seleccionado del grupo que comprende:

20 a) una amilasa que presenta al menos 95% de identidad con la enzima natural procedente de *Bacillus sp.707* (SEQ ID N.º: 7 en US-6.093.562), especialmente una amilasa que comprende 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 amilasas que comprenden las mutaciones M202L o M202T; y

25 b) una amilasa que presenta al menos 95% de identidad con la enzima natural procedente de AA560 (SEQ ID N.º 12 en WO 06/002643), especialmente una que comprende una o más de las siguientes mutaciones 9, 26, 118, 149, 182, 186, 195, 202, 257, 295, 299, 320, 323, 339, 345 y 458 comprendiendo opcionalmente una o más deleciones en 183 y 184.

En realizaciones especialmente preferidas, la composición comprende una mezcla de la proteasa preferida y la amilasa preferida. Esta composición es muy buena en términos de limpieza y a la vez presenta una buena estabilidad de la enzima.

30 En una realización preferida, la composición de la invención comprende un activador del blanqueador, preferiblemente tetraacetilendiamina. El nivel o retención de activador del blanqueador en la composición de la invención es superior que la encontrada en composiciones que comprende una partícula blanqueadora que no es la partícula blanqueadora de la invención.

35 En una realización preferida, la composición de la invención comprende un dispersante. Por “dispersante” se entiende en la presente memoria cualquier compuesto capaz de dispersar (es decir, mantener suspendido en la solución de lavado) tanto iones metálicos como calcio, hierro y cualesquiera otros iones metálicos que aparezcan en la solución para lavado de vajillas y/o la suciedad que aparezca en la solución para lavado de vajillas. El dispersante ayuda a evitar la deposición de incrustaciones y redeposición de suciedad sobre los elementos lavados contribuyendo de esta forma a proporcionar una falta de formación de películas y manchado de los objetos lavados, resultando en un brillo mejorado.

40 Los dispersantes preferidos para su uso en la presente invención se han seleccionado del grupo de polímeros orgánicos, aditivos reforzantes de la detergencia orgánicos y mezclas de los mismos. En una realización preferida el polímero orgánico es un polímero carboxilado, en particular un polímero de poli(ácido acrílico).

45 Los aditivos reforzantes de la detergencia orgánicos preferidos para su uso en la presente invención incluyen MGDA, GLDA, IDS, carboximetil inulina, ácido cítrico y sus sales y mezclas de los mismos. Estos aditivos reforzantes de la detergencia orgánicos tienen buenas propiedades dispersantes y a la vez presentan un buen perfil ambiental. Las propiedades del dispersante contribuyen a una buena limpieza y acabado.

50 Según un segundo aspecto de la invención, se proporciona un producto en dosis unitaria (es decir un producto suficiente para un solo lavado) que comprende el detergente de la invención. Las formas de dosis unitarias útiles incluyen pastillas, cápsulas, sobrecitos, bolsas, envases moldeados por inyección etc. Son especialmente preferidas para su uso en la presente invención las bolsas, bolsas monocompartimentales y multicompartmental. Las bolsas preferiblemente tienen un peso de aproximadamente 15 a aproximadamente 25 gramos, más preferiblemente de aproximadamente 17 a aproximadamente 22 gramos. Una realización especialmente preferida proporciona un producto en dosis unitaria en forma de una bolsa multicompartmental. Preferiblemente la bolsa comprende un compartimento que contiene un líquido y otro compartimento que contiene una composición sólida, preferiblemente la composición sólida está en forma de polvo. Preferiblemente las enzimas y el blanqueador están en forma sólida. La estabilidad de las enzimas en este tipo de productos de dosis unitaria es un desafío muy importante porque la

humedad se puede transferir desde el compartimento del líquido al compartimento del sólido, afectando la estabilidad de los ingredientes del compartimento del sólido. Se ha descubierto que las enzimas de la composición de la invención son estables incluso en un producto en dosis unitaria sólido/líquido.

5 Según el último aspecto de la invención, se proporciona un elemento para dosificar un lavavajillas para usar en un dispositivo autosoficador, comprendiendo el elemento dosificador la composición de la invención. Los elementos dosificadores usados en un dispositivo autosoficador están sometidos a condiciones muy extremas en términos de temperatura y humedad. El dispositivo autosoficador permanece normalmente en el interior del lavavajillas durante más de 10 lavados y por tanto está sometido a una temperatura y humedad elevadas que pueden afectar negativamente la estabilidad del producto. La composición de la invención parece proporcionar una ventaja incluso en las condiciones extremas a la que están sometidos los elementos dosificadores de un dispositivo autosoficador.

Descripción detallada de la invención

15 La presente invención propone una composición detergente para lavavajillas exenta de fosfato que comprende una partícula blanqueadora recubierta (teniendo preferiblemente la partícula un recubrimiento monocapa) y una enzima, seleccionada de proteasa, amilasa y/o una mezcla de las mismas. La composición proporciona buena limpieza y presenta una buena estabilidad de la enzima, incluso en condiciones tensionadas tales como temperatura elevada y humedad elevada. La invención también propone un producto en forma de dosis unitaria que comprende la composición de la invención.

Partícula blanqueadora

20 La partícula blanqueadora recubierta, preferiblemente una partícula de percarbonato de sodio, comprende un núcleo que consiste en al menos 95% en peso de percarbonato de sodio y una capa de recubrimiento que encierra este núcleo adheriéndose firmemente al mismo que consiste en al menos 95% en peso de sulfato de sodio, que puede estar parcialmente hidratado. La partícula se caracteriza por que el núcleo consiste en percarbonato de sodio producido mediante granulación con pulverización en lecho fluidizado y la capa de recubrimiento se puede obtener, y preferiblemente se obtiene, pulverizando una solución acuosa de sulfato de sodio sobre las partículas no recubiertas de granulado con pulverización en lecho fluidizado de percarbonato de sodio situadas en el lecho fluidizado y evaporando el agua, manteniendo preferiblemente una temperatura del lecho de 35 °C a 100 °C.

30 El núcleo de la partícula recubierta de percarbonato de sodio consiste en al menos 95% en peso de percarbonato de sodio, que se puede producir por granulación con pulverización en lecho fluidizado, en el que una solución de peróxido de hidrógeno y carbonato sódico se pulverizan en un equipo de lecho fluidizado sobre los núcleos de percarbonato de sodio u otras sustancias orgánicas o inorgánicas y el agua se vaporiza simultáneamente. Con respecto a la producción del núcleo que consiste en sustancialmente en percarbonato de sodio mediante procesos de granulación con pulverización, se hace referencia por medio de ejemplo a DE-OS 27 33 935 y a WO 95/06615. El término "sustancialmente" se toma para significar que, como resultado del proceso de producción, el núcleo puede contener pequeñas cantidades de sustancias auxiliares, es decir sustancias diferentes a percarbonato de sodio. Las sustancias auxiliares están presentes de forma convencional en una cantidad inferior a 5% y en particular inferior a 1% en peso relativo al núcleo. Las sustancias auxiliares son en particular estabilizantes del oxígeno activo, tales como por ejemplo silicatos y/o compuestos de magnesio. Otra clase de sustancias auxiliares comprenden compuestos orgánicos o inorgánicos que se usan como núcleos en la granulación con pulverización en lecho fluidizado para la producción de percarbonato de sodio, por ejemplo carbonato de sodio y otras sustancias que se usan habitualmente en detergentes convencionales de lavavajillas.

La capa de recubrimiento consiste en al menos 95% en peso de sulfato de sodio, que puede estar parcialmente hidratado. La capa de recubrimiento se produce preferiblemente mediante un proceso de granulación con pulverización en lecho fluidizado. Preferiblemente, solo hay una capa de recubrimiento.

45 Tal como se conoce el sulfato de sodio forma varios hidratos, en particular el decahidrato. Así, para conseguir una buena acción estabilizante, se han realizado intentos durante la producción para obtener un producto que tenga el menor grado posible de hidratación. Por este motivo, la temperatura del lecho fluidizado durante la aplicación de la capa de recubrimiento se mantiene por encima de la temperatura de transición del decahidrato (32,4 °C). El peso del recubrimiento monocapa del núcleo que consiste sustancialmente en sulfato de sodio está usualmente entre 0,5% y 25% en peso, calculado sin hidrato, relativo al percarbonato de sodio. La cantidad total de recubrimiento preferiblemente representa de 1% a 15% en peso en particular de 2% a 10% en peso, en cada caso calculado sin el hidrato y relativo al percarbonato de sodio.

55 Un rasgo de las partículas de percarbonato de sodio recubiertas según la invención es que la capa de recubrimiento se puede obtener, preferiblemente se obtiene, según el proceso descrito anteriormente en la presente memoria. La selección de material(es) en la capa más externa del recubrimiento tiene notable influencia sobre la estabilidad del oxígeno activo y el comportamiento de formación de la torta, y por consiguiente, sobre la capacidad de ensilado.

En WO 97/19890 enseña que se puede conseguir una estabilidad del oxígeno activo muy buena junto a una capacidad de ensilado excelente mediante el uso de un núcleo de percarbonato de sodio fabricado mediante granulado con pulverización en lecho fluidizado y sulfato de sodio como el constituyente único de la capa de

recubrimiento. Mientras que, por ejemplo, las partículas de percarbonato de sodio recubiertas que tienen carbonato de sodio en la capa más externa del recubrimiento tienden a formar una torta durante el almacenamiento, esta formación de torta se puede evitar si la capa más externa del recubrimiento consiste en sulfato de sodio, que puede estar parcialmente hidratado. La buena estabilidad de la partícula blanqueadora contribuye a la buena estabilidad de la enzima en la composición de la invención.

Como ya se ha indicado anteriormente, las partículas blanqueadoras recubiertas según la invención se pueden producir por recubrimiento en el lecho fluidizado. El proceso para aplicar un recubrimiento sobre el percarbonato de sodio por pulverización de una solución acuosa que contiene un componente de recubrimiento sobre partículas no recubiertas de percarbonato de sodio ubicadas en un lecho fluidizado es conocido por sí mismo, se hace referencia por vía de ejemplo en EP-A 0 623 553, WO 95/02555, US-4.325.933 y DE-PS 26 22 610, en las que se describe extensamente el proceso de recubrimiento en lecho fluidizado. Se forma un lecho fluidizado usando aire como gas de fluidización y percarbonato de sodio no recubierto según la invención. La solución de Na₂SO₄ a pulverizar preferiblemente tiene un contenido en sulfato de sodio entre 10% y 30% en peso. Esta solución se pulveriza por medio de una o más boquillas pulverizadoras sobre las partículas situadas en el lecho fluidizado. La pulverización preferiblemente tiene lugar a una temperatura del lecho fluidizado de 50 °C a 80 °C.

El aire usado para la fluidización y el secado tiene convencionalmente una temperatura de entre 50 °C y 200 °C, en particular de 80 °C a 120 °C. La capa de recubrimiento se puede aplicar en equipos convencionales para granulación por pulverización en lecho fluidizado, por ejemplo en equipos de lecho fluidizado sustancialmente redondo o en un canal de flujo. Durante o tras aplicación de la capa más exterior del recubrimiento, el material situado en el lecho fluidizado o descargado del mismo se puede someter a un proceso de clasificación convencional. El diámetro promedio del grano y el intervalo de tamaños de grano de las partículas a recubrir se seleccionan de forma tal que el producto recubierto según la invención satisface los requisitos de aplicación (frecuentemente se prefiere un material grueso debido a una estabilidad de oxígeno elevada, mientras que se prefiere un material más fino con respecto a un tiempo de disolución más corto).

Preferiblemente la partícula blanqueadora de la composición de la invención tiene un tamaño de partículas ponderado según la media geométrica de aproximadamente 400 µm a aproximadamente 1200 µm, más preferiblemente de aproximadamente 500 µm a aproximadamente 1000 µm y especialmente de aproximadamente 700 µm a aproximadamente 900 µm. Preferiblemente, la partícula blanqueadora tiene un bajo nivel de partículas finas y de grano grueso, en particular, menos de 10% en peso del blanqueador es superior a aproximadamente 1400 µm, más preferiblemente aproximadamente 1200 µm o inferior a aproximadamente 400 µm, más preferiblemente aproximadamente 200 µm. Este tamaño de partículas medio y esta distribución de tamaño de partículas contribuyen además a la estabilidad de la composición. En realizaciones especialmente preferidas, desde el punto de vista de la estabilidad, el blanqueador tiene un tamaño de partículas ponderado según la media geométrica de aproximadamente 700 a aproximadamente 1000 con menos de aproximadamente 3% en peso del blanqueador anterior por encima de aproximadamente 1180 µm y menos de aproximadamente 5% en peso del blanqueador por debajo de aproximadamente 200 µm. La media geométrica de tamaño de partículas ponderada en peso puede medirse usando un analizador de tamaño de partículas Malvern basado en difracción de láser.

Preferiblemente, la composición de la invención comprende de aproximadamente 3% a aproximadamente 30%, más preferiblemente de aproximadamente 5% a aproximadamente 20% y especialmente de aproximadamente 7% a aproximadamente 15% de partícula blanqueadora en peso de la composición.

Sustancias activas limpiadoras

Se puede usar cualquier ingrediente limpiador como parte del producto de la invención. Los niveles dados son en porcentaje en peso, y se refieren a la composición total (excluyendo el material soluble en agua del envoltorio, en productos en dosis unitarias que tienen un envoltorio o material de envuelta). La composición está exenta de agente reforzante de la detergencia de tipo fosfato y además del blanqueador y de la enzima comprende uno o más componentes de sustancia activa detergente que puede seleccionarse de tensioactivos, activadores del blanqueador, catalizadores del blanqueador, fuentes de alcalinidad, dispersantes, agentes anticorrosión, y agentes de cuidado. Los componentes limpiadores muy preferidos para su uso en la presente invención incluyen un tensioactivo, un aditivo reforzante de la detergencia, un dispersante y un agente de cuidado.

Tensioactivo

Los tensioactivos adecuados para su uso en la presente invención incluyen tensioactivos no iónicos. Tradicionalmente, los tensioactivos no iónicos se han utilizado en lavavajillas con fines de modificación de superficie en particular para descolgamiento para evitar la formación de películas y de manchas, y para mejorar el brillo. Se ha descubierto que los tensioactivos no iónicos pueden también ayudar a evitar la redistribución de la suciedad.

Preferiblemente la composición de la invención comprende un tensioactivo no iónico o un sistema tensioactivo no iónico, más preferiblemente el tensioactivo no iónico o el sistema tensioactivo no iónico tiene una temperatura de inversión de fase, medida a una concentración de 1% en agua destilada, entre 40 °C y 70 °C, preferiblemente entre 45 °C y 65 °C. Por "sistema tensioactivo no iónico" se entiende en la presente memoria una mezcla de dos o más

tensioactivos no iónicos. Son preferidos para su uso en la presente invención los sistemas tensioactivos no iónicos. Parece que presentan propiedades de limpieza y acabado mejoradas, y una mejor estabilidad en el producto que los tensioactivos no iónicos individuales.

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

10 La temperatura de inversión de fase de un tensioactivo o sistema no iónico se puede determinar de la siguiente forma: se prepara una solución que contiene 1% de correspondiente tensioactivo o mezcla 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 de 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.

15 Para su uso en la presente invención, se prefiere un alcohol alcoxilado. Un alcohol alcoxilado es un compuesto obtenido a partir de la condensación de grupos de óxido de alquileo con un material orgánico hidrófobo que puede ser de naturaleza alifática o alquil aromática, preferiblemente es un compuesto seleccionado del grupo que consiste en un alcoxilato C2-C18 de alcohol que tiene restos EO, PO y/o BO. Los restos pueden tener una configuración en bloque o distribuidos al azar.

20 Preferiblemente el alcohol alcoxilado es un alcohol etoxilado, prácticamente exento de otros grupos alcoxilados (es decir menos del 10%, más preferiblemente menos del 5% y especialmente menos del 1% de grupos alcoxilados que no sean grupos etoxi). Adecuados en la presente memoria son los alcoholes primarios que tienen preferiblemente de 8 a 18 átomos de carbono y de promedio de 1 a 12 moles de óxido de etileno (EO) por mol de alcohol en donde el radical alcohol puede ser lineal o 2-metil -ramificado, o puede contener una mezcla de radicales lineales y metil -ramificados, como está presente de forma típica en los radicales de oxoalcoholes. Los alcoholes etoxilados preferidos tienen radicales lineales de alcoholes naturales que tienen de 12 a 18 átomos de carbono, por ejemplo, de coco, palma, grasa de sebo, o de alcohol oleílico y un promedio de 2 a 8 EO por mol de alcohol. Los alcoholes etoxilados preferidos incluyen, por ejemplo, alcoholes C12-14-que tienen 3 EO o 4 EO, C9-11-alcohol que tiene 7 EO, C13-15-alcoholes que tienen 3 EO, 5 EO, 7 EO o 8 EO, C12-18-alcoholes que tienen 3 EO, 5 EO o 7 EO y mezclas de los mismos, tales como mezclas de C12-14-alcohol que tiene 3 EO y C12-18-alcohol que tiene 5 EO. Los grados de etoxilación especificados son valores medios estadísticos que pueden ser un número entero o una fracción para un producto dado. Los alcoholes etoxilados preferidos tienen una distribución homóloga estrecha (etoxilados de intervalo estrecho, NRE). Además de dichos tensioactivos, también es posible usar alcoholes grasos que tienen más de 12 EO. Ejemplos de los mismos son alcohol graso de sebo que tiene 14 EO, 25 EO, 30 EO o 40 EO.

25 Especialmente preferidos son los productos de condensación de alcoholes que tienen un grupo alquilo que contiene de aproximadamente 8 a aproximadamente 14 átomos de carbono con una media de aproximadamente 6 a aproximadamente 8 moles de óxido de etileno por mol de alcohol. Preferiblemente al menos 25%, más preferiblemente al menos 75%, del tensioactivo es un alcohol primario etoxilado de cadena lineal. También es preferido que el HLB (balance hidrófilo-lipófilo) del tensioactivo sea alcohol alcoxilado inferior a aproximadamente 18, preferiblemente inferior a aproximadamente 15 y aún más preferiblemente inferior a 14. Los productos comerciales de uso en la presente invención incluyen la serie Lutensol[®]TO, oxo alcohol C13 etoxilado, comercializado por BASF, siendo especialmente adecuado para su uso en la presente invención Lutensol[®]TO7.

30 Otros tensioactivos de alcohol etoxilado adecuados para su uso en la presente invención son alcohol alcoxilado C2-C18 que tiene restos EO, PO y/o BO que tienen una distribución aleatoria o bien en bloques. Son especialmente preferidos para su uso en la presente invención un sistema tensioactivo que comprende un alcohol etoxilado, preferiblemente un alcohol C10-C16 que tiene de 4 a 10 grupos etoxi. Preferiblemente, el alcohol alcoxilado está en un nivel de aproximadamente 0,1% a aproximadamente 20%, preferiblemente de aproximadamente 1% a aproximadamente 10% y más preferiblemente de aproximadamente 4% a aproximadamente 8% en peso de la composición detergente.

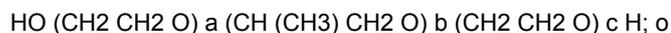
35 Otros alcoholes alcoxilados adecuados para su uso en la presente invención incluyen un alcoxilato de alcohol C2-C18 que tienen restos EO, PO y/o BO, especialmente un alcohol C2-C18 que comprende restos EO y BO en configuración al azar. Son especialmente preferidos los siguientes alcoholes alcoxilados de alcohol graso tales como Adekanol B2020 (Adeka), Dehypon LS36 (Cognis), Plurafac LF 221 (C13-15, EO/BO (95%)), Plurafac LF 300, Plurafac LF 303 (EO/PO), Plurafac LF 1300, Plurafac LF224, Degressal SD 20 (polipropoxilato) (todos de BASF), Surfonic LF 17 (C12-18 alcohol etoxilado propoxilado, Huntsman), Triton EF 24 (Dow), Neodol etoxilatos de Shell.

5 También adecuados para su uso en la presente invención son los condensados de polioxialqueno de ácidos carboxílicos alifáticos, de cadena tanto lineal como ramificada e insaturados o saturados, especialmente ácidos alifáticos etoxilados y/o propoxilados que contienen de aproximadamente 8 a aproximadamente 18 átomos de carbono en la cadena alifática y que incorporan de aproximadamente 2 a aproximadamente 50 unidades de óxido de etileno y/u óxido de propileno. Los ácidos carboxílicos adecuados incluyen ácidos grasos de coco (derivados de aceite de coco) que contienen un promedio de aproximadamente 12 átomos de carbono, ácidos grasos de "sebo" (derivados de grasas de tipo sebo) que contienen un promedio de aproximadamente 18 átomos de carbono, ácido palmítico, ácido mirístico, ácido esteárico y ácido láurico.

10 También adecuados para su uso en la presente invención son los condensados de polioxialqueno de alcoholes alifáticos, de cadena tanto lineal como ramificada e insaturados o saturados, especialmente alcoholes alifáticos etoxilados y/o propoxilados que contienen de aproximadamente 6 a aproximadamente 24 átomos de carbono en la cadena alifática y que incorporan de aproximadamente 2 a aproximadamente 50 unidades de óxido de etileno y/u óxido de propileno. Los alcoholes adecuados incluyen alcohol graso "de coco", alcohol graso de "sebo", alcohol laurílico, alcohol mirístico y alcohol oleílico.

15 Otros ejemplos de tipos de tensioactivos no iónicos son los alcoxilatos de alcohol graso lineal con un grupo terminal terminalmente protegido, como se describe en la patente US-4.340.766 de BASF.

Otros tipos de ejemplos incluyen los copolímeros de olioxietileno -polioxipropileno en bloque de fórmula:



20 en donde a, b, c, d, e y f son números enteros de 1 a 350 que reflejan los respectivos bloques de poli(óxido de etileno) y óxido de polipropileno de dicho polímero. El componente de polioxietileno del polímero de bloque constituye al menos aproximadamente 10% del polímero de bloque. El material puede, por ejemplo, tener un peso molecular entre aproximadamente 1000 y aproximadamente 15.000, más específicamente de aproximadamente 1500 a aproximadamente 6000. Estos materiales son bien conocidos en la técnica. Están disponibles con la marca registrada "Pluronic" y "Pluronic R", de BASF Corporation.

25 Los tensioactivos no iónicos adecuados incluyen: i) tensioactivos no iónicos etoxilados, preparados por reacción de un monohidroxialcohol 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 invención se prefieren las mezclas de tensioactivos i) y ii).

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

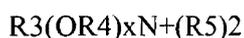


35 en donde R1 es un radical hidrocarburo alifático lineal o ramificado que tiene de 4 a 18 átomos de carbono; R2 es un radical hidrocarburo alifático lineal o ramificado que tiene de 2 a 26 átomos de carbono; x es un número entero con un valor medio de 0,5 a 1,5 y más preferiblemente de aproximadamente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

40 Preferiblemente, el tensioactivo de fórmula I, tiene al menos aproximadamente 10 átomos de carbono en la unidad epóxido terminal $[\text{CH}_2\text{CH}(\text{OH})\text{R}_2]$. Los tensioactivos de fórmula I adecuados, según la presente invención, son los tensioactivos no iónicos poli-TERGENT® SLF-18B de Olin Corporation, como los descritos, por ejemplo en la solicitud WO 94/22800, presentada el 13 de octubre de 1994 por Olin Corporation.

45 Preferiblemente los tensioactivos y/o sistemas no iónicos para usar como agentes antiredeposición en la presente memoria tienen un tiempo de humectación de Draves inferior a 360 segundos, preferiblemente inferior a 200 segundos, más preferiblemente inferior a 100 segundos y especialmente inferior a 60 segundos medido según el método de humectación de Draves (método normalizado ISO 8022 usando las siguientes condiciones; gancho 3-g, madeja de algodón 5-g, solución acuosa al 0,1% en peso a una temperatura de 25 °C).

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



50

R3 se selecciona de un grupo alquilo, hidroxialquilo, acilamidopropilo y alquilfenilo, o mezclas de los mismos, que contiene de 8 a 26 átomos de carbono, preferiblemente de 8 a 18 átomos de carbono; R4 es un grupo alquileo o hidroxialquileo que contiene de 2 a 3 átomos de carbono, preferiblemente 2 átomos de carbono, o mezclas de los mismos; x es de 0 a 5, preferiblemente de 0 a 3; y cada R5 es un grupo alquilo o hidroxialquilo que contiene de 1 a 3, preferiblemente de 1 a 2 átomos de carbono, o un grupo poli(óxido de etileno) que contiene de 1 a 3, preferiblemente 1, grupos óxido de etileno. Los grupos R5 pueden estar unidos entre sí, por ejemplo mediante un átomo de oxígeno o 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 las composiciones de la presente invención 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 invención incluyen los aditivos reforzantes de la detergencia inorgánicos y los aditivos reforzantes de la detergencia orgánicos. Si están presentes, los aditivos reforzantes de la detergencia se usan en un nivel de 5% a 60%, más preferiblemente de 10% a 50% en peso de la composición. En algunas realizaciones, el producto comprende una mezcla de aditivos reforzantes de la detergencia inorgánicos y orgánicos.

Aditivos reforzantes de la detergencia inorgánicos

Los aditivos reforzantes de la detergencia inorgánicos preferidos incluyen carbonatos, en concreto el carbonato sódico.

Aditivos reforzantes de la detergencia orgánicos

Los aditivos reforzantes de la detergencia orgánicos preferidos incluyen compuestos basados en aminoácidos, en particular MGDA (ácido metil -glicina-diacético), GLDA (ácido glutámico-N,N- diacético), ácido iminodisuccínico (IDS), carboximetil inulina y las sales y derivados de los mismos. Preferiblemente MGDA o GLDA están presentes en la composición de la invención en un nivel de 0,5% a 50%, más preferiblemente de aproximadamente 1% a aproximadamente 20% y especialmente de aproximadamente 2% a aproximadamente 10% en peso de la composición. El MGDA (sales y derivados del mismo) es especialmente preferido según la invención, siendo especialmente preferida la sal tetrasódica del mismo.

Otros aditivos reforzantes de la detergencia orgánicos adecuados incluyen un compuesto basado en aminoácido o un compuesto basado en succinato. El término "compuesto basado en succinato" y "compuesto basado en ácido succínico" son intercambiables en la presente memoria. Otros aditivos reforzantes de la detergencia adecuados se describen en USP-6.426.229. Los aditivos reforzantes de la detergencia adecuados concretos incluyen: por ejemplo, ácido aspártico-ácido N-monoacético (ASMA), ácido aspártico-ácido N,N-ácido diacético (ASDA), ácido aspártico-ácido N-monopropiónico (ASMP), ácido iminodisuccínico (IDA), ácido N-(2-sulfometil)aspártico (SMAS), ácido N-(2-sulfoetil)aspártico (SEAS), ácido N-(2-sulfometil)glutámico (SMGL), ácido N-(2- sulfoetil)glutámico (SEGL), IDS (ácido iminodiacético) y las sales y derivados de los mismos tales como el ácido N-metiliminodiacético (MIDA), ácido alfa-alanina-N,N-diacético (alfa-ALDA), ácido serina-N,N-diacético (SEDA), ácido isoserina-N,N-diacético (ISDA), ácido fenilalanina-N,N-diacético (PHDA), ácido antranílico- ácido N,N-diacético (ANDA), ácido sulfanílico-ácido N,N-diacético (SLDA), ácido taurindiacético (TUDA) y ácido sulfometil-N,N-diacético (SMDA) y las sales de metal alcalino o sales de amonio de los mismos.

La carboximetil inulina es también un agente reforzante de la detergencia no de tipo fosfato adecuado para su uso en la presente invención. La carboximetil inulina es un fructano que contiene carboxilo en donde el carboxilo es carboximetilo y el fructano tiene un enlace β -2,1. La carboximetil inulina se suministra de forma típica como una sal de metal alcalino tal como una carboximetil inulina de sodio. Una fuente adecuada de carboximetil inulina es Dequest SPE 15625 de Thermpbos International. La carboximetil inulina puede tener un grado de sustitución que oscila de aproximadamente 1,5 a aproximadamente 3, y en algunas realizaciones puede ser de aproximadamente 2,5.

Preferiblemente, el aditivo reforzante de la detergencia orgánico 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, estos aditivos reforzantes de la detergencia están presentes en una cantidad de hasta 50%, más preferiblemente de hasta 45%, aún más preferiblemente de hasta 40%, y especialmente de hasta 35% en peso de la composición total. En realizaciones preferidas, la composición

contiene 20% en peso de la composición total o menos de aditivos reforzantes de la detergencia de tipo fosfato, más preferiblemente 10% en peso de la composición total o menos, con máxima preferencia están prácticamente exentos de aditivos reforzantes de la detergencia de tipo fosfato.

5 Otros aditivos reforzantes de la detergencia orgánicos incluyen ácidos policarboxílicos. Los ácidos policarboxílicos adecuados son ácidos carboxílicos acíclicos, alicíclicos, heterocíclicos y aromáticos, en cuyo caso contienen al menos dos grupos carboxilo que en cada caso están separados entre sí, preferiblemente por no más de dos átomos de carbono. Los policarboxilatos que comprenden dos grupos carboxilo incluyen, por ejemplo, sales solubles en agua de, ácido malónico, ácido (etil enedioxi) diacético, ácido maleico, ácido diglicólico, ácido tartárico, ácido tartrónico y ácido fumárico. Los policarboxilatos que contienen tres grupos carboxilo incluyen, por ejemplo citrato soluble en agua. Correspondientemente, un ácido hidroxicarboxílico adecuado es, por ejemplo, el ácido cítrico. 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 orgánico

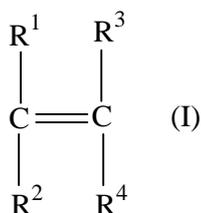
15 El polímero, si está presente, se usa en cualquier cantidad adecuada de aproximadamente 0,1% a aproximadamente 50%, preferiblemente de 0,5% a aproximadamente 20%, más preferiblemente de 1% a 10% en peso de la composición.

20 Los polímeros orgánicos preferidos en la presente invención incluyen los polímeros que contienen ácido acrílico, tales como Sokalan PA30, PA20, PA15, PA10 y Sokalan CP10 (BASF GmbH), Acusol 45N, 480N, 460N (Rohm and Haas), copolímeros de ácido acrílico/ácido maleico, tales como Sokalan CP5, y copolímeros acrílicos/metacrílicos. Los polímeros para la liberación de la suciedad preferidos en la presente invención incluyen alquilcelulosas e hidroxialquilcelulosas (US-A-4.000.093), polioxitilenos, polioxiopropilenos y copolímeros de los mismos y polímeros no iónicos y aniónicos basados en ésteres de tereftalato de etilenglicol, propilenglicol y mezclas de los mismos.

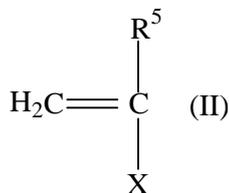
Los polímeros sulfonados/carboxilados son especialmente adecuados para la composición de la invención.

25 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.

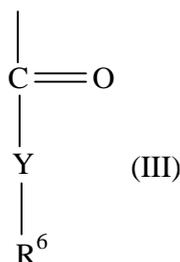
30 Como se ha indicado en la presente memoria, los polímeros sulfonados/carboxilados pueden comprender (a) al menos una unidad estructural derivada de, al menos, un monómero de ácido carboxílico que tiene la fórmula general (I):



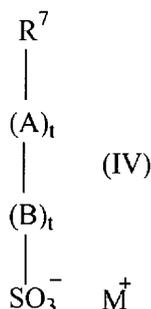
en donde R1 a R4 son independientemente hidrógeno, metilo, grupo ácido carboxílico o CH₂COOH y en donde los grupos ácido carboxílico pueden estar neutralizados (b) de forma opcional, una o más unidades estructurales derivadas de al menos un monómero no iónico que tiene la fórmula general (II):



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



en donde R6 es (independientemente de R5) hidrógeno, alquilo C1 a C6, o hidroxialquilo C1 a C6, e Y es O o N; y al menos una unidad estructural derivada de al menos un monómero de ácido sulfónico que tiene la fórmula general (IV):



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

10 Los monómeros de ácido carboxílico preferidos incluyen uno o más de los siguientes: ácido acrílico, ácido maleico, ácido itacónico, ácido metacrílico, o ésteres etoxilados de ácido acrílico, siendo más preferidos los ácidos acrílico y metacrílico. Los monómeros sulfonados preferidos incluyen uno o más de los siguientes: (met)alil sulfonato de sodio, sulfonato de vinilo, fenil (met)alil éter sulfonato de sodio o ácido 2-acrilamido-metil propano sulfónico. 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, (met)acrilamida de metilo, (met)acrilamida de etilo, (met)acrilamida de t-butilo, estireno o α-metil-estireno.

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

25 El ácido carboxílico es preferiblemente ácido (met)acrílico. El monómero de ácido sulfónico es preferiblemente uno de los 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).

30 Los polímeros comerciales disponibles preferidos incluyen: Alcosperse 240, Aquatreat AR 540 y Aquatreat MPS suministrados por Alco Chemical; Acumer 3100, Acumer 2000, Acusol 587G y Acusol 588G suministrados por Rohm & Haas; Goodrich K-798, K-775 y K-797 suministrados por BF Goodrich; y ACP 1042 suministrados por ISP technologies Inc. Los polímeros especialmente preferidos son Acusol 587G y Acusol 588G suministrados por Rohm & Haas.

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

- Otro polímero orgánico adecuados para su uso en la presente invención 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 invención incluyen derivados del poliácido aspártico (PAS) como se describe en WO 2009/095645 A1.

Silicatos

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

Blanqueador adicional

- Además de la partícula blanqueadora esencial para la composición de la invención, la composición puede también comprender otros tipos de blanqueador, tal como un blanqueador orgánico.

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

- El peróxido de diacilo, especialmente el peróxido de dibenzoilo, debe preferiblemente estar presente en forma de partículas con un diámetro medio ponderal de aproximadamente 0,1 micrómetros a aproximadamente 100 micrómetros, preferiblemente de aproximadamente 0,5 micrómetros a aproximadamente 30 micrómetros, más preferiblemente de aproximadamente 1 micrómetro a aproximadamente 10 micrómetros. Preferiblemente, al menos aproximadamente 25%, más preferiblemente al menos aproximadamente 50%, aún más preferiblemente al menos aproximadamente 75%, con máxima preferencia al menos aproximadamente 90%, de las partículas son menores de 10 micrómetros, preferiblemente más pequeños de 6 micrómetros. Se ha descubierto que los peróxidos de diacilo contenidos en el anterior intervalo de tamaño de partículas también proporcionan mejor capacidad de eliminación de manchas, especialmente de la vajilla de plástico, minimizando a la vez la deposición y formación de películas no deseables durante el uso en lavavajillas, que las partículas de peróxido de diacilo de mayor tamaño. El tamaño de partículas del peróxido de diacilo preferido permite al formulador obtener una buena eliminación de las manchas con un bajo nivel de peróxido de diacilo, lo que reduce la deposición y formación de películas. Al contrario, a medida que aumenta el tamaño de partículas del peróxido de diacilo, más peróxido de diacilo se necesita para eliminar bien las manchas, lo cual aumenta la deposición sobre las superficies encontrada durante el proceso de lavado de vajillas.

- Los blanqueadores orgánicos típicos adicionales incluyen los peroxiácidos, siendo ejemplos particulares los alquilperoxiácidos y los arilperoxiácidos. Los representantes preferidos son (a) ácido peroxibenzoico y sus derivados de anillo sustituido, como los ácidos alquilperoxibenzoicos, pero también ácido peroxi- α -naftoico y monoperftalato de magnesio, (b) peroxiácidos alifáticos o alifáticos sustituidos, tales como ácido peroxiláurico, ácido peroxiesteárico, ácido ϵ -ftalimidoperoxicaproico, ácido [ftaloiminoperoxihexanoico (PAP)], ácido o-carboxibenzamidoperoxicaproico, ácido N-nonenilamidoperadípico, y N-nonenilamidopersuccinatos, y (c) ácidos peroxidicarbonílicos alifáticos y aralifáticos, tales como ácido 1,12-diperoxicarboxílico, ácido 1,9-diperoxiazelaico, ácido diperoxisebácico, ácido diperoxibrasílico, los ácidos diperoxiftálicos, ácido 2-decildiperoxibutano-1,4-dioico, N,N-tereftaloildi(ácido 6-aminopercaproico).

Activadores del blanqueador

- Los activadores del blanqueador son de forma típica precursores de perácidos orgánicos que potencian la acción blanqueadora durante el lavado a temperaturas de 60 °C e inferiores. Los activadores del blanqueador adecuados para su uso en la presente invención incluyen compuestos que, en condiciones de perhidrólisis, proporcionan ácidos peroxicarboxílicos alifáticos que tienen preferiblemente de 1 a 10 átomos de carbono, en particular de 2 a 4 átomos de carbono, y/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 tetraacetiletilendiamina (TAED), derivados acilados de triazina, en particular 1,5-diacetil-2,4-dioxohexahidro-1,3,5-triazina (DADHT), glicolurilos acilados, en particular tetraacetilglicolurilo (TAGU), N-acilimidias, en particular N-nonanoilsuccinimida (NOSI), fenolsulfonatos acilados, en particular n-nonanoil- o isononanoiloxibenzenosulfonato (n- o iso-NOBS), anhídridos carboxílicos, en particular anhídrido ftálico, alcoholes polihidroxilados acilados, en particular triacetina, diacetato de etilenglicol y 2,5-diacetoxi-2,5-dihidrofurano y también citrato de trietilacetilo (TEAC). Los activadores del blanqueador, si se han incluido en las composiciones de la invención, están en un nivel de aproximadamente 0,1% a aproximadamente 10%, preferiblemente de aproximadamente 0,5% a aproximadamente 2% en peso de la composición total.

Catalizador de blanqueo

10 Los catalizadores del blanqueador preferidos para su uso en la presente invención incluyen un complejo de manganeso, p. ej. Mn-Me TACN, como se describe en EP-458 397 A; 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 invención se puede encontrar en WO 99/06521, página 34, línea 26 a página 40, línea 16. El catalizador del
15 blanqueador preferido para su uso en la presente invención es un complejo de manganeso, p. ej. Mn-Me TACN, como se describe en EP-458 397 A. Puede estar presente en forma de un encapsulado independiente del gránulo blanqueador. Los catalizadores del blanqueador, si se han incluido en las composiciones de la invención, están en un nivel de aproximadamente 0,0001% a aproximadamente 2%, preferiblemente de aproximadamente 0,001% a aproximadamente 1% en peso de la composición total.

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).

25 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
30 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. Si el aminoácido en una posición (p. ej. 102) se puede sustituir por otro aminoácido seleccionado de un grupo de aminoácidos, p. ej. el grupo que consiste en N e I, esto se indicará por 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

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

45 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
50 secuencia extraña” tienen residuos de aminoácidos idénticos situados en las mismas posiciones del solapamiento. La longitud de una secuencia es el número de residuos de aminoácidos en la secuencia.

La enzima preferida para su uso en la presente invención incluye una proteasa. Las proteasas adecuadas incluyen metaloproteasas y serina proteasas, incluyendo serina proteasas neutras o alcalinas, tales como subtilisinas (EC 3.4.21.62). Las proteasas adecuadas incluyen las de procedencia animal, vegetal o microbiana. En un aspecto,

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

- 5 (a) subtilisinas (EC 3.4.21.62), incluyendo las derivadas de *Bacillus*, tales como *Bacillus lentus*, *B. alkalophilus*, *B. subtilis*, *B. amyloliquefaciens*, *Bacillus pumilus* y *Bacillus gibsonii* descritas en US-6.312.936 B1, US-5.679.630, US-4.760.025, US-7.262.042 y WO09/021867.
- (b) proteasas del tipo tripsina o tipo quimiotripsina, tales como tripsina (p. ej., de origen porcino o bovino) incluyendo la proteasa de *Fusarium* descrita en WO 89/06270 y las proteasas de quimiotripsina derivadas de *Cellulomonas* descrita en WO 05/052161 y WO 05/052146.
- 10 (c) metaloproteasas, incluyendo las derivadas de *Bacillus amyloliquefaciens* descritas en WO 07/044993A2.

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

- 15 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 aminoácido mostradas en WO00/37627, que se incorporan como referencia en la presente memoria:

- 20 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.

- 25 Con máxima preferencia, la proteasa se selecciona del grupo que comprende las mutaciones siguientes (sistema de numeración BPN) frente a cualquiera de PB92 natural (SEC Id N.º: 2 en WO 08/010925) o la subtilisina 309 natural (secuencia según la cadena principal de PB92, excepto que comprenda una variación natural de N87S).

- (i) G118V + S128L + P129Q + S130A
- (ii) G118V + S128N + P129S + S130A + S166D
- (iii) G118V + S128L + P129Q + S130A + S166D
- 30 (iv) G118V + S128V + P129E + S130K
- (v) G118V + S128V + P129M + S166D
- (vi) G118V + S128F + P129L + S130T
- (vii) G118V + S128L + P129N + S130V
- (viii) G118V + S128F + P129Q
- 35 (ix) G118V + S128V + P129E + S130K + S166D
- (x) G118V + S128R + P129S + S130P
- (xi) S128R + P129Q + S130D
- (xii) S128C + P129R + S130D
- (xiii) S128C + P129R + S130G
- 40 (xiv) S101G + V104N
- (xv) N76D + N87S + S103A + V104I
- (xvi) V68A + N87S + S101G + V104N
- (xvii) S99SD + S99A
- (xviii) N87S + S99SD + S99A

Las enzimas proteasas adecuadas comerciales incluyen las que se venden con los nombres comerciales Alcalase[®], Savinase[®], Primase[®], Durazym[®], Polarzyme[®], Kannase[®], Liquanase[®], Ovozyme[®], Neutrase[®], Everlase[®] y Esperase[®] por Novozymes A/S (Dinamarca), las que se venden con el nombre comercial Maxatase[®], Maxacal[®], Maxapem[®], Properase[®], Purafect[®], Purafect Prime[®], Purafect Ox[®], FN3[®], FN4[®], Excellase[®] y Purafect OXP[®] por Genencor International, las que se venden con el nombre comercial Opticlean[®] y Optimase[®] por Solvay Enzymes, las comercializadas por Henkel/ Kemira, especialmente BLAP (secuencia mostrada en la Figura 29 de US-5.352.604 con las siguientes mutaciones S99D + S101 R + S103A + V104I + G159S, denominada a continuación como BLAP), BLAP R (BLAP con S3T + V4I + V199M + V205I + L217D), BLAP X (BLAP con S3T + V4I + V205I) y BLAP F49 (BLAP con S3T + V4I + A194P + V199M + V205I + L217D) - todas de Henkel/Kemira; y KAP (subtilisina de Bacillus alkalophilus con mutaciones A230V + S256G + S259N) de Kao. En términos de rendimiento, se prefiere para su uso en la presente invención un sistema de doble proteasa, en concreto un sistema que comprende una proteasa que comprende mutaciones S99SD + S99A (sistema de numeración BPN') frente a cualquiera de PB92 natural (SEQ ID N.º 2 en WO 08/010925) o la subtilisina 309 natural (secuencia según la cadena principal de PB92, salvo que comprende una variación natural de N87S), y una enzima DSM14391 del Bacillus Gibsonii, descrita en WO 2009/021867 A2.

Los niveles preferidos de proteasa en las composiciones 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 composición.

La enzima preferida para su uso en la presente invención incluye alfa-amilasas, incluyendo las de origen bacteriano o fúngico. Se incluyen los mutantes modificados química o genéticamente. Una alfa-amilasa alcalina preferida se deriva de una cepa de Bacillus, tal 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, DSM no. 12649, KSM AP1378 (WO 97/00324), KSM K36 o KSM K38 (EP-1 022 334). Las amilasas preferidas incluyen:

(a) las variantes descritas en WO 94/02597, WO 94/18314, WO96/23874 y WO 97/43424, especialmente las variantes con una o más sustituciones en las siguientes posiciones respecto de la enzima listada como SEC Id N.º 2 en WO 96/23874: 15, 23, 105, 106, 124, 128, 133, 154, 156, 181, 188, 190, 197, 202, 208, 209, 243, 264, 304, 305, 391, 408, y 444.

(b) las variantes descritas en US-5.856.164 y WO99/23211, WO 96/23873, WO00/60060 y WO 06/002643, especialmente las variantes con una o más sustituciones en las siguientes posiciones respecto de la enzima AA560 listada como SEC Id N.º 12 en WO 06/002643:

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

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

(d) las variantes que presentan un 95% de identidad con la enzima natural procedente de Bacillus sp.707 (SEC Id N.º: 7 en US-6.093.562), especialmente la que comprende 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 las que comprenden las mutaciones M202L o M202T.

Las α -amilasas preferidas incluyen las siguientes variantes de la SEQ ID N.º 12 de WO 06/002643:

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

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

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

- (i) M9L +, M323T;
- (ii) M9L + M202L/T/V/I + M323T;
- (iii) M9L + N195F + M202L/T/V/I + M323T;
- (iv) M9L + R118K + D183* + G184* + R320K + M323T + R458K;

- (v) M9L + R118K + D183* + G184* + M202L/T/V/I; R320K + M323T + R458K;
- (vi) M9L + G149A + G182T + G186A + M202L + T257I + Y295F + N299Y + M323T + A339S + E345R;
- (vii) M9L + G149A + G182T + G186A + M202I + T257I + Y295F + N299Y + M323T + A339S + E345R;
- 5 (viii) M9L + R118K + G149A + G182T + D183* + G184* + G186A + M202L + T257I + Y295F + N299Y + R320K + M323T + A339S + E345R + R458K;
- (ix) M9L + R118K + G149A + G182T + D183* + G184* + G186A + M202I + T257I + Y295F + N299Y + R320K + M323T + A339S + E345R + R458K;
- (x) M9L + R118K + D183* + D184* + N195F + M202L + R320K + M323T + R458K;
- (xi) M9L + R118K + D183* + D184* + N195F + M202T + R320K + M323T + R458K;
- 10 (xii) M9L + R118K + D183* + D184* + N195F + M202I + R320K + M323T + R458K;
- (xiii) M9L + R118K + D183* + D184* + N195F + M202V + R320K + M323T + R458K;
- (xiv) M9L + R118K + N150H + D183* + D184* + N195F + M202L + V214T + R320K + M323T + R458K; o
- (xv) M9L + R118K + D183* + D184* + N195F + M202L + V214T + R320K + M323T + E345N + R458K.
- 15 (xvi) M9L + R118K + G149A + G182T + D183* + G184* + G186A + N195F + M202L + T257I + Y295F + N299Y + R320K + M323T + A339S + E345R + R458K

Las alfa-amilasas adecuadas comerciales incluyen DURAMYL[®], LIQUEZYME[®], TERMAMYL[®], TERMAMYL ULTRA[®], NATALASE[®], SUPRAMYL[®], STAINZYME[®], STAINZYME PLUS[®], POWERASE[®], FUNGAMYL[®] y BAN[®] (Novozymes A/S, Bagsvaerd, Dinamarca), KEMZYM[®] AT 9000 Biozym Biotech Trading GmbH Wehlstrasse 27b A-1200 Viena Austria, RAPIDASE[®], PURASTAR[®], 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 invención incluyen NATALASE[®], STAINZYME[®], STAINZYME PLUS[®], POWERASE[®] y mezclas de las mismas.

Enzimas adicionales

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

Celulasas

30 La composición 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), incluyendo un polipéptido bacteriano endógeno para un miembro del género Bacillus que tiene una secuencia con una identidad de al menos 90%, preferiblemente 94%, más preferiblemente 97% e incluso más preferiblemente del 99% con la secuencia de aminoácidos SEC ID N.º 2 en US-7.141.403B2 y mezclas de los mismos. Las celulasas preferidas comerciales para su uso en la presente invención son Celluzyme[®], Celluclean[®], Whitezyme[®] (Novozymes A/S) y Puradax HA[®] y Puradax[®] (Genencor International).

40 Preferiblemente, la composición 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.

Preferiblemente, la proteasa y/o amilasa de la composición 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.

45 Por "material eflorescente" se entiende en la presente memoria un material que cuando se encuentra en su forma anhidra puede captar agua para hidratarse y puede soltar fácilmente agua de hidratación cuando se coloca en un ambiente más caliente o más frío. Preferiblemente los materiales eflorescentes para usar en la composición de la invención tienen una diferencia en densidad entre la forma anhidra y la forma hidratada de al menos 0,8 g/cm³, más preferiblemente al menos 1 g/cm³ y especialmente al menos 1,2 g/cm³. Esta diferencia en densidad proporciona un mecanismo para romper los puentes cristalinos entre partículas formados como resultado del agua que se condensa

a medida que la temperatura del polvo disminuye por debajo del punto de rocío asociado a dicho polvo. Cuando la temperatura aumenta tras un periodo de refrigeración (como en un ciclo de temperatura), el material hidratado forma un puente cristalino entre las partículas volviendo a la forma anhidra (o menos hidratada). La mayor densidad del cristal asociada con la forma anhidra (o menos hidratada) proporciona un mecanismo para romper estos puentes de cristal debido a la reducción en el volumen del cristal. Esto permite que un período de temperatura baja no afecte de forma negativa y permanente la estructura del polvo y contribuya a las buenas propiedades de manipulación de la composición.

Los materiales eflorescentes preferidos para su uso en la presente invención incluyen sulfatos y citratos, el sulfato de sodio es especialmente preferido para su uso en la presente invención.

10 Agentes para el cuidado de los metales

Los agentes para el cuidado del metal pueden evitar o reducir el deslustre, la corrosión u oxidación de los metales, incluyendo aluminio, acero inoxidable y metales no ferrosos, tales como plata y cobre. Los ejemplos adecuados incluyen uno o más de los siguientes:

15 (a) benzotriazoles, incluyendo benzotriazol o bis-benzotriazol y derivados sustituidos de los mismos. Los derivados de benzotriazol son aquellos compuestos cuyos sitios de sustitución disponibles en el anillo aromático están parcial o totalmente sustituidos. Los sustituyentes adecuados incluyen grupos alquilo C1-C20 de cadena lineal o ramificada, y los grupos hidroxilo, tio, fenilo o halógeno tales como flúor, cloro, bromo y yodo.

20 (b) sales y complejos metálicos seleccionados del grupo que consiste en sales y/o complejos de cinc, manganeso, titanio, circonio, hafnio, vanadio, cobalto, galio y cerio, estando los metales en los estados de oxidación II, III, IV, V o VI. En un aspecto, las sales y/o complejos metálicos adecuados se pueden seleccionar del grupo que consiste en sulfato de Mn(II), citrato de Mn(II), estearato de Mn(II), acetilacetato de Mn(II), K₂TiF₆, K₂ZrF₆, CoSO₄, Co(NO₃)₂ y Ce(NO₃)₃, sales de cinc, por ejemplo sulfato de cinc, hidrocincita o acetato de cinc.

(c) silicatos, incluyendo silicato de sodio o potasio, disilicato de sodio, metasilicato de sodio, filosilicato cristalino y mezclas de los mismos.

25 Otras sustancias orgánicas e inorgánicas adecuadas con actividad redox que actúan como inhibidores de la corrosión de plata/cobre se han descrito e WO 94/26860 y WO 94/26859.

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.

30 Forma de dosis unitaria

Preferiblemente, el producto de la invención es un producto en dosis unitaria. Los productos en forma de dosis unitaria incluyen pastillas, cápsulas, compartimentos moldeados por inyección, etc. Preferidas para su uso en la presente invención son las pastillas y las formas en dosis unitaria envueltas en una película soluble en agua (incluyendo pastillas envueltas, cápsulas, saquitos, bolsas) y recipientes moldeados por inyección. La forma de dosis unitaria de la invención es preferiblemente un envase multicompartimental soluble en agua.

35 Un envase multicompartimental se forma mediante una pluralidad de materiales de envoltura solubles en agua que conforman una pluralidad de compartimentos, uno de los compartimentos contendría la composición de la invención, otro compartimento puede contener una composición líquida, la composición líquida puede ser acuosa (es decir comprende más de 10% de agua en peso de la composición líquida) y el compartimento puede fabricarse con un material soluble en agua templada. En algunas realizaciones, el compartimento que comprende la composición de la invención está fabricado con un material soluble en agua fría. Esto permite la separación y la liberación controlada de diferentes ingredientes. En otras realizaciones, todos los compartimentos están hechos de material soluble en agua templada.

45 Los envases preferidos comprenden al menos dos compartimentos cara-a-cara superpuestos (es decir, apilados) sobre otro compartimento, las bolsas son especialmente preferidas. Esta disposición contribuye a la compacidad, robustez y resistencia del envase, de forma adicional, minimiza la cantidad de material soluble en agua necesario. Solo se necesitan tres trozos de material para formar tres compartimentos. La resistencia del envase también permite el uso de películas muy delgadas sin comprometer la integridad física del envase. El envase también es muy fácil de usar porque los compartimentos no necesitan plegarse para usarse en los dispensadores automáticos de geometría fija. Al menos dos de los compartimentos del envase contienen dos composiciones diferentes. Por "composiciones diferentes" se entiende en la presente memoria composiciones que se diferencian en al menos un ingrediente.

55 Preferiblemente, al menos uno de los compartimentos contiene una composición sólida, preferiblemente en forma de polvo, y otro compartimento contiene una composición líquida acuosa, estando las composiciones preferiblemente en una relación de peso de sólido a líquido de aproximadamente 20:1 aproximadamente 1:20, más preferiblemente

de aproximadamente 18:1 a aproximadamente 2:1 y aún más preferiblemente de aproximadamente 15:1 a aproximadamente 5:1. Este tipo de envase es muy versátil porque puede albergar composiciones que tienen un amplio espectro de valores de la relación sólido:líquido. Se ha descubierto que son especialmente preferidas las bolsas que tienen una elevada relación sólido:líquido porque muchos de los ingredientes detergentes son más adecuados para usarse en forma sólida, preferiblemente en forma de polvo. La relación sólido:líquido definida en la presente memoria se refiere a la relación entre el peso de todas las composiciones sólidas y el peso de todas las composiciones líquidas del envase.

Preferiblemente, la relación de peso sólido:líquido es de aproximadamente 2:1 a aproximadamente 18:1, más preferiblemente de aproximadamente 5:1 a aproximadamente 15:1. Estas relaciones en peso son adecuadas en casos en los que la mayoría de los ingredientes del detergente están en forma líquida.

Preferiblemente, los dos compartimentos cara-a-cara contienen composiciones líquidas, que pueden ser iguales pero preferiblemente son diferentes y otro compartimento contiene una composición sólida, preferiblemente en forma de polvo, más preferiblemente un polvo densificado. La composición sólida contribuye a la resistencia y fortaleza del envase.

Por razones de encaje, especialmente en un lavavajillas automático, los productos en forma de dosis unitaria de la presente memoria tienen una base cuadrada o rectangular y una altura de aproximadamente 1 cm a aproximadamente 5 cm, más preferiblemente de aproximadamente 1 cm a aproximadamente 4 cm. Preferiblemente el peso de la composición sólida es de aproximadamente 5 gramos a aproximadamente 20 gramos, más preferiblemente de aproximadamente 10 gramos a aproximadamente 15 gramos y el peso de las composiciones líquidas es de aproximadamente 0,5 gramos a aproximadamente 4 gramos, más preferiblemente de aproximadamente 0,8 gramos a aproximadamente 3 gramos.

En realizaciones preferidas, al menos dos de las películas que forman diferentes compartimentos tienen diferente solubilidad, en las mismas condiciones, liberando el contenido de las composiciones que rodean parcial o totalmente en diferentes momentos.

La liberación controlada de los ingredientes de una bolsa multicompartmental se puede conseguir modificando el espesor de la película y/o la solubilidad del material pelicular. La solubilidad del material en forma de película puede ser retardada mediante, por ejemplo, la reticulación de la película como se describe en WO 02/102.955 en las páginas 17 y 18. Otras películas solubles en agua diseñadas para ser liberadas en el aclarado se describen en US-4.765.916 y US-4.972.017. Los recubrimientos cerúleos (consultar WO 95/29982) de películas pueden ayudar a la liberación durante el aclarado. Los medios de liberación controlados por el pH se han descrito en WO 04/111178, en particular los polisacáridos amino-acetilados con un grado de acetilación selectivo.

Otros medios de obtener una liberación retardada mediante bolsas multicompartmentales con diferentes compartimentos, en donde los compartimentos están hechos de películas que tienen diferente solubilidad se enseñan en WO 02/08380.

35 Dispositivo de administración con autosoficación

Las composiciones de la invención son muy útiles para elementos de dosificación a usar en un dispositivo de autosoficación. Los elementos de dosificación que comprenden la composición de la presente invención se puede colocar en un cartucho de administración como se ha descrito en WO 2007/052004 y WO 2007/0833141. Los elementos de dosificación pueden tener una forma alargada y configurarse en matriz conformando un cartucho de administración que se rellena para conseguir un dispositivo dispensador autosoficador como se describe en el caso WO 2007/051989. El cartucho de administración es para colocarse en un dispositivo dispensador autosoficador, como el que se ha descrito en WO 2008/053191.

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

Ejemplos:

45 Abreviaturas utilizadas en los ejemplos

En los ejemplos, las identificaciones de componente abreviadas tienen los siguientes significados:

Silicato	:	Silicato sódico amorfo (SiO ₂ :Na ₂ O = de 2:1 a 4:1)
Carbonato		Carbonato sódico anhidro
Citrato		Citrato sódico dihidrato
Percarbonato	:	Percarbonato sódico

ES 2 401 126 T3

TAED	:	Tetraacetiletilendiamina
LF224	:	Tensioactivo no iónico comercializado por BASF
DPG	:	Dipropilenglicol
Neodol 1-9	:	Tensioactivo no iónico comercializado por comercializado por Shell Chemical Company

En el siguiente ejemplo, todos los niveles se han expresado como porcentaje en peso de la composición (composición tanto sólida como líquida).

- 5 La composición tabulada a continuación se introduce en una bolsa multicompartimental que tiene un primer compartimento que comprende una composición sólida (en forma de polvo) y un compartimento para líquido superpuesto sobre el compartimento de polvo que comprende una composición líquida. La bolsa está hecha de Monosol M8630, suministrado por Monosol. El peso de la composición sólida es de 17 gramos y el peso de las composiciones líquidas es 2 gramos.

Ingrediente	Nivel (% en peso)
<u>Composición sólida</u>	
Silicato	8
Citrato	25
Carbonato	39
Proteasa PX	1
Percarbonato*	18
TAED	7
LF224	1
Mejoradores del proceso	Hasta resto
<u>Composición líquida</u>	
DPG	75
LF224	3,5
Neodol 1-9	2
Glicerina	15
Tinte	3
Mejoradores del proceso	Hasta resto

- 10 15 bolsas recientemente fabricadas tal como se ha especificado en la presente memoria anteriormente se colocaron en una bolsa PE/PET. Las dimensiones de la bolsa son 195 mm por 178 mm. La bolsa está hecha de una capa de PE (80 µm de espesor) y una capa de PET (12 µm de espesor). Se perfora un orificio pequeño en la bolsa para dejar escapar el aire, de haberlo, y la parte superior de la bolsa se precinta térmicamente. A continuación, la bolsa se coloca en un horno a 32 °C/con un 80% de humedad relativa (HR) durante 8 semanas. Otra bolsa se colocó en una nevera para referencia en frío. Tras 8 semanas, se saca la bolsa del horno (también las muestras de la nevera) y se determina el contenido en enzimas que permanece en el producto. El porcentaje de enzimas retenido se calcula como las enzimas remanentes en las bolsas de la bolsa extraída del horno dividido por las enzimas determinadas en las bolsas de la muestra colocada en la nevera.

Ejemplo 1 (según la invención):

- 20 El percarbonato de las bolsas es percarbonato de sodio con un recubrimiento de sulfato de sodio al 6% comercializado por Evonik con el nombre de Q35.

Ejemplo 2 (comparativo):

El percarbonato de las bolsas es percarbonato de sodio con un recubrimiento de sulfato/bicarbonato de sodio al 10% comercializado por Kemira con el nombre de Ecox 10%.

- 5 El nivel de retención de la enzima tras 8 semanas en las bolsas del Ejemplo 1 es considerablemente superior que el de las bolsas del Ejemplo 2 También se observa un nivel de retención superior para el activador del blanqueador.

Las magnitudes y los valores descritos en la presente memoria no deben entenderse como estrictamente limitados a los valores numéricos exactos mencionados. Salvo que se indique lo contrario, se pretende que cada magnitud signifique el valor mencionado y un intervalo funcionalmente equivalente que rodea dicho valor. Por ejemplo, una magnitud descrita como “40 mm” significa “aproximadamente 40 mm”.

10

REIVINDICACIONES

1. Una composición detergente para lavavajillas exenta de fosfato que comprende:
 - a) una partícula blanqueadora recubierta que comprende un núcleo que consiste en al menos 95% en peso del núcleo de blanqueador y una capa de recubrimiento que encierra este núcleo adheriéndose al mismo que consiste en al menos 95% en peso del recubrimiento de sulfato de sodio; y
 - b) una proteasa, amilasa o una mezcla de las mismas.

en donde la composición está exenta de tensioactivos catiónicos y aniónicos.
2. Una composición detergente según la reivindicación 1, en donde el núcleo de la partícula blanqueadora se ha producido mediante granulación con pulverización en lecho fluidizado y la capa de recubrimiento se puede obtener pulverizando una solución acuosa de sulfato de sodio sobre el núcleo de la partícula blanqueadora en el lecho fluidizado y evaporando el agua manteniendo preferiblemente una temperatura del lecho fluidizado de aproximadamente 35 °C a aproximadamente 100 °C.
3. Una composición detergente según la reivindicación 1 ó 2, en donde la capa de recubrimiento de la partícula blanqueadora es de aproximadamente 5% a aproximadamente 12% en peso de la partícula.
4. Una composición detergente según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, que comprende una proteasa en donde la proteasa muestra al menos 90% 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 aminoácido indicadas en WO00/37627:68, 87, 99, 101, 103, 104, 118, 128, 129, 130, 167, 170, 194, 205 y 222 y opcionalmente una o más inserciones en la región que comprende los aminoácidos 95 – 103.
5. Una composición detergente según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, que comprende una amilasa en donde la amilasa se selecciona del grupo que consiste en:
 - a) una amilasa que presenta al menos el 95% de identidad con la enzima natural procedente de *Bacillus sp.707* (SEC ID N.º: 7 en US-6.093.562), especialmente aquellas que comprenden una o más de las siguientes mutaciones M202, M208, S255, R172, y/o M261; y
 - b) una amilasa que presenta al menos el 95% de identidad con la enzima natural procedente de AA560 (SEQ ID N.º 12 en WO 06/002643), especialmente aquellas que comprenden una o más de las siguientes mutaciones 9, 26, 118, 149, 182, 186, 195, 202, 257, 295, 299, 320, 323, 339, 345 y 458 y que comprenden opcionalmente una o más deleciones en 183 y 184.
6. Una composición detergente según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, que comprende además un activador del blanqueador.
7. Una composición detergente según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, que comprende además un dispersante seleccionado del grupo de polímeros orgánicos, aditivos reforzantes de la detergencia orgánicos y mezclas de los mismos.
8. Una composición detergente según la reivindicación 7, en donde la composición comprende un polímero orgánico y en donde el polímero orgánico es un polímero carboxilado, preferiblemente un polímero carboxilado/sulfonado.
9. Una composición detergente según cualquiera de las reivindicaciones 7 u 8, en donde la composición comprende un aditivo reforzante de la detergencia orgánico y en donde el aditivo reforzante de la detergencia orgánico se selecciona de MGDA, GLDA, IDS carboximetil inulina y mezclas de los mismos.
10. Un producto en dosis unitaria que comprende una composición detergente según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores.
11. Un producto en dosis unitaria según la reivindicación 10, en donde el producto comprende al menos dos compartimentos, conteniendo un compartimento una composición en forma sólida y conteniendo el otro compartimento una composición en forma líquida.
12. Una elemento dosificador para lavavajillas para usar en un dispositivo autososificador, comprendiendo el elemento dosificador una composición según cualquiera de las reivindicaciones anteriores.