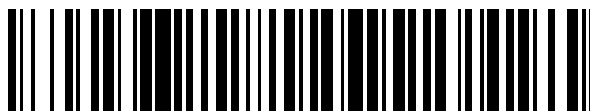


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 714 130**

51 Int. Cl.:

C11D 17/00 (2006.01)
C11D 3/33 (2006.01)
C11D 3/37 (2006.01)
C11D 3/39 (2006.01)
C11D 17/04 (2006.01)
C11D 3/22 (2006.01)
C11D 3/386 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **02.02.2015** **E 15153513 (5)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **26.12.2018** **EP 3050953**

54 Título: **Composición detergente**

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la
traducción de la patente:
27.05.2019

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

LETZELTER, NATHALIE;
RANDHAWA, ASHMITA y
VIALLET, SANDRINE ANNETTE HENRIETTE

74 Agente/Representante:

DEL VALLE VALIENTE, Sonia

ES 2 714 130 T3

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

DESCRIPCIÓN

Composición detergente

5 **Campo técnico**

La presente invención se refiere al sector de la limpieza. Se refiere a un producto de limpieza, en particular a una composición detergente para lavavajillas exenta de fosfato que comprende un alto nivel de un agente complejante y un bajo nivel de un polímero. La composición proporciona buena limpieza, acabado, cuidado y presenta un buen perfil ambiental.

Antecedentes de la invención

Los detergentes para lavavajillas en forma de dosis unitaria son cada vez más populares. Una de las restricciones de los productos en forma de dosis unitaria es que presentan un volumen limitado determinado por el tamaño del dispensador de producto en el lavavajillas, limitando la cantidad de sustancia activa que el detergente puede contener. Tradicionalmente, los detergentes para lavavajillas eran de tipo fosfato; sin embargo, debido a problemas ambientales, se evita el uso de fosfato.

El formulador de detergentes para lavavajillas está buscando continuamente formas para mejorar el rendimiento y el perfil ambiental de las composiciones detergentes. A veces, existen interacciones negativas entre los ingredientes de los productos y/o durante el lavado, por ejemplo, altos niveles de agentes complejantes pueden tener un impacto negativo en el rendimiento de las enzimas, en particular en el rendimiento de las proteasas.

Las manchas horneadas, quemadas, y blanqueables se encuentran entre las suciedades y manchas más difíciles de eliminar. El detergente para lavavajillas no solo debe proporcionar una buena limpieza, sino también un buen acabado (ausencia de formación de películas y manchas y proporcionar brillo) y cuidado.

US-2010/0041575 A1 propone una manera de formular detergentes exentos de fosfato; sin embargo, la limpieza proporcionada por las composiciones de US-2010/0041575 puede mejorarse aún más.

El objetivo de la presente invención es proporcionar una composición detergente para lavavajillas con un buen perfil ambiental que proporcione: i) buena limpieza, incluso manchas difíciles de eliminar tales como manchas horneadas, quemadas, y blanqueables, ii) buen acabado, es decir, dejar los artículos lavados sin películas ni manchas y brillantes, y iii) buen cuidado, en especial de los objetos de vidrio que son propensos al deterioro durante el lavado en lavavajillas y evitar la formación de manchas en artículos de acero inoxidable.

Sumario de la invención

Según el primer aspecto de la invención, se proporciona una composición detergente para lavavajillas exenta de fosfato. Por "exenta de fosfato" se entiende en la presente memoria que la composición comprende menos de 1 %, preferiblemente, menos de 0,1 % en peso de la composición de fosfato. La composición comprende blanqueador, un alto nivel de agente complejante y un bajo nivel de polímero. La composición proporciona una buena limpieza, que incluye: i) la eliminación de manchas blanqueables, en particular manchas de té; ii) la retirada de suciedad proteica, especialmente de las manchas que contienen huevo y carne; iii) la eliminación de manchas horneadas, quemadas. La composición también proporciona buen brillo, evitando la formación de películas y manchas. También proporciona un buen cuidado evitando especialmente la formación de una película coloreada sobre artículos de acero inoxidable. La composición es compatible con el medio ambiente debido a la biodegradabilidad del agente complejante y el bajo nivel de polímero utilizado.

La composición de la invención está en forma de dosis unitaria. Por "forma de dosis unitaria" se entiende en la presente memoria que la composición se proporciona en una forma suficiente para proporcionar bastante detergente para un lavado. Formas de dosis unitarias adecuadas incluyen pastillas, bolsitas, cápsulas, bolsas, etc. Para su uso en la presente memoria, se prefieren composiciones en forma de dosis unitaria envueltas en material soluble en agua, por ejemplo poli(alcohol vinílico). Son especialmente preferidas las composiciones en forma de dosis unitaria envueltas en una película de poli(alcohol vinílico) que tiene un espesor de menos de 100 µm. La composición detergente de la invención pesa de 8 a 25 gramos, preferiblemente de aproximadamente 10 a aproximadamente 20 gramos. Este intervalo de peso se ajusta cómodamente en un dispensador de lavavajillas. Incluso aunque este intervalo suponga una cantidad baja de detergente, el detergente se ha formulado de manera que proporcione todas las ventajas mencionadas anteriormente en la presente memoria.

La composición de la invención comprende un nivel alto de un agente complejante orgánico. Este comprende más de 5, preferiblemente más de 5,8 y especialmente igual o más de 6 a 8 gramos de agente complejante. Para los fines de esta invención, un "agente complejante" es un compuesto capaz de unir iones polivalentes tales como calcio, magnesio, plomo, cobre, zinc, cadmio, mercurio, manganeso, hierro, aluminio y otros iones polivalentes catiónicos para formar un complejo soluble en agua. El agente complejante tiene una constante de estabilidad

logarítmica ($\log K$) para Ca^{2+} de al menos 5, preferiblemente al menos 6. La constante de estabilidad, $\log K$ se mide en una solución de fuerza iónica de 0,1, a una temperatura de 25 °C.

El agente complejante se selecciona del grupo que consiste en methyl-glycine-diacetic acid (ácido metil glicina diacético - MGDA), sus sales y derivados de los mismos, glutamic-N,N- diacetic acid (ácido glutámico N,N-diacético - GLDA), sus sales y derivados de los mismos, iminodisuccinic acid (ácido iminodisuccínico - IDS), sus sales y derivados de los mismos, carboximetilululina, sus sales y derivados y mezclas de los mismos. Un agente de complejación especialmente preferido para su uso en la presente memoria se selecciona del grupo que consiste en MGDA y sales de los mismos, especialmente preferida para su uso en la presente memoria es la sal trisódica de MGDA.

La composición de la invención también comprende un polímero dispersante. Un polímero dispersante es un polímero capaz de: i) dispersar sales inorgánicas tales como las que proceden de la dureza del agua y de ingredientes detergentes tales como carbonato; y/o ii) dispersar los residuos de alimentos orgánicos que se encuentran en la vajilla sucia.

Para los fines de esta invención, el término “vajilla” abarca artículos de mesa y utensilios de cocina y todo lo que habitualmente se lava en un lavavajillas.

El agente complejante y el polímero están en una relación de peso de 10:1 a 20:1, más preferiblemente de aproximadamente 12:1 a aproximadamente 18:1. Sorprendentemente, se ha descubierto que las composiciones con esta relación proporcionan buena limpieza, falta de formación de películas y una falta de formación de manchas inesperadamente mejoradas.

Preferiblemente, el polímero dispersante se selecciona del grupo que consiste en polialquileniminas alcoxiladas, policarboxilatos poliméricos, incluidos policarboxilatos alcoxilados, polímeros de ácidos monoméricos insaturados, polietilenglicoles, copolímeros de estireno, ésteres de sulfato de celulosa, polisacáridos carboxilados, copolímeros anfífilos injertados, polímeros sulfonados y mezclas de los mismos. Preferiblemente el polímero dispersante es un polímero sulfonado. Para los fines de la presente invención, un “polímero sulfonado” es un polímero que comprende azufre en cualquiera de sus formas. El “polímero sulfonado” de la invención comprende preferiblemente grupos carboxilo.

Preferiblemente, el agente complejante es la sal trisódica de MGDA y el agente dispersante es un polímero sulfonado, que comprende más preferiblemente ácido 2-acrilamido-2-metilpropanosulfónico, monómero.

Se ha observado que algunas composiciones para lavavajillas exentas de fosfato pueden dejar una película coloreada sobre artículos de acero inoxidable. Este problema se mejora o incluso se evita cuando la composición de la invención está exenta de citrato.

También se ha observado que las composiciones que comprenden un alto nivel de agentes complejantes pueden afectar negativamente el rendimiento de las enzimas, en particular el rendimiento de las proteasas y si el nivel de agente complejante es mayor, el rendimiento de la amilasa también puede verse afectado negativamente. Se ha descubierto sorprendentemente que la composición de la invención proporciona muy buena eliminación de manchas proteicas.

Preferiblemente, la composición de la invención comprende un bajo nivel de un inhibidor del crecimiento cristalino, con mayor preferencia, ácido 1-hidroxietiliden1,1-difosfónico (HEDP).

Preferiblemente, la composición de la invención tiene un pH de 9 a 12, más preferiblemente de aproximadamente 10 a aproximadamente 11,5, medido en una solución acuosa al 1 % en peso/volumen en agua destilada a 20 °C.

Preferiblemente la composición de la presente invención tiene una alcalinidad de reserva de 10 o superior, preferiblemente 12 o superior, con máxima preferencia de 14 o superior. “Reserva de alcalinidad” en la presente memoria se refiere a la capacidad de una composición para lavavajillas para mantener un pH alcalino en presencia de ácido. Esto está relacionado con la capacidad de una composición para lavavajillas para tener suficiente álcali de reserva para tratar cualquier ácido añadido -procedente del agua y/o la suciedad de la vajilla- manteniendo el pH.

De manera más específica, se define como los gramos de NaOH por 100 cc, con pH superior a 9,5, en un producto. La reserva de alcalinidad de una solución se determina de la siguiente manera.

Se calibra un medidor de pH (por ejemplo un Orion modelo 720A) con un electrodo de Ag/AgCl (por ejemplo un electrodo de flujo seguro Orion modelo 9172BN) utilizando tampones patrón de pH 7 y pH 10. Se prepara una solución al 1 % de la composición que se va a analizar en agua destilada. Se anota el peso de la muestra. Se mide el pH de la solución al 1 % y se valora volumétricamente la solución a un pH de 9,5 utilizando una solución de HCL 0,2 N. La reserva de alcalinidad (RA) se calcula de la siguiente manera:

$$\text{Alcalinidad de reserva} = \% \text{ NaOH} \times \text{densidad relativa.}$$

$$\% \text{ NaOH} = \text{ml HCl} \times \text{Normalidad del HCl} \times 4 / \text{peso de la alícuota de muestra valorada volumétricamente}$$

* Peso equivalente de NaOH en la ecuación del % NaOH,

derivado de:

$$\% \text{ NaOH} = \text{ml HCl} \times \text{Normalidad de HCl} \times \text{Equiv. Peso NaOH} \times 100 / 1000 \times \text{peso de la alícuota de muestra valorada volumétricamente}$$

La limpieza utilizando agua dura es especialmente un desafío. Según un segundo aspecto de la invención se proporciona un método para lavado de vajilla en lavavajillas utilizando la composición de la invención. Incluso en condiciones de agua dura, la composición de la invención proporciona muy buenos resultados de limpieza, acabado y cuidado. Por “agua dura” se entiende en la presente memoria agua que tiene una dureza igual o superior a 100 ppm, preferiblemente 200 ppm y especialmente 300 ppm de CaCO_3 .

Según un tercer aspecto de la invención, se proporciona el uso de la composición de la invención para eliminar manchas que contienen proteínas, en particular manchas que contienen huevo y/o leche en agua dura.

Los elementos de la composición de la invención descritos con respecto al primer aspecto de la invención se aplican, cambiando lo necesario, al segundo y tercer aspectos de la invención.

Sumario de la invención

La presente invención abarca una composición detergente para lavavajillas. La composición comprende un alto nivel de un agente complejante orgánico (preferiblemente una sal de MGDA, más preferiblemente la sal trisódica), un nivel bajo de polímero (preferiblemente un polímero sulfonado, más preferiblemente un polímero sulfonado que comprende monómeros de ácido 2-acrilamido-2-metilpropanosulfónico) y blanqueador (preferiblemente percarbonato sódico). La composición proporciona excelente limpieza, acabado, cuidado y no daña el medio ambiente. También se proporciona un método para lavado de vajillas en lavavajillas utilizando la composición de la invención y un método para lavado de vajillas en lavavajillas en agua dura. La composición se comporta realmente bien incluso en condiciones de agua dura. La invención también abarca el uso de la composición, preferiblemente en agua dura, para eliminar manchas que contienen proteínas, preferiblemente suciedad de huevo y leche.

Forma de dosis unitaria

La composición de la invención se presenta en forma de dosis unitaria. Los productos en forma de dosis unitaria incluyen pastillas, cápsulas, bolsitas, bolsas, recipientes moldeados por inyección, etc. Preferiblemente, la composición está en un envase hecho de material soluble en agua. Los envases preferidos son bolsas, donde la composición detergente está recubierta por una película soluble en agua y recipientes moldeados por inyección, en donde la composición detergente se coloca en un recipiente de material soluble en agua fabricado por moldeado por inyección. Tanto la composición detergente como el material envolvente son solubles en agua. Se disuelven fácilmente cuando se exponen al agua en un proceso de lavado en lavavajillas, preferiblemente durante el lavado principal. El envase puede tener un solo compartimento o una pluralidad de compartimentos. Los compartimentos pueden comprender una composición en forma líquida o sólida.

Preferiblemente, el detergente en dosis unitaria puede estar en forma de un envase multicompartimental. Por “envase multicompartimental” se entiende en la presente memoria un envase que tiene al menos dos compartimentos, preferiblemente al menos tres compartimentos, donde cada compartimento contiene una composición rodeada por un material envolvente, preferiblemente poli(alcohol vinílico). Los compartimentos pueden estar en cualquier disposición geométrica. Los diferentes compartimentos pueden ser adyacentes entre sí, preferiblemente estando en contacto entre sí. Las configuraciones especialmente preferidas para su uso en la presente memoria incluyen compartimentos superpuestos (es decir, uno encima del otro), compartimentos cara-a-cara, etc. Desde un punto de vista del ajuste del dispensador del lavavajillas, la estabilidad y la reducción del material envolvente, son especialmente preferidas las bolsas o envases multicompartimentales que tienen algunos compartimentos superpuestos y/o algunos compartimentos paralelos.

Material envolvente

El material envolvente es soluble en agua. “Soluble en agua” significa en la presente memoria que el material tiene una solubilidad en agua de al menos 50 %, preferiblemente de al menos 75 % o incluso de al menos 95 %, medida mediante el método descrito en la presente memoria utilizando un filtro de vidrio con un tamaño de poro máximo de 20 micrómetros.

Se añaden 50 gramos $\pm$ 0,1 gramos de material envolvente en un vaso de precipitados de 400 ml pesado previamente y 245 ml $\pm$ 1 ml de agua destilada. Este se agita vigorosamente en un agitador magnético ajustado a 600 rpm, durante 30 minutos a 20 °C. A continuación, la mezcla se filtra a través de un filtro de vidrio sinterizado con papel plegado para análisis con un tamaño de poro como el definido anteriormente (máx. 20 micrómetros). El agua se elimina del filtrado recogido mediante cualquier método convencional y se determina el peso del material restante (el cual es la fracción disuelta o dispersa). A continuación, puede calcularse el % de solubilidad.

El material envolvente es cualquier material soluble en agua capaz de encerrar la composición limpiadora del producto de la invención. El material envolvente puede ser un polímero que se haya moldeado por inyección para

proporcionar una envoltura o puede ser una película. Preferiblemente, el material envolvente es de poli(alcohol vinílico). Preferiblemente, el material envolvente es una película de poli(alcohol vinílico) soluble en agua.

5 La bolsa puede, por ejemplo, ser obtenida mediante moldeado por inyección o creando compartimentos utilizando una película. El material envolvente es habitualmente permeable a la humedad. La bolsa de la invención es estable incluso cuando el material envolvente es permeable a la humedad. La composición líquida confiere estabilidad a la bolsa, en términos tanto de interacción entre las diferentes composiciones como de interacción con el entorno circundante.

10 Las sustancias preferidas para fabricar el material envolvente incluyen polímeros, copolímeros o derivados de los mismos seleccionados de poli(alcoholes vinílicos), polivinilpirrolidona, poli(óxidos de alquileo), acrilamida, ácido acrílico, celulosa, éteres de celulosa, ésteres de celulosa, amidas de celulosa, poli(acetatos de vinilo), ácidos y sales policarboxílicos, poliaminoácidos o péptidos, poliamidas, poliacrilamida, copolímeros de ácido maleico/ácido acrílico, polisacáridos incluidos almidón y gelatina, gomas naturales tales como xantano y carragenato. Más preferiblemente, los polímeros se seleccionan de poli(acrilatos y copolímeros de acrilato solubles en agua, metilcelulosa, 15 carboximetilcelulosa sódica, dextrina, etilcelulosa, hidroxietilcelulosa, hidroxipropil-metilcelulosa, maltodextrina, polimetacrilatos y con máxima preferencia se seleccionan de poli(alcoholes vinílicos), copolímeros de poli(alcohol vinílico) e hidroxipropil-metilcelulosa (HPMC) y combinaciones de los mismos. Es especialmente preferido para su uso en la presente memoria el poli(alcohol vinílico) y aún más preferidas son las películas de poli(alcohol vinílico).

20 Los materiales de envoltura más preferidos son películas de PVA conocidas con la referencia de MonoSol M8630, comercializados por Kuraray y películas de PVA con las correspondientes características de solubilidad y deformabilidad. Otras películas adecuadas para utilizar en la presente invención incluyen películas conocidas con la referencia comercial película PT o la serie K de las películas suministradas por Aicello o la película VF-HP suministrada por Kuraray.

25 El material envolvente de la presente memoria puede comprender otros ingredientes aditivos distintos del polímero o material de polímero y agua. Por ejemplo, puede ser ventajoso añadir plastificantes, por ejemplo, glicerol, etilenglicol, dietilenglicol, propilenglicol, dipropilenglicol, sorbitol y mezclas de los mismos. Preferiblemente el material envolvente comprende glicerol como plastificantes. Otros aditivos útiles incluyen coadyuvantes de la disgregación.

30 Composición detergente

La composición detergente de la invención se presenta en forma de dosis unitaria y puede estar en cualquier forma física incluyendo sólida, líquida y en forma de gel. La composición de la invención es muy adecuada para su presentación en forma de un envase multicompartimental, más en particular un envase multicompartimental 35 que comprende compartimentos con composiciones en formas físicas diferentes, por ejemplo, un compartimento que comprende una composición en forma sólida y otro compartimento que comprende una composición en forma líquida. La composición está preferiblemente envuelta por una película soluble en agua tal como poli(alcohol vinílico). La composición comprende un agente complejante orgánico, preferiblemente la sal trisódica de MGDA, un polímero dispersante, preferiblemente un polímero sulfonado que comprende monómeros de ácido 2- 40 acrilamido-2 metilpropanosulfónico, un blanqueador, preferiblemente percarbonato sódico, y preferiblemente un aditivo reforzante de la detergencia inorgánico, más preferiblemente, carbonato, un activador del blanqueador, un catalizador del blanqueador, enzimas proteasa y amilasa, tensioactivo no iónico, un inhibidor del crecimiento cristalino, más preferiblemente HEDP. Las composiciones están preferiblemente exentas de citrato.

45 La composición de la invención preferiblemente tiene un pH medido en una solución acuosa de 1 % en peso/volumen en agua destilada a 20 °C de aproximadamente 9 a aproximadamente 12, más preferiblemente de aproximadamente 10 a menos de aproximadamente 11,5 y especialmente de aproximadamente 10,5 a aproximadamente 11,5.

50 La composición de la invención preferiblemente tiene una alcalinidad de reserva de aproximadamente 10 a aproximadamente 20, más preferiblemente de aproximadamente 12 a aproximadamente 18 a un pH de 9,5 medido en NaOH con 100 ml de producto a 20 °C.

Agente complejante

55 Un agente complejante es un material capaz de secuestrar iones de dureza, en particular calcio y/o magnesio. La composición de la invención comprende un alto nivel de agente complejante; sin embargo, el nivel no debe ser demasiado alto debido a la interacción negativa con las enzimas. Un nivel demasiado alto puede también tener problemas de cuidado del vidrio asociados.

60 La composición de la invención comprende más de aproximadamente 5 a aproximadamente 10 gramos, preferiblemente más de aproximadamente 5,5 a aproximadamente 8 gramos, más preferiblemente más de aproximadamente 5,5 a aproximadamente 8 gramos de un agente complejante. El agente complejante se selecciona del grupo que consiste en ácido metilglicinadiacético, sus sales y derivados de los mismos, ácido glutámico-N,N-diacético, sus sales y derivados de los mismos, ácido iminodisuccínico, sus sales y derivados de los mismos, carboximetilulina, sus sales y derivados de los 65 mismos y mezclas de los mismos. El agente complejante especialmente preferido para su uso en la presente memoria es una sal de MGDA, en particular la sal trisódica de MGDA.

Polímero dispersante

5 La composición de la invención comprende un bajo nivel de polímero dispersante, preferiblemente de aproximadamente 0,1 a aproximadamente 1, más preferiblemente de aproximadamente 0,2 a aproximadamente 0,9 y especialmente de 0,3 a 0,6 gramos, preferiblemente el polímero dispersante es un polímero sulfonado, más preferiblemente un polímero sulfonado que comprende monómeros de ácido 2-acrilamido-2-metilpropanosulfónico y monómeros de carboxilo.

Polímero de policarboxilato

10 Por ejemplo, una amplia variedad de poliacrilatos modificados o no modificados, poliacrilato/maleatos o poliacrilato/metacrilatos son muy útiles. Se cree que estos polímeros son excelentes agentes dispersantes y mejoran el rendimiento global del detergente, especialmente cuando se usan en la composición de la invención.

15 Los polímeros de tipo policarboxilato adecuados incluyen polímeros de policarboxilato que pueden tener pesos moleculares promedio de aproximadamente 500 Da a aproximadamente 500.000 Da, o de aproximadamente 1000 Da a aproximadamente 100.000 Da o incluso de aproximadamente 3000 Da a aproximadamente 80.000 Da. Los policarboxilatos adecuados se pueden seleccionar del grupo que comprende polímeros que comprenden ácido acrílico tales como Sokalan PA30, PA20, PA15, PA10 y Sokalan CP10 (BASF GmbH, Ludwigshafen, Alemania), Acusol™ 45N, 20 480N, 460N y 820 (comercializados por Rohm y Haas, Filadelfia, Pensilvania, EE. UU.) ácidos poliacrílicos, tales como Acusol™ 445 y Acusol™ 420 (comercializados por Rohm y Haas, Filadelfia, Pensilvania, EE. UU.) copolímeros de acrílico/maleico, tales como Acusol™ 425N y copolímeros de acrílico/ácido metacrílico.

25 Los policarboxilatos alcoxilados, tales como los preparados a partir de poliacrilatos, son útiles en la presente memoria y pueden proporcionar una suspensión de grasa adicional. Químicamente, estos materiales comprenden poliacrilatos que tienen una cadena lateral etoxi por cada 7-8 unidades acrilato. Las cadenas secundarias están unidas mediante éster a una "estructura principal" de poliacrilato para proporcionar una estructura de tipo polímero "comb". El peso molecular puede variar, pero puede estar comprendido en el intervalo de aproximadamente 2000 a aproximadamente 50.000.

30 Los ácidos monoméricos insaturados que se pueden polimerizar para formar polímeros dispersantes adecuados incluyen ácido acrílico, ácido maleico (o anhídrido maleico), ácido fumárico, ácido itacónico, ácido aconítico, ácido mesacónico, ácido citracónico y ácido metilen malónico. La presencia de segmentos monoméricos que no contienen radicales carboxilato tales como éter metilvinílico, estireno, etileno, etc., es adecuada siempre que estos segmentos no constituyan más de aproximadamente 50 % en peso del polímero dispersante.

35 También pueden utilizarse copolímeros de acrilamida y acrilato con un peso molecular de aproximadamente 3000 a aproximadamente 100.000, preferiblemente de aproximadamente 4000 a aproximadamente 20.000 y un contenido de acrilamida inferior a aproximadamente 50 %, preferiblemente menos de aproximadamente 20 % en peso de polímero dispersante. Con máxima preferencia, dicho polímero dispersante tiene un peso molecular de 40 aproximadamente 4000 a aproximadamente 20.000 y un contenido de acrilamida de aproximadamente 0 % a aproximadamente 15 %, en peso del polímero.

Polímeros sulfonados

45 Los polímeros sulfonados adecuados descritos en la presente memoria pueden tener un peso molecular promedio en peso menor o igual a aproximadamente 100.000 Da, preferiblemente menor o igual a aproximadamente 75.000 Da, más preferiblemente menor o igual a aproximadamente 50.000 Da, más preferiblemente de aproximadamente 3000 Da a aproximadamente 50.000 Da, y especialmente de aproximadamente 5000 Da a aproximadamente 45.000 Da.

50 Los polímeros sulfonados comprenden preferiblemente monómeros de ácidos carboxílicos y monómeros sulfonados. 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 ácidos acrílicos, siendo más preferidos los ácidos acrílico y metacrílico. Los monómeros sulfonados preferidos incluyen uno o más de los siguientes: (met)alilsulfonato de sodio, sulfonato de vinilo, fenil(met)alilétersulfonato de sodio, o ácido 2-acrilamido-metilpropanosulfónico. Los 55 monómeros no iónicos preferidos incluyen uno o más de los siguientes: (met)acrilato de metilo, (met)acrilato de etilo, (met)acrilato de t-butilo, metil(met)acrilamida, etil(met)acrilamida, t-butil(met)acrilamida, estireno, o α -metilestireno.

Los polímeros sulfonados especialmente preferidos para usar en la presente memoria son los que comprenden monómeros de ácido acrílico y monómeros de ácido 2-acrilamido-metilpropanosulfónico.

60 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.

65

Los polímeros comerciales preferidos incluyen: Alcosperse 240, Aquatreat AR 540 y Aquatreat MPS comercializados por Alco Chemical; Acumer 3100, Acumer 2000, Acusol 587G y Acusol 588G comercializados por Rohm & Haas; Goodrich K-798, K-775 y K-797 comercializados por BF Goodrich; y ACP 1042 suministrado por ISP Technologies Inc. Los polímeros especialmente preferidos son Acusol 587G y Acusol 588G suministrados por Rohm & Haas, Versaflex Si™ (comercializados por Alco Chemical, Tennessee, EE. UU.) y los descritos en USP 5.308.532 y en WO 2005/090541.

Los copolímeros de estireno adecuados se pueden seleccionar del grupo que comprende copolímeros de estireno con ácido acrílico y opcionalmente grupos sulfonato, que tienen pesos moleculares medios en el intervalo de 1000 - 50.000, o incluso de 2000 - 10.000 tales como los suministrados por Alco Chemical Tennessee, EE. UU., con los nombres comerciales Alcosperse®747 y 729.

Otros polímeros dispersantes útiles en la presente invención incluyen los ésteres de sulfato de celulosa tales como acetato de sulfato de celulosa, sulfato de celulosa, hidroxietilsulfato de celulosa, metilsulfato de celulosa, e hidroxipropilsulfato de celulosa. El sulfato sódico de celulosa es el polímero de este grupo más preferido.

Otros polímeros dispersantes adecuados son los polisacáridos carboxilados, especialmente almidones, celulosas y alginatos. Los polímeros dispersantes derivados de celulosa preferidos son las carboximetilcelulosas.

Otro grupo de agentes dispersantes aceptables es el de los polímeros dispersantes orgánicos tales como poliaspartos.

Los copolímeros de injerto anfífilos son útiles para usar en la presente memoria. El copolímero de injerto anfílico adecuado comprende (i) una cadena principal de polietilenglicol; y (ii) al menos un resto colgante seleccionado de poli(acetato de vinilo), poli(alcohol vinílico) y mezclas de los mismos. En otros ejemplos, el copolímero de injerto anfílico preferido es Sokalan HP22, suministrado por BASF.

Blanqueador

La composición de la invención comprende preferiblemente de 1, preferiblemente de 1,2 a 3 y especialmente de 1,5 a 2,5 gramos de blanqueador.

Los blanqueadores inorgánicos y orgánicos son adecuados para su uso en la presente memoria. Los blanqueadores inorgánicos incluyen sales perhidratadas tales como sales de perborato, percarbonato, perfosfato, persulfato y persilicato. Las sales inorgánicas perhidratadas son normalmente sales de metales alcalinos. La sal inorgánica de perhidrato puede incluirse como sólido cristalino sin ninguna otra protección adicional. De forma alternativa, la sal puede estar recubierta. Los recubrimientos adecuados incluyen sulfato sódico, carbonato sódico, silicato sódico y mezclas de los mismos. Dichos recubrimientos pueden aplicarse como una mezcla aplicada a la superficie o secuencialmente en capas.

Los percarbonatos de metal alcalino, especialmente el percarbonato sódico, es el blanqueador preferido para su uso en la presente memoria. El percarbonato se incorpora con máxima preferencia a los productos en una forma recubierta que proporciona estabilidad al producto.

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

Los blanqueadores orgánicos típicos son los peroxiácidos orgánicos, especialmente el ácido diperoxidodecanodiolico, el ácido diperoxitetradecanodioico y el ácido diperoxihexadecanodioico. El ácido monodiperazelaico y el ácido diperazelaico y el ácido monodiperbrasilico y el ácido diperbrasilico son también adecuados en la presente memoria. Los diacilperóxidos y tetracilperóxidos, por ejemplo, el peróxido de dibenzoilo y el peróxido de dilauroilo, son otros peróxidos orgánicos que se pueden utilizar en el contexto de esta invención.

Otros blanqueadores orgánicos típicos incluyen los peroxiácidos, siendo ejemplos concretos 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) los peroxiácidos alifáticos o alifáticos sustituidos, tales como ácido peroxiláurico, ácido peroxiesteárico, ácido ϵ -ftalimidoperoxycaproico, ácido [ftaloiminoperoxihexanoico (PAP)], ácido o-carboxibenzamidoperoxycaproico, ácido N-nonenilamidoperoxycaproyico, y N-nonenilamidopersuccinatos, y (c) ácidos peroxidicarbonílicos alifáticos y aralifáticos, tales como ácido 1,12-diperoxycarboxílico, ácido 1,9-diperoxiazelaico, ácido diperoxisebáico, ácido diperoxibrasilico, los ácidos diperoxiftálicos, ácido 2-decildiperoxibutano-1,4-dioico, N,N-tereftaloildi(ácido 6-aminopercaproyico).

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 memoria incluyen compuestos que, en condiciones de perhidrólisis, proporcionan ácidos peroxycarboxílicos alifáticos que tienen preferiblemente de 1 a 12 átomos de carbono, en particular de 2 a 10 átomos de carbono, y/o ácido perbenzoico opcionalmente sustituido. Las sustancias adecuadas contienen grupos O-acilo y/o N-acilo del número de átomos de carbono especificado y/o grupos benzoilo opcionalmente sustituidos. Se da preferencia a

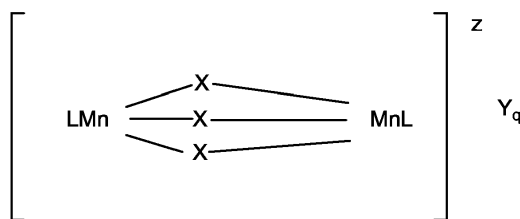
alquilendiaminas poliaciladas, en particular tetraacetiletilendiamina (TAED), derivados acilados de triazina, en particular 1,5-diacetil-2,4-dioxohexahidro-1,3,5-triazina (DADHT), glicolurilos acilados, en particular tetraacetilglicolurilo (TAGU), N-acilimidaz, en particular N-nonanoilsuccinimida (NOSI), fenolsulfonatos acilados, en particular n-nonanoil o isononanoiloxibenzenosulfonato (n-NOBS o iso-NOBS), ácido decanoiloxibenzoico (DOBA), 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). Si está presente, la composición de la invención comprende de 0,1 a 2, preferiblemente de 0,2 a 1 gramo de activador del blanqueador, preferiblemente TAED.

Catalizador del blanqueador

La composición de la presente memoria preferiblemente contiene un catalizador del blanqueador, preferiblemente un catalizador del blanqueador que contiene metal. Más preferiblemente, el catalizador del blanqueador que contiene metal es un catalizador del blanqueador que contiene un metal de transición, especialmente un catalizador del blanqueador que contiene manganeso o cobalto.

Los catalizadores del blanqueador preferidos para su uso en la presente memoria incluyen el triazaciclonoanano de manganeso y complejos relacionados (US-A-4246612, US-A-5227084); bispíridilamina de Co, Cu, Mn y Fe y complejos relacionados (US-A-5114611); y pentaminacetato de cobalto(III) y complejos relacionados (US-A-4810410). Una descripción completa de los catalizadores del blanqueador adecuados para su uso en la presente memoria se puede encontrar en WO 99/06521, página 34, línea 26 a página 40, línea 16.

Los catalizadores del blanqueador de manganeso son preferidos para usar en la composición de la invención. Es un catalizador especialmente preferido para usar en la presente invención un complejo de manganeso dinuclear que tiene la fórmula general:



en donde Mn es manganeso que puede estar de forma individual en el estado de oxidación III o IV; cada x representa una especie de coordinación o con puente seleccionada del grupo que consiste en H₂O, O₂²⁻, O₂⁻, OH⁻, HO₂⁻, SH⁻, S₂²⁻, >SO, Cl⁻, N₃⁻, SCN⁻, RCOO⁻, NH₂⁻ y NR₃, siendo R = H, alquilo o arilo, (opcionalmente sustituido); L es un ligando, el cual es una molécula orgánica que contiene una determinada cantidad de átomos de nitrógeno que se coordina mediante todos o algunos de dichos átomos de nitrógeno a los centros de manganeso; z indica la carga del complejo y es un número entero que puede ser positivo o negativo; Y es un contraión monovalente o multivalente, que da lugar a neutralidad de carga, que es dependiente de la carga z del complejo; y q = z/[carga Y]

Los complejos de manganeso preferidos son aquellos en donde x es CH₃COO⁻ o bien O₂²⁻, o mezclas de los mismos, con máxima preferencia en donde el manganeso está en el estado de oxidación IV y x es O₂²⁻. Los ligandos preferidos son aquellos que se coordinan a través de tres átomos de nitrógeno a uno de los centros de manganeso, siendo preferiblemente de naturaleza macrocíclica. Son especialmente preferidos:

- (1) 1,4,7-trimetil-1,4,7-triazaciclonoanano, (Me-TACN); y
- (2) 1,2,4,7-tetrametil-1,4,7-triazaciclonoanano, (Me-Me TACN).

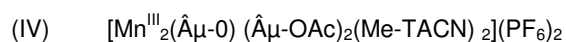
El tipo de contraión Y para neutralizar la carga no es decisivo en términos de la actividad del complejo y se puede seleccionar, por ejemplo, de cualquiera de los siguientes contraiones: cloruro; sulfato; nitrato; metilsulfato; aniones tensioactivos tales como alquilsulfatos de cadena larga, alquilsulfonatos, alquibencenosulfonatos, tosilato, trifluorometilsulfonato, perclorato (ClO₄⁻), BPh₄⁻ y PF₆⁻ si bien algunos contraiones son más preferidos que otros por motivos de propiedad y seguridad del producto.

Por consiguiente, los complejos de manganeso preferidos útiles en la presente invención son:

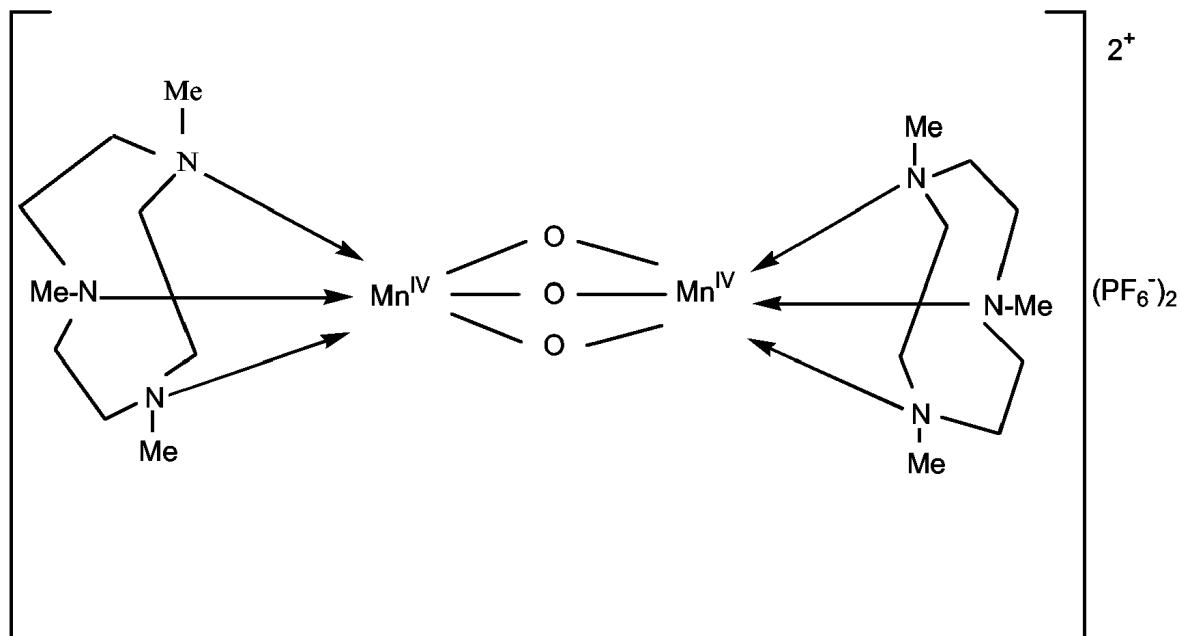
- (I) [(Me-TACN)Mn^{IV}(μ-O)₃Mn^{IV}(Me-TACN)]²⁺(PF₆⁻)₂
- (II) [(Me-MeTACN)Mn^{IV}(μ-O)₃Mn^{IV}(Me-MeTACN)]²⁺(PF₆⁻)₂
- (III) [(Me-TACN)Mn^{III}(μ-O)(μ-OAc)₂Mn^{III}(Me-TACN)]²⁺(PF₆⁻)₂
- (IV) [(Me-MeTACN)Mn^{III}(μ-O)(μ-OAc)₂Mn^{III}(Me-MeTACN)]²⁺(PF₆⁻)₂

que en adelante se pueden también abreviar como:

- (I) [Mn^{IV}₂(μ-O)₃(Me-TACN)₂](PF₆)₂
- (II) [Mn^{IV}₂(μ-O)₃(Me-MeTACN)₂](PF₆)₂
- (III) [Mn^{III}₂(μ-O)(μ-OAc)₂(Me-TACN)₂](PF₆)₂



La estructura de I se presenta a continuación:

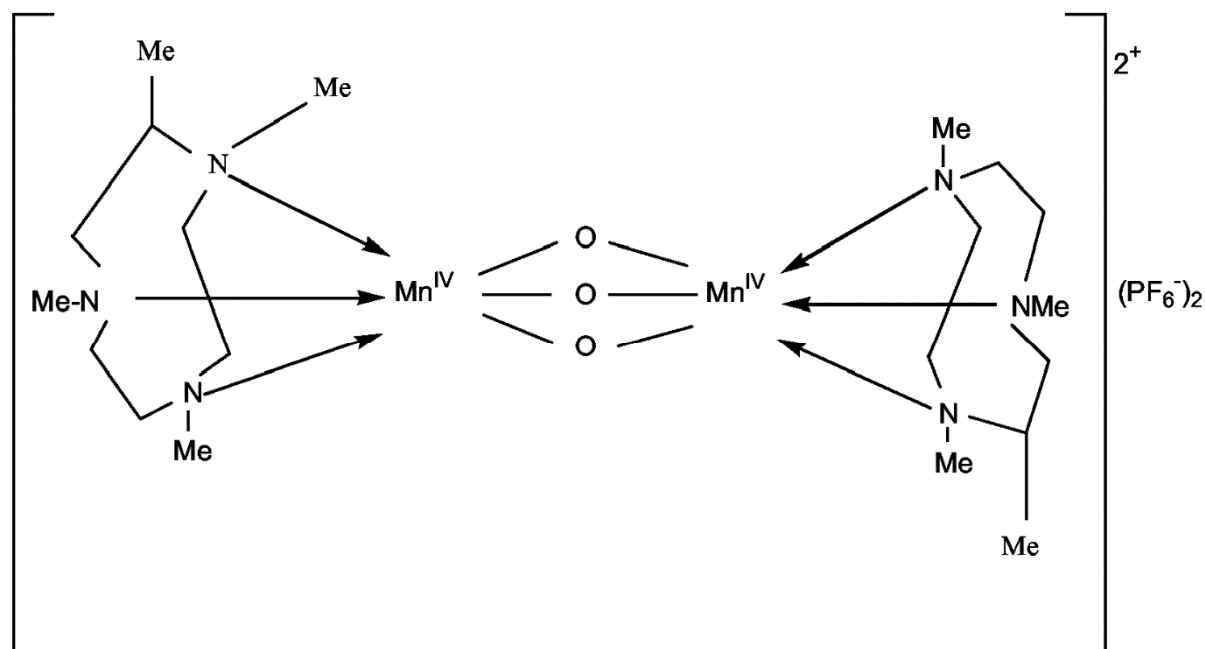


5

abreviada como $[\text{Mn}^{\text{IV}}_2(\hat{\text{A}}\mu\text{-O})_3(\text{Me-TACN})_2](\text{PF}_6)_2$.

La estructura de II se presenta a continuación:

10



abreviada como $[\text{Mn}^{\text{IV}}_2(\hat{\text{A}}\mu\text{-O})_3(\text{Me-MeTACN})_2](\text{PF}_6)_2$.

15

Cabe señalar que los complejos de manganeso también se describen en EP-A-0458397 y EP-A-0458398 como catalizadores del blanqueador y de oxidación inusualmente eficaces. En la siguiente descripción de esta invención también se denominarán simplemente "catalizador".

Preferiblemente la composición de la invención comprende de 0,001 a 1, más preferiblemente de 0,002 a 0,01 gramos de catalizador del blanqueador. Preferiblemente, el catalizador del blanqueador es un catalizador del blanqueador de manganeso.

5 Aditivo reforzante de la detergencia inorgánico

La composición de la invención preferiblemente comprende un aditivo reforzante de la detergencia inorgánico. Los aditivos reforzantes de la detergencia inorgánicos adecuados se seleccionan del grupo que consiste en carbonato, silicato y mezclas de los mismos. El carbonato sódico es especialmente preferido para su uso en la presente memoria. Preferiblemente la composición de la invención comprende de 1 a 8, más preferiblemente de 2 a 6 y especialmente de 3 a 5 gramos de carbonato de calcio.

Tensioactivo

15 Los tensioactivos adecuados para su uso en la presente memoria incluyen tensioactivos no iónicos, preferiblemente las composiciones están exentas de otros tensioactivos. Tradicionalmente, los tensioactivos no iónicos se han utilizado en lavavajillas con fines de modificación de superficie, en particular para el descolgamiento para evitar la formación de películas y cercos, y para mejorar el brillo. Se ha descubierto que los tensioactivos no iónicos pueden también ayudar a evitar la redeposición de la suciedad.

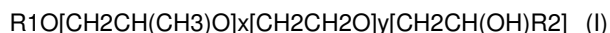
20 Preferiblemente, la composición de la invención comprende un tensioactivo no iónico o un sistema tensioactivo no iónico, más preferiblemente el tensioactivo no iónico o el sistema tensioactivo no iónico tiene una temperatura de inversión de fase, medida a una concentración de 1 % en agua destilada, entre 40 °C y 70 °C, preferiblemente entre 45 °C y 65 °C. Por "sistema tensioactivo no iónico" se entiende en la presente memoria una mezcla de dos o más tensioactivos no iónicos. Son preferidos para su uso en la presente memoria los sistemas de tensioactivos no iónicos. Parece que presentan propiedades de limpieza y acabado mejoradas, y una mejor estabilidad en el producto que los tensioactivos no iónicos individuales.

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

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

45 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 memoria se prefieren las mezclas de tensioactivos i) y ii).

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



55 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 y es un número entero con un valor de al menos 15, más preferiblemente de al menos 20.

60 Preferiblemente, el tensioactivo de la Fórmula I, tiene al menos aproximadamente 10 átomos de carbono en la unidad epóxido terminal $[CH_2CH(OH)R_2]$. Los tensioactivos de Fórmula I adecuados, según la presente invención, son los tensioactivos no iónicos poli-TERGENT® SLF-18B de Olin Corporation, como los descritos, por ejemplo, en la solicitud WO 94/22800, presentada el 13 de octubre de 1994 por Olin Corporation.

65 Los tensioactivos de tipo óxido de amina son útiles en la composición de la invención. Se prefieren el óxido de alquil C10-C18 dimetilamina, y el óxido de acilamido C10-18 alquil dimetilamina.

Los tensioactivos pueden estar presentes en cantidades de 0,1 a 10, más preferiblemente de 0,5 a 5 y especialmente de 0,8 a 3 gramos.

5 Enzimas

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). Se utilizan códigos de una letra IUPAC de enzima estándar para los aminoácidos.

10 Proteasas

Las proteasas adecuadas incluyen metaloproteasas y serina proteasas, incluidas serina proteasas neutras o alcalinas, tales como subtilisinas (EC 3.4.21.62), así como mutantes químicamente o genéticamente modificados de las mismas. Las proteasas adecuadas incluyen subtilisinas (EC 3.4.21.62), incluidas las derivadas de *Bacillus*, tales como *Bacillus lentus*, *B. alkalophilus*, *B. subtilis*, *B. amiloliquefaciens*, *Bacillus pumilus* y *Bacillus gibsonii*.

Las proteasas especialmente preferidas para el detergente de la invención son polipéptidos que muestran 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*, que comprenden mutaciones en una o más, preferiblemente en dos o más, y más preferiblemente en tres o más de las siguientes posiciones, usando el sistema de numeración de la BPN, y las abreviaturas de aminoácidos mostradas en WO00/37627, que se incorporan como referencia en la presente memoria: V68A, N87S, S99D, S99SD, S99A, S101G, S101M, S103A, V104N/I, G118V, G118R, S128L, P129Q, S130A, Y167A, R170S, A194P, V205I y/o M222S.

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

- (i) G118V + S128L + P129Q + S130A
- (ii) S101M + G118V + S128L + P129Q + S130A
- (iii) N76D + N87R + G118R + S128L + P129Q + S130A + S188D + N248R
- (iv) N76D + N87R + G118R + S128L + P129Q + S130A + S188D + V244R
- (v) N76D + N87R + G118R + S128L + P129Q + S130A
- (vi) V68A + N87S + S101G + V104N

Las enzimas proteasas comerciales adecuadas incluyen las comercializadas con los nombres comerciales Savinase®, Polarzyme®, Kannase®, Ovozime®, Everlase® y Esperase® de Novozymes A/S (Dinamarca), las comercializadas con los nombres comerciales Properase®, Purafect®, Purafect Prime®, Purafect Ox®, FN3®, FN4®, Excellase®, Ultimase® y Purafect OXP® de Genencor International, las comercializadas con los nombres comerciales Opticlean® y Optimase® de Solvay Enzyme, las comercializadas por Henkel/Kemira, especialmente BLAP.

Los niveles preferidos de proteasa en el producto de la invención incluyen de aproximadamente 0,1 a aproximadamente 10, más preferiblemente de aproximadamente 0,5 a aproximadamente 7 y especialmente de aproximadamente 1 a aproximadamente 6 mg de proteasa activa.

45 Amilasas

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

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

9, 26, 30, 33, 82, 37, 106, 118, 128, 133, 149, 150, 160, 178, 182, 186, 193, 195, 202, 214, 231, 256, 257, 258, 269, 270, 272, 283, 295, 296, 298, 299, 303, 304, 305, 311, 314, 315, 318, 319, 320, 323, 339, 345, 361, 378, 383, 419, 421, 437, 441, 444, 445, 446, 447, 450, 458, 461, 471, 482, 484, preferiblemente que contienen también las delecciones de D183* y G184*.

(b) variantes que muestran al menos 95 % de identidad con la enzima natural procedente de *Bacillus* sp.707 (Id. de sec. n.º 7 en el documento US-6.093.562), especialmente las que comprenden una o más de las siguientes mutaciones M202, M208, S255, R172, y/o M261. Preferiblemente, dicha amilasa comprende una de las mutaciones M202L o M202T.

Las alfa-amilasas adecuadas comerciales incluyen DURAMYL®, LIQUEZYME®, TERMAMYL®, TERMAMYL ULTRA®, NATALASE®, SUPRAMYL®, STAINZYME®, STAINZYME PLUS®, POWERASE®, FUNGAMYL® y

BAN® (Novozymes A/S, Bagsvaerd, Dinamarca), KEMZYM® AT 9000 Biozym Biotech Trading GmbH Wehlstrasse 27b A-1200 Viena Austria, RAPIDASE®, PURASTAR®, ENZYSE®, OPTISIZE HT PLUS® y PURASTAR OXAM® (Genencor International Inc., Palo Alto, California) y KAM® (Kao, 14-10 Nihonbashi Kayabacho, 1-chome, Chuo-ku Tokio 103-8210, Japón). Las amilasas especialmente preferidas para su uso en la presente memoria incluyen

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

Preferiblemente, el producto de la invención comprende al menos 0,01 mg, preferiblemente de aproximadamente 0,05 a aproximadamente 10, más preferiblemente de aproximadamente 0,1 a aproximadamente 6, especialmente de aproximadamente 0,2 a aproximadamente 5 mg de amilasa activa.

Enzimas adicionales

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

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

Inhibidor del crecimiento cristalino

Los inhibidores del crecimiento cristalino son materiales que se pueden unir a los cristales de carbonato de calcio y evitar el crecimiento adicional de especies tales como aragonito y calcita.

Un inhibidor del crecimiento cristalino especialmente preferido para su uso en la presente memoria es HEDP (ácido 1-hidroxietiliden-1,1-difosfónico). Preferiblemente, la composición de la invención comprende de 0,01 a 1, más preferiblemente de 0,05 a 0,8 gramos de un inhibidor del crecimiento cristalino, preferiblemente HEDP.

Agentes para el cuidado de los metales

Los agentes para el cuidado de los metales pueden evitar o reducir el deslustre, la corrosión u oxidación de los metales, incluidos aluminio, acero inoxidable y metales no ferrosos, tales como plata y cobre. Preferiblemente, la composición de la invención comprende de 0,001 a 0,01, más preferiblemente de 0,002 a aproximadamente 0,009 gramos; preferiblemente, el agente para el cuidado de metales es benzotriazol (BTA).

Agentes para el cuidado del vidrio

Los agentes para el cuidado del vidrio protegen el aspecto de los artículos de vidrio durante el proceso de lavado en lavavajillas. Preferiblemente, la composición de la invención comprende de 0,001 a 1, más preferiblemente de 0,002 a 0,5 gramos de un agente para el cuidado del vidrio; preferiblemente el agente para el cuidado del vidrio es una sal de cinc.

Ejemplos

Se fabricaron dos bolsas de dos compartimentos para lavavajillas que comprenden los ingredientes a continuación en la presente memoria (Composición 1 (comparativa) y Composición 2 (según la invención)). Las bolsas se fabricaron de poli(alcohol vinílico) (Monosol 8630 comercializado por Kuraray) con los componentes sólido y líquido en diferentes compartimentos.

Ingredientes (gramos de sustancia activa)	Composición 1	Composición 2
Sólido		
MGDA	5,00	6,00
Polímero sulfonado	1,20	0,40
Carbonato sódico	4,00	4,00
Amilasa	0,004	0,004
Proteasa	0,034	0,034
Percarbonato de sodio	2,00	2,00
Catalizador del blanqueador y activador del blanqueador	0,004	0,004
HEDP	0,10	0,10
Otros	Resto hasta 15,26	Resto hasta 15,26
Líquida		
Plurafac SLF-180	0,84	0,84
Lutensol TO7	0,89	0,89

Varios	Resto hasta 2,18	Resto hasta 2,18
pH de 1 % p/V en agua desionizada	10,71	10,99
RA a pH = 9,5 en 100 ml de NaOH de producto sólido	9,47	14,31

MGDA	Sal trisódica del ácido metilglicina diacético.
Amilasa	Stainzyme plus x® comercializado por Novozymes
Proteasa	Ultimase® comercializado por DuPont
Activador del blanqueador	TAED (Tetraacetiletilenediamina)
Catalizador del blanqueador	Catalizador del blanqueador de manganeso
HEDP	Ácido 1-hidroxietiliden-1,1-difosfónico
Plurafac SLF-180	Tensioactivo no iónico suministrado por BASF
Lutensol TO7	Tensioactivo no iónico suministrado por BASF
RA	Alcalinidad de reserva

Ensayo de eliminación de manchas de té

- 5 Se tiñeron ocho tazas por grupo de ensayo utilizando té negro (Assam) preparado en agua artificialmente dura con sulfato férrico según el método de ensayo IKW (detergentes para lavavajillas del grupo de trabajo IKW. "Methods for Ascertaining the Cleaning Performance of Dishwasher Detergents (Parte B, actualizado en 2005)". SÖFW-Journal, 132, 8 -2006 págs. 35). Para cada composición, se colocaron dos tazas en el estante superior de un lavavajillas, se cargaron con platos de carga, y se lavaron utilizando las Composiciones 1 y 2. El agua de entrada tenía una dureza de 360 ppm de CaCO₃.

- 10 Como carga artificial, se añadieron 100 g de suciedad IKW y 36 g de carne picada procedente de congelado. La suciedad artificial IKW se preparó según el procedimiento IKW y la suciedad de carne se preparó mezclando 225 g de carne picada (50 % de cerdo y 50 % ternera), 75 g de huevos (clara y yema) y 80 g de agua (dureza de 350 ppm de CaCO₃), y se mezcló hasta formar una pasta, a continuación se dividió en recipientes que contenían 36 g de la pasta de carne picada y se almacenó en un congelador.

- 15 El ensayo se realizó en un lavavajillas Miele GSL con un ciclo normal de R-50 °C (sin prelavado). El detergente se añade al lavavajillas cuando se abre la puerta del dispensador. El ensayo se repitió tres veces más con el resto de tazas, una vez lavadas todas, las ocho tazas se clasificaron por tres jueces independientes, usando una escala visual de 1 a 10 que va desde sucio a completamente limpio.

	Composición 1	Composición 2
Puntuación del té visual	3,9	8,1

- 25 La Composición 2, según la invención, proporciona mucho mejor limpieza del té que la Composición 1, fuera del ámbito de la invención.

Ensayos de formación de película y de manchas en múltiples ciclos

- 30 Se llevó a cabo un "Ensayo de la eficacia de enjuague y prevención de residuos calcáreos" en (1140 Rue André Ampère, 13851 Aix-en-Provence, Francia); el ensayo consistió en evaluar la capacidad de enjuague y la prevención de residuos calcáreos del producto, es decir, dejar los platos lavados con las menos manchas, vetas y formación de películas posibles, restaurando su brillo inicial. Condiciones del ensayo: 30 ciclos de lavado a 55 °C, ciclo Universal en lavavajillas Miele -, dureza del agua 350 ppm de CaCO₃. Se introdujo suciedad de IKS Artificial (según el método IKW) al comienzo de cada ciclo, para reproducir un ciclo en condiciones manchadas.

- 35 Se utilizaron diferentes materiales que representan lo que habitualmente se lava en un lavavajillas: platos de cerámica, vasos, plásticos, cubiertos de acero inoxidable. Los materiales se valoraron visualmente con dos tipos de luces diurnas para detectar anomalías graves y con luz artificial más intensa para detectar fallos de menor importancia. Cada artículo se examinó bajo los dos tipos de luces y se puntuó según las siguientes escalas:

- 40 • Película: de 1 a 4 (1 es considerablemente pelculado y 4 sin película en absoluto)
• Manchas y vetas: de 0 a 8 (0 es considerablemente manchado y 8 no hay manchas en absoluto)

- 45 La evaluación de la formación de película se llevó a cabo después de treinta ciclos de lavado, mientras que la evaluación de la formación de manchas se llevó a cabo solo después de cinco ciclos porque más allá de este número de ciclos, los depósitos de película alteran e inhiben el desarrollo de manchas.

Las Composiciones 1 y 2 mostraron un rendimiento equivalente de formación de películas. La Composición 2, según la invención, indica una mejor capacidad de prevención de manchas. Esto fue sorprendente dado que el nivel de polímero fue considerablemente inferior en la composición de la invención que en la composición comparativa

	Puntuación de película después de 30 ciclos		Puntuación de manchas después de 5 ciclos	
	Composición 1	Composición 2	Composición 1	Composición 2
Vidrio	3,5	3,5	4,3	5,3
Plástico	3,1	3,1	4,8	5,0
Acero inoxidable	3,8	3,8	4,7	6,4
Placas negras	3,3	3,3	5,1	5,6

Ensayos de limpieza

- 5 Las Composiciones 1 y 2 también se compararon según su capacidad limpiadora utilizando baldosas CFT, (Center For Testmaterials BV. Stoomloggerweg 11, 3133 KT Vlaardingen, Países Bajos), que son monitores para lavavajillas de melamina manchada que discriminan el rendimiento del producto para eliminar manchas sensibles a enzimas entre otras.

- 10 Se colocan dos baldosas por lavado de cada mancha en el estante superior de un lavavajillas Miele 1022, se añaden 50 g adicionales de carga IKW congelada al principio del lavado. El agua de entrada tenía una dureza de agua de 376 ppm de CaCO_3 y el ciclo utilizado fue R-50 °C a (sin prelavado). El ensayo se repitió tres veces más utilizando baldosas nuevas cada vez. Al final, las baldosas se evaluaron usando un análisis de imagen asistido por ordenador para asignar un índice de eliminación de manchas, que tiene una escala continua de 0 a 100, donde 0 % es sin lavar o 100 % es una eliminación completa de la mancha.

15

	Composición 1	Composición 2
Yema de huevo	71,4	80,3s
Yema de huevo/leche	73,7	83,3
Queso comestible horneado	78,5	79,7

Composición 2, según la invención, proporciona una mejor retirada proteica que la Composición comparativa 1.

REIVINDICACIONES

1. Una composición detergente para lavavajillas exenta de fosfato en forma de dosis unitaria que tiene un peso de 8 a 25 gramos, comprendiendo la composición:
 - i) más de 5 a 8 gramos de un agente complejante orgánico seleccionado del grupo que consiste en ácido metilglicinadiacético, sus sales y derivados de los mismos, ácido N,N-diacéticoglutámico, sus sales y derivados de los mismos, ácido iminodisuccínico, sus sales y derivados de los mismos, carboximetilulinulina, sus sales y derivados de los mismos, y mezclas de los mismos;
 - ii) un polímero dispersante;
 - iii) de 1 a 3 gramos de blanqueadory en donde el agente complejante y el polímero dispersante están en una relación de peso de 10:1 a 20:1.
2. Una composición según la reivindicación anterior en donde el agente complejante se selecciona del grupo que consiste en ácido metilglicinadiacético, sus sales y derivados de los mismos, preferiblemente la sal trisódica del ácido metilglicinadiacético.
3. Una composición según cualquiera de las reivindicaciones anteriores en donde el polímero dispersante se selecciona del grupo que consiste en polímeros policarboxilados, polímeros sulfonados y mezclas de los mismos, preferiblemente un polímero sulfonado.
4. Una composición según cualquiera de las reivindicaciones anteriores en donde la composición está prácticamente exenta de citrato.
5. Una composición según cualquiera de las reivindicaciones anteriores que además comprende una enzima seleccionada de amilasa, proteasa y una mezcla de las mismas.
6. Una composición según cualquiera de las reivindicaciones anteriores que además comprende de 0,05 a 0,8 gramos de un inhibidor del crecimiento cristalino, preferiblemente ácido 1-hidroxietiliden-1,1-difosfónico.
7. Una composición según cualquiera de las reivindicaciones anteriores que además comprende un catalizador del blanqueador de manganeso.
8. Una composición según cualquiera de las reivindicaciones anteriores en donde
 - i) el agente complejante es una sal del ácido metilglicinadiacético;
 - ii) el polímero dispersante es un polímero sulfonado; y
 - iii) el blanqueador es percarbonato sódico.
9. Una composición según la reivindicación anterior que comprende
 - i) de 5,5 a 7 gramos de la sal del ácido metilglicinadiacético;
 - ii) de 1 a 3 gramos de percarbonato sódico; yen donde la sal del ácido metilglicinadiacético y el polímero sulfonado están en una relación de peso de 10:1 a 20:1.
10. Una composición según cualquiera de las reivindicaciones anteriores que tiene un pH igual o superior a 9 a 12 tal como se mide en una solución acuosa al 1 % en peso/volumen a 20 °C.
11. Una composición según cualquiera de las reivindicaciones anteriores que tiene una alcalinidad de reserva igual o superior a 10 a 20 a un pH de 9,5 medido en NaOH con 100 ml de producto a 20 °C.
12. Un método de lavar la vajilla en un lavavajillas que comprende la etapa de someter la vajilla a una solución de lavado que comprende una composición según cualquiera de las reivindicaciones anteriores.
13. Un método para lavar la vajilla en un lavavajillas según la reivindicación anterior en donde la limpieza se produce utilizando agua dura que tiene una dureza igual o superior a 100 ppm de CaCO₃.
14. Uso de una composición según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 11 para la eliminación de manchas que contienen proteína en un lavavajillas utilizando agua dura que tiene una dureza igual o superior a 100 ppm de CaCO₃.