

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 987 733**

51 Int. Cl.:

C11D 3/386 (2006.01)

C11D 17/00 (2006.01)

C11D 3/39 (2006.01)

C11D 3/395 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **09.02.2009** **E 09152415 (7)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **24.04.2024** **EP 2216393**

54 Título: **Composición detergente**

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
18.11.2024

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

SOUTER, PHILIP FRANK;
SOMERVILLE ROBERTS, NIGEL PATRICK;
MEEK, MICHELLE;
BAEZ CHAVEZ, JOSE DAVID y
BAHARI, MOHAMMED BADRULHISHAM

74 Agente/Representante:

DEL VALLE VALIENTE, Sonia

Observaciones:

Véase nota informativa (Remarks, Remarques o Bemerkungen) en el folleto original publicado por la Oficina Europea de Patentes

ES 2 987 733 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 los detergentes. En particular, se refiere a una composición detergente para lavavajillas, preferiblemente en forma de dosis unitaria. Más particularmente, a una composición para lavado de vajillas automático que comprende una elevada concentración de partículas de blanqueador recubiertas y gránulos que contienen enzimas, en donde el revestimiento de las partículas de blanqueador y de los gránulos que contienen enzimas comprende un material eflorescente. La composición es sólida en términos de propiedades de almacenamiento y procesamiento, incluso cuando se somete a ciclos de temperatura variables.

15 Antecedentes

La manipulación del polvo es un tema muy complejo. Las propiedades del polvo varían mucho con las condiciones del entorno que lo rodea, tales como la humedad y la temperatura. Los cambios de temperatura suelen afectar al polvo más rápidamente que los cambios en la humedad ambiental -especialmente si hay alguna protección alrededor del polvo. En particular, las propiedades del polvo pueden verse muy afectadas por los ciclos de temperatura. El polvo puede estar sometido a cambios de temperatura y estos cambios de caliente a frío y viceversa suponen problemas de procesamiento asociados. Se ha descubierto que, especialmente en condiciones de frío (por ejemplo, durante la noche), las temperaturas del polvo en las plantas de fabricación y/o almacenes (donde se almacena el polvo) pueden caer por debajo del punto de rocío del polvo. En estas condiciones, la humedad del aire dentro de los gránulos puede condensarse en los puntos de contacto de las partículas y puede dar lugar a puentes cristalinos hidratados, etc., y provocar apelmazamiento.

Algunas soluciones a este problema pueden producir nuevos problemas en diferentes condiciones de temperatura. Por ejemplo, las medidas tomadas para mejorar la manipulación del polvo en condiciones de frío pueden producir problemas con el mismo polvo en condiciones de calor.

En vista del análisis anterior, uno de los objetivos de la presente invención es proporcionar una composición detergente que sea resistente a los cambios de temperatura. La composición detergente de la invención también tiene que ser estable durante el almacenamiento en una amplia gama de condiciones ambientales. La composición detergente de la invención también debe tener un perfil de limpieza excelente.

El documento EP 1 882 732 se refiere a partículas de percarbonato de sodio revestidas.

Resumen de la invención

La composición detergente para lavavajillas comprende, en peso de la composición:

a) al menos un 9 % de partículas de blanqueador revestidas, teniendo las partículas un revestimiento que comprende al menos un 5 % en peso de la partícula de un material eflorescente;

b) al menos un 0,5 % de granulado que contiene enzima activa, en donde el granulado comprende al menos un 30 % de material eflorescente en peso del granulado y en donde el material eflorescente y la enzima activa están en una relación en peso de al menos 4:1, en donde el material eflorescente es sulfato de sodio.

El granulado tiene una elevada concentración de enzima activa y es estable en la composición de la invención. Debido a la alta actividad enzimática del granulado, es adecuado para su uso en detergentes compactos. Para que la composición presente una estabilidad de almacenamiento mejorada, es necesario tanto que el blanqueador esté recubierto con un material eflorescente como que el granulado enzimático comprenda una elevada concentración de material eflorescente.

Las condiciones de frío pueden provocar la condensación del agua, lo que puede promover el apelmazamiento y afectar negativamente a la fluidez y la manipulación automática de los detergentes en polvo. Lo ideal es que el polvo sea lo suficientemente versátil como para captar agua a baja temperatura y liberarla a alta temperatura. Algunos materiales anhidros (materiales higroscópicos) tienen una fuerte tendencia a absorber vapor de agua del aire, convirtiéndose así en compuestos hidratados. Algunos de estos materiales absorben agua hasta tal punto que, de hecho, se disuelven en el agua que absorben (materiales delicuescentes). Algunos otros materiales anhidros absorben agua formando estructuras permanentes (por ejemplo, hidratos estables) que tienden a promover el apelmazamiento y afectar a la estabilidad del producto. Las composiciones en polvo que comprenden partículas de blanqueador recubiertas con material eflorescente y granulados que contienen enzimas que tienen una elevada concentración de material eflorescente podrían contribuir a la captación y liberación de agua sin afectar negativamente a las propiedades del polvo y la estabilidad de los productos detergentes para lavavajillas terminados.

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 periodo 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.

El material eflorescente para su uso en la presente memoria es sulfato de sodio.

Preferiblemente, las composiciones de la presente invención están en forma de dosis unitaria. Las pastillas y las bolsas solubles en agua son formas de dosis unitarias preferidas para su uso en la presente memoria.

En el proceso de producción de productos de dosis unitaria, puede suceder que una proporción de estos no satisfagan las especificaciones de fabricación necesarias y por tanto no sean adecuados para su venta. Este es especialmente el caso de los productos producidos durante el arranque y durante el apagado del proceso, es decir, antes de que el proceso alcance un funcionamiento estacionario.

Existe la necesidad de poder tratar estos productos “no adecuados” (en la presente memoria también denominados como “residuo” o “rechazo”) por razones económicas y ambientales. Una opción es volver a convertir los rechazos en polvo y reutilizarlos para fabricar nuevos productos. El polvo que se va a reutilizar no suele procesarse de inmediato y, por lo tanto, puede quedar expuesto al medio ambiente durante periodos de tiempo relativamente largos y, por lo tanto, apelmazarse; los problemas de fluidez y manipulación pueden ser peores que en el caso del polvo recién fabricado. La composición de la invención presenta menos problemas de procesamiento incluso en estas condiciones de estrés.

Preferiblemente, el peso de la composición es inferior a 20 gramos, preferiblemente de aproximadamente 5 a aproximadamente 19, más preferiblemente de aproximadamente 6 a aproximadamente 18 y especialmente de aproximadamente 7 a aproximadamente 12 gramos. El pequeño peso de la dosis unitaria hace que sea aún más difícil desde el punto de vista del proceso, ya que no hay mucho espacio para rellenos o materiales de sacrificio.

En una realización preferida, la composición comprende un tensioactivo no iónico etoxilado/propoxilado. El tensioactivo no iónico está usualmente en forma de pasta. La pasta generalmente se pulveriza sobre el polvo antes de que el polvo se convierta en el producto de dosis unitaria final. Por lo general, se requiere un periodo de reposo (en donde el polvo pueda adsorber agua) antes de la conversión del polvo en el producto de dosis unitaria, esto es particularmente importante en el caso de las pastillas. Si el polvo no reposa después de pulverizar el producto no iónico, la mezcla que se va a conformar en pastillas es muy pegajosa, dando lugar a una gran cantidad de residuos en el equipo de fabricación de pastillas. La composición de la invención es adecuada para su uso en estas condiciones.

Se pueden usar blanqueadores orgánicos e inorgánicos en la composición de la invención. En una realización preferida, el blanqueador es un peróxido inorgánico, en particular percarbonato. Las enzimas preferidas para su uso en la presente memoria incluyen amilasas, proteasas y mezclas de las mismas.

Las composiciones que comprenden tanto enzima como blanqueador presentan de forma típica problemas de estabilidad de la enzima debido al efecto perjudicial sobre la misma del compuesto blanqueador. Esto da como resultado 1) la pérdida de rendimiento de la enzima y, de este modo, de la composición detergente y/o 2) la necesidad de incluir mayores concentraciones de enzima en la composición detergente, lo que aumenta el coste.

La composición de la invención presenta una gran estabilidad en almacenamiento, incluso en condiciones de humedad elevada. Se ha descubierto que tanto el granulado que contienen enzimas como el blanqueador son estables en la composición de la invención.

En una realización preferida de la invención, la composición está exenta de aditivos reforzantes de la detergencia de tipo fosfato, lo que supone una ventaja desde el punto de vista ambiental; sin embargo, conlleva complicaciones en el proceso. El fosfato es un material higroscópico y contribuye al procesamiento, manipulación y estabilidad de la composición. Aparecen complicaciones adicionales cuando la composición comprende además materiales que aportan agua a la composición o que no son higroscópicos, tales como algunos de los aditivos reforzantes de la detergencia de tipo sin fosfato y algunos de los polímeros antisellantes.

La composición de la invención proporciona una limpieza excelente y, al mismo tiempo, es estable en una amplia gama de condiciones de humedad y ciclos de temperatura.

Según un tercer aspecto de la invención, se proporciona un proceso para fabricar la composición de la invención.

Descripción detallada de la invención

La presente invención tiene como fin una composición detergente para lavavajillas. La composición comprende partículas de blanqueador recubiertas con un material eflorescente y granulados enzimáticos que contienen una elevada concentración de material eflorescente. La composición es muy sólida en términos de estabilidad a los ciclos de temperatura. Tiene buenas propiedades de manipulación y estabilidad de almacenamiento y, al mismo tiempo, proporciona una limpieza excelente.

Blanqueador

La composición de la invención comprende partículas de blanqueador recubiertas. Las partículas se recubren con un material eflorescente, en donde el material eflorescente es sulfato de sodio. Las partículas de blanqueador comprenden al menos un 5 % en peso de la partícula del material eflorescente, preferiblemente de aproximadamente 5 % a aproximadamente 20 %, más preferiblemente de aproximadamente 6 % a aproximadamente 15 % y especialmente de aproximadamente 7 % a aproximadamente 12 % en peso de la partícula del material eflorescente.

Los blanqueadores inorgánicos y orgánicos son blanqueadores adecuados para su uso en la presente memoria. Los blanqueadores inorgánicos incluyen sales perhidratadas tales como sales de perborato, percarbonato, perfosfato, persulfato y persulfato. Las sales inorgánicas perhidratadas son normalmente sales de metales alcalinos. Los percarbonatos de metal alcalino, particularmente el percarbonato sódico, son perhidratos preferidos para su uso en la presente memoria. El percarbonato se incorpora a los productos en una forma recubierta que proporciona estabilidad al producto y propiedades anti-apelmazamiento.

La bibliografía describe un gran número de materiales que pueden usarse como recubrimiento del blanqueador, sin embargo, la bibliografía no aborda el problema del apelmazamiento de las partículas de blanqueador o de partículas de blanqueador estables al ciclo de temperatura (es decir, partículas de blanqueador capaces de soportar los cambios de temperatura). En la presente invención, el blanqueador debe recubrirse con material eflorescente, en donde el material eflorescente es sulfato de sodio. El recubrimiento puede comprender otros materiales, pero preferiblemente el recubrimiento comprende menos del 40 %, más preferiblemente menos del 20 % e incluso más preferiblemente menos del 10 % y especialmente menos del 1 % en peso del recubrimiento de otros materiales, es decir, preferiblemente el recubrimiento consiste esencialmente en sulfato de sodio.

Se prefieren especialmente para su uso en la presente memoria las partículas de percarbonato que comprenden un núcleo que consiste sustancialmente en blanqueador, preferiblemente percarbonato de sodio, y una capa de recubrimiento que encierra este núcleo que comprende un material eflorescente, que es sulfato de sodio. El núcleo se puede producir mediante granulación por pulverización en lecho fluidizado y la capa de recubrimiento se puede obtener pulverizando un material acuoso eflorescente, tal como una solución de sulfato de sodio, sobre las partículas de blanqueador no recubiertas. La temperatura del lecho fluidizado es de 35 a 100 °C para permitir la evaporación del agua. En el caso de que el material eflorescente sea sulfato de sodio, la temperatura del lecho fluidizado durante la aplicación de la capa de revestimiento se mantiene por encima de la temperatura de transición del decahidrato (32,4 °C).

El blanqueador se puede recubrir usando una pluralidad de procesos, por ejemplo, recubrimiento en lecho fluidizado. Los detalles del proceso se encuentran en los documentos EP 862 842 AI y US-6.113.805.

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

Los blanqueadores orgánicos típicos son los peroxiácidos orgánicos incluidos los diácil y tetraácilperóxidos, especialmente el ácido diperoxidodecanodioico, el ácido diperoxitetradecanodioico y el ácido diperoxihexadecanodioico. El dibenzoil peróxido es un peroxiácido orgánico preferido en la presente memoria. Los ácidos monoperazelaico y diperazelaico, los ácidos monoperbrasílico y diperbrasílico y el ácido N-ftalolilaminoperoxicaiproico son también adecuados en la presente memoria.

El peróxido de diácilo, especialmente el peróxido de dibenzoilo, debe preferiblemente estar presente en forma de partículas con un diámetro medio ponderal de aproximadamente 0,1 a aproximadamente 100 micrómetros, preferiblemente de aproximadamente 0,5 a aproximadamente 30 micrómetros, más preferiblemente de aproximadamente 1 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 micrómetros, preferiblemente más pequeñas de 6 micrómetros. Se ha descubierto que los peróxidos de diácilo 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 diácilo de mayor tamaño. El tamaño de partículas del peróxido de diácilo preferido permite al formulador obtener una buena eliminación de las manchas con una baja concentración de peróxido de diácilo, 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, tales 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 peroxiestearico, ácido ϵ -ftalimidoperoxicaaproico[ácido ftaloiminoperoxihexanoico (PAP)], ácido o-carboxibenzamidoperoxicaaproico, ácido N-nonenilamidoperadípico, y N-nonenilamidopersuccinatos, y (c) ácidos peroxidicarboxílicos 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).

Preferiblemente, los productos de la invención contienen percarbonato. También se prefieren los productos que comprenden percarbonato recubierto y PAP recubierto o no recubierto o percarbonato recubierto y DAP recubierto o no recubierto.

Preferiblemente, las partículas de blanqueador recubiertas tienen una media geométrica del tamaño de partícula en peso de aproximadamente 300 μ m a aproximadamente 1200 μ m, más preferiblemente de aproximadamente 400 μ m a aproximadamente 1000 μ m y especialmente de aproximadamente 500 μ m a aproximadamente 900 μ m. Preferiblemente, las partículas de blanqueador recubiertas tienen una baja concentración de partículas finas y gruesas, en particular menos del 10 % en peso de las partículas están por encima de aproximadamente 1400, más preferiblemente de aproximadamente 1200 o por debajo de aproximadamente 200, más preferiblemente de aproximadamente 100 μ m. Este tamaño de partículas medio y esta distribución de tamaño de partículas contribuyen además a las excelentes propiedades de procesamiento de la composición de la invención. En realizaciones especialmente preferidas, desde el punto de vista del procesamiento, las partículas tienen una media geométrica del tamaño de partícula en peso de aproximadamente 500 a aproximadamente 1000 μ m con menos de aproximadamente un 3 % en peso del polímero por encima de aproximadamente 1180 μ m y menos de aproximadamente un 5 % en peso de partículas por debajo de aproximadamente 200 μ m. La media geométrica ponderada del tamaño de las partículas se puede medir utilizando un analizador de tamaño de partículas Malvern basado en la difracción láser.

Granulado de enzima

El granulado de enzima adecuado para su uso en la presente memoria incluye el formado según cualquiera de las tecnologías siguientes:

a) Productos secados por pulverización, en donde una solución que contiene la enzima líquida se atomiza en una torre de secado por pulverización para formar gotículas pequeñas que se secan durante su descenso en la torre de secado para formar un material en forma de partículas que contiene enzimas. De esta forma, se pueden producir partículas muy pequeñas (Michael S. Showell (editor); Powdered detergents; Surfactant Science Series: 1998; vol. 71; páginas 140-142; Marcel Dekker).

b) Productos distribuidos en capas, en donde la enzima está recubierta como una capa alrededor de una partícula de núcleo inerte preformada, en donde una solución que contiene enzima se atomiza, de forma típica en un aparato de lecho fluidizado en donde las partículas de núcleo preformadas se fluidifican, y la solución que contiene enzima se adhiere a las partículas del núcleo y se seca para dejar una capa de enzima seca sobre la superficie de la partícula de núcleo. De esta forma, se pueden obtener partículas de un tamaño deseado de esta manera si se puede encontrar una partícula de núcleo útil del tamaño deseado. Este tipo de producto se describe por ejemplo en WO 97/23606

c) Partículas de núcleo absorbido, en donde en lugar de recubrir la enzima como una capa alrededor del núcleo, la enzima se absorbe sobre y/o en la superficie del núcleo. Dicho proceso se describe en WO 5 97/39116.

d) Productos de extrusión o peletizados, en donde una pasta que contiene enzimas se prensa para formar gránulos o

bajo presión se extruye a través de una pequeña abertura y se corta en partículas que posteriormente se secan. Estas partículas tienen habitualmente un tamaño considerable porque el material del que se fabrica la abertura de extrusión (normalmente una placa con orificios perforados) fija una caída de presión límite en la abertura de extrusión. Además, las presiones de extrusión muy altas cuando se usa una abertura pequeña aumentan la generación de calor en la pasta de enzimas, lo que es pernicioso para la enzima. (Michael S. Showell (editor); Powdered detergents; Surfactant Science Series; 1998; vol. 71; páginas 140-142; Marcel Dekker).

e) Productos de formación de pellets o, en donde un polvo de enzimas se suspende en cera fundida y la suspensión se pulveriza, por ejemplo, a través de un atomizador de disco giratorio, a una cámara de enfriamiento donde las gotículas solidifican rápidamente (Michael S. Showell; (editor); Powdered detergents; Surfactant Science Series; 1998; vol. 71; páginas 140-142; Marcel Dekker). El producto obtenido es aquel en donde la enzima se distribuye

uniformemente en la totalidad del material inerte en lugar de concentrarse en su superficie. Los documentos US-4.016.040 y US-4.713.245 también están relacionados con esta técnica

f) Productos de granulación con mezcla, en donde un líquido que contiene enzimas se añade a una composición de polvo seco de componentes de granulación convencionales. El líquido y el polvo en una proporción adecuada se mezclan y, a medida que la humedad del líquido se absorbe en el polvo seco, los componentes del polvo seco comienzan a adherirse y aglomerarse y las partículas comienzan a crecer, formando gránulos que comprenden la enzima. Dicho proceso se describe en el documento US-4.106.991 (NOVONORDISK) y en los documentos relacionados EP-170360 B1, EP-304332 B1, EP-304331, WO 90/09440 y WO 90/09428. En un producto particular de este proceso en donde se pueden utilizar diversos mezcladores de alta cizalla como granuladores, granulados que consisten en la enzima, cargas y aglutinantes etc. se mezclan con fibras de celulosa para reforzar las partículas para obtener el denominado granulado T. Las partículas reforzadas, que son más robustas, liberan menos polvo enzimático.

Los granulados de enzima preferidos para su uso en la composición de la invención, tienen una estructura de envoltura-núcleo. En las realizaciones de envoltura-núcleo preferidas, el núcleo comprende una parte central, preferiblemente exenta de enzimas, y una capa circundante que contiene enzimas y la envoltura comprende una pluralidad de capas, siendo la capa más exterior una capa protectora. En realizaciones preferidas, la parte central del núcleo y al menos una de las capas de la envoltura comprenden un material eflorescente. Preferiblemente, la parte central del núcleo representa de 1 % a 60 %, más preferiblemente de 3 % a 50 % y especialmente de 5 % a 40 % en peso de la partícula total. Preferiblemente, la capa que comprende el material eflorescente representa de 0,5 % a 40 %, más preferiblemente de 1 % a 30 % y especialmente de 3 % a 20 % en peso de la partícula total. Preferiblemente la capa más exterior comprende poli(alcohol vinílico), más preferiblemente óxido de titanio (por motivos estéticos) y especialmente una combinación de los mismos. Preferiblemente, la capa protectora representa de 0,05 % a 20 %, más preferiblemente de 0,1 % a 15 % y especialmente de 1 % a 3 % en peso de la partícula total. El granulado de enzimas también puede contener materiales adyuvantes tales como antioxidantes, tintes, activadores, solubilizantes, aglutinantes, etc. Las enzimas según esta realización se pueden preparar mediante un proceso de estratificación en lecho fluidizado similar al descrito anteriormente en las patentes US-5.324.649, US-6.602.841 B1 y US-2008/0206830A1.

Las enzimas según esta realización también se pueden preparar mediante una combinación de procesos. Dichos granulados de enzima se construyen alrededor de un núcleo que puede estar exento de enzimas o contener enzimas (preferiblemente que comprenden un material eflorescente, que es sulfato sódico) que se pueden fabricar utilizando una variedad de procesos incluido el uso de un granulador mezclador o un extrusor. A continuación, los núcleos se tratan en un proceso de lecho fluidizado en donde la enzima se pulveriza sobre el núcleo. A continuación, el núcleo se recubre con una capa, preferiblemente que comprende un material eflorescente y, más preferiblemente sulfato sódico y finalmente se recubre con un polímero seleccionado del grupo que comprende hidroxipropilmetilcelulosa y/o poli(alcohol vinílico) y derivados de los mismos, que también contiene opcionalmente dióxido de titanio adicional, polietilenglicol y/o caolín o cualquier mezcla de los mismos. Los procesos adecuados para fabricar el granulado de enzimas para su uso en la presente memoria se describen en las patentes US-6.348.442 B2, US 2004/0033927 A1, USP-7.273.736, WO 00/01793, US-6.268.329 B1 y US-2008/0206830A1. Preferiblemente, el granulado comprende de aproximadamente 30 % a aproximadamente 75 %, preferiblemente de aproximadamente 40 a aproximadamente 50 % en peso del granulado de material eflorescente, en donde el material eflorescente es sulfato de sodio.

Preferiblemente, los granulados de enzima tienen una media geométrica ponderada del tamaño de partícula de aproximadamente 200 µm a aproximadamente 1200 µm, más preferiblemente de aproximadamente 300 µm a aproximadamente 1000 µm y especialmente de aproximadamente 400 µm a aproximadamente 600 µm.

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(es):aminoácido(s) sustituido(s).

Según esta nomenclatura, por ejemplo, la sustitución de ácido glutámico por glicina en la posición 95 se muestra como GI95E. Una delección de glicina en la misma posición se muestra como GI95*, y la inserción de un residuo de aminoácido adicional tal como la lisina se muestra como GI95GK. Cuando una enzima específica contiene una “delección” en comparación con otra enzima y se realiza una inserción en dicha posición, esto se indica como *36D para la inserción de un ácido aspártico en la posición 36. Las múltiples mutaciones están separadas por signos de adición, es decir: S99G+V102N, representando mutaciones en las posiciones 99 y 102 que sustituyen serina y valina por glicina y asparagina, respectivamente. Cuando el aminoácido en una posición (por ejemplo, 102) pueda substituirse por otro aminoácido seleccionado de un grupo de aminoácidos, por ejemplo, el grupo que consiste en N e I, esto se indicará mediante V102N/I.

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

Numeración de los aminoácidos de la proteasa

La numeración utilizada en esta patente es numeración referida a la proteasa específica (PB92) listada como Id. de sec. n.º: 1. Un esquema de numeración alternativo es el llamado esquema de numeración BPN', utilizado habitualmente en la técnica. Para una mayor comodidad, los esquemas de numeración se comparan a continuación en la Tabla 1:

Tabla 1 – Numeración de las mutaciones de proteasa

NUMERACIÓN PB92 DE ESTA PATENTE	Numeración BPN' equivalente
(NUMERACIÓN FRENTE A LA ID. de sec. n.º: 1)	
GI 16V + SI26L + PI27Q + S128A	GI 18V + SI28L + PI29Q + S130A
GI 16V + S126N + PI27S + S128A+ S160D	O118V + S128N + PI29S + SI30A + S166D
GI 16V + SI26L + PI27Q + SI28A + SI60D	GI 18V + SI28L + PI29Q + SI30A+ SI66D
GI 16V + S 126V + P127E + SI28K	GI 18V + SI28V + PI29E + SI30K
GI 16V + SI26V + PI27M + SI60D	GI 18V + SI28V + PI29M + SI66D
SI28T	SI30T
GI 16V + SI 26F + PI 27L + SI 28T	GI 18V + SI28F+ PI29L+ SI30T
GI 16V + SI26L + PI27N + SI28V	GI 18V + SI28L+ PI29N + SI30V
GI 16V + SI 26F + PI 27Q	GI 18V + SI28F+ PI29Q
GI 16V + SI26V + PI27E + SI28K +SI60D	GI 18V + SI28V + PI29E + SI30K + SI66D
GI 16V + SI26R + PI27S + SI28P	GI 18V + SI 28R + PI 29S + S130P
SI26R + PI27Q + SI28D	SI26R+PI29Q+ SI30D
SI26C + PI27R + SI28D	SI28LC+ PI29R + SI30D
SI26C + PI27R + SI28G	SI28LC+ PI29R + SI30G

Identidad de aminoácido

El grado de relación entre dos secuencias de aminoácidos se describe con el parámetro "identidad". Para los fines de la presente invención, la alineación de dos secuencias de aminoácidos se determina utilizando el programa Needle del paquete informático EMBOSS (<http://emboss.org>) versión 2.8.0. El programa Needle implementa el algoritmo de alineación global descrito en Needleman, S. B. y Wunsch, C. D. (1970) J. Mol. Biol. 48, 443-453. La matriz de sustitución usada es BLOSUM62, la penalización por abertura de huecos es 1 0, y la penalización por extensión de huecos es 0,5.

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

Alfa-amilasa

Las alfa-amilasas adecuadas para su uso en la presente memoria incluyen las de origen bacteriano o fúngico. Se incluyen los mutantes modificados química o genéticamente (variantes). Una alfa-amilasa alcalina preferida se deriva de una cepa de *Bacillus*, 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, DSMZ n.º 12649, KSM API378 (documento WO 97/00324), *Bacillus* sp. 707, KSM K36 o KSM K38 (documento 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 sustituciones en una o más de las siguientes posiciones respecto de la enzima enumerada como Id. de sec. 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 los documentos 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 enumerada como Id. de sec. n.º: 12: 9, 26, 30, 33, 82, 37, 106, 118, 128, 133, 149, 150, 160, 178, 182, 186, 193, 195, 202, 203, 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 que también preferiblemente contienen las delecciones de DI 83* y GI 84*.

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

d) variantes que presentan al menos un 95 % de identidad con la Id. de sec. n.º: 5, la enzima natural de Bacillus sp.707, especialmente las que comprenden mutaciones en una o más de las siguientes posiciones M202, M208, S255, R172, y/o M261.

Las alfa-amilasas comerciales disponibles adecuadas son DURAMYL®, LIQUEZYME®, TERMAMYL®, TERMAMYL ULTRA®, NATALASE®, SUPRAMYL®, STAINZYME®, STAINZYME PLUS®, FUNGAMYL® y BAN® (Novozymes A/S), BIOAMYLASE - D(G), BIOAMYLASE® L (Biocon India Ltd.), KEMZYM® AT 9000 (Biozym Ges. m.b.H, Austria), RAPIDASE®, PURASTAR®, OPTISIZE HT PLUS® y PURASTAR OXAM® (Genencor International Inc.) y KAM® (KAO, Japón). En un aspecto, las amilasas preferidas son NATALASE®, STAINZYME® y STAINZYME PLUS® y mezclas de las mismas.

Las amilasas preferidas para su uso en la presente memoria son las amilasas a baja temperatura. Las composiciones que comprenden amilasas de baja temperatura permiten procesos de lavado en lavavajillas más eficaces desde el punto de vista energético sin detrimento en términos de limpieza. También se prefiere para su uso en la presente memoria una combinación de una mezcla de dos o más amilasas, preferiblemente la mezcla comprende al menos una amilasa a baja temperatura. Una mezcla de amilasas puede contribuir a una mejor limpieza en un intervalo más amplio de temperatura y/o de sustrato y proporcionar unas ventajas de brillo superiores, especialmente cuando se usan junto con un agente antirredeposición y/o un polímero sulfonado.

Como se utiliza en la presente memoria, “amilasas de baja temperatura” son amilasas que demuestran al menos 1,2, preferiblemente al menos 1,5 y, más preferiblemente, al menos 2 veces la actividad relativa de la amilasa de referencia a 25 °C. Como se utiliza en la presente memoria, la “amilasa de referencia” se comercializa con el nombre comercial de Termamyl™ (Novozymes A/S), la enzima de la Id. de sec. n.º: 3. Como se utiliza en la presente memoria, “actividad relativa” es la fracción derivada de dividir la actividad de la enzima a la temperatura ensayada comparada con su actividad a su temperatura óptima medida a un pH de 9.

Preferiblemente, las amilasas de baja temperatura poseen una o más de las siguientes propiedades:

(a) un porcentaje superior o igual al 60 %, preferiblemente 70 %, más preferiblemente 80 % y, especialmente, 90 % de su actividad máxima a 50 °C

(b) un porcentaje superior a o igual al 30 %, preferiblemente 40 %, más preferiblemente 50 %, incluso más preferiblemente 60 % y, especialmente, 70 % de su actividad máxima a 40 °C

(c) un porcentaje superior o igual al 20 %, preferiblemente 30 %, más preferiblemente 40 % de su actividad máxima a 30 °C.

La actividad puede determinarse mediante ensayos de amilasa estándar bien conocidos descritos más adelante en la presente memoria y se determina a una temperatura de entre 20 y 90 °C.

Las amilasas de baja temperatura para su uso en la presente memoria, incluidas las mutantes modificadas química o genéticamente (variantes), son amilasas alcalinas que poseen al menos un 90 %, preferiblemente un 95 %, más preferiblemente un 98 %, incluso más preferiblemente un 99 % y, especialmente, un 100 % de identidad, con las derivadas de Bacillus sp. NCIB 12289, NCIB 12512, NCIB 12513, DSM 9375 (USP 7.153.818) DSM 12368, DSMZ n.º 1 2649, KSM AP! 378 (WO 97/00324), KSM K36 o KSM K38 (EP 1.022.334). Las amilasas de baja temperatura 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 enumerada como Id. de sec. n.º: 2: 9, 26, 30, 33, 82, 37, 106, I 18, 128, 133, 149, 150, 160, 178, 182, 186, 193, 195, 202, 203, 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 que contienen también preferiblemente las delecciones de D183* y G184*.

(b) variantes que presentan al menos un 90 % de identidad con la Id. de sec. n.º: 4 en WO06/002643, la enzima natural procedente de Bacillus SP722, especialmente las variantes con delecciones en las posiciones 183 y 184 y las variantes descritas en WO 00/60060, que se han incorporado como referencia en la presente memoria. Las alfa-amilasas de baja temperatura comerciales disponibles adecuadas incluyen STAINZYME®, STAINZYME PLUS®, STAINZYME ULTRA® y NATALASE® (Novozymes A/S).

(c) variantes que presentan al menos un 95 % de identidad con la Id. de sec. n.º: 5, la enzima natural de *Bacillus* sp.707, especialmente las que comprenden mutaciones en una o más de las siguientes posiciones M202, M208, S255, R172, y/o M261.

La amilasa de baja temperatura especialmente preferida para su uso en la presente memoria es una variante de amilasa que comprende:

(a) una o más, preferiblemente tres o más sustituciones en las siguientes posiciones con respecto a la Id. de sec. n.º: 2: 9, 26, 149, 182, 186, 202, 257, 295, 299, 323, 339 y 345; y

(b) de forma opcional con una o más, preferiblemente todas, las sustituciones y/o deleciones en las siguientes posiciones: 118, 183, 184, 195, 320 y 458 que, si están presentes, comprenden preferiblemente R118K, D183*, O184*, N195F, R320K y/o R458K.

o:

(c) al menos una sustitución en las siguientes posiciones con respecto a la Id. de sec. n.º: 5: M202, M208, 20 S255, R172, y/o M261. Preferiblemente dicha amilasa comprende una o más de M202L, M202V, M202S, M202T, M202I, M202Q, M202W, S255N y/o R172Q. Son especialmente preferidas aquellas que comprenden las mutaciones M202L o M202T.

Las amilasas de baja temperatura más preferidas incluyen las que comprenden los siguientes conjuntos de mutaciones:

(i) M9L + M323T;

(ii) M9L + M202UTN/I + M323T;

(iii) M9L + N195F + M202UTN/I + M323T;

(iv) M9L + R118K + D183* + O184* + R320K + M323T + R458K;

(v) M9L + R118K + D183* + O184* + M202L/TN/I + R320K + M323T + R458K;

(vi) M9L + O149A + O182T + O186A + M202L + T257I + Y295F + N299Y + M323T + A339S + E345R;

(vii) M9L + O149A + O182T + O186A + M202I + T257I + Y295F + N299Y + M323T + A339S + E345R;

(viii) M9L + R118K + O149A + O182T + D183* + O184* + O186A + M202L + T257I + Y295F + N299Y + R320K + M323T + A339S + E345R + R458K;

(ix) M9L + R118K + O149A + O182T + D183* + G184* + O186A + N195F + M202L + T257I + Y295F + N299Y + R320K + M323T + A339S + E345R + R458K;

(x) M9L + R118K + O149A + O182T + D183* + O184* + O186A + M202I + T257I + Y295F + N299Y + R320K + M323T + A339S + E345R + R458K;

(xi) M9L + R118K + D183* + D184* + N195F + M202L + R320K + M323T + R458K; M9L + R118K + D183* + D184* + N195F + M202T + R320K + M323T + R458K; M9L + R118K + D183* + D184* + N195F + M202V + R320K + M323T + R458K. M9L + R118K + N150H + D183* + D184* + N195F + M202L + V214T + R320K +

(xv) M323T + R458K; o

(xvi) M9L + R118K + D183* + D184* + N195F + M202L + V214T + R320K + M323T + E345N + R458K.

La amilasa comercializada con el nombre comercial STAINZYME PLUS® es la más preferida.

Una amilasa de alta temperatura se caracteriza por tener una actividad relativa de menos de 0,25 o de forma típica menos de 0,2 a un pH de 9 y una temperatura de 25 °C. Un ejemplo de dicha enzima sería la enzima de referencia de este ensayo, Termamyl[®], la enzima natural de *Bacillus licheniformis*, cuya secuencia es la Id. de sec. n.º: 3.

Ensayo de actividad de alfa-amilasa

La actividad de amilasa se mide utilizando un maltoheptaósido modificado con un cromóforo de p-nitrofenol (reactivo de amilasa Infinity de Thermo Electron, Woburn, MA, EE. UU, n.º de cat.: TR2542 I). La liberación del cromóforo es iniciada mediante la acción de amilasa. La actividad de la amilasa se mide inicialmente en AMU (unidades de amilasa). 1 AMU (unidad de amilasa) es la cantidad de enzima que hidroliza un sustrato de carbohidrato PNP-G7 (p-nitrofenil-alfa,D-maltoheptaósido) de modo que la velocidad inicial de formación de carbohidratos de tamaño pequeño (02-4) por minuto corresponde a 1 µmol de 4-nitrofenol por minuto.

El análisis se realiza comparando con una enzima de referencia, la de la Id. de sec. n.º: 3 comercializada con el nombre comercial Termamyl™ (Novozymes A/S). Estas unidades de amilasa (AMU) se transforman en una unidad de KNU, utilizando el factor de conversión 0,133 mg de Termamyl™ correspondiente a 1 KNU. Por lo tanto, si utilizando el ensayo anterior la muestra de enzima muestra una actividad equivalente a la mostrada por 0,266 mg de Termamyl™, su actividad se considera de 2 KNU.

Análisis

Se añaden 200 µl de muestra que contiene enzima diluida a 2.500 µl de reactivo de amilasa Infinity. Mezclar e incubar a 37 °C durante 4,5 minutos. La absorbancia se lee a 415 nm.

Preferiblemente, la amilasa de baja temperatura de la composición de la invención tiene una actividad de al menos 6 KNU, más preferiblemente al menos 7,5 KNU por gramo de composición detergente.

Proteasa

Proteasas adecuadas incluyen metaloproteasas y serina proteasas, incluidas serina proteasas neutras o alcalinas, tales como subtilisinas (EC 3.4.21.62). Las proteasas adecuadas incluyen las de origen animal, vegetal o microbiano. Se prefiere las de origen microbiano. Se incluyen las mutantes modificadas química o genéticamente. La proteasa puede ser una serina proteasa, preferiblemente una proteasa microbiana alcalina o una quimiotripsina o una proteasa de tipo tripsina. Los ejemplos de proteasas neutras o alcalinas incluyen:

(a) subtilisinas (EC 3.4.21.62), que incluyen 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, DE-102006022216A1 y DE-102006022224A1.

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

(c) metaloproteasas, incluidas las derivadas de *Bacillus amyloliquefaciens* descritas en el documento WO 30 07/044993A2.

Las enzimas proteasas disponibles comerciales adecuadas incluyen las comercializadas con los nombres comerciales Alcalase®, Savinase®, Primase®, Durazym®, Polarzyme®, Kannase®, Liquease®, Ovozime®, Neutrase®, Everlase® y Esperase® de Novozymes A/S (Dinamarca), las comercializadas con los nombres comerciales Maxatase®, Maxacal®, Maxapem®, Properase®, Purafect®, Purafect Prime®, Purafect Ox®, FN3®, FN4®, Excellase® y Purafect OXP® de Genencor International, y las comercializadas con los nombres comerciales Opticlean® y Optimase® de Solvay Enzymes.

En la composición de la invención se puede usar una mezcla de dos o más proteasas, prefiriéndose para su uso en la presente memoria mezclas que comprenden al menos una proteasa de baja temperatura. Una mezcla de proteasas puede contribuir a una mejor limpieza en un intervalo más amplio de temperatura y/o de sustrato y proporcionar ventajas de brillo superiores, especialmente cuando se usan junto con un agente antirredeposición y/o un polímero sulfonado.

Proteasa de baja temperatura

Las proteasas usadas habitualmente en detergentes son muy eficaces a altas temperaturas de 50 °C y, en particular, 60 °C. Una de estas proteasas usada comúnmente es la proteasa subtilisina natural de *Bacillus lentus*, comercializadas con los nombres comerciales de Savinase™ o Purafect™ y que se describe a continuación como la proteasa de referencia.

Se ha descubierto que puede ser particularmente ventajoso que una o más de las proteasas presentes en la composición de la invención sean proteasas de baja temperatura. Como se utiliza en la presente memoria, "proteasa de baja temperatura" es una proteasa que demuestra al menos 1,2, preferiblemente al menos 1,5 y, más preferiblemente, al menos 2 veces la actividad relativa de la proteasa de referencia a 25 °C. Como se utiliza en la presente memoria, la "proteasa de referencia" es la proteasa subtilisina natural de *Bacillus lentus*, comercialmente disponible con los nombres comerciales de Savinase™ o Purafect™ y cuya secuencia es la Id. de sec. n.º: 4. Como

se utiliza en la presente memoria, “actividad relativa” es la fracción derivada de dividir la actividad de la enzima a la temperatura ensayada comparada con su actividad a su temperatura óptima medida a un pH de 9.

Las proteasas de baja temperatura para uso en la presente memoria incluyen 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 BPN¹, y las abreviaturas de aminoácidos ilustradas en WO00/37627, que se incorporan como referencia en la presente memoria:

68, 87, 99, 101, 103, 104, 118, 128, 129, 130, 167, 170, 194, 205 y 222

Preferiblemente, las mutaciones se han seleccionado de una o más, preferiblemente dos o más y más preferiblemente tres o más de las siguientes: V68A, S87N, S99D, S101G, S103A, V104N/I, Y167A, R170S, A194P, V2051 y/o M222S.

Si se comparan directamente con la enzima de la Id. de sec. n.º: 4, los conjuntos de mutaciones anteriores corresponden a mutaciones en las siguientes posiciones: 66, 85, 97, 99, 101, 102, 116, 126, 127, 128, 161, 164, 188, 199 y 216. Preferiblemente, las mutaciones se han seleccionado de una o más, preferiblemente dos o más y más preferiblemente tres o más de las siguientes, en comparación con la enzima de la Id. de sec. n.º: 4: V66A, S85N, S97D, S99G, S101A, V102N/I, Y161A, R164S, A188P, V1991 y/o M216S. Con la máxima preferencia, la proteasa se selecciona del grupo que comprende las siguientes mutaciones frente a la Id. de sec. n.º: 1 (la numeración de las mutaciones es directamente con respecto a la Id. de sec. n.º: 1, en lugar de la numeración BPN¹):

(i) GI 16V + SI 26L + PI 27Q + SI 28A

(ii) GI 16V + SI 26N + PI27S + SI 28A + SI60D

(iii) GI 16V + SI26L + PI27Q + SI28A + SI60D

(iv) GI 16V + SI 26V + PI27E + SI28K

(v) GI 16V + SI26V + PI27M + SI60D

(vi) GI 16V + SI26F + PI27L + SI28T

(vii) G116V + SI 26L + PI 27N + SI 28V

(viii) GI 16V + SI26F + PI27Q

(ix) GI 16V + SI26V + PI27E + SI 28K +SI60D

(x) GI 16V + SI26R + PI27S + SI28P

(xi) SI26R + PI27Q + SI28D

(xii) SI 26C + PI 27R + SI 28D

(xiii) SI26C + PI27R + SI28G

(xiv) S99G + V102N

(xv) N74D + N85S + S101A + V1021

(xvi) V66A + N85S + S99G + V102N

Los ejemplos de tales proteasa de baja temperatura incluyen Polarzyme™, (Novozymes A/S, Bagsvaerd, Dinamarca), Properase™, Properase BSTM, FN3™, FN4™ y Excellase® (Genencor International Inc., Palo Alto, California, EE. UU.).

Una proteasa de alta temperatura se caracteriza por tener una actividad relativa mayor o igual a la que tiene la molécula natural de *Bacillus lentus*, comercializada con los nombres comerciales Savinase™ o Purafect™ a un pH de 9 y una temperatura de 60 °C. En una realización preferida, dicha proteasa de alta temperatura es Savinase™ o Purafect™. Como se utiliza en la presente memoria, “actividad relativa” es la fracción derivada de dividir la actividad de la enzima a la temperatura ensayada comparada con su actividad a su temperatura óptima medida a un pH de 9.

Ensayo de actividad de proteasa

La actividad de proteasa se mide utilizando Dimetil Caseína (DMC). La liberación de péptidos se inicia por la acción de la proteasa. La actividad de la proteasa se mide en PU (unidades de proteasa). 1 PU (unidad de proteasa) es la cantidad de enzima que hidroliza caseína de modo que la velocidad inicial de formación de péptidos por minuto corresponde a 1 μ mol de glicina por minuto. 1 KPU es igual a 1000 unidades de proteasa.

Análisis

Se preparan una solución de ácido 2,4,6-trinitrobenzenosulfónico y una solución de DMC. Todos los ingredientes son de Sigma-Aldrich, Milwaukee, EE. UU., salvo que se indique lo contrario. La solución de TNBSA se prepara disolviendo 0,40 ml de TNBSA (n.º de catálogo Sigma P-2297) en 50 ml de agua desionizada. La solución de DMC se prepara disolviendo 5,09 g de cloruro de potasio (n.º de catálogo Sigma: P-3911) y 1,545 g de ácido bórico (n.º de catálogo Sigma: B-0399) en 500 ml de agua desionizada. La solución se agita durante 10 minutos para disolverla y a continuación se ajusta el pH a 9,0 utilizando NaOH al 50 %. A continuación, se añaden 2 g de DMC (DMC, British Drug House, n.º de cat. 79457) y la solución se agita para disolverla. Se añaden 100 μ l de una muestra diluida que contiene enzima (0,5 % de solución de sulfito de sodio con 0,04 % de cloruro de calcio; n.º de catálogo Sigma: S-6672 y n.º de catálogo Sigma: C-5080, respectivamente) a 1800 μ l de solución de DMC. La solución resultante se mezcla y se incuba a 37 °C durante 4 minutos. A continuación, se añaden 900 μ l de solución de TNBSA a la mezcla y se incuba durante 5 minutos más. La absorbancia se lee a 415 nm.

Preferiblemente, la variante de proteasa de la invención tiene una actividad de al menos 0,3 KNPU por gramo de composición, más preferiblemente al menos 0,7 KNPU por gramo de composición y, especialmente, 1 KNPU por gramo de composición.

Enzimas adicionales

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

En realizaciones preferidas, dicha enzima adicional puede seleccionarse del grupo que consiste en lipasas, incluidas "lipasas del primer ciclo" que comprenden una sustitución de un aminoácido con carga eléctrica neutra o negativa con R o K en cualquiera de las posiciones 3, 224, 229, 231 y 233 en el tipo natural de *Humicola Lanuginosa*, cuya secuencia se muestra como Id. de sec. n.º: 1 en las páginas 5 y 6 de la patente US-6.939.702 B1, preferiblemente una variante que comprende las mutaciones T231R y N233R. Una de dichas variantes preferidas se comercializa con el nombre comercial Lipex® (Novozymes A/S, Bagsvaerd, 20 Dinamarca).

Sustancias activas limpiadoras

Se puede usar cualquier ingrediente limpiador como parte del producto de la invención. Las concentraciones dadas son en porcentaje en peso, y se refieren a la composición total (excluyendo el material soluble en agua del envoltorio, en el caso de formas en dosis unitaria que tienen un envoltorio o material de envuelta). La composición puede contener un aditivo reforzante de la detergencia de tipo fosfato o estar exento de aditivo reforzante de la detergencia de tipo fosfato y comprender uno o más componentes detergentes activos que se pueden seleccionar entre activador del blanqueador, catalizador del blanqueador, tensioactivos, fuentes de alcalinidad, polímeros antiincrustaciones, agentes anticorrosión (por ejemplo silicato sódico) y agentes de cuidado. Los componentes limpiadores muy preferidos para su uso en la presente memoria incluyen un compuesto aditivo reforzante de la detergencia, una fuente de alcalinidad, un tensioactivo, un polímero anti-incrustaciones (preferiblemente un polímero sulfonado), una enzima y un agente blanqueante adicional.

Tensioactivo

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

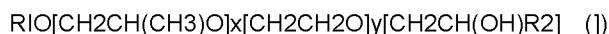
Preferiblemente el producto de la invención comprende un tensioactivo no iónico o un sistema tensioactivo no iónico, más preferiblemente el tensioactivo no iónico o el sistema tensioactivo no iónico tiene una temperatura de inversión de fase, medida a una concentración de 1 % en agua destilada, entre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

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

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

Los tensioactivos no iónicos adecuados incluyen: i) tensioactivos no iónicos etoxilados, preparados por reacción de un monohidroxicanol o alquilfenol con de 6 a 20 átomos de carbono con preferiblemente al menos 12 moles especialmente preferido al menos 16 moles, y aún más preferido al menos 20 moles de óxido de etileno por mol de alcohol o alquilfenol; ii) tensioactivos de alcohol alcoxlado que tienen de 6 a 20 átomos de carbono y al menos un grupo etoxilo y un grupo propoxilo. Para su uso en la presente memoria se prefieren las mezclas de tensioactivos i) y ii).

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

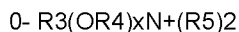


en donde R1 es un radical hidrocarburo alifático lineal o ramificado que tiene de 4 a 18 átomos de carbono; R2 es un radical hidrocarburo alifático lineal o ramificado que tiene de 2 a 26 átomos de carbono; x es un número entero con un valor medio de 0,5 a 1,5, más preferiblemente de aproximadamente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

Preferiblemente, el tensioactivo de la 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 POLY-TERGENT® SLF-18B de Olin Corporation, como los descritos, por ejemplo, en WO 94/22800, publicado el 13 de octubre de 1994 por Olin Corporation.

Preferiblemente, los tensioactivos y/o sistema no iónicos para usar como agentes antirredeposición 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 mediante el método de humectación de Draves (método estándar ISO 8022 utilizando las siguientes condiciones; gancho de 3 g, madeja de algodón de 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 en la presente invención como tensioactivos antirredeposición e incluyen compuestos lineales y ramificados que tienen la fórmula:



en donde R3 se selecciona de un grupo alquilo, hidroxialquilo, acilamidopropilo y alquilfenilo, o mezclas de los mismos, que contiene de 8 a 26 átomos de carbono, preferiblemente de 8 a 18 átomos de carbono; R4 es un grupo alquileo o hidroxialquileo que contiene de 2 a 3 átomos de carbono, preferiblemente 2 átomos de carbono, o mezclas de los mismos; x es de 0 a 5, preferiblemente de 0 a 3; y cada R5 es un grupo alquilo o hidroxialquilo que contiene de 1 a 3, preferiblemente de 1 a 2 átomos de carbono, o un grupo poli(óxido de etileno) que contiene de 1 a 3, preferiblemente 1, grupos óxido de etileno. Los grupos R5 pueden estar unidos entre sí, por ejemplo, mediante un átomo de oxígeno o de nitrógeno, para formar una estructura de anillo.

Estos tensioactivos de tipo óxido de amina incluyen en particular óxidos de alquil C10-C18 dimetilamina y óxidos de alcoxi C8-C18 etil dihidroxietilamina. Ejemplos de estos materiales incluyen el óxido de dimetiloctilamina, el óxido de dietildecilamina, el óxido de bis-(2-hidroxietil)dodecilamina, el óxido de dimetildodecilamina, el óxido de dipropiltetradecilamina, el óxido de metiletilhexadecilamina, el óxido de dodecilamidopropil dimetilamina, el óxido de cetil dimetilamina, el óxido de estearil dimetilamina, el óxido de sebo-dimetilamina y el óxido de dimetil-2-hidroxiocetadecilamina. Se prefieren el óxido de alquil C10-C18 dimetilamina, y el óxido de acilamido C10-18 alquil dimetilamina.

Los tensioactivos pueden estar presentes en cantidades de 0 a 10 % en peso, preferiblemente de 0,1 % a 10 %, y con la 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 agentes reforzantes de la detergencia con fosfato o agentes reforzantes de la detergencia sin fosfatos. Si están presentes, los aditivos reforzantes de la detergencia se usan en una concentración de 5 a 60 %, preferiblemente de 10 a 50 %, más preferiblemente de 10 a 50 % en peso de la composición. En algunas realizaciones el producto comprende una mezcla de aditivos de fosfato y sin fosfato.

Aditivos reforzantes de la detergencia de tipo fosfato

Se utilizan agentes reforzantes de la detergencia de tipo fosfato preferidos que incluyen monofosfatos, difosfatos, tripolifosfatos o polifosfatos oligoméricos. Se prefieren las sales de metal alcalino de dichos compuestos, en particular las sales de sodio. Un aditivo reforzante de la detergencia especialmente preferido es el sodium tripolyphosphate (tripolifosfato de sodio - STPP).

Aditivos reforzantes de la detergencia de tipo sin fosfato

Los aditivos reforzantes de la detergencia de tipo sin fosfato incluyen compuestos basados en aminoácidos, en particular MGDA (ácido metil-glicin-diacético), y sales y derivados del mismo, y GLDA (ácido glutámico-N,N-diacético) y sales y derivados del mismo. El GLDA (sales y derivados del mismo) es especialmente preferido según la invención, siendo especialmente preferida la sal de tetrasodio del mismo. Preferiblemente MGDA o GLDA están presentes en la composición de la invención en una concentración de 0,5 % a 20 %, más preferiblemente de aproximadamente 1 % a aproximadamente 10 % y especialmente de 5 aproximadamente 2 a aproximadamente 7 % en peso de la composición.

Los agentes reforzantes de la detergencia adecuados para su uso en la presente memoria, además o en lugar de MGDA y/o GLDA, incluyen agentes reforzantes de la detergencia que forman complejos con los iones de la dureza solubles en agua (aditivo reforzante de la detergencia de precipitación) tales como citratos y agentes reforzantes de la detergencia que forman precipitados con la dureza (agentes reforzante de la detergencia de precipitación) tales como carbonatos, por ejemplo carbonato sódico.

Otros agentes reforzantes de la detergencia de tipo no fosfato orgánicos adecuados incluyen un compuesto basado en aminoácido o un compuesto basado en succinato. Los términos “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-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), 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 taurina-N,N-diacético (TUDA) y ácido sulfometil-N,N-diacético (SMDA) y sales de metal alcalino o sales de amonio de los mismos.

Preferiblemente, el aditivo reforzante de la detergencia de tipo no fosfato 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 agentes reforzantes de la detergencia de tipo fosfato, más preferiblemente 10 % en peso de la composición total o menos, con máxima preferencia están sustancialmente exentos de agentes reforzantes de la detergencia de tipo fosfato.

Otros aditivos reforzantes de la detergencia de tipo sin fosfato contienen homopolímeros y copolímeros de ácidos policarboxílicos y sus sales parcialmente o totalmente neutralizadas, ácidos policarboxílicos monoméricos y ácidos hidrocarboxílicos y sus sales. Las sales preferidas de los compuestos anteriormente mencionados son las sales de amonio y/o metal alcalino, es decir, las sales de litio, sodio y potasio, y son especialmente preferidas las sales de sodio.

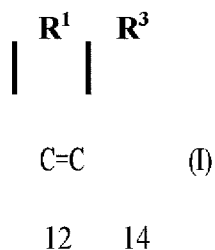
Los ácidos policarboxílicos adecuados son ácidos carboxílicos acíclicos, alicíclicos, heterocíclicos y aromáticos, en cuyo caso contienen al menos dos grupos carboxilo que en cada caso están separados entre sí, preferiblemente por no más de dos átomos de carbono. Los policarboxilatos que comprenden dos grupos carboxilo incluyen, por ejemplo, sales solubles en agua de, ácido malónico, ácido (etilendioxi)diacético, ácido maleico, ácido diglicólico, ácido tartárico, ácido tartrónico y ácido fumárico. Los policarboxilatos que contienen tres grupos carboxilo incluyen, por ejemplo, citrato soluble en agua. De manera correspondiente, un ácido hidroxicarboxílico adecuado es, por ejemplo, el ácido cítrico. Otro ácido policarboxílico adecuado es el homopolímero del ácido acrílico. Otros aditivos reforzantes de la detergencia adecuados se han descrito en WO 95/01416, a cuyo contenido se hace referencia expresa en la presente memoria.

Polímero antiincrustaciones

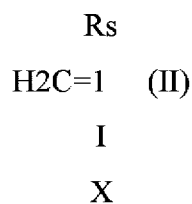
El polímero, si está presente, se usa en cualquier cantidad adecuada de aproximadamente 0,1 % a aproximadamente 50 %, preferiblemente de 0,5 % a aproximadamente 20 %, más preferiblemente de 1 % a 10 % en peso de la composición. Los polímeros sulfonados/carboxilados son especialmente adecuados para la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

5 Los polímeros sulfonados/carboxilados adecuados descritos en la presente memoria pueden tener un peso molecular promedio en peso inferior o igual a aproximadamente 100.000 Da, o inferior o igual a aproximadamente 75.000 Da, o inferior o igual a aproximadamente 50.000 Da, o de aproximadamente 3.000 Da a aproximadamente 50.000 Da, preferiblemente de aproximadamente 5000 Da a aproximadamente 45.000 Da.

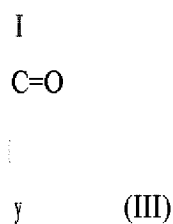
10 Como se ha indicado en la presente memoria, los polímeros sulfonados/carboxilados pueden comprender (a) al menos una unidad estructural derivada de, al menos, un monómero de ácido carboxílico que tiene la fórmula general (I):



25 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):



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



55 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):

R'

I

(Al,

I (IV)

(B),

| - .;

S01 M

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 amida, B es un grupo aromático monocíclico o policíclico o un grupo alifático, cada t es, independientemente entre sí, 0 o 1 y M⁺ es un catión. En un aspecto, R7 es un alqueno de C2 a C6. En otro aspecto, R7 es eteno, buteno o propeno.

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

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

El ácido carboxílico es preferiblemente ácido (met)acrílico. El monómero de ácido sulfónico es preferiblemente uno de los siguientes: ácido 2-acrilamidometil-1-propanosulfónico, ácido 2-metacrilamido-2-metil-1-propanosulfónico, ácido 3-metacrilamido-2-hidroxiopropanosulfónico, ácido alilsulfónico, ácido metalilsulfónico, ácido aliloxibencenosulfónico, ácido metaliloxibencenosulfónico, ácido 2-hidroxi-3-(2-propeniloxi)propanosulfónico, ácido 2-metil-2-propeno-1-sulfónico, ácido estirenosulfónico, ácido vinilsulfónico, acrilato de 3-sulfopropilo, metacrilato de 3-sulfopropilo, sulfometilacrilamida, sulfometilmetacrilamida y sales solubles en agua de los mismos. El monómero de ácido sulfónico insaturado es con máxima preferencia ácido 2-acrilamido-2-propanosulfónico (AMPS).

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

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

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 una concentración de aproximadamente 1 a aproximadamente 20 %, preferiblemente de aproximadamente 5 a aproximadamente 15 %, en peso de la composición.

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 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-acilimidazidas, en particular N-nonanoilsuccinimida (NOS), 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 una concentración de aproximadamente 0,1 a aproximadamente 10 %, preferiblemente de aproximadamente 0,5 a aproximadamente 2 % en peso de la composición total.

Catalizador del blanqueador

Los catalizadores del blanqueador preferidos para su uso en la presente memoria incluyen el triazaciclono-nano de manganeso y complejos relacionados (US-A-4246612, US-A-5227084); bispiridilamina de Co, Cu, Mn y Fe y complejos relacionados (US-A-511461 I); y pentaminacetato de cobalto(III) y complejos relacionados (US-A- 4810410). Una descripción completa de los catalizadores del blanqueador adecuados para su uso en la presente memoria se puede encontrar en el documento WO 99/06521, página 34, línea 26 a página 40, línea 16. Los catalizadores del blanqueador, si se han incluido en las composiciones de la invención, están en una concentración de aproximadamente 0,1 a aproximadamente 10 %, preferiblemente de aproximadamente 0,5 a aproximadamente 2 % en peso de la composición total.

Agentes para el cuidado de los metales

Los agentes para el cuidado de 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. Los ejemplos adecuados incluyen uno o más de los siguientes:

(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.

(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 uno de los estados de oxidación II, III, IV, V o VI. En un aspecto, las sales de metales y/o los complejos de metales pueden escogerse 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, incluidos silicato de sodio o potasio, disilicato de sodio, metasilicato de sodio, filosilicato cristalino y mezclas de los mismos.

Otras sustancias orgánicas e inorgánicas adecuadas con actividad redox que actúan como inhibidores de la corrosión de plata/cobre se han descrito en 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.

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

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.

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.

Preferiblemente, al menos uno de los compartimentos contiene una composición sólida y otro compartimento una composición líquida acuosa, las composiciones están preferiblemente en una relación en peso de sólido a líquido de aproximadamente 20: 1 a aproximadamente 1:20, más preferiblemente de aproximadamente 18: 1 a aproximadamente 2:1, 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 robustez del envase.

Por razones de encaje del dispensador, especialmente en un lavavajillas, los productos en forma de dosis unitaria de la presente descripción tienen una base cuadrada o rectangular y una altura de aproximadamente 1 a aproximadamente 5 cm, más preferiblemente de aproximadamente 1 a aproximadamente 4 cm. Preferiblemente el peso de la composición sólida es de aproximadamente 5 a aproximadamente 20 gramos, más preferiblemente de aproximadamente 10 a aproximadamente 15 gramos y el peso de las composiciones líquidas es de aproximadamente 0,5 a aproximadamente 4 gramos, más preferiblemente de aproximadamente 0,8 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 WO25 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 (véase 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.

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

Ejemplos:

Abreviaturas utilizadas en el ejemplo

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

Carbonato:	Carbonato sódico anhidro
STPP:	Tripolifosfato sódico anhidro
Silicato:	Silicato sódico amorfo (SiO ₂ :Na ₂ O = desde 2: 1 a 4: 1)
Alcosperse 240-D:	Polímero sulfonado comercializado por Alco Chemical, 95 % de sólidos

Percarbonato: Percarbonato de sodio con un recubrimiento de sulfato de sodio al 6 %
 TAED: Tetraacetilenediamina
 SLFI 8: Tensioactivo no iónico comercializado por BASF
 DPG: dipropilenglicol

En el siguiente ejemplo todas las concentraciones se expresan en tanto por ciento en peso de la composición (ya sea composición sólida o líquida).

Ejemplo I

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

Ingrediente	Concentración (% en peso)
Composición sólida	
STPP	40
Carbonato	24
Silicato	7
TAED	0,5
Carbonato de cinc	0,5
SLF 18	1,5
Percarbonato	15
Alcosperse 240D	10
Proteasa granulada	0,5
Amilasa granulada	0,5
Tensioactivo no iónico	0,5
Mejoradores del proceso	Hasta equilibrio
Composición líquida	
DPG	5
Tensioactivo no iónico	75
Tensioactivo de tipo óxido de amina	8
Glicerina	2
Agua	10
Mejoradores del proceso	Hasta equilibrio

Los gránulos que contienen proteasas y amilasas según la invención se fabrican según el proceso descrito en el documento US 2008/0206830A1. El polvo para la bolsa del ejemplo I tiene buenas propiedades de procesamiento y es estable durante el almacenamiento. La composición proporciona una limpieza excelente.

REIVINDICACIONES

1. Una composición detergente para lavavajillas que comprende en peso de la composición:
 - a) al menos un 9 % de partículas de blanqueador revestidas, teniendo las partículas un revestimiento que comprende al menos un 5 % en peso de la partícula de un material eflorescente;
 - b) al menos un 0,5 % de granulado que contiene enzima activa en donde el granulado comprende al menos un 30 % de material eflorescente en peso del granulado y en donde el material eflorescente y la enzima activa están en una relación en peso de al menos 4:1,en donde el material eflorescente es sulfato de sodio.
2. Una composición según la reivindicación 1 que comprende además del 0,1 al 5 % de un tensioactivo no iónico etoxilado/propoxilado en peso de la composición.
3. Una composición según la reivindicación 1 en donde la composición detergente para lavavajillas está en forma de dosis unitaria.
4. Una composición según la reivindicación 1 en donde el peso de la composición es inferior a aproximadamente 20 gramos.
5. Una composición según la reivindicación 1 en donde el blanqueante es un peróxido inorgánico.
6. Una composición según la reivindicación 1 en donde la composición está exenta de fosfato y comprende un aditivo reforzante de la detergencia de tipo fosfato sin fosfato.
7. Una composición según la reivindicación 1 en donde la composición comprende un polímero antiincrustación.