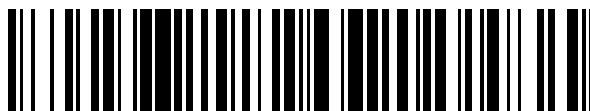


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 444 922**

51 Int. Cl.:

C11D 1/72 (2006.01)
C11D 3/386 (2006.01)
C11D 11/00 (2006.01)
C11D 17/00 (2006.01)
C11D 17/04 (2006.01)
C11D 3/37 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **06.03.2009 E 09719022 (7)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **04.12.2013 EP 2252677**

54 Título: **Composición detergente para lavado de vajilla en lavavajillas**

30 Prioridad:

14.03.2008 US 69441
18.09.2008 US 192480

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
27.02.2014

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

DIRR, PENNY SUE;
CASE, CORRINE;
PERRY, KATHLEEN ANNE y
BEGLEY, PAMALA GAIL

74 Agente/Representante:

DE ELZABURU MÁRQUEZ, Alberto

ES 2 444 922 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 para lavado de vajilla en lavavajillas

Campo técnico

- 5 La presente invención se refiere al sector de detergentes. En particular, se refiere a una composición detergente para lavavajillas en forma de dosis unitaria. Más especialmente, a una composición para lavavajillas en forma de dosis unitaria que comprende un nivel alto de una enzima degradadora de almidón, preferiblemente junto con una proteasa. La composición evita la formación de residuos durante el proceso de lavavajillas y proporciona excelentes ventajas de limpieza y acabado.

Antecedentes

- 10 Un problema frecuente que aparece en los lavavajillas es la presencia de residuos en los objetos lavados. Los residuos aparecen a veces en la superficie de la vajilla, cubertería y cristalería tras el proceso de lavavajillas incluso aunque los objetos estuvieran exentos de la misma antes de colocarlos en el lavavajillas. Parece que el residuo se forma durante el proceso de lavado en lavavajillas. Parece que el residuo afecta negativamente al brillo. El mecanismo por el que se forma el residuo no se comprende bien. Se puede deber a la elevada temperatura y
 15 combinación de diferentes tipos de suciedad procedente de los objetos manchados durante el proceso de lavado en lavavajillas. Además, parece que las diferentes suciedades se recombinan para dar lugar a residuos que se depositan sobre la superficie de los objetos lavados. Una vez que el residuo se ha formado y depositado sobre las superficies de los objetos lavados es muy difícil de retirar. El problema parece agudizarse en el caso de detergentes en forma de dosis unitaria y en el caso de cargas de manchas muy difíciles.
- 20 En US-2006/0257596A1 se describe un proceso para preparar sustratos funcionalizados en forma de película soluble en agua que transporta un recubrimiento de una composición funcional.

A la vista de la discusión anterior, un objetivo de la presente invención es proporcionar un producto en forma de dosis unitaria capaz de prevenir la formación de residuos en lavavajillas.

Sumario de la invención

- 25 Según un primer aspecto de la presente invención, se proporciona una composición detergente para lavavajillas en forma de dosis unitaria que comprende un nivel alto de una enzima degradadora de almidón. Se puede usar cualquier enzima degradadora de almidón en la composición de la invención. Se ha descubierto que el uso de una alfa-amilasa proporciona un buen comportamiento en términos de prevención de residuos. La composición de la invención comprende al menos 0,2 mg de la sustancia activa, una enzima degradadora de almidón, por gramo de
 30 composición, preferiblemente de aproximadamente 0,2 a aproximadamente 10, más preferiblemente de aproximadamente 0,25 a aproximadamente 6, especialmente de aproximadamente 0,3 a aproximadamente 4 mg de enzima degradadora de almidón por gramo de composición. Se ha descubierto que los productos en dosis unitaria que comprenden un nivel alto de una enzima degradadora de almidón ayudan a impedir la formación de residuos durante el proceso de lavavajillas y proporcionan buenos resultados de limpieza y acabado. Los resultados se
 35 pueden mejorar adicionalmente añadiendo una enzima proteasa a la composición, preferiblemente un nivel alto de proteasa. En realizaciones preferidas, la composición comprende un nivel alto de una proteasa en particular al menos 1,5 mg de sustancia activa proteasa por gramo de composición. Los niveles preferidos de proteasa en las composiciones de la invención incluyen de aproximadamente 1,5 mg a aproximadamente 10 mg, más preferiblemente de aproximadamente 1,8 mg a aproximadamente 5 mg y especialmente de aproximadamente 2 mg
 40 a aproximadamente 4 mg de proteasa activa por gramo de composición. Las composiciones de la invención son buenas desde el punto de vista de la biodegradabilidad. El nivel alto de enzima permite la reducción del nivel de ingredientes no biodegradables del producto y al mismo tiempo mejora la capacidad de limpieza y acabado.

- En realizaciones preferidas, la composición comprende dos proteasas diferentes con perfiles de temperatura diferentes. Por “perfil de temperatura diferente” se entiende que hay una proteasa de alta temperatura y otra de baja
 45 temperatura. La proteasa de baja temperatura 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. En la presente memoria, la “proteasa de referencia” es la proteasa subtilisina natural de *Bacillus lentus*, comercializada con los nombres comerciales de Savinase™ o Purafect™ y cuya secuencia se puede describir como la SEC ID N.º:4. En la presente memoria, “actividad relativa” es la fracción derivada de dividir la actividad de la enzima a la temperatura ensayada
 50 comparada con su actividad a su temperatura óptima medida a un pH de 9.

- Muchos lavavajillas tienen un llenado del lavado principal en frío. El agua se calienta en el interior del lavavajillas hasta que alcanza la temperatura de lavado. Muchas de las proteasas están diseñadas para presentar una actividad máxima cuando el agua ha alcanzado la temperatura de lavado. En estos casos, la primera parte del ciclo de lavado puede quedar infrutilizada. Se ha descubierto que se puede hacer un mejor uso del ciclo de lavado si se dispone de
 55 una mezcla de proteasas con diferentes perfiles de temperatura. Esta mezcla de proteasas puede ser beneficiosa incluso aunque el lavavajillas se llene con el agua caliente porque la temperatura del agua puede cambiar con el tiempo.

Se pueden conseguir mejores resultados en términos de eliminación del residuo cuando la composición comprende una lipasa, así en una realización preferida la composición de la invención comprende una lipasa, preferiblemente una lipasa derivada de la Humicola Lanuginosa natural que contiene las mutaciones T231R y N233R. Se ha descubierto que las composiciones que comprenden Lipex® (Novozymes A/S, Bagsvaerd, Dinamarca) son especialmente eficaces en términos de prevención del residuo.

La composición según la invención comprende un polímero sulfonado.

En realizaciones especialmente preferidas, la composición comprende un agente antirredeposición. Se pueden obtener excelentes resultados de acabado con composiciones que comprenden un polímero sulfonado y, en particular, composiciones que comprenden una combinación de un agente antirredeposición y un polímero sulfonado. Se observan ventajas en términos de reducción/prevenición de la formación de películas, pretratamiento y mejora del brillo. El brillo de los objetos lavados parece ser un problema, sin resolver, especialmente en los casos difíciles de alta carga de suciedad. Las composiciones de la invención proporcionan ventajas de brillo incluso en condiciones de cargas difíciles. Estas ventajas, en condiciones de cargas difíciles, no se consiguen con facilidad con composiciones que carecen del nivel alto de enzimas de la presente invención.

En realizaciones preferidas, las composiciones de la invención reducen el tamaño de partículas de los fragmentos de suciedad y/o peso molecular comparados con los obtenidos con las composiciones detergentes tradicionales. Esto facilita la suspensión de la suciedad en la solución de lavado. La suspensión de la suciedad se puede mejorar adicionalmente mediante el uso de un agente antirredeposición. El agente antirredeposición contribuye a mantener la suciedad desprendida como entidades individuales en disolución evitando la recombinación que da lugar a la formación de residuo. Estos agentes también pueden ayudar a desprender suciedad de las superficies manchadas. Esto, junto con la suspensión de la suciedad, contribuye a una limpieza enzimática más eficaz y da como resultado un mejor brillo y una reducción en la formación de películas y el manchado de los objetos lavados. Los agentes antirredeposición preferidos son los tensioactivos no iónicos, en particular tensioactivos no iónicos que tienen una temperatura de inversión de fase (PIT) en el intervalo de aproximadamente 40 °C a aproximadamente 70 °C. Las composiciones que comprenden tensioactivos no iónicos que tienen una PIT en este intervalo de temperatura proporcionan limpiezas muy buenas. El agente antirredeposición puede también ayudar a las enzimas a acceder a los sustratos manchados. El agente antirredeposición parece ayudar a la limpieza durante el lavado principal. Parte del agente antirredeposición se transporta hasta el ciclo de aclarado donde ayuda al descolgamiento reduciendo/eliminando de esta forma la formación de películas y el manchado. Los tensioactivos, que tienen una PIT en el intervalo reivindicado, presentan propiedades limpiadoras durante el lavado principal y las propiedades de descolgamiento durante el aclarado. En otras realizaciones preferidas, el agente antirredeposición es un tensioactivo no iónico que tiene un tiempo de humectación de Draves (medido con el método de la norma ISO 8022 en las siguientes condiciones; Un tejido de 3 g gancho, 5 g de algodón al 0,1% en peso en solución acuosa a una temperatura de 25 °C) de menos de aproximadamente 360 segundos, preferiblemente menos de 60 segundos.

También se prefiere que las composiciones de la invención comprendan un agente de cuidado de metales, en particular una sal de cinc.

Los productos en forma de dosis unitaria incluyen pastillas, cápsulas, saquitos, bolsas, etc. Son preferidas para su uso en la presente invención las pastillas, las pastillas envueltas con una película soluble en agua y las bolsas solubles en agua. El peso de la composición de la invención es de aproximadamente 10 gramos a aproximadamente 25 gramos, preferiblemente de aproximadamente 12 gramos a aproximadamente 24 gramos y más preferiblemente de 14 gramos a 22 gramos. Estos pesos son muy cómodos por motivos de encaje en el dispensador de producto de un lavavajillas. En los casos de productos en dosis unitaria que tienen material soluble en agua que rodea la composición detergente, el material soluble en agua no se considera como parte de la composición.

En realizaciones preferidas, la forma en dosis unitaria es una bolsa soluble en agua (es decir, una película soluble en agua que rodea una composición detergente), preferiblemente una bolsa multicompartimental que tiene una pluralidad de películas que conforman una pluralidad de compartimentos. Esto contribuye a la flexibilidad y a la optimización de la composición. Esto permite la separación y la liberación controlada de diferentes ingredientes. Preferiblemente un compartimento contiene una composición en forma sólida y otro compartimento contiene una composición en forma líquida.

En realizaciones preferidas la bolsa multicompartimental contiene dos compartimentos diferentes que contienen un agente antirredeposición. Preferiblemente las películas de estos dos compartimentos tienen diferentes perfiles de disolución, permitiendo la liberación de los agentes antirredeposición en diferentes momentos. Por ejemplo, el agente antirredeposición de un compartimento (primer compartimento) se puede liberar pronto en el proceso de lavado para ayudar en la retirada de la suciedad y el agente antirredeposición de otro compartimento (segundo compartimento) se puede suministrar al menos dos minutos, preferiblemente al menos cinco minutos después del agente antirredeposición del primer compartimento. Idealmente, las enzimas se deberían suministrar después del agente antirredeposición del primer compartimento y antes del agente antirredeposición del segundo compartimento.

Especialmente preferida para su uso en la presente invención es una bolsa multicompartimental que comprende dos compartimentos cara-a-cara superpuestos sobre otro compartimento en el que al menos dos compartimentos diferentes contienen dos composiciones diferentes.

- 5 Según el segundo aspecto de la invención se proporciona un método de lavado de vajillas en un lavavajillas usando la composición detergente de la invención y que comprende las etapas de colocar la composición en el dispensador de producto y liberarlo durante el ciclo de lavado principal.

En realizaciones preferidas del proceso, los agentes antirredeposición se suministran en dos puntos temporales diferentes del proceso de lavado en lavavajillas.

- 10 Según el tercer aspecto de la invención, se proporciona el uso de la composición detergente de la invención para evitar la formación de residuos en un lavavajillas.

Descripción detallada de la invención

- 15 La presente invención trata de una composición detergente para lavavajillas en forma de dosis unitaria (es decir, un producto detergente en dosis unitaria para lavavajillas). La composición comprende un nivel alto de una enzima degradadora de almidón, preferiblemente junto con un elevado nivel de una enzima proteasa y más preferiblemente junto con una enzima lipasa. Las composiciones de la invención previenen la formación de residuos en los objetos lavados, que es uno de los problemas actualmente descubiertos en los lavavajillas. La composición proporciona resultados excelentes de limpieza y acabado. La presente invención también abarca un método de lavado de vajillas que usa composiciones en forma de dosis unitaria que comprenden un nivel alto de una enzima degradadora de almidón preferiblemente junto con un elevado nivel de enzima proteasa.

20 Terminología relacionada con las enzimas

Nomenclatura de las modificaciones en los aminoácidos

Para facilitar la referencia, se va a utilizar en la presente memoria la siguiente nomenclatura para describir las variantes enzimáticas: Aminoácido(s) original(es):posición (posiciones) del (de los) aminoácido(s) sustituido(s).

- 25 Según esta nomenclatura, por ejemplo, la sustitución de ácido glutámico por glicina en la posición 195 se muestra como G195E. Una delección de glicina en la misma posición se muestra como G195*, y la inserción de un residuo de aminoácido adicional como la lisina se muestra como G195GK. Cuando una enzima específica contiene una “delección” en comparación con otra enzima y se realiza una inserción en dicha posición, esto se indica como *36D para la inserción de un ácido aspártico en la posición 36. Las múltiples mutaciones están separadas por signos de adición, es decir: S99G+V102N, representando mutaciones en las posiciones 99 y 102 que sustituyen serina y valina por glicina y asparagina, respectivamente. Si el aminoácido en una posición (*p. ej.* 102) se puede sustituir por otro aminoácido seleccionado de un grupo de aminoácidos, *p. ej.* el grupo que consiste en N e I, esto se indicará por V102N/I.

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

Numeración de los aminoácidos de la proteasa.

- 35 La numeración utilizada en esta patente es la numeración comparada con la proteasa (PB92) específica relacionada como SEC ID N.º:1. Un esquema de numeración alternativo es el denominado esquema de numeración BPN utilizado habitualmente en la técnica. Por comodidad de uso, los esquemas de numeración se han comparado a continuación en la Tabla 1:

Tabla 1 – Numeración de las mutaciones en la proteasa

Numeración PB92 de esta patente (numeración comparada con la SEC ID N.º:1)	Numeración equivalente BPN
G116V + S126L + P127Q + S128A	G118V + S128L + P129Q + S130A
G116V + S126N + P127S + S128A + S160D	G118V + S128N + P129S + S130A + S166D
G116V + S126L + P127Q + S128A + S160D	G118V + S128L + P129Q + S130A + S166D
G116V + S126V + P127E + S128K	G118V + S128V + P129E + S130K
G116V + S126V + P127M + S160D	G118V + S128V + P129M + S166D
S128T	S130T

Numeración PB92 de esta patente (numeración comparada con la SEC ID N.º1)	Numeración equivalente BPN
G116V + S126F + P127L + S128T	G118V + S128F + P129L + S130T
G116V + S126L + P127N + S128V	G118V + S128L + P129N + S130V
G116V + S126F + P127Q	G118V + S128F + P129Q
G116V + S126V + P127E + S128K + S160D	G118V + S128V + P129E + S130K + S166D
G116V + S126R + P127S + S128P	G118V + S128R + P129S + S130P
S126R + P127Q + S128D	S126R + P129Q + S130D
S126C + P127R + S128D	S128LC+ P129R + S130D
S126C + P127R + S128G	S128LC+ P129R + S130G

Identidad de aminoácido

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

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 invención incluyen las de origen bacteriano o fúngico. Se incluyen los mutantes modificados química o genéticamente. Una alfa-amilasa alcalina preferida se deriva de una cepa de Bacillus, tal como Bacillus licheniformis, Bacillus amyloliquefaciens, Bacillus stearothermophilus, Bacillus subtilis, u otro Bacillus sp., tal como Bacillus sp. NCIB 12289, NCIB 12512, NCIB 12513, DSM 9375 (USP-7.153.818) DSM 12368, DSMZ n.º 12649, KSM AP1378 (WO 97/00324), Bacillus sp. 707, KSM K36 o KSM K38 (EP-1.022.334). Las amilasas preferidas incluyen:

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

(b) las variantes descritas en US-5.856.164 y WO99/23211, WO 96/23873, WO00/60060 y WO 06/002643, especialmente las variantes con una o más sustituciones en las siguientes posiciones respecto de la enzima AA560 listada como SEC ID N.º: 2

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 contienen preferiblemente las delecciones de D183* y G184*.

(c) los variantes que presentan al menos un 90% de identidad con la SEC ID N.º 4 en WO06/002643, la enzima natural procedente de Bacillus SP722, especialmente las variantes con 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 95% de identidad con la SEC ID N.º:5, la enzima natural derivada de Bacillus sp.707, especialmente la que comprende mutaciones en una o más de las siguientes posiciones M202, M208, S255, R172, y/o M261.

Las alfa-amilasas comerciales 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

5 amilasas preferidas son NATALASE[®], STAINZYME[®] y STAINZYME PLUS[®] y mezclas de las mismas.

Las amilasas preferidas para su uso en la presente invención son amilasas de baja temperatura. Las composiciones que comprenden amilasas de baja temperatura permiten procesos de lavado de vajillas más eficaces energéticamente sin comprometer la limpieza. También preferida para su uso en la presente invención es una combinación de una mezcla de dos o más amilasas, comprendiendo preferiblemente la mezcla al menos una

10 amilasa de baja temperatura. Una mezcla de amilasas puede contribuir a una limpieza mejorada a través de un intervalo más amplio de temperatura y/o sustrato y proporcionar superiores ventajas de brillo, especialmente cuando se usa junto con un agente antirredeposición y/o un polímero sulfonado.

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. En la presente memoria, la "amilasa de referencia" está comercializada con el nombre comercial de Termamyl[™] (Novozymes A/S), la enzima de la SEC. n.º 3. 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.

15

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

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

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

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

25 La actividad se puede determinar mediante ensayos normalizados bien conocidos de la amilasa descritos a continuación en la presente memoria y determinados a entre 20 °C y 90 °C.

Las amilasas de baja temperatura para su uso en la presente invención, que incluyen mutantes (variantes) química o genéticamente modificadas, son amilasas alcalinas que tienen al menos 90%, preferiblemente 95%, más preferiblemente 98%, aún más preferiblemente 99% y especialmente 100% de identidad con las derivadas de

30 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 de baja temperatura 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 SEC ID N.º 2:

35 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 contienen preferiblemente las delecciones de D183* y G184*.

(b) variantes que presentan al menos 90% de identidad con la SEC ID 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.

40

Las Alfa- amilasas de baja temperatura comerciales adecuadas incluyen STAINZYME[®], STAINZYME PLUS[®], STAINZYME ULTRA[®] y NATALASE[®] (Novozymes A/S).

(d) variantes que presentan al menos 95% de identidad con la SEC ID N.º 5, la enzima natural derivada de Bacillus sp.707, especialmente la que comprende mutaciones en una o más de las siguientes posiciones M202, M208, S255, R172, y/o M261.

45

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

(a) una o más, preferiblemente tres o más sustituciones en las siguientes posiciones respecto a la SEC ID N.º 2:

50 9, 26, 149, 182, 186, 202, 257, 295, 299, 323, 339 y 345; y

- (b) opcionalmente 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*, G184*, N195F, R320K y/o R458K.

o:

- 5 (c) al menos una sustitución en las siguientes posiciones comparadas con la SEC ID N.º:5: M202, M208, S255, R172, y/o M261. Preferiblemente dicha amilasa comprende una o más de M202L, M202V, M202S, M202T, M202I, M202Q, M202W, S255N y/o R172Q. Son especialmente preferidas las que comprenden las mutaciones M202L o M202T.

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

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

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

Una amilasa de alta temperatura se caracteriza por que tiene una actividad relativa inferior a 0,25 o de forma típica inferior a 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 derivada de *Bacillus licheniformis*, cuya secuencia es la SEC ID N.º:3.

Ensayo de actividad para la alfa-amilasa

35 La actividad amilasa se mide con un maltoheptaósido modificado con un cromóforo de p-Nitrofenol (Infinity Amylase Reagent de Thermo Electron, Woburn, MA, EE. UU., n.º de Catálogo TR25421). La liberación del cromóforo se inicia por la acción de la amilasa. La actividad amilasa se mide inicialmente en AMU. 1 AMU (unidad de amilasa) es la cantidad de enzima que hidroliza un sustrato del hidrato de carbono PNP-G7 (p-nitrofenil-alfa,D-maltoheptaósido) de forma que la tasa inicial de formación de carbohidratos de pequeño tamaño (G2-4) por minuto corresponde a 1 µmol de 4-Nitrofenol por minuto.

40 El análisis se compara con una enzima de referencia, la de la SEC ID N.º:3 comercializada con el nombre comercial Termamyl™ (Novozymes A/S). Estas unidades de amilasa (AMU) se convierten en una unidad KNU con el factor de conversión 0,133 mg de Termamyl™ corresponde a 1 KNU. De este modo, si mediante el ensayo anterior la muestra de enzima presenta una actividad equivalente a la de 0,266 mg de Termamyl™, su actividad se considera como

45 2 KNU.

Análisis

200 µl de enzima diluida que contiene muestra se añade a 2500 µl del reactivo de amilasa Infinity. Mezclar e incubar a 37 °C a 4,5 minutos. La absorbancia se lee a 415 nm.

- 5 Preferiblemente, la amilasa de baja temperatura en 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

- 10 Las proteasas adecuadas incluyen metaloproteasas y serina proteasas, incluyendo serina proteasas neutras o alcalinas, tales como subtilisin (EC 3.4.21.62). Las proteasas adecuadas incluyen las de procedencia animal, vegetal o microbiana. Se prefiere el origen microbiano. Se incluyen los mutantes modificados químicamente 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) subtilisin (EC 3.4.21.62), incluyendo las derivadas de *Bacillus*, tales como *Bacillus lentus*, *B. alkalophilus*, *B. subtilis*, *B. amyloliquefaciens*, *Bacillus pumilus* y *Bacillus gibsonii* descritas en US-6.312.936 B1, US-5.679.630, US-4.760.025, DE-102006022216A1 y DE-102006022244A1.
- 15 (b) proteasas del tipo tripsina o tipo quimiotripsina, tales como tripsina (*p. ej.*, de origen porcino o bovino) incluyendo la proteasa de *Fusarium* descrita en WO 89/06270 y las proteasas de quimiotripsina derivadas de *Cellulomonas* descrita en WO 05/052161 y WO 05/052146.
- (c) metaloproteasas, incluyendo las derivadas de *Bacillus amyloliquefaciens* descritas en WO 07/044993A2.

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

- 25 En la composición de la invención, se puede usar una mezcla de dos o más proteasas, comprendiendo dichas mezclas al menos una proteasa de baja temperatura que es preferida para su uso en la presente invención. Una mezcla de proteasas puede contribuir a una limpieza mejorada a través de un intervalo más amplio de temperatura y/o sustrato y proporcionar superiores ventajas de brillo, especialmente cuando se usa junto con un agente antirredeposición y/o un polímero sulfonado.

Proteasa de baja temperatura

- 30 Las proteasas habitualmente utilizadas en detergentes son muy eficaces a temperaturas elevadas de 50 °C y en particular 60 °C. Una de estas proteasas habitualmente utilizadas es la proteasa subtilisina natural de *Bacillus lentus*, comercializada con los nombres comerciales de Savinase™ o Purafect™ y cuya secuencia se puede describir como la SEC ID N.º:4.

- 35 Se ha descubierto que puede ser especialmente ventajoso que una o más de las proteasas presentes en la composición de la invención sea una proteasa de baja temperatura. 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. En la presente memoria, la "proteasa de referencia" es la proteasa subtilisina natural de *Bacillus lentus*, comercializada con los nombres comerciales de Savinase™ o Purafect™ y cuya secuencia es la SEC ID N.º:4. 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.
- 40

- Las proteasas de baja temperatura especialmente preferidas para su uso en la presente invención son polipéptidos que demuestran al menos 90%, preferiblemente al menos 95%, más preferiblemente al menos 98%, aún más preferiblemente al menos 99% y especialmente 100% de identidad con la enzima natural procedente de *Bacillus lentus*, comprendiendo mutaciones en una o más, preferiblemente en dos o más, y más preferiblemente en tres o más de las siguientes posiciones, usando el sistema de numeración de la BPN, y las abreviaturas de aminoácidos mostradas en WO00/37627, que se incorporan como referencia en la presente memoria:
- 45

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

- 50 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, V205I y/o M222S.

Si se compara directamente con la enzima de la SEQ ID N.º:4, el conjunto de mutaciones anterior corresponde a las mutaciones en las siguientes posiciones:

66, 85, 97, 99, 101, 102, 116, 126, 127, 128, 161, 164, 188, 199 & 216

Preferiblemente, las mutaciones se han seleccionado de una o más, preferiblemente dos o más y más preferiblemente tres o más de las siguientes comparadas con la enzima de la SEQ ID N.º:4:

V66A, S85N, S97D, S99G, S101A, V102N/I, Y161A, R164S, A188P, V199I y/o M216S.

- 5 Con máxima preferencia la proteasa se seleccionado del grupo que comprende las siguientes mutaciones comparadas con la SEC ID N.º:1 (la numeración de la mutación se compara directamente con la SEQ ID N.º, en lugar de la numeración BPN):
 - (i) G116V + S126L + P127Q + S128A
 - (ii) G116V + S126N + P127S + S128A + S160D
 - 10 (iii) G116V + S126L + P127Q + S128A + S160D
 - (iv) G116V + S126V + P127E + S128K
 - (v) G116V + S126V + P127M + S160D
 - (vi) G116V + S126F + P127L + S128T
 - (vii) G116V + S126L + P127N + S128V
 - 15 (viii) G116V + S126F + P127Q
 - (ix) G116V + S126V + P127E + S128K + S160D
 - (x) G116V + S126R + P127S + S128P
 - (xi) S126R + P127Q + S128D
 - (xii) S126C + P127R + S128D
 - 20 (xiii) S126C + P127R + S128G
 - (xiv) S99G + V102N
 - (xv) N74D + N85S + S101A + V102I
 - (xvi) V66A + N85S + S99G + V102N

25 Los ejemplos de estas proteasas de baja temperatura incluyen Polarzyme™, (Novozymes A/S, Bagsvaerd, Dinamarca), Properase™, Properase BS™, FN3™ y FN4™ (Genencor International Inc., Palo Alto, California, EE. UU.).

30 Una proteasa de alta temperatura se caracteriza por que tiene una actividad relativa superior o igual a la de la enzima natural derivada 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 temperatura elevada es Savinase™ o Purafect™. 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 la actividad proteasa

35 La actividad proteasa se mide con dimetil caseína (DMC). La liberación de los péptidos se inicia por la acción de la proteasa La actividad proteasa se mide en PU. 1 PU (unidad de proteasa) es la cantidad de enzima que hidroliza caseína de forma que la tasa inicial de formación de péptidos por minuto corresponde a 1 µmol de glicina por minuto. 1 KPU es igual a 1000 unidades de proteasa.

Análisis

40 Se preparan una solución de ácido 2,4,6 trinitrobenzenosulfónico (TNBSA) y una solución de DMC. Todos los ingredientes proceden de Sigma-Aldrich, Milwaukee, USA, salvo que se indique lo contrario. La solución de TNBSA se prepara disolviendo 0,40 ml de TNBSA (Sigma n.º Catálogo P-2297) en 50 ml de agua desionizada. La solución de DMC se prepara disolviendo 5,09 g de cloruro de potasio (Sigma n.º de Catálogo: P-3911) y 1,545 g de ácido bórico (Sigma n.º de Catálogo: B-0399) en 500 ml de agua desionizada. La solución se agita durante 10 minutos hasta disolución y a continuación el pH se ajusta a 9,0 usando NaOH 50%. A continuación se añaden 2 g de DMC (DMC, British Drug House, n.º Cat. 79457) y la solución se agita hasta disolución.

Se añaden 100 µl de una muestra diluida que contiene enzima (solución en sulfito de sodio al 0,5% con cloruro de calcio al 0,04%; Catálogo Sigma n.º: S-6672 y Catálogo Sigma n.º: C-5080, respectivamente) hasta 1800 µl de solución de DMC. La solución resultante se mezcla y se incuba a 37 °C durante 4 minutos. A continuación, se añaden 900 µL de disolución de TNBSA a la mezcla, y se incuban durante otros 5 minutos. La absorbancia se lee a 415 nm.

Preferiblemente, la proteasa variante 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.

Encimas adicionales

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

En realizaciones preferidas, esta enzima adicional puede seleccionarse del grupo que consiste en lipasas, incluyendo “lipasas del primer ciclo” que comprenden una sustitución de un aminoácido eléctricamente neutro o con carga negativa con R o K en cualquiera de las posiciones 3, 224, 229, 231 y 233 de la Humicola Lanuginosa natural, cuya secuencia se muestra como la SEC ID N.º 1 en las páginas 5 y 6 de la US-6.939.702 B1, preferiblemente una variante que comprende las mutaciones T231R y N233R. Una de estas variantes preferidas se comercializa con el nombre comercial Lipex® (Novozymes A/S, Bagsvaerd, Dinamarca).

Componentes estabilizadores de la enzima: los estabilizadores de enzima adecuados incluyen oligosacáridos, polisacáridos y sales metálicas inorgánicas divalentes, tales como sales de metales alcalinotérreos, especialmente sales de calcio. Los cloruros y sulfatos se prefieren, siendo el cloruro de calcio una sal de calcio especialmente preferida según la invención. Se pueden encontrar ejemplos de oligosacáridos y polisacáridos adecuados, tal como dextrinas, en WO07/145964A2. En el caso de composiciones acuosas que comprenden proteasas, se puede agregar un inhibidor de la proteasa reversible, tal como un compuesto de boro, incluyendo borato y ácido 4-formil fenil borónico, o un aldehído tripéptido, para mejorar adicionalmente la estabilidad.

Agente antirredeposición

Adecuados para su uso en la presente invención como agentes antirredeposición son los tensioactivos no iónicos. Tradicionalmente, los tensioactivos no iónicos se han utilizado en lavavajillas con fines de modificación de superficie en particular para descolgamiento para evitar la formación de películas y de manchas, y para mejorar el brillo. Se ha descubierto que en las composiciones de la invención los tensioactivos no iónicos contribuyen a prevenir la redeposición de residuos.

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

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

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

Los tensioactivos no iónicos adecuados incluyen: i) tensioactivos no iónicos etoxilados, preparados por reacción de un monohidroxialcohol o alquilfenol con de 6 a 20 átomos de carbono con preferiblemente al menos 12 moles especialmente preferido al menos 16 moles, y aún más preferido al menos 20 moles de óxido de etileno por mol de alcohol o alquilfenol; ii) tensioactivos de alcohol alcoxilado que tienen de 6 a 20 átomos de carbono y al menos un

grupo etoxilo y un grupo propoxilo. Para su uso en la presente invención se prefieren las mezclas de tensioactivos i) y ii).

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

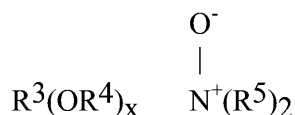


en donde R_1 es un radical hidrocarburo alifático lineal o ramificado que tiene de 4 a 18 átomos de carbono; R_2 es un radical hidrocarburo alifático lineal o ramificado que tiene de 2 a 26 átomos de carbono; x es un número entero con un valor medio de 0,5 a 1,5 y más preferiblemente de aproximadamente 1. y es un número entero con un valor de al menos 15, más preferiblemente al menos 20.

10 Preferiblemente, el tensioactivo de 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, son los tensioactivos no iónicos POLY-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.

15 Preferiblemente los tensioactivos y/o sistemas 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 según el método de humectación de Draves (método normalizado ISO 8022 usando las siguientes condiciones; gancho 3-g, madeja de algodón 5-g, solución acuosa al 0,1% en peso a una temperatura de 25 °C).

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



25 en donde R^3 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; R^4 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 R^5 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 R^5 pueden estar unidos entre sí, por ejemplo mediante un átomo de oxígeno o nitrógeno, para formar una estructura de anillo.

30 Estos tensioactivos de tipo óxido de amina incluyen, en particular, óxidos de alquil C_{10} - C_{18} dimetilamina y óxidos de alcoxi etil C_8 - C_{18} -dihidroxietyl-amina. Ejemplos de estos materiales incluyen el óxido de dimetiloctilamina, el óxido de dietildecilamina, el óxido de bis-(2-hidroxietyl)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 C_{10} - C_{18} dimetilamina y el óxido de acilamidoalquil C_{10-18} dimetilamina.

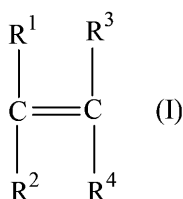
Los agentes antirredeposición y en particular los tensioactivos no iónicos pueden estar presentes en cantidades de 0% a 10% en peso, preferiblemente de 0,1% a 10%, y con máxima preferencia de 0,25% a 6%.

Polímero sulfonado

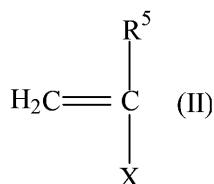
40 El polímero se usa en cualquier cantidad adecuada por ejemplo de aproximadamente 0,1% a aproximadamente 20%, preferiblemente de 1% a aproximadamente 15%, más preferiblemente de 2% a 10% en peso de la composición. Los polímeros sulfonados/carboxilados son especialmente adecuados para las composiciones contenidas en la bolsa de la invención.

45 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 3000 Da a aproximadamente 50.000 Da, preferiblemente de aproximadamente 5000 Da a aproximadamente 45.000 Da.

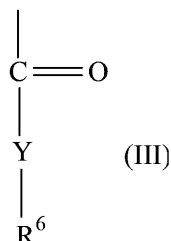
Como se ha indicado en la presente memoria, los polímeros sulfonados/carboxilados pueden comprender (a) al menos una unidad estructural derivada de, al menos, un monómero de ácido carboxílico que tiene la fórmula general (I):



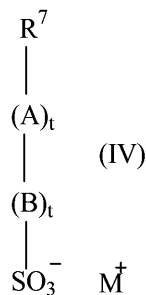
en donde R^1 a R^4 son, independientemente entre sí, hidrógeno, metilo, grupo ácido carboxílico o CH_2COOH y en donde los grupos ácido carboxílico pueden estar neutralizados; (b) de forma opcional, una o más unidades estructurales derivadas de al menos un monómero no iónico que tiene la fórmula general (II):



5 en donde R^5 es hidrógeno, alquilo C_1 a C_6 o hidroxialquilo C_1 a C_6 y X es aromático (con R^5 siendo hidrógeno o metilo cuando X es aromático) o X es de la fórmula general (III):



10 en donde R^6 es (independientemente de R^5) hidrógeno, alquilo C_1 a C_6 o hidroxialquilo C_1 a C_6 e Y es O ó N; y al menos una unidad estructural derivada de al menos un monómero de ácido sulfónico que tiene la fórmula general (IV):



15 en donde R^7 es un grupo que comprende al menos un enlace sp^2 , A es O, N, P, S o un enlace tipo éster o amido, B es un grupo aromático monocíclico o policíclico o un grupo alifático, cada t es, independientemente entre sí, 0 ó 1, y M^+ es un catión. En un aspecto, R^7 es un alqueno C_2 a C_6 . En otro aspecto, R^7 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 ácidos acrílico, siendo más preferidos los ácidos acrílico y metacrílico. Los monómeros sulfonados preferidos incluyen uno o más de los siguientes: (met)alil sulfonato de sodio, sulfonato de vinilo, fenil (met)alil éter sulfonato de sodio o ácido 2-acrilamido-metil propano sulfónico. Los monómeros no iónicos preferidos incluyen uno o más de los siguientes: (met) acrilato de metilo, (met) acrilato de etilo, (met) acrilato de t-butilo, (met) acrilamida de metilo, (met) acrilamida de etilo, (met) acrilamida de t-butilo, estireno o α -estireno de metilo.

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

monómero de ácido carboxílico y de aproximadamente 20% a aproximadamente 30% en peso del polímero de, al menos, un monómero de ácido sulfónico.

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

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

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

Sustancias activas limpiadoras

Se puede utilizar cualquier ingrediente de limpieza tradicional como parte de las composiciones de la invención. Los niveles dados son porcentajes en peso y se refieren a la composición total (excluyendo la película soluble en agua en el caso de realizaciones de composición envuelta). Las composiciones detergentes pueden estar incluidas o no incluidas, y comprenden uno o más componentes detergentes activos que pueden seleccionarse de blanqueador, activador del blanqueador, catalizador del blanqueador, tensioactivos, fuentes de alcalinidad, enzimas, dispersantes poliméricos, agentes anticorrosión (p. ej. silicato sódico) y agentes de cuidado. Los componentes detergentes muy preferidos incluyen un compuesto aditivo reforzante de la detergencia, una fuente de alcalinidad, un agente antirredeposición, un polímero sulfonado, una enzima y un agente blanqueante adicional.

Aditivo reforzante de la detergencia

Los aditivos reforzantes de la detergencia adecuados para su uso en la presente invención incluyen aditivo reforzante de la detergencia que forma complejos de iones de dureza solubles en agua (aditivo reforzante secuestrante) tales como citratos y polifosfatos, p. ej., tripolifosfato sódico y tripolifosfato sódico hexahidratado, tripolifosfato potásico y sales de tripolifosfato sódico y potásico mezclados y aditivo reforzante de la detergencia que forma precipitados de dureza (aditivo reforzante precipitador) tales como carbonatos, p. ej., carbonato sódico.

Otros aditivos reforzantes de la detergencia adecuados incluyen un compuesto basado en aminoácido o un compuesto basado en succinato. El término “compuesto basado en succinato” y “compuesto basado en ácido succínico” son intercambiables en la presente memoria.

Los ejemplos de compuestos basados en aminoácidos incluyen MGDA (ácido metil -glicina-diacético) y las sales y derivados del mismo y GLDA (ácido glutámico-N,N- diacético) y las sales y derivados del mismo. El GLDA (sales y derivados del mismo) es especialmente preferido según la invención, siendo especialmente preferida la sal tetrasódica del mismo. Otros aditivos reforzantes de la detergencia 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 (IDS), ácido iminodiacético (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 α - alanina-N,N-diacético (α -ALDA), ácido serin-N,N-diacético (SEDA), ácido isoserin-N,N-diacético (ISDA), ácido fenilalanin-N,N-diacético (PHDA), ácido antranílico- ácido N,N-diacético (ANDA), ácido sulfanílico-ácido N,N-diacético (SLDA), ácido taurin-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 compuesto basado en aminoácido o compuesto basado en succinato está presente en la composición en una cantidad de al menos 1% en peso, preferiblemente al menos 5% en peso, más preferiblemente al menos 10% en peso, y con máxima preferencia al menos 20% en peso. Preferiblemente estos compuestos están presentes en una cantidad de hasta 50% en peso, preferiblemente hasta 45% en peso, más preferiblemente hasta 40% en peso, y con máxima preferencia hasta 35% en peso. Se prefiere que la composición contenga 20% en peso o menos de ingredientes que contienen fósforo, más preferiblemente 10% en peso o menos, con máxima preferencia que estén prácticamente exentos de estos ingredientes y aún más preferiblemente están exentos de dichos ingredientes.

Otros aditivos reforzantes de la detergencia 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 (etil enedioxi) diacético, ácido maleico, ácido diglicólico, ácido tartárico, ácido tartrónico y ácido fumárico. Los policarboxilatos que contienen tres grupos carboxilo incluyen, por ejemplo citrato soluble en agua. Correspondientemente, un ácido hidroxicarboxílico adecuado es, por ejemplo, el ácido cítrico. 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.

El aditivo reforzante de la detergencia está de forma típica presente a un nivel de aproximadamente 30% a aproximadamente 80%, preferiblemente de aproximadamente 40% a aproximadamente 70%, en peso de la composición. También se prefiere que la relación entre el reforzante de la detergencia secuestrante y el reforzante de la detergencia precipitante sea de aproximadamente 10:1 a aproximadamente 1:1, preferiblemente de aproximadamente 8:1 a 2:1.

Silicatos

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

Blanqueador

Los blanqueadores inorgánicos y orgánicos son sustancias activas limpiadoras adecuadas para su uso en la presente invención. Los blanqueadores inorgánicos incluyen sales perhidratadas tales como sales de perborato, percarbonato, perfosfato, persulfato y persilicato. Las sales inorgánicas perhidratadas son normalmente sales de metales alcalinos. La sal inorgánica de perhidrato puede incluirse como sólido cristalino sin ninguna otra protección adicional. De forma alternativa, la sal puede estar recubierta.

Los percarbonatos de metal alcalino, especialmente el percarbonato sódico, son perhidratos preferidos de uso en la presente invención. El percarbonato se incorpora con máxima preferencia a los productos en una forma recubierta que proporciona estabilidad al producto. Un material de recubrimiento adecuado que proporciona estabilidad al producto comprende una sal mixta de un sulfato de metal alcalino soluble en agua. Dichos recubrimientos junto con los procesos de recubrimiento ya han sido descritos en la patente GB-1.466 799. La relación de peso del material de recubrimiento de sal mixta respecto del percarbonato se encuentra en el intervalo de de 1: 200 a 1: 4, más preferiblemente de 1: 99 a 19, y con máxima preferencia de 1: 49 a 1: 19. Preferiblemente, la sal mixta es de sulfato sódico y carbonato sódico que tiene la fórmula general $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot n \cdot \text{Na}_2\text{CO}_3$ en el que n es de 0,1 a 3, preferiblemente n es de 0,3 a 1,0 y con máxima preferencia n es de 0,2 a 0,5.

Otro material de recubrimiento adecuado que proporciona estabilidad al producto comprende silicato sódico con una relación $\text{SiO}_2:\text{Na}_2\text{O}$ de 1,8: 1 a 3,0: 1, preferiblemente 1,8:1 a 2,4:1, y/o metasilicato de sodio, aplicado preferiblemente a un nivel desde 2% a 10%, (normalmente de 3% a 5%) de SiO_2 en peso de la sal inorgánica perhidratada. El silicato de magnesio también puede incluirse en el recubrimiento. Los recubrimientos que contienen sales silicato y borato o ácido bórico o sus sales inorgánicas también son adecuadas.

También se pueden utilizar de forma ventajosa en la presente invención otros recubrimientos que contienen ceras, aceites y jabones grasos.

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

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

El peróxido de diacilo, especialmente el peróxido de dibenzoilo, debe preferiblemente estar presente en forma de partículas con un diámetro medio ponderal de aproximadamente 0,1 micrómetros a aproximadamente 100 micrómetros, preferiblemente de aproximadamente 0,5 micrómetros a aproximadamente 30 micrómetros, más preferiblemente de aproximadamente 1 micrómetro a aproximadamente 10 micrómetros. Preferiblemente, al menos aproximadamente 25%, más preferiblemente al menos aproximadamente 50%, aún más preferiblemente al menos aproximadamente 75%, con máxima preferencia al menos aproximadamente 90%, de las partículas son menores de 10 micrómetros, preferiblemente más pequeños de 6 micrómetros. Se ha descubierto que los peróxidos de diacilo contenidos en el anterior intervalo de tamaño de partículas también proporcionan mejor capacidad de eliminación de

manchas, especialmente de la vajilla de plástico, minimizando a la vez la deposición y formación de películas no deseables durante el uso en lavavajillas, que las partículas de peróxido de diácilo de mayor tamaño. El tamaño de partículas del peróxido de diácilo preferido permite al formulador obtener una buena eliminación de las manchas con un bajo nivel de peróxido de diácilo, lo que reduce la deposición y formación de películas. Al contrario, a medida que

5 aumenta el tamaño de partículas del peróxido de diácilo, más peróxido de diácilo se necesita para eliminar bien las manchas, lo cual aumenta la deposición sobre las superficies encontrada durante el proceso de lavado de vajillas.

Los blanqueadores orgánicos típicos adicionales incluyen los peroxiácidos, siendo ejemplos particulares los alquilperoxiácidos y los arilperoxiácidos. Los representantes preferidos son (a) ácido peroxibenzoico y sus derivados de anillo sustituido, como los ácidos alquilperoxibenzoicos, pero también ácido peroxi- α -naftoico y monoperftalato de

10 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 peroxidicarbonílicos alifáticos y aralifáticos, tales como ácido 1,12-diperoxycarboxílico, ácido 1,9-diperoxiazelaico, ácido diperoxisebácico, ácido

15 diperoxibrasílico, los ácidos diperoxiftálicos, ácido 2-decildiperoxibutano-1,4-dioico, N,N-tereftaloildi(ácido 6-aminopercaproico).

Activadores del efecto blanqueador

Los activadores del blanqueador son de forma típica precursores de perácidos orgánicos que potencian la acción blanqueadora durante el lavado a temperaturas de 60 °C e inferiores. Los activadores del blanqueador adecuados para su uso en la presente invención incluyen compuestos que, en condiciones de perhidrólisis, proporcionan ácidos

20 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 tetraacetilendiamina (TAED), derivados acilados de triazina, en particular 1,5-diacetil-2,4-dioxohexahidro-1,3,5-triazina (DADHT), glicolurilos acilados, en particular

25 tetraacetilglicolurilo (TAGU), N-acilimidaz, en particular N-nonanoilsuccinimida (NOSI), fenolsulfonatos acilados, en particular n-nonanoil- o isononanoiloxibenzenosulfonato (n- o iso-NOBS), anhídridos carboxílicos, en particular anhídrido ftálico, alcoholes polihidroxilados acilados, en particular triacetina, diacetato de etilenglicol y 2,5-diacetoxi-2,5-dihidrofurano y también citrato de trietilacetilo (TEAC). Los activadores del blanqueador, si se han incluido en las composiciones de la invención, están en un nivel de aproximadamente 0,1 a aproximadamente 10%, preferiblemente

30 de aproximadamente 0,5 a aproximadamente 2% en peso de la composición.

Catalizador de blanqueador

Los catalizadores del blanqueador preferidos para su uso en la presente invención incluyen el triazacilononano 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-

35 4810410). Una descripción completa de los catalizadores del blanqueador adecuados para su uso en la presente invención se puede encontrar en WO 99/06521, página 34, línea 26 a página 40, línea 16. Los catalizadores del blanqueador, si se han incluido en las composiciones de la invención, están en un nivel de aproximadamente 0,1 a aproximadamente 10%, preferiblemente de aproximadamente 0,5 a aproximadamente 2% en peso de la composición.

Agentes para el cuidado de los metales

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

(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

45 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 los estados de oxidación II, III, IV, V o VI. En un aspecto, las sales y/o complejos metálicos adecuados se pueden seleccionar del grupo que

50 consiste en sulfato de Mn(II), citrato de Mn(II), estearato de Mn(II), acetilacetato de K₂TiF₆, K₂ZrF₆, CoSO₄, Co(NO₃)₂ y Ce(NO₃)₃, sales de cinc, por ejemplo sulfato de cinc, hidrocincita o acetato de cinc;

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

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% 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.

Dosis unitaria

5 Los productos en forma de dosis unitaria incluyen pastillas, cápsulas, saquitos, bolsas, etc. Son preferidas para su uso en la presente invención las bolsas, en particular las bolsas multicompartimentales.

10 Una bolsa multicompartimental está formada por una pluralidad de películas solubles en agua que forman una pluralidad de compartimentos. La bolsa comprende preferiblemente al menos dos compartimentos cara-a-cara superpuestos (es decir, apilados) sobre otro compartimento. Esta disposición contribuye a la compacidad, robustez y resistencia de la bolsa, de forma adicional, minimiza la cantidad de película soluble en agua necesario. Solo se necesitan tres trozos de tejido para formar tres compartimentos. La resistencia de la bolsa también permite el uso de películas muy delgadas sin comprometer la integridad física de la bolsa. La bolsa también es muy fácil de usar porque los compartimentos no necesitan plegarse para usarse en los dispensadores de geometría fija. Al menos dos de los compartimentos de la bolsa contienen dos composiciones diferentes. Por "composiciones diferentes" se entiende en la presente memoria composiciones que se diferencian en al menos un ingrediente.

15 Preferiblemente, al menos uno de los compartimentos contiene una composición sólida y otro compartimento contiene una composición líquida, estando las composiciones preferiblemente en una relación de peso de sólido a líquido de aproximadamente 20:1 a aproximadamente 1:20, más preferiblemente de aproximadamente 18:1 a aproximadamente 2:1 y aún más preferiblemente de aproximadamente 15:1 a aproximadamente 5:1. La bolsa de la invención 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 de la bolsa.

20 En otras realizaciones, 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.

30 En realizaciones preferidas los dos compartimentos cara-a-cara contienen composiciones líquidas, que pueden ser iguales pero preferiblemente son diferentes y otro compartimento contiene una composición sólida, preferiblemente en forma de polvo, más preferiblemente un polvo densificado. La composición sólida contribuye a la resistencia y fortaleza de la bolsa. Las composiciones líquidas contribuyen a la estabilidad de la bolsa, en particular si la composición sólida comprende ingredientes sensibles a la humedad (como blanqueador). Esto es más evidente si los compartimentos superpuestos sobre el compartimento que contiene sólidos cubren en su totalidad la superficie superior (es decir la superficie común sólido/líquido) del compartimento que contiene sólido.

35 Por razones de encaje, especialmente en un lavavajillas automático, los productos en forma de dosis unitaria de la presente memoria tienen una base cuadrada o rectangular y una altura de aproximadamente 1 cm a aproximadamente 5 cm, más preferiblemente de aproximadamente 1 cm a aproximadamente 4 cm. Preferiblemente el peso de la composición sólida es de aproximadamente 10 gramos a aproximadamente 22 gramos, más preferiblemente de aproximadamente 15 gramos a aproximadamente 20 gramos y el peso de las composiciones líquidas es de aproximadamente 0,5 gramos a aproximadamente 4 gramos, más preferiblemente de aproximadamente 0,8 gramos a aproximadamente 3 gramos.

40 La bolsa multicompartimental de la invención es muy versátil en términos del perfil de disolución. 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. El término "solubilidad" en la presente memoria no pretende referirse a la solubilidad total de una tejido sino al punto en el que la bolsa situada en la solución de lavado se rompe para liberar su contenido.

45 Las enzimas pueden perder estabilidad en el producto, debido a su interacción con blanqueador y aditivos reforzantes de la detergencia (pero pueden desestabilizar la enzima por enlace del calcio a las enzimas). Además, el rendimiento de las enzimas en una solución limpiadora puede verse afectado por la alcalinidad de la solución, blanqueadores, aditivos reforzantes de la detergencia, etc. En realizaciones preferidas, una de las composiciones de la bolsa multicompartimental, preferiblemente una composición sólida, comprende blanqueador y otra composición, preferiblemente una composición en forma líquida, comprende enzimas. También es preferido que una de las películas que encierran la composición que comprende enzima -se disuelva antes de las películas que encierran la composición que contiene blanqueador durante el ciclo de lavado principal de un lavavajillas, liberando de esta forma la composición que contiene enzima- en la solución de lavado antes de liberar la composición que contiene blanqueador. Esto da a las enzimas la posibilidad de operar en condiciones óptimas, evitando interacciones con otras sustancias activas detergentes. La bolsa proporciona una limpieza excelente. Se prefiere que la composición que contiene blanqueador comprenda también un aditivo reforzante de la detergencia.

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

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

Abreviaturas utilizadas en el ejemplo

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

Carbonato	:	Carbonato sódico anhidro
STPP	:	Tripolifosfato sódico anhidro
Silicato	:	Silicato sódico amorfo ($\text{SiO}_2:\text{Na}_2\text{O}$ = de 2:1 a 4:1)
Alcosperse 240-D	:	Polímero sulfonado comercializado por Alco Chemical, 95% de sólidos
Percarbonato	:	Percarbonato sódico de fórmula nominal $2\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}_2$
TAED	:	Tetraacetiletilendiamina
Enzima de detergencia	:	comercializado por Novozymes A/S
SLF18	:	Tensioactivo no iónico comercializado por BASF
Neodol 1-9	:	Tensioactivo no iónico comercializado por Shell
DPG	:	Dipropilenglicol

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

Ejemplo

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

La bolsa también comprende 0,3 mg de amilasa activa y 2 mg de proteasa activa por gramo de producto.

Ingrediente	Nivel (% en peso)
<u>Composición sólida</u>	
STPP	35
Carbonato	24
Silicato	7
TAED	0,5
Carbonato de cinc	0,5
SLF18	1,5
Percarbonato	15

Ingrediente	Nivel (% en peso)
Alcosperse 240D	10
Mejoradores del proceso	Hasta resto
<u>Composición líquida</u>	
DPG	45
SLF18	45
Neodol 1-9	3
Glicerina	2
Mejoradores del proceso	Hasta resto

La bolsa ilustrada se utiliza para lavar una carga manchada como se describe en la presente memoria a continuación en un lavavajillas en las condiciones descritas en la presente memoria a continuación. Los objetos lavados presentan un excelente brillo.

5 *Sustratos/Residuos*

- Cacerola individual rugosa con huevo.
 - 1 parte de mantequilla con 50 cc de huevo al microondas durante 4 ½ minutos.
 - 2 cuerpos de cacerola por ciclo
- Recipiente de acero inoxidable
 - Pintado con 10 gramos g de macarrones con queso Kraft cocinados y mezclados
 - Horneado en horno durante siete minutos
 - 2 recipientes de acero inoxidable por ciclo
- Placa de China Vertex
 - Pintado con cinco gramos de Minute Rice cocinado y mezclado
 - Secado durante la noche
 - 2 placas por ciclo
- Placas de cerámica negra
 - Pintadas con 5 gramos de suciedad compuesta (TMD) que comprende huevos, verdura, carne y cereales.
 - Dejar secar durante la noche
 - 4 placas por ciclo
 - La suciedad TMD fue fabricada por J&R.
- Espátulas de acero inoxidable
 - Pintadas con 5 gramos de suciedad TMD
 - Dejar secar durante la noche
 - 4 espátulas por ciclo

Condiciones de análisis:

- Banco de cuatro máquinas GE2600
- Agua corriente (0,14 g/l (8 gpg))

ES 2 444 922 T3

- Cuatro productos
 - 49 °C (120 °F) Temperatura de entrada del agua
 - Ciclo normal/ciclo caliente
 - Los sustratos citados anteriormente se colocan en el lavavajillas
- 5
- Se añaden 50 gramos de la suciedad TMD al abrir el recipiente del lavado principal

REIVINDICACIONES

1. Una composición detergente para lavavajillas en forma de dosis unitaria en donde la composición comprende al menos 0,2 mg de enzima activa degradadora de almidón por gramo de composición y un polímero sulfonado; y
5 en donde la enzima degradadora de almidón es una alfa-amilasa; y
en donde el peso de la composición es inferior a 25 gramos.
2. Una composición detergente para lavavajillas según la reivindicación 1, que comprende al menos 1 mg de proteasa activa por gramo de la composición y en donde la composición preferiblemente comprende una proteasa de baja temperatura.
3. Una composición detergente para lavavajillas según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, que
10 comprende además una lipasa.
4. Una composición detergente para lavavajillas según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en donde la composición comprende además un agente antirredeposición.
5. Una composición detergente para lavavajillas según la reivindicación anterior, en donde el agente
15 antirredeposición es un tensioactivo no iónico o un sistema tensioactivo no iónico que tiene una temperatura de inversión de fase entre 40 °C y 70 °C.
6. Una composición detergente para lavavajillas según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en donde la forma en dosis unitaria es una bolsa soluble en agua, preferiblemente una bolsa multicompartimental que tiene una pluralidad de películas que conforman una pluralidad de compartimentos, comprendiendo preferiblemente
20 la bolsa dos compartimentos cara-a-cara superpuestos sobre otro compartimento en donde al menos dos compartimentos diferentes contienen dos composiciones diferentes.
7. Una composición detergente para lavavajillas según la reivindicación 6, en donde al menos dos compartimentos diferentes contienen un agente antirredeposición.
8. Una composición detergente para lavavajillas según la reivindicación 6, en donde un compartimento contiene una composición en forma sólida y otro compartimento contiene una composición en forma líquida.
9. Una composición detergente para lavavajillas según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en donde la
25 enzima activa degradadora de almidón es una amilasa de baja temperatura que demuestra al menos 1,2 veces la actividad relativa a 25 °C de la enzima de la SEC. n.º 3.
10. Un método de lavado de vajillas en un lavavajillas que comprende la etapa de colocar una composición detergente según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el dispensador de producto y liberarla
30 durante el ciclo de lavado principal.
11. Un método para lavado de vajillas en un lavavajillas que usa una composición detergente en forma de bolsa según la reivindicación 7, que comprende las etapas de: a) colocar la bolsa en el dispensador de producto y liberarla durante el ciclo de lavado principal; y b) liberar el agente antirredeposición en la solución de lavado en dos puntos temporales diferentes del ciclo de lavado principal.
12. Uso de una composición según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 9, para evitar la formación de residuos en
35 lavavajillas.