



PATENTE DE INVENCION

=====
Your Case ETC-6.

339730

Memoria Descriptiva

sobre:

" Procedimiento para preparar una composición detergente granular".

.==.==.==.==.==.

Solicitante: THE PROCTER & GAMBLE COMPANY, entidad norteamericana, residente en 301 East Sixth Street, Cincinnati, Ohio EE. UU. de A.

.==.==.==.==.==.

SUMARIO

Enzimas pulverizadas, que son agentes limpiantes, se fijan a vehículos granulares que comprenden sales hidratables parcialmente hidratadas tales como tripolifosfato de sodio. La fijación se hace en presencia de agua la cuál efec-

5.

339730



25

túa la hidratación parcial. El vehículo granular con la enzima fijada es útil en el remojo preliminar al lavado y en combinación con composiciones detergentes.

5.

CAMPO DE LA INVENCION

Esta invención se relaciona con un procedimiento para preparar una composición detergente que comprende una enzima pulverizada fijada a un vehículo granular que está basado en una sal hidratable.

10.

ARTE ANTERIOR Y PROBLEMAS

RELACIONADOS CON EL MISMO

Los productos de lavandería conteniendo enzimas son conocidos desde hace mucho tiempo. Vease, por ejemplo, la patente de los Estados Unidos de América número 1,882,270, Frelinghuser de Octubre 11 de 1932. Las enzimas ayudan en lavandería atacando la suciedad y las manchas que se encuentran en los tejidos sucios. La suciedad y las manchas se descomponen o alteran en dicho ataque haciendose más labiles durante el lavado.

15.

20.

Las enzimas pueden usarse en un producto para remojar o prelavar diseñado para acondicionar el tejido sucio para una detergencia más efectiva cuando los tejidos son sometidos al lavado convencional, o como un componente de una formulación detergente conteniendo los ingredientes limpiadores convencionales. Las enzimas adecuadas para tales usos de lavandería están usualmente en forma de un polvo fino.

25.

30.

Las enzimas son costosas y materiales poderosos que deben ser formulados y utilizados juiciosamente.



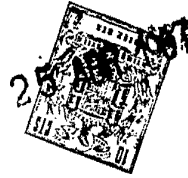
339730

mente. Tales polvos finos de materiales concentrados son difíciles de manipular, difíciles de medir y difíciles de formular.

5. Los productos de lavandería conteniendo enzimas del arte anterior son mezclas mecánicas de un polvo fino de enzimas con otros materiales granulares. El polvo de enzimas en tales mezclas mecánicas tiende a separarse, dando por resultado un producto que no es uniforme, del que no puede dependerse, particularmente a los efectos de medirlo. Ta-
10. les mezclas mecánicas presentan también problemas de estabilidad que resultan de la movilidad del polvo de enzima en la mezcla; en donde queda expuesto a algunos ingredientes limpiantes y condiciones am-
15. bientales que pueden atacar la enzima o contribuir a que deteriore por si misma. Por ejemplo, la humedad tiende a causar que la enzima se auto degrade muchas enzimas son incompatibles con los materiales detergentes altamente alcalinos tales como la sosa caústica, particularmente en la presencia de hume-
20. dad.

BREVE SUMARIO DE LA INVENCION

25. La composición de lavados granular de esta invención comprende una enzima pulverizada fijada a un vehículo granular el cuál resuelve los inconvenientes asociados con los productos del arte anterior. El vehículo granular comprende una sal hidratable parcialmente hidratada. El proceso de esta invención es la aplicación de enzima pulverizada a dicho vehículo granular en la presencia de agua.
- 30.



339730

Descripción detallada

5. El polvo de enzima se fija a un vehículo granular que comprende una sal hidratable parcialmente hidratada teniendo un pH en la escala de 4 a 12. La íntima unión que interviene en tal fijación tiende a aislar el polvo de enzima de los otros materiales usados en un producto conteniendo enzimas que pudieran ser desfavorables a la enzima desde el punto de vista de estabilidad o actividad.

10. La actividad de la enzima es su capacidad para realizar la función deseada de atacar a la suciedad. La estabilidad es su capacidad para permanecer en estado activo. La fijación del polvo de enzima a los granos más gruesos del vehículo resuelve los problemas de segregación de las mezclas mecánicas del arte anterior.

15. En las composiciones de esta invención, la sal empleada como vehículo granular debe ser soluble en agua y estar en un estado hidratable para que tenga las características deseadas de fijación física y de ventaja en estabilidad. El polvo de enzima se fija al vehículo granular en la presencia de agua, siendo el agua usualmente usada como portador del polvo de enzima mientras se está efectuando la fijación. El contacto del vehículo granular por el polvo de enzima en presencia de agua hace que la sal hidratable utilizada como vehículo reciba el agua en tal forma que el polvo de enzima es atraído y fijado sobre la superficie de los granulos del vehículo que funcionan como un secante o -

339730⁵



5. como una esponja, dejando polvo seco de enzima sobre la superficie de los gránulos. En la medida que la enzima aplicada al vehículo se disuelve en el agua, alguna enzima puede ser atraída hacia el interior del vehículo granular y fijada allí así como sobre la superficie del mismo.

10. El agua tomada por el vehículo granular en el proceso de fijación produce hidratación parcial de las sales hidratables sin llegar a la hidratación total. La capacidad de hidratación remanente de la sal hidratable permite que cualquier humedad libre asociada con la composición de lavado de esta invención, que pudiera tender a causar degradación del polvo de enzima fijado, sea absorbida por la sal hidratable del vehículo como agua adicional de hidratación. El agua absorbida así no está en contacto con la enzima hasta un punto bastante significativo para causar la degradación de la misma. Esto provee una situación de estabilidad más favorable para la composición de lavado que contiene el vehículo granular y la enzima.

15. Aunque los productos de lavandería modernos y las composiciones detergentes son bien empacados están a menudo expuestos a la humedad inicial en el envase o después que el envase se abre y el contenido está siendo periódicamente usado. Las composiciones de esta invención tienen, en virtud de la fijación de la enzima pulverizada al vehículo granular, características de estabilidad que son marcadamente superiores a las mezclas mecánicas del arte anterior en

339730

- 6 -



donde el polvo de enzima es movable y está expuesto.

SALES HIDRATABLES

- Las sales hidratables solubles en agua
5. empleadas como o en el vehículo granular de las composiciones de esta invención tienen ciertas características relativas al pH y características de hidratación. Tal como se usa en la especificación y en las reivindicaciones el término sal hidratable define un compuesto de las propiedades deseadas a una mezcla de tales compuestos.
- 10.
- Tanto el vehículo granular como la sal hidratable usada en dicho compuesto o en dicha mezcla deben proveer un pH en solución acuosa en la
15. escala 4 a 12. Los gránulos del vehículo y de las sales hidratables teniendo un pH de 4 a 7 se utilizan cuando el polvo de enzima escogido para fijarlo al vehículo granular requiere un medio ácido para actividad y estabilidad óptimas. Por razones análogas se emplea un pH neutro o ligeramente alcalino
20. de 7 a 8. El vehículo granular y las sales hidratables que tienen un pH en la escala de 4 a 8 generalmente funcionan solamente como un vehículo para la enzima pulverizada. Cuando el vehículo granular,
25. y la sal hidratable usada con el mismo, funcionan como un detergente o como un componente detergente además de vehículo para la enzima pulverizada, se usan materiales que proveen un pH más altos en la
30. escala de 4 a 12, preferiblemente en la escala de 8 a 11. Sales coadyuvantes hidratables solubles en

25 ABR. 1957

- 7 -

339730

5. agua que sirven como vehículo granular como se describe más adelante, ya sea en forma granular per se o como una porción de un detergente granular de varios componentes, proveen un pH en esta preferida de 8 a 11.

10. Preferiblemente la sal hidratable y la enzima pulverizada coinciden en pH, es decir el pH inherente a la enzima y a la sal están dentro de una o dos unidades de pH. En la composición de esta invención, sin embargo tal coincidencia de pH no es esencial ya que la capacidad de absorción de humedad de la sal hidratable parcialmente hidratada mantiene libres de humedad la superficie de contacto de la enzima y del vehículo, evitando así que cualquier diferencia de pH entre la sal y la enzima causa degradación de la enzima.

15. La sal hidratable empleada como vehículo granular o en el vehículo granular debe retener su agua de hidratación firmemente y debe aceptar prontamente más agua para realizar la función requerida en esta invención. Las sales hidratables adecuadas son aquellas que tienen una tensión de vapor no mayor de alrededor de 13,15 milímetros de mercurio a 20°C bajo presión atmosférica. Esta tensión de vapor corresponde a 75% de humedad relativa cuando se mide sobre la sal hidratable en las mismas condiciones. Se prefieren sales hidratables con tensiones de vapor más bajas. La tensión de vapor varía con el compuesto y con la cantidad de agua de hidratación presente en el compuesto. Una sal anhidra
- 20.
- 25.
- 30.

339730 - 8 -

25

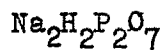


no tiene tensión de vapor. En la composición de esta invención la sal hidratable contendrá siempre algo de agua de hidratación y tendrá alguna tensión de vapor, dependiendo de la cantidad de agua usada para efectuar la fijación del polvo de enzima al vehículo granular. En el proceso de esta invención pueden usarse sales anhidras o sales hidratables parcialmente hidratadas como material de partida.

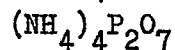
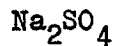
5. Otra característica importante de la sal hidratable es su capacidad para tomar agua de hidratación. Preferiblemente esa capacidad debe estar en la escala de 0,1 a 1,3 kilos de agua por kilo de sal hidratable anhidra, 0,3 kilos de agua aproximadamente hidratarán 1 kilo de tripolifosfato de sodio anhidro.

10. Ejemplos de sales hidratables adecuadas solubles en agua para usarse como o en el vehículo granular son las siguientes.

20. I. Sales hidratables de un ácido con una alta, y una base con una baja, constante de disociación proveyendo un pH de aproximadamente 4 a aproximadamente 7.



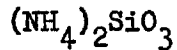
25. II. Sales hidratables de un ácido y una base con aproximadamente la misma constante de disociación teniendo un pH de aproximadamente 7 a 8.



30. Jabones de amonio de ácidos grasos saponificados



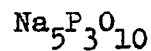
riores ($C_{10}-C_{18}$)



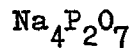
Etan-hidroxi-disfosfonato tetra amónico

5.

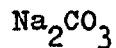
III. Sales hidratables de un ácido con una baja, y una base con una alta, constante de disociación (por ejemplo sales coadyuvantes) teniendo un pH aproximadamente 8 a 11 o 12



10.

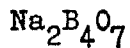
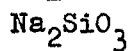


Metán ó etán-hidroxi-disfonato trisódico, metán o etán-disfonato trisódico, etán trifosfonato tetrasódico

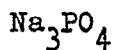
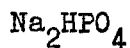


15.

Jabones sódicos de ácidos grasos superiores ($C_{10}-C_{18}$)



20.



Nitrilotriacetato trisódico

25.

Etilendiamintetracetato di, tri y tetrasódico

30.

La lista anterior se dá unicamente como ejemplos. Pueden emplearse otras muchas sales hidratables que tienen el pH deseado, y las características de hidratación y tensión de vapor. Los cationes de tales sales hidratables pueden ser me-

tales alcalinos, tales como sodio, litio o potasio, amonio, alcanolamónio (por ejemplo trietanolamónio) y metales alcalino-terreos tales como calcio y bario. También pueden usarse mezclas de dichas sales.

5.

Muchas de estas sales hidratables varían en capacidad de hidratación, admitiendo desde 1 hasta 10 o 12 moléculas de agua.

- Las sales hidratables preferidas son las sales de sodio coadyuvantes tales como tripolifosfato de sodio, tetraborato de sodio, pirofosfato de sodio. Estas sales coadyuvantes, en cualquiera de sus formas parcialmente hidratadas tienen una tensión de vapor de menos de 13, 15 mm de mercurio a 20°C y a una atmósfera. El tripolifosfato de sodio, pirofosfato de sodio y tetraborato de sodio tienen un pH de alrededor de 9 a 10.

15.

- Con la enzima pulverizada fijada al vehículo granular, la sal hidratable está preferiblemente hidratada no mas de 90% (en base de la capacidad total de hidratación en peso) para proveer capacidad para hidratación adicional durante cualquier exposición del producto a la humedad libre. Es deseable que esta cifra no sea mayor que aproximadamente 50% de la capacidad total de hidratación. Generalmente, se efectúa alrededor de 33% de hidratación de la capacidad total de hidratación de la sal hidratable cuando la enzima pulverizada se fija al vehículo granular.

25.

30.

VEHICULO GRANULAR

339730 - 11 -



- La sal hidratable puede ser usada per se como vehículo granular o puede comprender una porción de un vehículo granular de componentes múltiples. Los otros componentes del vehículo granular, cuando la sal hidratable es solamente una porción del mismo, pueden comprender sales diluyentes, detergentes orgánicos, sales coadyuvantes de detergencia que no tengan las características de hidratación necesarias, y otros componentes del tipo usual en composiciones detergentes. El vehículo granular de esta invención tiene un tamaño de partícula en la escala de alrededor de 0,075 mm hasta alrededor de 3,33 mm. esta escala de tamaño corresponde a gránulos que pasan a través de 6 mallas y son retenidos sobre 200 mallas (rejillas standard Tyler) una escala de tamaño preferida es 0,2 mm a 2 mm. Los productos de lavandería tales como los detergentes granulares convencionales secados por aspersion están dentro de estas escalas de tamaño que son fáciles de medir y de usar sin ser polvorientos. El vehículo granular preferiblemente tiene una densidad en la escala desde alrededor de 0,2 grs/cc hasta alrededor de 0,8 grs/cc.
25. Las sales hidratables pueden comprender desde 20% hasta 100% del vehículo granular, Preferiblemente la sal hidratable comprende desde 40% hasta 90% del vehículo granular para proveer amplia capacidad de hidratación del vehículo y para
30. permitir la inclusión de otros componentes deseados

339730¹² -



- en el vehículo granular, tal como un detergente orgánico. Cuando se usa un detergente orgánico con la sal hidratable, particularmente una sal hidratable coadyuvante, la relación de sal a detergente
5. está en la escala desde 1:4 hasta 20:1, generalmente desde 1:1 hasta 9:1. El vehículo granular puede también contener materiales menores: por ejemplo
10. inhibidores de corrosión tales como benzotriazol, agentes de antiredeposición tales como carboxilmetil-celulosa de sodio, abrillantadores ópticos, bactericidas, perfumes, y colorantes. Estos componentes menores opcionales son usados cada uno de ellos generalmente en cantidades hasta 2 a 5 % en peso del vehículo granular.
15. El vehículo granular con la enzima fijada puede ser usado per se como un agente humectante preliminar al lavado ó, cuando el vehículo comprende un componente detergente tal como una sal coadyuvante hidratable, como agente limpiador. El
20. vehículo granular con la enzima fijada puede ser mezclado con otros materiales detergentes granulares de aproximadamente el mismo tamaño de partícula y densidad para formar una composición detergente para trabajo pesado de lavandería con múltiples
25. componentes diseñada para que tenga cierto número de características deseables. En tal caso, el vehículo granular con enzima está preferiblemente en una cantidad dentro de la escala desde aproximadamente 0,2% hasta aproximadamente 30% en peso de
30. dicha composición detergente de componentes múlti-

339730-13 -



ADD 1971

- bles y está uniformemente distribuido a través de la composición detergente, de manera que una muestra tomada en cualquier punto de la misma tiene aproximadamente la misma formulación que otra muestra tomada en otro punto de la misma. El uso de menos de aproximadamente 0,2% de vehículo + enzima dificulta la uniformidad; más de 30% dá por resultado una pérdida de las ventajas de tal mezcla algunas veces llamada mezcla modelo. Si se desea el vehículo con los gránulos de enzima puede ser teñido con un color brillante y mezclado con detergente granular blanco o ligeramente coloreado para proveer una composición que tenga una apariencia moteada distinta de acuerdo con las enseñanzas de la patente canadiense 577,479, Britt.
5. Tal mezcla con o sin colorante, tiene la ventaja de permitir la eficiente incorporación de enzimas en una composición detergente de componentes múltiples en donde la proporción total de gránulos tratados con polvo de enzima es relativamente menor. Las ventajas de las enzimas en lavandería se alcanzan con una cantidad menor de las mismas en una composición detergente. Por lo tanto, es más eficiente mezclar una proporción menor de vehículo granular que tenga una cantidad moderada de enzima fijada con una proporción mayor de gránulos libres de enzima que, fijar una cantidad muy pequeña de enzima a cada uno de los granulos en un producto detergente granular. Además, el vehículo granular esta diseñado para proveer estabili-
- 10.
- 15.
- 20.
- 25.
- 30.



339730

-14 -

25

dad mejorada mientras que la composición detergente puede no proveer condiciones para estabilidad óptima.

- En una composición detergente de componentes múltiples que comprende alrededor de 0,2% hasta alrededor de 30% de vehículo granular con enzima fijada, el 70 a 99,8% restante pueden ser materiales detergentes granulares de los tipos convencionales. Generalmente tales materiales son mezclas de coadyuvantes y detergentes orgánicos en relaciones ponderales de 1:4 a 20:1. Los coadyuvantes pueden ser del tipo hidratable requerido para el vehículo granular o pueden ser de otros tipos tales como las sales coadyuvantes de policarboxilato de la patente de los Estados Unidos de América número 3,308,067. Diehl expandida el 7 de Marzo de 1967.
- 5.
- 10.
- 15.

- Si la sal hidratable comprende todo o solamente una porción de cualquier vehículo granular particular en la escala de tamaño deseada, puede estar en cualquier forma física particular tal como tripolifosfato de sodio anhidro granular el cual es relativamente denso, o una sal hidratable secada al calor o aglomerada que tenga densidad reducida y elevada area superficial formada como resultado de la etapa de secado o aglomeración.
- 20.
- 25.

- Los detergentes sintéticos granulares convencionales secados por aspersion pueden ser usados ya que comprenden una porción significativa de sal hidratable, particularmente sal coadyuvante
- 30.

339730



tal como tripolifosfato de sodio.

5. Un vehículo granular que puede ser usado ventajosamente comprende detergente granular secado por aspersión conteniendo tripolifosfato de sodio y detergente sintético orgánico aniónico en una relación ponderal en la escala desde 8:1 a 2:1, conteniendo menos de 4% y preferiblemente menos de 2,5% de humedad (agua de hidratación) y estando libre de silicato de sodio altamente alcalino que se usa comúnmente en el detergente sintético granular secado por aspersión.

10. Un tetraborato de sodio de baja densidad puede ser usado también como vehículo granular. Este tiene un promedio de densidad en volumen de alrededor de 0,4 a 0,6 grs/cc y una humedad (agua de hidratación) de menos de 4%, preferiblemente menos de 2,5%. Se forma calentando borato de sodio decahidratado que cae a través de una cámara provista de aire ascendente a una temperatura de 232°C a 288°C aproximadamente.

ENZIMAS

15. Las enzimas de esta invención son materiales proteínicos catalíticamente activos sólidos, los cuales, degradan o alteran uno o más tipos de suciedad o manchas de las que se encuentran en situaciones de lavandería para desprender la suciedad ó la mancha del tejido o del objeto que está siendo lavado ó para hacer la suciedad o la mancha más lábil en un paso subsecuente de lavado. Tanto
20. la degradación como la alteración mejoran la la-
- 25.
- 30.



339730

- bilidad de la suciedad. Las enzimas adecuadas son aquellas activas a un pH en la escala desde alrededor de 4 hasta alrededor de 12 y preferiblemente en la escala de pH desde alrededor de 7 hasta alrededor de 11 y a temperatura en la escala desde alrededor de 10°C hasta alrededor de 85°C, preferiblemente desde 21,2°C hasta 76,5°C.
- 5.

- White, Handler, Smith, Steten, PRINCIPLES OF BIOCHEMISTRY (primera edicion 1954) es una valiosa referencia sobre enzimas.
- 10.

- Aquellas enzimas que degradan o alteran uno o mas tipos de suciedad son numerosas y pueden ser agrupadas en cinco clases principales basadas en las reacciones que ellas realizan en tal degradación o alteración. Estas clases y algunas de las subclases pertinentes se describen a continuación en términos de reacción.
- 15.

- I. Enzimas que catalizan la adición o remoción de agua degradando así la suciedad, especialmente la de tipo proteínico.
- 20.

A. Enzimas hidrolizantes (hidrolasas, proteasas, estearasas, carbohidrasas y nucleasas)

- 1.- Ligadura de desdoblamiento de éster (hidrolasas de ester carboxilico, hidrolasas de monoester fosfórico, hidrolasas de diester fosfórico)
- 25.
- 2.- Glicócidos de desdoblamiento (glicocidasas)
- 3.- Ligaduras de péptidos de desdoblamiento (hidrolasas de amino ácido alfa-
- 30.

339730

- 17 -



25 APR 1967

amino péptido, hidrolasas de amino ácido alfa carboxi péptido)

B.- Enzimas hidratantes (hidrasas). (las enzimas hidratantes pueden clasificarse también como oxidoreductasas).

5.

II.- Enzimas que catalizan la oxidación o la reducción de un sustrato (oxidoreductasas). Estas actúan sobre sustrato oxidable o reducible para degradarla de una manera análoga a un agente oxidante o reductor.

10.

A. Actúan sobre el grupo CH-OH de donante (glucosa oxidasa, alcohol de hidrogenasa).

B. Actúan sobre el aldehído o grupo cetónico de donantes (xantina, oxidasa, dehidrogenasa gliceraldehído-3-fosfato).

15.

C. Actúan sobre el grupo de donantes CH-CH.

D Actúan sobre el grupo de donantes CH-NH₂ (oxidasa de aminoácidos).

20.

III. Enzimas que transfieren un radical desde una molécula a otra (transferasas) y alteran sustrato del tipo de hidrocarburo (por ejemplo escualeno o esterol) o sustrato del tipo de carbohidrato solubilizándola para hacerla más lábil.

25.

A. Transfieren un radical monosacárido (transglicosidasas)

B. Transfieren un radical de ácido fósfórico (transfosforilasas y fosfomutasas).

C. Transfieren un grupo amino (transaminasas).

30.

339730



- D. Transfieren un grupo metilo (transmetilasas)
- E. Transfieren un grupo acetilo (transacetilasas)
5. IV. Enzimas que desdoblan o forman ligaduras sin transferencia de grupo (desmolasas) y degradan sustrato del tipo de hidrocarburos (por ejemplo escualeno o esteroles) haciéndolos más lábiles.
10. A. Enzimas que forman ligaduras C-C, ligaduras C-O y ligaduras C-N (ligasas).
B. Enzimas que separan ligaduras C-C, ligaduras C-O y ligaduras C-N (liasas)
V. Enzimas que isomerizan moléculas
15. (isomerasas) y alteran químicamente un sustrato tal como lípido y carbohidrato solubilizándolos para hacerlos más lábiles.
A. Racemasas y epimerasas.
B. cis-trans isomerasas.
20. C. Transferasas intramoleculares.
D. Óxido reductasas intramoleculares.
En algunos casos una enzima simplea puede entrar en más de una de estas clases. Ciertamente número de reacciones enzimáticas no es lo suficientemente claras para poder establecer su posición en la clasificación anterior.
25. Resumiendo, las hidrolasas, hidrasas, óxido reductasas y desmolasas, degradan el sustrato hasta desprenderlo o hacerlo más lábil y
30. las transferasas e isomerasas alteran el sustrato

339730



para hacerla mas labil. De estas clases las hidrolasas son particularmente preferidas.

- Las hidrolasas catalizan la adición de agua al substrato, es decir, la substancia tal como la suciedad en la cual actúan, y así generalmente, causan un desdoblamiento o degradación de tal substrato. Este desdoblamiento del substrato es particularmente valioso en los procedimientos ordinarios del lavado, ya que el substrato y la suciedad, adherida a dicho substrato es aflojado y así más fácilmente desprendido por esta razón, las hidrolasas forman la subclase más importante y más preferida de enzimas para usarse en aplicaciones de limpieza. Las hidrolasas particularmente preferidas son las proteasas, estearasas, carbohidrasas y nucleasas, teniendo las proteasas la escala mas amplia de capacidad de degradación de suciedad.
- 5.
- 10.
- 15.

- Las proteasas catalizan la hidrólisis de enlace péptido de proteina, polipéptidos y compuestos relacionados a los grupos carboxilo y amino libres, y asi desdoblan la estructura proteínica en la suciedad. Ejemplos específicos de proteasas adecuadas para usar en esta invención son pepsina, tripsina, quimotripsina, colagenasa, que ratinasa, elastasa, subtilisin, BPN', papain, bromolin, carboxipeptidasa A y B, aminopeptidasa, aspergillopeptidasa A y aspergillopeptidasa B. Las proteasas preferidas son serinoproteasas las cuales son activas en escala de pH neutra hasta alcalina y una producida partiendo de micro organismo tales como bacterias, hongos
- 20.
- 25.
- 30.

o mohos.

339730

Las serino proteasas que son producidas por los sistemas de los mamíferos por ejemplo, pancreatina, son útiles en situaciones ácidas.

5. Las estearasas catalizan la hidrolisis de un ester tal como suciedad de lípidos a un ácido o un alcohol. Ejemplos específicos de las estearasas son la lipasa gástrica, la lipasa pancreática, lipasas de plantas, fosfolipasas, colinesterasas y fosfotasas.

10. Las estearasas funcionan primariamente en sistemas ácidos.

15. Las carbohidrasas catalizan el desdoblamiento de suciedad de carbohidrato. Ejemplo específicos de esta clase de enzimas son maltasas, sacarasa, amilasa, celulosa, peptinasa, lisozima, alfa-glicosidasa y beta-glicosidasa que funcionan primeramente en sistemas a ácidos neutros.

20. Las nucleasas catalizan el desdoblamiento de los ácidos nucleicos y compuestos relacionados, degradando la suciedad residual celular tal como escamas de la piel. Dos ejemplos específicos de este sub-grupo son ribonucleasas y desoxiribonucleasas.

25. Las enzimas utilizadas en esta invención se obtienen y almacenan generalmente en forma de un polvo seco aunque pueden utilizarse en el proceso de la invención en suspensión acuosa. La forma seca pulverizada se manipula más fácilmente y generalmente es mas estable que las enzi-
- 30.

339730



- mas en suspensión acuosa. Las enzimas per se tienen diámetros moleculares desde alrededor de 30 angstroms hasta varios miles de angstroms. Sin embargo los diámetros de partícula del polvo de enzima son normalmente mucho mayores debido a la aglomeración de moléculas individuales de enzima o a la adición de vehículos inertes tales como arcillas orgánicas sulfato de sodio o de calcio o cloruro de sodio durante la fabricación de la enzima.
- 5.
- 10.
- 15.

Los polvos de enzima de esta invención, incluyendo los ejemplos son casi todos bastante finos para pasar a través de el tamiz Tyler standard de 20 mallas (0,85 mm.), aunque se encuentran a menudo aglomeraciones mayores.

- 20.
- 25.
- 30.
- Algunas partículas de los polvos de enzima disponibles comercialmente son bastante finas para pasar a través del tamiz standard Tyler de 100 mallas. Generalmente una cantidad mayor de partículas serán retenidas sobre una rejilla de 150 mallas. Así, las enzimas pulverizadas utilizadas en la presente están dentro de una escala de tamaño desde alrededor de 1 mm hasta 1 micra y mas generalmente desde 0,1 mm hasta 0,01 mm. Los polvos



- 22 -
339730

25 APR 1957

de enzima de los ejemplos tienen un tamaño de partícula dentro de estas escalas.

- Los productos comerciales de enzima pulverizada son útiles y son generalmente productos secos en polvo que contienen de alrededor de 2% hasta alrededor de 80% de enzimas activas en combinación con un vehículo inerte pulverizado tal como sulfato de calcio o de sodio o cloruro de sodio arcilla o almidón formando el 98 - 20% restante.
5. El contenido de enzima activa de un producto comercial depende de los métodos de fabricación empleados y no es crítico en la presente mientras que el producto de lavandería tenga la actividad enzimática deseada. Muchos de estos productos comerciales contienen las proteasas preferidas como la enzima activa. En muchos casos, una subtilisina comprende la mayor porción de las proteasas; otros ejemplos de hidrolasas generalmente incluidas en los productos comerciales son lipasas, carbohidrasas, esterasas y nucleasas.
10. Ejemplos específicos de productos comerciales enzimáticos y de fabricantes de los mismos incluyen: Alcalase, Novo Industri, Copenhagen, Denmark; Maxatase, Koninklijke Nederlandsche Gist-En Spiritusfabriek N.V., Delft, Netherlands; Protease B-4000 y Protease AP, Schweizerische Ferment A.G., Basel, Switzerland; CRD-Protease, Monsanto Co., St Louis, Mo.; Viokase, Viobin Corporation, Monticello Illinois, Pronase-P, Pronase-AS y Pronase AF todas ellas manufacturadas por Kaken Chemi-
- 15.
- 20.
- 25.
- 30.



339730

- cal Co., Japon; Rapidase P-2000, Rapidase Seclin, Francia; Productos enzimáticos proteolíticos (tamaño de partícula 1 mm. - 0.1 mm) manufacturados por Clinton Corn Products, División of Standard Brand, New York, New York; Takamine, Bromelain 1:10, Enzima proteolítica HT 200, Enzima L-W, (derivadas de hongos más bien que de bacterias) Miles Chemical Co., Elkhart, Indiana; Rhozym P-11 concentrado, Pectinol, Lipase B, Rhozyme PF, Rhozyme J-25, Rohm and Haas, Philadelphia, Pennsylvania, Rhozyme PF y J-25 contienen sal y vehículos de almidón de maíz y son proteasas que tienen actividad de diastasa; Amprozyme 200, Jacques Wolf and Co., una subsidiaria de Nopco Chemical Co., Newark New Jersey.

- CRD-Protease (también conocida como Monsanto DA-10) es un producto enzimático pulverizado útil. CRD-Protease se informa que es obtenido por mutación de un organismo *Bacillus Subtilis*. Consiste de aproximadamente 80% Proteasa neutra y 20% Proteasa alcalina. La Proteasa neutra tiene un peso molecular de aproximadamente 44.000 y contiene de 1 a 2 átomos de cinc por molécula. Su tamaño de partícula esta predominantemente en la escala desde 0,03 mm hasta 0,1 mm. La CRD-Proteasa puede ser usada en un sistema acuoso que tenga un pH dentro de las escala desde aproximadamente 5,4 hasta aproximadamente 8,9. Fue de ser preparada para alcanzar en contenido enzimático activo desde 20% hasta 75%. La presencia de CaCl_2 en el polvo

339730 - 24 -



25

de enzima aumenta la escala de pH sobre la cual esta enzima puede ser utilizada. Esta enzima puede ser utilizada en la composición de esta invención con resultados excelentes en soluciones de lavado a temperaturas en la escala desde aproximadamente 10°C hasta aproximadamente 65,6°C y a un pH mas bajo, adecuado para el remojo preliminar al lavado a un pH mas altos para fines de detergencia.

5. Las pronasa-P. Pronasa-AS y Pronasa-AF son productos enzimáticos pulverizados que pueden ser usados también con ventajas en esta invención.

10. Estas enzimas se producen mediante el caldo de cultivo de Streptomyces Griceus usado para la manufactura de la Streptomycina. Se aíslan por el tratamiento de columnas de resina sucesivas. El principal componente de la Pronasa es una Proteasa neutra denominada Streptomyces Griceus Proteasas. Este producto enzimático contiene una sal de calcio estabilizadora y es bastante estable sobre una amplia escala de pH por ejemplo, 4 a 10, y es bastante estable sobre una escala de temperatura de 10°C hasta 65,6°C.

15. Otro producto enzimático preferido para uso en las composiciones detergentes de esta invención, incluyendo cierto número de los ejemplos, es una enzima proteolítica, una Serina Proteasa, fabricada por Novo Industri A/S, Copenhagen, Denmark y vendida bajo el nombre comercial de Alcalasa. La Alcalasa esta descrita, en un boletín comercial que lleva ese nombre y que fué publicado por Novo

20.

25.

30.



5. Industri A/S, como una preparación de enzima proteolítica manufacturada por fermentación sumergida de una clase especial de Bacillus Subtilis. El componente enzimático primario de la Alcalasa es la Subtilisina. Además de la actividad proteolítica, la Alcalasa presenta otras formas de actividad enzimática deseables.

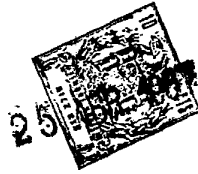
10. La Alcalasa es un polvo grisoso fino que tiene un contenido de enzima cristalina activa de aproximadamente 6% y un tamaño de partícula en la escala desde 1,2 mm. hasta 0,01 mm y más pequeño a aproximadamente 75% de la misma pasa a través de el tamiz de 100 mallas Tyler.

15. El resto del polvo esta formado principalmente de cloruro de sodio sulfato de calcio y varios materiales que son vehículos orgánicos inerte. La Alcalasa tiene usualmente propiedades estables en solución. Por ejemplo, la alcalasa puede soportar un pH de aproximadamente 9 a temperaturas relativamente altas, por ejemplo, 65,6°C a 76,5°C durante un tiempo corto, A 49°C, la actividad de la Alcalasa es virtualmente inalterable en un periodo de 24 horas cuando se mantiene a este pH.

25. La Alcalasa puede ser ventajosamente usada con las composiciones de jabón y detergente de esta invención.

30. La enzima particular escogida para usar en los productos y procesos de esta invención depende de las condiciones de utilidad final, incluyendo pH del vehículo, pH de la composición, pH en uso,

339730 .26 -



temperatura en uso y tipos de sueldos que van a ser degradadas o alteradas. La enzima puede ser escogida para proveer actividad óptima y/o estabilidad para cualquier conjunto dado de condiciones utilitarias.

5. Las enzimas pulverizadas se fijan al vehículo granular en las composiciones de lavandería y proceso de esta invención para proveer desde aproximadamente 0.001% hasta aproximadamente 20%, preferiblemente 0,01% hasta 5% de enzima del peso total del polvo de enzima y vehículo. Cuando el vehículo con enzima es uniformemente mezclado con gránulos detergentes para formar una composición detergente, la concentración de enzima usualmente está en la escala desde 0,001% hasta 2%, generalmente 0,005% hasta 0,5% de la composición detergente. Teniendo en cuenta el vehículo inerte en los productos enzimáticos pulverizados comerciales, la cantidad de productos enzimáticos.(enzima más vehículo) fijado al vehículo granular puede alcanzar hasta 40%, preferiblemente hasta 20% del peso total de la enzima mas vehículo.
- 10.
- 15.
- 20.

DETERGENTES ORGANICOS

- Los compuestos detergentes orgánicos que pueden ser utilizados como componentes opcionales en las composiciones de esta invención son jabón y detergentes sintéticos aniónicos no iónicos, anfóteros y zwitteriónicos y mezclas de los mismos como se describe en los ejemplos siguiente:
- 25.

- (a) Jabón soluble en agua: Ejemplos de jabones adecuados para uso en esta invención son las
- 30.

339730²⁷ -



25 ABR 1961

5. sales de sodio, potasio, amonio y alcanol amonio (por ejemplo trietanolamónio) de ácidos grasos superiores que contienen desde aproximadamente 10 hasta aproximadamente 22 átomos de carbono. Particularmente útiles son las sales de sodio y potasio de la mezcla de ácidos grasos derivados del aceite de coco y del sebo, por ejemplo jabón sódico y potásico de sebo y aceite de coco.
10. (b) Los detergentes no jabonosos sintéticos aniónicos, una clase preferida, pueden ser ampliamente descritos como las sales solubles en agua, particularmente sales de metal alcalino, de productos orgánicos de reacción sulfúrica que tienen en su estructura molecular un radical alquilo conteniendo desde aproximadamente 8 hasta aproximadamente 22 átomos de carbono y un radical seleccionado del grupo consistente de radicales ester de los ácidos sulfónicos y sulfúricos, (Incluido en el término alquil está la porción alquímica de los radicales acilo superiores) Ejemplos importantes de los detergentes sintéticos que forman parte de las composiciones preferidas de la presente invención son los sulfatos de alquilo de sodio o potasio, especialmente aquellos obtenidos por sulfonación de alcoholes superiores (C_8-C_{18} átomos de carbono) producidos por reducción de los glicéridos de sebo o de aceite de coco; sulfonatos sódicos
- 15.
- 20.
- 25.
- 30.

339730

- 28 -



5. ò potásicos de alquibenceno, en los cuales el grupo alquilo contiene desde aproximadamente 9 hasta aproximadamente 15 átomos de carbono, incluyendo aquellos de los tipos descritos en las patentes de los Estados Unidos números 2,220,099 y 2,477,383 (el radical alquilo puede ser de cadena alifática recta o ramificada); los sulfonatos de éter alquil-glicerílico especialmente de aquellos éteres de alcoholes superiores derivados de sebo y aceite coco;
10. sulfonatos y sulfonatos de ácido grado de monoglicérido de aceite de coco sódicos; sales sódicas o potásicas de ésteres sulfúricos del producto de reacción de un mol de alcohol graso superior (por ejemplo alcoholes de sebo o de aceite de coco) y aproximadamente 1 hasta
15. 6 moles de óxido de etileno sales sódicas o potásicas de sulfato de éter alquilfenólico de óxido de etileno con aproximadamente 1 hasta
20. aproximadamente 10 unidades de óxido de etileno por molécula y en el cual los radicales alquilos contienen desde 8 hasta aproximadamente 12 átomos de carbono; el producto de reacción de ácidos grasos esterificados con ácido isotiónico y neutralizados con hidróxido de sodio en donde, por ejemplo, los ácidos grasos son derivados del aceite de coco, sales sódicas o potásicas de amidas de ácidos grasos de metiltaurida en la cual los ácidos grasos,
25. por ejemplo, son derivados del aceite de coco;
- 30.

339730 - 29 -



- y otros conocidos en el ^{ADD}arte, un número específicamente presentado en las patentes de los Estados Unidos números 2,486,921, 2,486,922 y 2,396,278. Otros detergentes aniónicos importantes, olefinas sulfonadas, son descritas en la aplicación copendiente de Phillip E. Pflaumer y Adriaan Kessler, número de serie 561397 registrada el 29 de Junio de 1966.
- 5.
- (c) Detergentes sintéticos no iónicos. Una clase
10. puede ser ampliamente definida como compuestos producidos por la condensación de grupos óxido de alquileo (hidrofílicos en naturaleza) con un compuesto hidrofóbico orgánico, el cual puede ser alifático o alquil aromático en naturaleza.
- 15.
- La longitud del radical hidrofílico o polioxialquileo que se condensa con cualquier grupo hidrofóbico particular puede ser fácilmente ajustado para rendir un compuesto soluble en agua que tenga el grado deseado de equilibrio entre los elementos hidrofílicos e hidrofóbicos. Otra clase tiene características semipolares. Las clases preferidas de detergentes sintéticos no iónicos son las siguientes:
- 20.
25. (1) Una clase de detergentes sintéticos no iónicos bajo el nombre comercial de "Pluronic". Estos compuestos están formados por condensación de óxido de etileno con una base hidrofóbica formada por la condensación de óxido de propileno con propilenglicol. La porción hidro
- 30.



339730

25

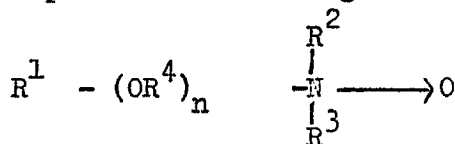
5. fóbica de la molécula la cual, por su peso presenta insolubilidad en el agua, tiene un peso molecular desde aproximadamente 1.500 a 1.800. La adición de radicales de polioxietileno a esta porción hidrofóbica tiende a incrementar la solubilidad en agua de la molécula en conjunto y el carácter líquido del producto es retenido hasta el punto en donde el contenido de polixietileno es aproximadamente 50% del peso total del
10. producto de condensación.
- (2) Los condensados de alquilfenoles y óxido de polietileno, por ejemplo, los productos de condensación de alquilfenoles teniendo un grupo alquil que contiene desde aproximadamente 6 a 12
15. átomos de carbono en configuración de cadena recta ramificada con óxido de etileno, estando presente dicho óxido de etileno en cantidades iguales de 5 hasta 25 moles de óxido de etileno por mol de alquilfenol.
20. El substituyente alquilo en tales compuestos puede ser derivado por ejemplo de propileno, di isobutileno, octeno o noneno polimerizados.
- (3) Aquellos detergentes sintéticos no iónicos
25. derivados de la condensación del óxido de etileno con el producto resultante de la reacción de óxido de propileno y etilendiamina por ejemplo compuestos conteniendo desde aproximadamente 40% hasta aproximadamente 80% polioxietileno en
30. peso y teniendo un peso molecular desde aproxi-



339730

25 ADP

- madamente 5.000 hasta aproximadamente 11.000 re-
sultantes de la reacción de grupos de óxido de
etileno con una base hidrófoba constituida
por el producto de reacción de etilendiamina y
un exceso de óxido de propileno; teniendo dicha
base un peso molecular del orden de 2.500 a 3.000
5. (4) El producto de condensación de alcoholes ali-
fáticos desde 8 hasta 22 átomos de carbón, en con-
figuración de cadena recta o ramificada, con óxi-
do de etileno, por ejemplo un condensado de óxido
de etileno con alcohol de coco teniendo desde 5
hasta 30 moles de óxido de etileno por mol de al-
cohol de coco, teniendo la fracción de alcohol de
coco desde 10 hasta 14 átomos de carbono.
10. (5) Las monoetanolamidas y dietanolamonió de áci-
dos grasos tienen una porción acílica de aproxi-
madamente 8 a aproximadamente 18 átomos de carbo-
no. Estas porciones acílicas son normalmente de-
rivadas de glicéridos existentes en la naturaleza,
por ejemplo aceite de coco, aceite de palma, acei-
te de soya y sebo, pero pueden ser derivadas sinté-
ticamente por ejemplo por la oxidación del petró-
leo o por la hidrogenación del monóxido de carbo-
no mediante el proceso Fischer - Tropsch.
15. (6) Óxidos de amina terciaria de cadena larga
correspondientes a la siguiente fórmula general:



30.

339730

- 32 -



en la que R^1 es un radical alquilo de aproximadamente 8 hasta aproximadamente 24 átomos de carbono, R^2 y R^3 son cada uno metilo, etilo, o hidroxietilo, R^4 es etileno y n puede ser de 0 hasta aproximadamente 10.

5.

La flecha en la fórmula es una representación convencional de una ligadura semipolar. Ejemplos específicos de detergentes de óxido de amina incluyen: óxido de dimetildodecilamina; óxido de cetildimetilamina; óxido de bis-(2-hidroxietil)dodecilamina; óxido de bis-(2-hidroxietil)-3-dodecoxi-1-hidroxipropilamina.

10.

(7) Óxido de fosfina terciarios de cadena larga correspondiente a la siguiente fórmula general $RR'R''P \rightarrow O$ en donde R es un radical alquilo, alqueno o monohidroalquilo teniendo desde 10 hasta 24 átomos de carbono en longitud de cadena y R' y R'' son cada uno grupos alquilo o monohidroalquilo conteniendo desde 1 hasta 3 átomos de carbón. La flecha en la fórmula es una representación convencional de una ligadura semipolar.

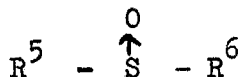
15.

Ejemplos de óxidos de fosfina adecuados se encuentran en la patente de los Estados Unidos 3.304.263 de Febrero 14 de 1967 e incluyen óxido de dimetil dodecilfosfina; óxido de dietildodecilfosfina; óxido de dimetil-(2-hidroxidodecil)fosfina.

25.

(8) Sulfóxidos de cadena larga teniendo la fórmula:

30.



- 33 -
339730

25. ADD. 1954

- donde R^5 es un radical alquilo conteniendo desde aproximadamente 10 hasta aproximadamente 28 átomos de carbono, desde 0 hasta aproximadamente 5 ligaduras de éter y desde 0 hasta aproximadamente 2 sustituyentes hidroxilo, por lo menos una porción de R^5 siendo un radical alquilo que contiene 0 ligaduras de éter y conteniendo desde aproximadamente 10 hasta aproximadamente 18 átomos de carbono, y en donde R^6 es un radical alquilo conteniendo desde 1 hasta 3 átomos de carbono y desde 1 hasta 2 grupos hidroxilos. Ejemplos específicos de estos sulfóxidos son: sulfóxido de dodecilmétilo; sulfóxido de 3-hidroxitridecilmétilo; sulfóxido de 3-metoxitridecilmétilo; sulfóxido de 3-hidroxí-4-dodecoxibutilmétilo.
5. (d) Los detergentes sintéticos anfólicos pueden ser descritos ampliamente como derivados de aminas alifáticas secundarias y terciarias, en las cuales el radical alifático puede ser de cadena recta o ramificada y en donde uno de los sustituyentes alifáticos contiene desde 8 hasta aproximadamente 18 átomos de carbono y uno contiene un grupo solubilizante en agua, aniónico, tal como carboxi, sulfo, sulfato, fosfato, o fosfeno. Ejemplos de compuestos que caen dentro de esta definición son los sulfonatos sódicos de 3-dodecilaminopropionato y 3-dodecilaminopropeno.
10. (e) Los detergentes sintéticos zwitteriónicos pueden ser descritos ampliamente como derivados
- 15.
- 20.
- 25.
- 30.

339730



- de compuestos de sulfonio, fosfonio y amonio cuaternarios alifáticos, en los cuales el radical alifático puede ser en cadena recta o ramificada, y en donde uno de los substituyentes alifáticos contiene desde aproximadamente 8 a 18 átomos de carbono y contiene un grupo solubilizante en agua aniónico, por ejemplo carboxi, sulfo, sulfato fosfato, o fosfono. Ejemplos de compuestos que caen dentro de esta definición son 3-(N,N-dimetil-n-hexadecilamonio)propano-1-sulfonato y 3-(N,N-dimetil-n-hexadecilamonio)-2-hidroxipropano-1-sulfonato los cuales son especialmente preferidos por sus excelentes características de detergencia en agua fría. Vease, por ejemplo, Snoddy et al. Patente Canadiense 708.148 expedida en Abril 20 de 1965.

PROCESO

- La composición de lavandería de esta invención es preparada por fijación del polvo de enzima al vehículo granular en presencia de agua de manera que se obtengan las características deseadas de la composición descritas anteriormente. El agua empleada en tal proceso de fijación está en la escala desde aproximadamente 1% hasta aproximadamente 25% en peso de la sal hidratable empleada como vehículo granular o en dicho vehículo granular. La escala preferida es 5-15%. El agua en estas proporciones es suficiente para permitir la manipulación eficiente de la enzima y del vehículo y para realizar satisfactoriamente la fijación de la enzima. Una cantidad de agua mayor que



339730

25 APO 1957

la necesaria para estos propósitos debe preferiblemente evitarse para dejar un máximo incremento de hidratabilidad en la sal hidratable parcialmente hidratada del vehículo granular.

5. El agua puede ser empleada en el proceso de esta invención para efectuar la fijación deseada de la enzima mediante cualquiera de los siguientes métodos, todos los cuales usan agitación:

10. (1) El agua puede ser usada para mojar el vehículo granular seguida por la rápida aplicación a los granos húmedos del vehículo de la enzima pulverizada.

15. (2) El agua puede ser añadida a una mezcla mecánica seca del vehículo granular y de la enzima pulverizada.

(3) El vehículo granular, la enzima pulverizada y el agua pueden ser añadidos todos juntos aproximadamente al mismo tiempo.

20. (4) La enzima pulverizada puede ser mezclada con el agua y la suspensión resultante rociada sobre el vehículo granular.

25. En los métodos (1), (2) y (3), el agua es añadida al sistema uniformemente, preferiblemente con un rociador fino y agitación de los materiales en forma de partículas. El agua puede ser rociada mientras que el vehículo y la enzima están siendo agitados en un mezclador del tipo utilizado para mezclar cemento, mezclador de cinta, tambor rotativo o aglomerador, o
30. el agua puede ser rociada sobre el vehículo y la enzi-

25 APR 1967

- ma mientras caen en forma de una cortina de componentes secos en partículas. Puede usarse el aparato descrito en la patente de los Estados Unidos 3.154.496, Roald, de 27 de octubre de 1964. Puede
5. obtenerse una fijación mayor de enzima en peso por los métodos (2) y (3) que por los métodos (1) y (4). El agua añadida de los metodos (2) y (3) puede contener mayor cantidad del mismo polvo de enzima o un polvo de enzima diferente. Cuando se emplea el método
10. (4) la suspensión de enzima es aplicada al vehículo granular preferiblemente en un rocío fino mientras que el vehículo granular está siendo agitado como en los métodos (1) y (3).
- La cantidad de agua usada en el proceso
15. de esta invención, incluyendo los métodos (1) (4) debe ser suficiente para efectuar la fijación deseada, pero sin exceder aproximadamente 90%, preferiblemente 50% de la capacidad total de hidratación de la sal hidratable. Esta cantidad de agua usualmente va desde 1% hasta 25% preferiblemente 5% a 15%,
20. en peso de la sal hidratable. El agua para preparar una suspensión de polvos de enzima debe ser suficiente para permitir la manipulación fácil de la suspensión es decir, para hacerla bombeable y rociable. Preferiblemente se emplea el agua justamente
25. necesaria para este propósito. La cantidad exacta de agua para este propósito variará algo con el tipo de enzima y el tipo de vehículo en polvo que pudiera estar asociado con la enzima y preferiblemente está en la escala desde aproximadamente 1 hasta apro-
- 30.

339730 - 37 -



5. ximadamente 3 partes de agua por parte de producto enzimático (enzima + vehículo en polvo). Más de aproximadamente 3 partes de agua es usualmente innecesario y puede resultar en una cantidad indebida de agua en la sal hidratable; menos de aproximadamente 1 parte de agua presenta problemas de rociado, por ejemplo obstrucción de los rociadores y dificultades de bombeo.

10. Las técnicas de fijación deben ser practicadas a temperaturas ordinarias, es decir, a menos de 65,6° preferiblemente a menos de 37,8°C.

15. Es sorprendente que el polvo de enzima se fije al vehículo granular tan fácilmente, se fije tan firmemente y permanezca estable durante y después del proceso de fijación, aún a pesar de que utiliza agua para realizar la fijación.

UTILIDAD

20. Las composiciones de lavandería y detergentes de esta invención son efectivos en aplicaciones de limpieza en aguas dura y blanda, especialmente para desprender o para hacer más labiles, suciedades, manchas y otros materiales extraños de los textiles y tejidos. Por ejemplo, dichas composiciones pueden efectivamente desprender o hacer lá-

25. bil la suciedad que se encuentra más comúnmente en las prendas de vestir: escamas de la piel u otras mezclas de queratina, y lípidos de triglicéridos, ésteres de cera, hidrocarburos, ácidos grasos libres, esteroides y lipoproteínas, por ejemplo, san-

30. gre, pus, salsa, yema de huevo, puntura, grasa, aceite

339730-38 -



25 APR 1954

- y manchas de hierba. Si la enzima empleada tiene actividad amidolítica, las composiciones detergentes de esta invención incluyendo las que se dan en los ejemplos, tienen especial utilidad para el lavado de platos y para la limpieza de cacerolas y sartenes en adición a la lavandería de tejidos sucios.

EJEMPLOS

- Las proporciones y porcentajes de componentes enzimáticos dados en los ejemplos no se refieren a enzimas activas sino a productos enzimáticos pulverizados que comprenden enzima activa y su vehículo en polvo. La Alcalasa, por ejemplo como se ha descrito anteriormente, contiene 6% de enzima activa.

En los ejemplos I-V la suspensión de enzima es rociada sobre el vehículo granular en un mezclador dirigiendo el rociado hacia el interior del mezclador.

- En los ejemplos I-V, la actividad de la enzima puede ser determinada por un método de caseína. De acuerdo con este método de prueba, una cantidad de caseína específica una fosfo proteína de leche, es disuelta en agua y entonces una cantidad específica de la composición de enzima es añadida a la solución de caseína. Esta mezcla es retenida a una temperatura constante por un periodo de tiempo standard. La reacción entre las enzimas y la caseína es detenida con un ácido fuerte, por ejemplo, ácido clorhídrico o sulfúrico. El exceso de

339730 39 -



- caseína es precipitado y entonces filtrado de la mezcla. El exceso de ácido es titulado con una base fuerte. La cantidad de base requerida para neutralizar el ácido es una indicación de la actividad, enzimática. Este método es explicado más completamente en Glick (Ed.), THE pH STAT AND ITS USES IN BIOCHEMISTRY, METHODS OF BIOCHEMICAL ANALYSIS, volumen IV, páginas 171-211 (1957) y en Dixón and Webb (Eds), ENZYMES, páginas 23-24 (1958).
- 5.
10. En los ejemplos todas las referencias del agua en las diferentes formulaciones se refieren a agua en la forma de agua de hidratación ya sea en el vehículo granular y/o las sales hidratables que son mezcladas con el vehículo granular, por ejemplo, gránulos detergente sintético secados por aspersion.
- 15.
20. La composición y el proceso de esta invención se ilustran en los ejemplos que siguen. Los ejemplos no deben ser considerados como limitativos de la invención. Todas las cantidades, porcentajes y relaciones dados en la especificación y en las reivindicaciones son en peso a menos que se indique lo contrario.

EJEMPLO I

25. Se preparan composiciones detergentes granuladas A, B y C que tienen la siguiente composición:

<u>Componentes</u>	<u>A</u>	<u>B</u>	<u>C</u>
alquilbenceno, sulfonato sódico C ₁₂ (derivado de tetrapropileno)	31,8 %	32,4 %	35 %
30. Tripolifosfato de sodio	30,7 %	22,7 %	24,5 %

339730 - 40 -



Componentes	A	B	C
Silicato de sodio	6,1 %	6,2 %	6,7 %
Sulfato de sodio	8,8 %	9,0 %	9,7 %
Pirofosfato tetrasódico	--	6,8 %	--
5. (Na ₄ P ₂ O ₇)			
Alcalasa (enzima proteolítica)	0,72 %	0,72 %	0,72 %
Alcalasa (enzima proteolítica)	0,72	0,72%	0,72 %
10. Agua	8,7 %	8,8 %	9,5 %
Aditivos de detergente miscelaneos	Balance hasta 100%		

15. A. Una suspensión acuosa conteniendo 38,7% Alcalasa y 61,3% de agua se rocía sobre tripolifosfato de sodio en forma granular anhidra teniendo un tamaño de partícula en la escala desde aproximadamente 0,2 mm, hasta aproximadamente 1 mm. El vehículo granular resultante tiene fijado al mismo 8% de polvo de enzima proteolítica, 78 % de tripolifosfato de sodio parcialmente hidratado y 14% de agua como agua de hidratación. El vehículo con la enzima fijada se mezcla entonces mecánicamente con otros ingredientes detergentes, en forma de gránulos secados por aspersion de aproximadamente el mismo tamaño del tripolifosfato de sodio granular, para formar la composición A.

20. B. Una suspensión acuosa conteniendo 38,7% de Alcalasa y 61,3% de agua se rocía sobre pirofosfato tetrasódico en forma granular anhidra teniendo un tamaño de partícula en la escala de 0,2 mm a 1 mm.

339730

El vehículo granular resultante tiene fijado al mismo 8% de polvo de enzima proteolítica, y comprende 79% de $N_4P_2O_7$ parcialmente hidratado y 13% de agua como agua de hidratación. El vehículo con la enzima fijada se mezcla entonces mecánicamente con ingredientes detergentes, en forma de gránulos secados por aspersión de aproximadamente el mismo tamaño que los gránulos de pirofosfato, para formar la composición B.

5. C. La composición C se prepara mezclando en seco la misma cantidad de enzima usada en las composiciones A y B con ingredientes detergentes en forma de gránulos secados por aspersión. La enzima pulverizada tiende a segregarse de los gránulos secados por aspersión.

10. Al probar las composiciones A, B y C para esta estabilidad, A y B, sobre todo, muestran estabilidad superior, en condiciones de tiempo y humedad con relación a C. La enzima pulverizada no se segrega significativamente en las composiciones A y B.

EJEMPLO II

20. Se preparan las siguientes composiciones detergentes granulares A, B y C:

<u>Componentes</u>	<u>A</u>	<u>B</u>	<u>C</u>
alquilbenceno sulfonato sódico C_{10}^{-14}	18,9%	17,2%	22%
25. monoetanol léurilamida	2,1%	1,9%	2,4%
Tripolifosfato de sodio	31,8%	35,8%	43,8%
Silicato de sodio	5,0%	4,5%	5,8%
Sulfato de sodio	12,9%	12,1%	15,4%
Perborato de sodio	20,0%	20,0%	--
Alcalasa (enzima proteolítica)	0,6%	0,6%	0,6%
Agua	5,3%	6,4%	6,8%
30. Aditivos detergentes salados	Balance hasta 100%		



339730 25 ABR 1967

La composición detergente A es preparada mezclando en seco el polvo de enzima proteolítica con gránulos detergentes secados por aspersion.

- 5. Las composiciones detergentes B y C emplean un vehículo granular que tiene fijado al mismo el polvo de enzima proteolítica. El vehículo con la enzima fijada es preparado rociando una suspensión acuosa que contiene 34% de polvo de alcalasa sobre tripolifosfato de sodio granular anhidro del tipo usado en el ejemplo I. El vehículo
- 10. con la enzima contiene 8,1% de alcalasa fijado a 76% del vehículo granular de tripolifosfato de sodio parcialmente hidratado, el balance siendo agua de hidratación. El vehículo con enzima es mezclado mecánicamente con otros ingredientes detergentes los cuales están en forma de granulos secados por aspersion de aproximadamente el mismo tamaño de partícula del vehículo, para formar las composiciones B y C.

- 20. Al probar las Composiciones A, B y C para estabilidad, las composiciones B y C demuestran estabilidad superior a la composición A. Además, la segregación de el polvo de enzima es un problema en la composición A mientras que tal problema no se presenta en las composiciones B y C.

EJEMPLO III

- 25. Se preparan las siguientes composiciones detergentes granuladas:

<u>Componentes</u>	<u>Partes en Peso</u>			
	<u>A</u>	<u>B</u>	<u>C</u>	<u>D</u>
Alquilbenceno sulfonato sódico C ₁₂ (derivado de tetrapropileno)	23,8	23,8	12,9	12,9
30. Monoetanol Láurilamida	2,5	2,5	1,4	1,4

339730



	Tripolifosfato de sodio	40,0	40,0	61,0	61,0
	Silicato de sodio	6,3	6,3	3,5	3,5
	Sulfato de sodio	16,6	16,6	9,1	9,1
	Enzima proteolítica	5,0(a)	5,0(b)	1,58(a)	1,94(b)
5.	Agua	7,4	7,4	7,7	7,7

En las composiciones A y B, las enzimas pulverizadas, (a) y (b) se incorporan a las composiciones detergentes granulares por mezclados en seco. En las composiciones C y D las enzimas pulverizadas, (a) y (b) se preparan rociando suspensiones acuosas que contienen 35% de enzimas y 65% de agua sobre tripolifosfato de sodio granular anhidro del tipo del ejemplo I. Los vehículos granulares con polvo de enzima fijado obtenidos en esta operación contienen aproximadamente 4,5% de enzima 87% de tripolifosfato de sodio parcialmente hidratado y 8,5% de agua de hidratación y son entonces mezclados a los otros ingredientes detergentes granulares que están en forma de granulos secados por aspersion para preparar las composiciones C y D. La enzima proteolítica (a), (rapidasa P-200C manufacturada por RAPIDASE, Seclin Francia) y (b), (Proteasa AP manufacturada por Schweizerische Ferment A.G., Basel Switzerland), contiene aproximadamente un décimo de la cantidad de enzima proteolítica contenida en la Alcalasa.

25. Las composiciones C y D tienen estabilidad y características de no segregación marcadamente superiores a las composiciones A y B.

EJEMPLO IV

30. Se preparan las siguientes composiciones detergentes granulares A, B, C y D:



339730

25

Componentes	A	B	C	D
Alquilbenceno sulfonato sódico C_{10-14}	22,1%	22,7%	22,9%	23,7%
Monoetanol láurilamida	2,4%	2,5%	2,5%	2,6%
Tripolifosfato de sodio	42,3%	38,0%	38,5%	40,0%
5. Silicato de sodio	5,9%	6,0%	6,0%	6,3%
Pirofosfato tetrasódico	---	3,3%	---	---
Pirofosfato disódico ($Na_2H_2P_2O_7$)	---	---	2,6%	---
Sulfato de sodio	15,4%	14,7%	16,0%	16,6%
10. Enzima proteolítica (alcalasa)	0,5%	0,6%	0,5%	0,6%
Agua	6,8%	7,1%	7,1%	7,4%
Aditivos detergentes Miscelaneos	Balance hasta 100%			

15. Para la composición detergente A, la enzima es preparada rociando una suspensión acuosa que contiene 40% de alcalasa y 60% de agua sobre tripolifosfato de sodio granular anhidro del tipo del ejemplo I (pH en solución al 1% 9,7). El vehículo granular con el polvo de enzima fijado obtenido contiene aproximadamente 8% de enzima,
20. 80% de tripolifosfato de sodio parcialmente hidratado y 12% de agua de hidratación. El vehículo se mezcla con otros componentes detergentes que están en la forma de gránulos detergentes secados por aspersion de aproximadamente el mismo tamaño de partícula que el vehículo. La
25. composición B es preparada similarmente pero usando $Na_4P_2O_7$ granular anhidro de tamaño de partícula similar (pH en solución al 1% :10:1).

30. La composición C es preparada de la misma manera que A o B; la enzima es rociada sobre $Na_2H_2P_2O_7$ granular anhidro (pH en solución al 1% : 4,2) y tensión de vapor de



339730

menos de 13,15 mm. de mercurio a 20°C y una atmosfera.

En la composición D, el polvo de enzima se mezcla en seco con la composición detergente la cual está en forma de gránulos secados por aspersión.

5. Las composiciones de esta invención (A,B y C) son superiores en estabilidad a la composición mezclada en seco (D) y no tienen el inconveniente de segregación de la composición mezclada en seco.

EJEMPLO V

10. En este ejemplo, una enzima (alcalasa) se mezcla con agua y rociada sobre tripolifosfato de sodio anhidro granular.

15. Mas específicamente, se añaden 258 grs. de alcalasa a un vaso de vidrio que contiene 516 grs. de agua a temperatura ambiente, 21,2°C. Se agita esta mezcla a mano con una espátula hasta que se obtiene una dispersión homogénea fluida. Esta dispersión tiene una viscosidad ligeramente mayor que la del agua y un pH de aproximadamente 7,0.

20. Cinco kilogramos de tripolifosfato de sodio anhidro granular que tiene una distribución de tamaño de partícula tal, que aproximadamente 100% de los gránulos pasan a través de un tamiz Tyler standard de 12 mallas, y aproximadamente 100% de los gránulos son retenidos sobre un tamiz Tyler standard de 100 mallas y una densidad de 0,7 grs. por centímetro cúbico, se colocan en un mezclador de cemento con placas de desviación. El mezclador se pone en marcha.

25. Se coloca una unidad de aspiración accionada por presión de aire en el vaso que contiene la dispersión de
- 30.



339730

enzima en agua.

La dispersión de enzima en agua se extrae del vaso y rociada sobre los gránulos de tripolifosfato de sodio. El agua se une al tripolifosfato de sodio como agua de hidratación y el polvo de enzima se fija a los gránulos de tripolifosfato parcialmente hidratado. Esta composición contiene aproximadamente 4,5% de polvo de alcalasa fijado y aproximadamente 9% de agua de hidratación.

10. 361 gms de este tripolifosfato de sodio granular con enzima fijada se mezclan mecánicamente con 7,5 kilogramos de detergente granular secado por aspersión de aproximadamente el mismo tamaño de partícula del vehículo de tripolifosfato conteniendo en partes en peso:

	<u>% en peso</u>
Una mezcla de 55% de alquilsulfato sódico de sebo y 45% de sulfonato sódico de alquibenceno lineal en donde la distribución de la cadena del alquilo es 16% C ₁₁ , 27% C ₁₂ , 35% C ₁₃ , y 22 % C ₁₄ .	17,5%
20. Tripolifosfato de sodio	50 %
Silicato de sodio teniendo una relación SiO ₂ : Na ₂ O de 1,8: 1	6 %
Amida amónica de ácidos grasos de aceite de coco.	2,5%
Sulfato de sodio	14,0%
25. Agua	10 %

La composición detergente resultante tiene una densidad de aproximadamente 0,7 gramos por centímetro cúbico y la cantidad recomendada de la misma para usar en máquinas de lavar ordinarias es media taza. Ella presenta características superiores de lavandería y estabili-

30.

339730



dad superior sin problemas relativos a la segregación del polvo de enzima.

EJEMPLO VI

Se prepararon detergentes granulares partiendo

5. de los siguientes componentes:

	<u>Partes en peso</u>
Pasta aniónica	35,64
Tripolifosfato de sodio	69,0
Agua	27,80
10. Sulfato de sodio	4,48
La pasta aniónica contenía, en partes en peso:	
Alquil sulfato sódico de sebo	5,06
Alquilbenceno sulfonato sódico lineal (Vease Ejemplo V)	4,14
15. Sulfato de sodio	6,16
Agua	<u>20,28</u>
TOTAL	35,64

Los componentes descritos arriba fueron dispersados en agua y entonces secados por aspersion hasta un nivel de humedad de 2,18% (agua de hidratación). La densidad de la composición detergente granular resultante fue aproximadamente 0,40 gramos por centimetro cúbico. La distribución del tamaño de partícula fue desde un máximo de aproximadamente 99% que pasaba a través del tamiz Tyler standard de 14 mallas hasta aproximadamente 100% que fué retenido sobre un tamiz Tyler standard de 100 mallas.

Se preparó una dispersión que contenía 1,5 partes de agua por parte de polvo alcalasa y 10 partes de esta dispersión fueron rociadas sobre 92 partes de gránulo



339730

los detergentes. Los gránulos detergentes fueron dispues-
tos en forma de una cortina descendiente en un recipien-
te aglomerador y la mezcla agua-alcalada fue rociada uni-
formemente sobre las partículas descendentes. El agua se

5. unió como agua de hidratación y la alcalasa fue fijada
sobre las superficies de los gránulos parcialmente hidra-
tados. La tensión de vapor en el hidrato de los gránulos
terminados correspondió a una humedad relativa de menos
de 70% a una atmosfera de presión y a 20°C. El vehículo

10. granular con la enzima pulverizada fijada contenia en
partes en peso:

Vehículo granular (parcialmente hidratado)	92
Alcalasa	4
Agua de hidratación	6

15. Cuando el Monsanto DA-10 (40% de proteasa acti-
va) reemplaza la alcalasa en base de un peso igual que
en este ejemplo se obtienen resultados similares excepto
que se obtiene una actividad mayor de la enzima.

20. Estos gránulos pueden ser teñidos de color bri-
llante para dar a la composición detergente una aparien-
cia distinta, especialmente cuando se mezcla con la com-
posición detergente granular del Ejemplo VII.

EJEMPLO VII

25. Se prepara una composición detergente granular
partiendo de los siguientes componentes:

	<u>Partes</u>
Pasta aniónica del Ejemplo VI	65,26
Tripolifosfato de sodio	45,93
Solución de silicato de sodio	13,79
30. (43% de sólidos y 57% de agua)	

339730



Monoetanolamida de ácidos grasos de coco	1,35
Sulfato de sodio	1,00

Estos componentes son dispersados y entonces se cados por aspersion hasta un nivel de humedad de 10,2%.

5. La distribución del tamaño de partícula va desde aproximadamente 100% que pasa a través del tamiz Tyler standard de 12 mallas hasta 100% que es retenido sobre el tamiz standard de 100 mallas y la densidad es aproximadamente 0,4 gramos por centimetro cúbico.
10. Se mezclan 5 partes del vehículo granular con enzima fijada producido en el Ejemplo VI, con 95 partes de los gránulos detergentes del Ejemplo VII. Esta mezcla es adecuada para uso como detergente de lavanderia de trabajo pesado. La misma es particularmente efectiva para
15. desprender manchas de todos los tipos sobre tejidos lavables blancos y de colores. El polvo de enzima no se segrega del resto de la composición detergente granular.

En la siguiente tabla, la mezcla del Ejemplo VII (VII-1, 2 y 3) se compara con un producto de aproximadamente la misma composición pero en el cual el polvo de alcalasa se mezcla simplemente en seco con los gránulos detergentes del Ejemplo VII para formar el producto número 4.
20. Los productos fueron empaquetados en envases de carton para esta prueba de almacenaje.
- 25.



339730

25 ABR. 1967

	<u>Producto</u>	<u>VII-1</u>	<u>VII-2</u>	<u>VII-3</u>	<u>4</u>
	Condiciones de la prueba	Humedad Ambiente a 21,2°C	Humedad Ambiente a 49,0°C	Humedad Relativa 80% a 32,2°C	Humedad Relativa 80% a 32,2°C
5.	<u>Dias</u>				
	0	0,295	0,295	0,295	0,23
	4	--	--	0,21	0,17
	7	--	--	--	0,14
	9	0,30	0,33	0,27	--
10.	12	--	--	--	0,09
	14	0,32	0,32	0,25	--
	17	--	--	0,27	--
	20	--	--	--	0,037
	21	--	--	0,26	--
15.	28	--	--	0,23	--
	29	--	0,33	--	--
	34	--	--	0,20	--
	35	--	0,27	--	--

20. En un período de 20 días la composición detergente mezclada en seco, producto número 4, perdió casi 85% de su actividad enzimática. La composición detergente de esta invención VII-1, 2 y 3, no presentó pérdida esencial en actividad enzimática a través de periodos de tiempo prolongados.

25. La actividad enzimática fué determinada en este ejemplo por el método Azocoll. Este método está basado en la liberación de un colorante soluble en agua procedente de un sustrato de colorante proteína (azocoll) por una enzima proteolítica. La cantidad de colorante liberado bajo condiciones cuidadosamente controladas es medida espec-

30.

339730



trofotométricamente. La actividad enzimática se calcula a partir de la cantidad de colorante liberado.

EJEMPLO VIII

En este ejemplo se empleó un mezclador de cinta
5. equipado con rociadores de agua en la parte superior. Al mezclador se añadieron 100 kgs. de polvo de enzima (alcalasa) y 340 kgs. de tripolifosfato de sodio anhidro granular teniendo un tamaño de partícula en la escala de 0,2 mm. a 1 mm. y una densidad en volumen en la escala de 0,44 a
10. 0,51 grs. por centímetro cúbico. Mientras el polvo de enzima y el tripolifosfato de sodio granular se mezclaban íntimamente se añadieron 60 kgs. de agua fueron a través de los rociadores durante un tiempo de mezclado de 15 minutos. Los 500 kgs. resultantes de vehículo de tripolifosfato de
15. sodio granular con la enzima pulverizada fijada contenían 12% de agua como agua de hidratación, 5 partes del vehículo y la enzima pueden ser mezclados con 95 partes de gránulos detergentes del Ejemplo VI para formar una composición detergente.

EJEMPLO IX

Una suspensión de enzima - agua del Ejemplo VI se
20. prepara y se rocía sobre gránulos de tetraborato de sodio empleando la técnica de rociado usada en el Ejemplo VI. Los gránulos de borato tienen una densidad de 0,5 grs. por centímetro cúbico un tamaño de partícula en la escala de 1,4
25. a 0,14 mm. y un contenido de humedad de 2%. El vehículo granular resultante con la enzima fijada comprendía 92% de tetraborato de sodio parcialmente hidratado, 4% alcalasa y 6% de agua de hidratación.

30. 5 partes del vehículo y enzima de este ejemplo se

339730



- mezclan con 95 partes de los gránulos detergentes del Ejemplo VI. La composición detergente granular resultante es adecuada para usarse como detergente de lavandería de trabajo pesado. Los vehículos granulares con enzima fijada no se segregan de los gránulos detergentes en el producto empaquetado. La estabilidad de la enzima fijada es mejorada.
- 5.

EJEMPLO X

- En este ejemplo se obtienen resultados substancialmente similares a los de los ejemplos VIII y IX cuando se substituyen otros polvos de enzima, bien sea totalmente o en parte por la alcalasa para proveer vehículos granulares de borato y tripolifosfato parcialmente hidratados con enzimas fijadas que son útiles en composiciones de lavandería que tienen características de segregación y estabilidad mejoradas.
- 10.
- 15.

- Los polvos de enzima comerciales que pueden ser substituidos por alcalasas para obtener las ventajas deseables de esta invención son Maxatasa, Proteasa B-4000, Proteasa AP, CRD Proteasa, Viokasa, Pronasa-P, Pronasa-AS, Pronasa AF, Rapidasa P-2000, Takamina, Bromelain 1:10, HT Enzima proteolítica 200, Enzima L-W, Rhozyme P11 concentrado, Pectinal, Lipasa B, Rhozym FF, Rhozym J-25, Amprozima 200. Otras clases de enzimas que pueden ser substituidas por alcalasa son Pepsina, tripsina, quimotripsina, collagenasa, queratinasa, elastasa, ficina, subtilisina, BPN', papaina, bromelina, carboxilasa, aminopeptidasa, aspergillopeptidasa A, aspergillopeptidasa B, lipasa gastrica, lipasa pancreatica, lipasas de plantas, fosfilipasas, colinesterasas, fosfatasas, maltasa, scarasa, amilasa, celulasa,
- 20.
- 25.
- 30.



- 53 -

339730

25 ABR. 1951

pectinasa, Lysozima, alfa-glicosidasa, beta-glicosidasa, ribonucleasa y desoxyribonucleasa.

5. Todas las enzimas de este ejemplo tienen la actividad enzimática deseada y se obtienen y almacenan en forma pulverizada seca. Las enzimas tienen diámetros de tamaños de partículas en la escala desde aproximadamente 1 mm. hasta 1 micra, generalmente desde 0,1 mm. hasta 0,01 mm. Las enzimas tienen un contenido de enzima activa en la escala desde 2% hasta 80%.

10.

EJEMPLO XI

15. Cuando se sustituyen las siguientes sales hidratables, o mezclas de las mismas, totalmente o en parte, por las sales hidratables del Ejemplo X, se obtienen resultados similares a los del Ejemplo X. Las sales se emplean en forma anhidra o ligeramente hidratada al principio del proceso de fijación. Se emplea suficiente agua para efectuar la fijación deseada y para hidratar parcialmente la sal hidratable hasta 30 a 50% de su capacidad total de hidratación. Las sales hidratables son: sulfato de sodio, pirofosfato de amonio, hexametafosfato de sodio, etilendiamintetraacetato trisódico, N-(2-hidroxi-2-etilendiamin)triacetato tripotásico, nitrilotriacetato trisódico, etan-1-hidroxi-1,1-disfosfonatos tetrasódicos, metilendisfosfonato trilitico, etilendisfosfonato trisódico, etan-1,1,2-trifosfonato pentasódico, etan-2-carboxi-1,1-di-fosfonato disódico, carbonildifosfonato dipotásico, y isopropilidendisfosfonato tri (trietanolamónico).

20. Las sales hidratables tienen una distribución de tamaño de partícula tal que no más de aproximadamente 30% de los gránulos son retenidos sobre un tamiz Tyler standard
- 25.
- 30.

339730



- de 14 mallas y no más del 7% de los gránulos pasan a traves de un tamiz Tyler standard de 100 mallas. Generalmente, la distribución del tamaño de partícula es tal que aproximadamente 100% de los gránulos pasan a través de un tamiz Tyler standard de 12 mallas y aproximadamente 100% de los gránulos son retenidos sobre un tamiz Tyler standard de 100 mallas. Preferiblemente estas sales coadyuvantes hidratables son empleadas en una forma en la cual el promedio de densidades va desde 0,2 grs/cc a 0,8 grs/cc, por ejemplo 0,5 grs/cc.

EJEMPLO XII

- Cuando en el Ejemplo I, cualquiera de los siguientes detergentes son substituidos por el alquilbenceno sulfonato sódico se obtienen resultados substancialmente similares: Jabón sódico de coco, alquilbenceno sulfonato sódico lineal teniendo una distribución de longitud de cadena de 10% C₁₀, 30% C₁₁, 35% C₁₂, 16,5% C₁₃, 8% C₁₄, y 0,5% C₁₅, sulfato de alquilo sódico de sebo; el producto de condensación de un mol de alcohol de coco con 5 moles de óxido de etileno; el producto de condensación de 1 mol de octilfenol con 20 moles de óxido de etileno; el producto de condensación de 1 mol de alcohol de coco con 20 moles de óxido de etileno; óxido de dimetilhidroxidodecilamina; óxido de cetildimetilfosfina; 3-dodecilaminopropionato sódico; y 3-(N,N-dimetil-N-decilamonio)-2-hidroxipropano-1-sulfonato.

N O T A

- Descrita suficientemente la naturaleza del invento así como la manera de realizarlo en la práctica, debe hacerse constar que las disposiciones anteriormente indi-



5. 544.705 de 25 de Abril de 1966, y 620.603 de 6 de Marzo de 1967, acogiéndose por lo tanto a los beneficios que conceden los Convenios Internacionales en vigor, siendo lo que constituye la esencia del referido invento y por lo que se solicita Patente de Invención por 20 años en
10. España sobre: "PROCEDIMIENTO PARA PREPARAR UNA COMPOSICION DETERGENTE GRANULAR"; caracterizándose por lo siguiente:
- 1.- Procedimiento para preparar una composición detergente granular, que contenga enzima, caracterizado porque una sal portadora granular, hidratable, soluble
15. en agua se pone en contacto con una enzima pulverizada, mientras se somete dicha sal portadora a un rociado fino de agua y se agita simultáneamente dicha sal portadora, siendo la cantidad de agua, menor que una cantidad que hidrataría completamente dicha sal portadora.
20. 2.- Procedimiento según la reivindicación 1, ca racterizado porque el agua se rocía sobre una mezcla agi tada de enzima pulverizada y sal portadora granular.
- 3.- Procedimiento según la reivindicación 1, ca racterizado porque una suspensión de enzima pulverizada,
25. en agua, se rocía sobre la sal portadora granular duran te la agitación.
- 4.- Procedimiento según la reivindicación 1, ca racterizado porque como sal hidratable se emplea tripoli fosfato de sodio.
30. 5.- Procedimiento para preparar una composición

339730



1967

detergente granular; tal y como queda sustancialmente descrito en la presente memoria.

Esta memoria consta de cincuenta y seis hojas escritas a máquina por una sola cara.

Madrid,

25 ABR. 1967

THE PROCTER & GAMBLE COMPANY.

L. SOMER AKEBO Y MODER
c. p. Firmado: F. Hernández Ruiz