

PATENTE DE INVENCION

Your Case E III. =====



339731

*Memoria Descriptiva*

*sobre:*

"Procedimiento para preparar una composición de lavado".

-----

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

-----

Esta invención se relaciona con -  
productos para el lavado conteniendo enzimas y compuestos de peróxido y teniendo propiedades de suavidad -  
inesperadas y poderes de limpieza sorprendentes. Es  
5. tos productos para el lavado incluyen productos para

- 2 -  
339731



el remojo o pre-lavado así como formulaciones detergentes conteniendo ingredientes limpiantes convencionales.

- Las enzimas han sido usadas como -
5. coadyuvantes de limpieza por muchos años. Ya en 1915, Rohm había encontrado que los tejidos podían ser limpiados más fácilmente y a temperaturas más bajas cuando eran pre-tratados con grasas y enzimas digestivas proteínicas. Véase Rohm, Patente Alemana 283,923 (Mayo de 1915). Más tarde, en 1932 las enzimas fueron -
  10. utilizadas en una composición de jabón teniendo una acción limpiadora muy mejorada. Véase Frelinghuysen, Patente de los Estados Unidos número 1,882,279 (Octubre 11, 1932). Las enzimas ayudan en lavandería ataca
  15. cando la suciedad y las manchas presentes en los tejidos sucios. Suciedades y manchas son descompuestas o alteradas en tal ataque para hacerlas más lábiles durante el lavado.

- La adición por separado bien sea
20. de enzimas o de compuestos de peróxido, tales como - perborato de sodio a los productos para el lavado generalmente disminuyen la suavidad del producto.

- Sorprendentemente, y completamente inesperadamente, se ha encontrado que cuando combinaciones de productos de peróxido tales como perborato de sodio y enzimas descritos aquí están presentes en un producto para el lavado, hay un poco cambio o no hay cambio notable en las características de suavidad del producto. Estos ingredientes detergentes rigurosos aparentemente cooperan de alguna manera para pro
- 25.
  - 30.

339731<sup>- 3 -</sup>



ducir un producto de lavado suave teniendo las propiedades beneficiosas limpiadoras de ambos, la enzima y el compuesto de peróxido.

5. Los compuestos de peróxido adecuado incluyen percarbonato de sodio y persulfato de sodio, aunque el perborato de sodio es especialmente preferido. Otros cationes pueden ser usados en lugar de sodio, tales como potasio, amonio y litio.

10. 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 o la mancha del tejido o del objeto que esta siendo lavado o para hacer la suciedad o la mancha más labiles
15. en un paso subsecuente de lavado. Tanto la degradación como la alteración mejoran el desprendimiento de la suciedad. Como se usa aquí, actividad enzimática se refiere a la habilidad de una enzima para realizar
20. la función deseada de atacar la suciedad y estabilidad enzimática se refiere a la habilidad de una enzima para permanecer en estado activo.

25. Las enzimas adecuadas para uso en esta invención son aquéllas activas en una escala de pH de aproximadamente 4 hasta aproximadamente 12 y preferiblemente, activas en una escala de pH desde aproximadamente 7 hasta aproximadamente 11 y en una escala de temperaturas desde aproximadamente 10°C hasta aproximadamente 85°C preferiblemente desde 21,2°C
30. hasta 76,5°C.

339731



White, Handler, Smith, Steten, -

PRINCIPLES OF BIOCHEMISTRY (primera edición 1954) es una valiosa referencia sobre enzimas.

5. Aquéllas enzimas que degradan o alteran uno o más 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,
- 10.

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

15. A. Enzimas hidrolizantes (hidrolasas)

1. Ligaduras de desdoblamiento de éster (hidrolasas de éster carboxílico, hidrolasas de monoéster fosfórico, hidrolasas de diéster fosfórico)

20. 2. Glicócidos de desdoblamiento (glicosidasas)

3. Ligaduras de péptidos de desdoblamiento (hidrolasas de amino ácido alfa-amino péptido, hidrolasas de amino ácido alfa carboxi péptido)

25. B. Enzimas hidratantes (hidrasas).  
(Las enzimas hidratantes pueden clasificarse también como oxidoreductasas)

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

339731



te o reductor.

- A. Actúan sobre el grupo CH-OH de donante (glucosa oxidasa, alcohol de hidrogenasa)
- B. Actúan sobre el aldeído o grupo cetónico de donantes (xantina, oxidasa, dehidrogenasa gliceraldehído-3-fosfato).
- 5. C. Actúan sobre el grupo de donantes CH-CH.
- D. Actúan sobre el grupo de donantes CH-NH<sub>2</sub> (oxidadas de aminoácidos)
- 10. III. Enzimas que transfieren un radical desde 1 molécula a otra (transferasas) y alteran su estructura del tipo de hidrocarburo (por ejemplo escualeno o esteroles) o su estructura del tipo de carbohidrato solubilizándola para hacerla más labil.
- 15. A. Transfieren un radical monosacárido (transglicosidasas)
- B. Transfieren un radical de ácido fosfórico (transfosforilasas y fosfomutasas)
- 20. C. Transfieren un grupo amino (transaminasas)
- D. Transfieren un grupo metilo - (transmetilasas)
- E. Transfieren un grupo acetilo - (transacetilasas)
- 25. IV. Enzimas que desdoblan o forman ligaduras sin transferencia de grupo (desmoladas) y degradan su estructura del tipo de hidrocarburos (por ejemplo escualeno o esteroles) haciéndolas más lábiles.
- 30. A. Enzimas que forman ligaduras -

339731



25 APR

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

5. las (isomerassas) y alteran químicamente una suciedad tal como lípido y carbohidrato solubilizándolos para hacerlos más lábiles.

A. Racemasas y epimerasas.

B. Cis-trans isomerassas.

10. C. Transferasas intramoleculares.

D. Óxido reductasas intramoleculares.

En algunos casos una enzima simple

puede caer en más de una de estas clases. Cierta nú

15. mero de reacciones enzimáticas no esta bien determinado para poder establecer su posición en la clasifi  
cación anterior.

En resúmen, las hidrolasas, hidra

20. sas, óxido reductasas y desmolasas, degradan la sucie  
dad hasta desprenderla o hacerla más lábil y las -  
transferasas e isomerassas alteran la suciedad para -  
hacerla más lábil. De estas clases las hidrolasas -  
son particularmente preferidas.

Las hidrolasas catalizan la adi-

25. ción de agua al substrato, es decir, la substancia -  
tal como la suciedad en la cual actúan, y así, gene-  
ralmente, causan un desdoblamiento o degradación de  
tal substrato. Este desdoblamiento del substrato es  
particularmente valioso en los procedimientos ordina

30. rios del lavado, ya que el substrato y la suciedad -



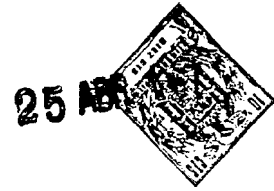
adherida a dicho substrato es labilizado y así más -  
fácilmente desprendido por esta razón, las hidrolasas  
forman la subclase más importante y más preferida de  
enzimas para usarse en aplicaciones de limpieza. Las  
5. hidrolasas particularmente preferidas son las prote-  
asas, esterasas, carbohidrasas y nucleasas, teniendo  
las proteasas la escala más amplia de capacidad de -  
degradación de suciedad.

10. Las proteasas catalizan la hidró-  
lisis de enlace péptido de proteína, polipéptidos y  
compuestos relacionados a los grupos carboxilo y ami-  
no libres, y así desdoblan la estructura proteínica  
en la suciedad. Ejemplos específicos de proteasas a  
decuadas para usar en esta invención son pepsina, -  
15. tripsina, quimotripsina, colagenasa, queratinasa, -  
elastasa, subtilisin, BPN', papain, bromelin, carbo-  
xipeptidasa A y B, aminopeptidasa, aspergillopeptida-  
sa A y aspergillopeptidasa B. Las proteasas preferi-  
das son serinoproteasas las cuales son activas en es-  
20. cala de pH neutra hasta alcalina y una producida par-  
tiendo de microorganismos tales como bacterias, hon-  
gos o mohos.

- Las serino proteasas que son produ-  
cidas por los sistemas de los mamíferos por ejemplo,  
25. pancreatina, son útiles en situaciones ácidas.

- Las esterasas catalizan la hidro-  
lisis de un éster tal como suciedad de lípido a un -  
ácido o un alcohol. Ejemplos específicos de las es-  
taerasas con la lipasa gástrica, la lipasa pancreáti-  
30. ca, lipasas de plantas, fosfolipasas, colinesterasas

330731



y fosfotetasas.

Las esterasas funcionan primariamente en sistemas ácidos.

- Las carbohidrasas catalizan el desdoblamiento de su cidad de carbohidrato. Ejemplos es pecíficos de esta clase de enzimas son maltasa, sacarasa, amilasa, celulosa, peptinasa, lisozima, alfa-glicosidasa y beta-glicosidasa, funcionan primariamente en sistemas ácidos o neutros.
- 5.
10. Las nucleasas catalizan el desdoblamiento de los ácidos nucleicos y compuestos relacionados, degradando la su cidad residual celular tal como escamas de la piel. Dos ejemplos específicos de este sub-grupo son ribonucleasas y desoxiribonucleasas.
- 15.
- Los productos comerciales de anzima 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, cloruro de sodio, arcilla o almidón formando el 98 - 20% restanante. El contenido de enzima activa de un producto comercial depende de los métodos de fabricación empleados y no es crítico en la presente invención 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. Algunos -
- 20.
- 25.
- 30.

339731



de estos productos comerciales contienen, en adición a las proteasas, lipasas, carbohidrasas, estearasas y nucleasas.

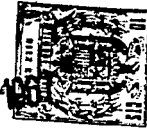
- Otros productos comerciales con-
5. tienen solamente lipasas, carbohidrasas, estearasas y nucleasas.

Ejemplos específicos de productos comerciales enzimáticos y de fabricantes de los mismos incluyen:

10. Alcalasa y Bakterio Proteinasa, No vo Industri, Copenhagen, Denmark, Maxatasa 40,000, - Maxatasa 200,000 y Maxatasa 300,000, Koninklijke Ne- derlandsche Gist-En Spiritusfabriek N. V., Delft, - Netherlands; Proteasa B-400, Proteasa B-4000, Protea-  
15. sa AP, y Proteasa AP 2,100, Schweizerische Ferment - A.G., Basel, Switzerland, CRD-Proteasa, Monsanto Com- pany, St. Louis, Missouri, Viokasa, VioBin Corpora- tion, Monticello, Illinois, Pronasa-P, Pronasa-AS y Pronasa-AF todas las cuales son fabricadas por Kaken  
20. Chemical Company, Japón, Rapidasa P-2000, Rapidasa, Seclin, Francia, productos de enzima proteolítica - (tamaño de partículas en la escala desde aproximada- mente 100% pasando a través de un tamiz Tyler standard de 15 mallas hasta aproximadamente 100% quedando rete-  
25. nido sobre un tamiz Tyler standard de 150 mallas) fa- bricados por Clinton Corn Products, División of Stan- dard Brands, New York, New York, Takamina, Bromelain 1:10, HT enzima proteolítica 200, Enzima L-W (deriva- da de hongos más bién que de bacterias), Miles Chemi-  
30. cal Company, Elkhart, Indiana, Rhozyme P-11 concen-

339731

25 ABR. 1960



trado, Pectinol, Lipasa B, Rhozyme PF, Rhozyme J-25, Rohm y Haas, Philadelphia, Pennsylvania, Rhozyme PF y J-25 contienen sal y vehículos de almidón de maíz y son proteasas teniendo actividad de diastasa; Am-  
5. prozyme 200, Jacques Wolf & Company, una subsidiaria de Nopco Chemical Company, Newark, New Jersey, ATP - 40, ATP 120, ATP 160, Ets Rapidasa, Seclin, Francia.

- 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. Con-  
10. siste 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 partí-  
15. cula 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 - escalas desde aproximadamente 5,4 hasta aproximadamen-  
20. te 8,9. Puede ser preparada para alcanzar en conte- nido enzimático activo desde 20% hasta 75%. La pre- sencia de  $\text{CaCl}_2$  en el polvo de enzima aumenta la esca- la de pH sobre la cual esta enzima puede ser utiliza- da. Esta enzima puede ser utilizada en la composi-  
25. ción de esta invención con resultados excelentes en soluciones de lavado a temperaturas en la escala des- de aproximadamente 10°C hasta aproximadamente 65,6°C y a un pH más bajo, adecuado para el remojo prelimi- nar al lavado, o a un pH más elevado con fines de de-  
30. tergencia.

339731<sup>1</sup>



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

- Estas enzimas son producidas mediante el caldo de cultivo de *Streptomyces Griceus* -
5. usado para la manufactura de la Streptomycina. Son aisladas por el tratamiento de columnas de resina sucesivas. El principal componente de la Pronasa es una Proteasa neutra denominada *Streptomyces Griceus-Proteasa*.
10. 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 los productos para lavar 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
20. 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 Industri A/S, como una preparación de enzima proteolítica manufacturada por fermentación sumergida de una clase especial de *Bacillus Subtilis*.
25. El componente enzimático primario de la Alcalasa es la Subtilisina. Además de la actividad proteolítica, la Alcalasa presenta otras formas de actividad enzimática deseables.
- La Alcalasa es un polvo grisáceo
30. fino que tiene un contenido de enzima cristalina ac-



tiva de aproximadamente 6% y un tamaño de partícula en la escala desde 1,2 mm. hasta 0,01 mm. y más pequeño aproximadamente 75% de la misma pasa a través de el tamiz de 100 mallas Tyler.

5. El resto del polvo esta formado - principalmente de sulfato de sodio sulfato de clacio y varios materiales que son vehiculos, orgánicos inertes. La Alcalasa tiene usualmente propiedades esta-  
bles en solución. Por ejemplo, la alcalasa puede so-  
10. portar un pH de aproximadamente 9 a temperaturas rela-  
tivamente altas, por ejemplo 65,6°C a 76,5°C durante un tiempo corto. A 49°C, la actividad de la Alcalasa es virtualmente inalterada en un periodo de 24 ho-  
ras cuando se mantiene a este pH.
15. La Alcalasa puede ser ventajosamente usada con las composiciones de jabón y detergente sintético de esta invención.
- Los acomplejantes tales como EDTA pueden mejorar la estabilidad de la Alcalasa.
20. La enzima particular escogida para usar en los productos y procesos de esta invención de-  
pende de las condiciones de utilidad final, incluyendo el pH del vehiculo, el pH de la composición, el -  
pH en uso, temperatura en uso y tipos de suciedades  
25. que van a ser degradadas o alteradas. La enzima pue-  
de ser escogida para proveer actividad optima y/o es-  
tabilidad para cualquier conjunto dado de condicio-  
nes utilitarias.
30. Las composiciones detergentes de esta invención pueden también contener compuestos de

339731

25 ABR. 1967



tergentes orgánicos incluyendo los siguientes:

- (a) Jabón soluble en agua: Ejemplos de jabones adecuados para uso en esta invención son las sales de sodio, potasio, amonio y alcanol amonio (por ejemplo trietanolamonio) de ácidos grasos superiores que contienen desde aproximadamente 10 - hasta aproximadamente 22 átomos de carbono. Particularmente útiles son las sales de sodio y potasio -
- 5. de la mezcla de ácidos grasos derivados del aceite de coco y del sebo, por ejemplo jabón sódico y potásico
- 10. de sebo y aceite de coco.

- (b) Los detergentes no jabonosos sintéticos aniónicos, una clase preferida, pueden ser ampliamente descritos como las sales solubles en agua,
- 15. 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 con
- 20. sistente de radicales éster de los ácidos sulfónicos y sulfúricos, (Incluido en el término alquil está la porción alquílica de los radicales acilo superiores) Ejemplos importantes de los detergentes sintéticos - que forman parte de las composiciones preferidas de
- 25. la presente invención son los sulfatos de alquilo de sodio o potasio, especialmente aquellos obtenidos por sulfonación de alcoholes superiores (C<sub>8</sub>-C<sub>18</sub> átomos de carbono) producidos por reducción de los glicéridos de sebo o de aceite de coco; sulfonatos sódicos o po
- 30. tásicos de alquilbenceno, en los cuales el grupo al-

339731



- quilo contiene desde aproximadamente 9 hasta aproximadamente 15 átomos de carbono, los sulfonatos de éter alquil-glicerílico especialmente de aquéllos éteres de alcoholes superiores derivados de sebo y aceite de coco; sulfonatos y sulfatos de ácido graso de monoglicérido de aceite de coco sódicos; sales sódicas o potásicas de ésteres sulfúricos del producto -
5. de reacción de un mol de alcohol graso superior (por ejemplo alcoholes de sebo o de aceite de coco) y aproximadamente 1 hasta 6 moles de óxido de etileno sales sódicas o potásicas de sulfato de éter alquilfenólico de óxido de etileno con aproximadamente 1 hasta aproximadamente 10 unidades de óxido de etileno por molécula y en el cual los radicales alquilos contienen -
10. desde 8 hasta aproximadamente 12 átomos de carbono; el producto de reacción de ácidos grasos esterificados con ácido isetiónico 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, por ejemplo, son derivados del aceite de coco; sales sódicas y potásicas de alfa olefinas sulfonadas  $C_{10} - C_{24}$ .
- 15.
- 20.

- (c) Detergentes sintéticos no iónicos. Los no iónicos pueden ser ampliamente definidos 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.
- 25.
30. La longitud del radical hidrofíli



co o polioxiálquileno que es condensado 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 -  
5. elementos hidrofílicos e hidrofóbicos. Otra clase - tiene características semipolares.

(1) Una clase de detergentes sintéticos no iónicos bajo el nombre comercial de "Fluoronic". 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 hidrofóbica de la molécula, la cual, por supuesto, presenta insolubilidad en el agua, tiene un peso molecular desde aproximadamente 1.500 a 1.800. La adición de radicales de polioxi-etileno 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 polioxi-etileno es aproximadamente 50% del peso total del producto de condensación.

10.  
15.  
20.

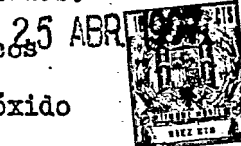
(2) Los condensados de alquifenoles y óxido de polietileno, por ejemplo, los productos de condensación de alquifenoles teniendo un grupo alquil que contiene desde aproximadamente 6 a 12 átomos de carbono en configuración de cadena recta o de cadena ramificada con óxido de etileno, estando presente dicho óxido de etileno en cantidades iguales a 5 hasta 25 moles de óxido de etileno por mol de alquifenol.

25.  
30.

339.731

El sustituyente alquilo en tales compuestos puede ser derivado por ejemplo de propileno, di isobutileno, octeno o noneno polimerizados.

(3) Aquellos detergentes sintéticos



5. no iónicos 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 10% hasta aproximadamente 80% polioxietileno en peso y teniendo un peso molecular desde aproximadamente 5.000 hasta aproximadamente 11.000 resultantes de la reacción de grupos de óxido de etileno con una base hidrofóbica 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 son satisfactorios.
- 10.
- 15.

(4) El producto de condensación de alcoholes alifáticos teniendo desde 8 hasta 22 átomos de carbón, en configuración de cadena recta o ramificada, con óxido 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 alcohol de coco, teniendo la fracción de alcohol de coco desde 10 hasta 14 átomos de carbono.

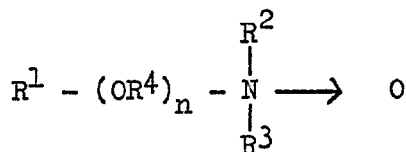
- 20.
- 25.
- 30.
- (5) Las amidas amónicas de monoetanol y dietanolamónio de ácidos grasos teniendo una porción acílica de aproximadamente 8 a aproximadamente 18 átomos de carbono. Estas porciones acílicas son normalmente derivadas de glicéridos existentes en la naturaleza, por ejemplo aceite de coco, aceite de

339731



palma, aceite de soya y sebo, pero pueden ser derivadas sintéticamente por ejemplo por la oxidación del petróleo ó por la hidrogenación del monóxido de carbono mediante el proceso Fischer - Tropsch.

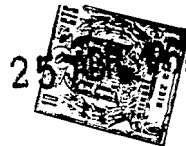
- 5. (6) Óxidos de amina terciaria de cadena larga correspondientes a la siguiente fórmula general,



- 10. en donde R<sup>1</sup> es un radical alquilo de aproximadamente 8 hasta aproximadamente 24 átomos de carbono, R<sup>2</sup> y R<sup>3</sup> son cada uno metilo, etilo o hidróxi etilo, R<sup>4</sup> es etileno y n puede ser igual a desde 0 hasta aproximadamente 10.

- 15. 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 bis-(2-hidroxietil) dodecilamina.

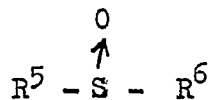
- 20. (7) Óxidos de fosfina terciarios de cadena larga correspondiente a la siguiente fórmula general RR' R'' P→O en donde R es un radical alquilo, alquenoilo o monohidroxialquilo teniendo desde 10 hasta 24 átomos de carbono en longitud de cadena y R' y R'' son cada uno grupos alquilo o monohidroxialquilo conteniendo desde 1 hasta 3 átomos de carbón.
- 25. La flecha en la fórmula es una representación convencional de una ligadura semipolar. Ejemplos de óxidos de fosfina adecuados se encuentran en la patente



de los Estados Unidos 3.304.263 de Febrero 14 de 1957 e incluyen óxido de dimetil dodecilsulfina; óxido de dimetil-(2-hidroxi-dodecil) sulfina.

(8) Sulfóxidos de cadena larga de

5. fórmula:



- en la que R<sup>5</sup> es un radical alquilo que contiene 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<sup>5</sup> 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<sup>6</sup> 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.
- 10.
- 15.

- (d) Los detergentes sintéticos anfófilos 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, carboxi, sulfo, sulfato, fosfato, o fosfono. Ejemplos de compuestos
- 20.
- 25.

339732

25 ABR 1961



que caen dentro de esta definición son los sulfonatos sódicos de 3-dodecilaminopropionato y 3-dodecilamino propano.

(e) Los detergentes sintéticos -

5. zwitteriónicos pueden ser descritos ampliamente como derivados 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 24 átomos de carbono y contiene un grupo aniónico solubilizante en agua, - 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-hidroxiopropano-1-sulfonato los cuales son especialmente preferidos por sus excelentes características de detergencia en agua fría. Véase, por ejemplo, Snoddy et al. Patente Canadiense 708.148.
- 10.
- 15.

20. Estos compuestos detergentes zwitteriónicos y anfotéricos, no iónicos, aniónicos no-jabones y jabones, pueden ser usados separadamente o en combinación. Los ejemplos anteriores son meramente ilustraciones de los numerosos detergentes adecuados. Otros compuestos detergentes orgánicos pueden también ser usados.
- 25.

- Los detergentes de esta invención pueden también contener sales coadyuvantes solubles en agua, bien sea del tipo orgánico o del tipo inorgánico.
- 30.

339732



- Ejemplos de sales coadyuvantes de detergencia alcalinas inorgánicas, solubles en agua, adecuadas son los carbonatos, boratos, fosfatos, polifosfatos, bicarbonatos, silicatos y sulfatos de metal alcalino. Ejemplos específicos de tales sales son los tetraboratos, perboratos, bicarbonatos, carbonatos, tripolifosfatos, pirofosfatos, ortofosfatos y hexametafosfatos de sodio y potasio. El sulfato de sodio aunque no está clasificado como sal coadyuvante alcalina, está incluido en esta categoría.
- 5.
- 10.

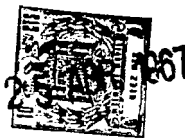
- Ejemplos de sales coadyuvantes de detergencia alcalinas orgánicas adecuadas son: (1) - Aminopolicarboxilatos solubles en agua, por ejemplo, etilendiamintetracetatos de sodio y potasio, triacetatocitrilo y N-(2-hidroxietil)-nitrilodiacetatos de sodio y potasio; (2) Sales solubles en agua del ácido fítico, por ejemplo, fitatos de sodio y potasio - véase Patente de los Estados Unidos 2.739.942; (3) - Polifosfatos solubles en agua, incluyendo específicamente, las sales de sodio, potasio y litio, de etan-1,1,2-trihidroxi-1,1-ácido difosfónico, sales de sodio, potasio y litio, del ácido metilendifosfónico, sales de sodio, potasio y litio, del ácido etilendifosfónico, y sales de sodio, potasio y litio, de etan-1,1,2-trihidroxi-1,1-ácido trifosfónico. Otros ejemplos incluyen las sales de metal alcalino de etan-2-carboxi-1,1-ácido difosfónico, ácido hidroximetandifosfónico y ácido carbonildifosfónico; (4) Sales solubles en agua de polímeros de policarboxilato y copolímeros como se describen en la aplicación co-pendiente de Francis L. -
- 15.
- 20.
- 25.
- 30.



- Diehl, serie #269,359, registrada Abril 1, 1963. Es específicamente, un material coadyuvante detergente que comprende una sal soluble en agua de un ácido policarboxílico alifático polímero, teniendo las siguientes relaciones estructurales en lo que se refiere a
5. las siguientes características físicas prescritas: -  
 (a) Un peso molecular mínimo de aproximadamente 350 calculado como la forma ácida; (b) Un peso equivalente desde aproximadamente 50 hasta aproximadamente 80
  10. calculado como forma ácida; (c) Por lo menos 45 mols. por ciento de especies monómeras teniendo por lo menos 2 radicales carboxilos separados uno de otro por no más 2 átomos de carbono (d) El punto de fijación
  15. a la cadena del polímero de cualquier radical conteniendo carboxilo estando separado por no más de 3 átomos de carbono a lo largo de la cadena del polímero del sitio de fijación del próximo radical conteniendo carboxilo. Ejemplos específicos son los polímeros de los ácidos itacónico, ácido aconítico, ácido maleico, ácido mesacónico, ácido fumárico, ácido metilennalónico, y ácido citracónico y co-polímeros con ellos mismos y con otros monómeros compatibles -
  20. tales como etileno; y (5) Mezclas de los mismos.
  25. Mezclas de coadyuvantes orgánicos y/o inorgánicos pueden ser usados y son generalmente deseables. Una mezcla de tales coadyuvantes se describe en la aplicación co-pendiente de Burton H. Gedge, Serie # 398,705, registrada Septiembre 23 de 1964,
  30. por ejemplo, mezclas ternarias de tripolifosfato de

339731

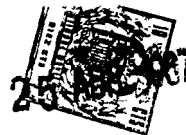
- 22 -



- sodio, nitrilotriacetato de sodio y etan-1-hidroxi-1,1-difosfonato trisódico. Los coadyuvantes descritos - arriba pueden también ser utilizados separadamente en esta invención. Coadyuvantes especialmente preferidos que pueden ser usados separadamente o en combinación en esta invención incluyen perborato de sodio y tripolifosfato de sodio. El tripolifosfato y el perborato de sodio pueden ser usados en combinación en una relación ponderal en la escala desde aproximadamente 95:5 hasta aproximadamente 50:50.

- En la práctica de esta invención, es especialmente preferido usar sales coadyuvantes - anhídras e incompletamente hidratadas, como se describe arriba, para fijar cualquier agua libre que pueda ponerse en contacto con los gránulos terminados y, así, proteger las enzimas del contacto con soluciones de productos alcalinos concentrados. Las sales de sodio y litio de los coadyuvantes anteriores son generalmente preferidas para este propósito ya que el catión de la sal coadyuvante hidratable puede afectar marcadamente la cantidad de agua que puede ser fijada como agua de hidratación a una sola molécula. Las sales hidratables de sodio y litio forman mas hidratos y forman los hidratos más rápidamente que las sales de amonio, amonio substituído y potasio. La relación de sales coadyuvantes a compuestos detergentes orgánicos, definidos hasta aquí, es preferiblemente desde aproximadamente 1:4 hasta aproximadamente 30:1, más preferiblemente desde aproximadamente 0.4:1 hasta aproximadamente 15:1.

330731



Las composiciones detergentes -  
adecuadas de esta invención pueden contener

5. a) desde aproximadamente 0,005% hasta aproximadamente 4% de enzima activa.
- b) desde aproximadamente 5% hasta aproximadamente 50% de compuestos de peroxy.
- c) desde aproximadamente 70% hasta aproximadamente 95% de una mezcla de sal coadyuvante y detergente orgánico en una relación sal coadyuvante a detergente orgánico desde aproximadamente 1:4 hasta aproximadamente 30:1.

- Esta invención puede también contener cantidades menores de otros materiales para hacer la más atractiva o más efectiva. Los siguientes son mencionados a manera de ejemplo. Una carboximetilcelulosa de sodio soluble puede ser añadida en cantidades menores, por ejemplo, 0% hasta aproximadamente 5%, para inhibir la redeposición de suciedad. Inhibidores de deslustre tales como benzotriazol o etilen-thiourea o inhibidores de corrosión de fosfonato pueden también ser añadidos en cantidades hasta aproximadamente 2%. Abrillantadores, fluorescentes, bactericidas, perfume y color, pueden ser añadidos en cantidades hasta 3%.

25. La enzima y otros ingredientes - de los productos para el lavado pueden ser combinados mediante cualquier técnica conocida.

30. Un método para preparar una composición detergente consiste en fijar polvo de enzima a sales hidratables granulares en la presencia de -



agua la cual efectúa la hidratación parcial de las sales. (Solicitud copendiente nº 95 436).

Otro método consiste en hacer conglutinadas las superficies de los ingredientes detergentes granulares tales como sales coadyuvantes o detergentes orgánicos, con un agente activo de superficie no iónico, ordinariamente sólido, de baja fusión y conglutinar polvo de enzima con los ingredientes granulares. (Solicitud copendiente 95 437).

Esta invención en su sentido más amplio, sin embargo, no es para ser limitada a un método determinado de combinar la enzima con los otros materiales.

La inesperada suavidad de los productos para lavar de esta invención es ilustrada por los siguientes ejemplos.

EJEMPLO 1

Composiciones detergentes granulares, secadas por aspersion fueron preparadas, comprendiendo los siguientes componentes:

	<u>DETERGENTE A</u>		<u>DETERGENTE B</u>	
	<u>1</u>	<u>2</u>	<u>1</u>	<u>2</u>
Perborato de sodio	-	9,1	-	9,1
Tetrapolinen benceno Sulfonato Sódico	7,8	7,8	19,5	19,5
Tripolifosfato de Sodio	65,0	65,0	35,5	35,5
Silicato de Sodio	-	-	7,1	7,1
Sulfato de Sodio	14,7	14,7	15,7	15,7
Agua	9,0	9,0	5,9	5,9

339731



A cada uno de los detergentes anteriores, A(1), A(2), B(1), y B(2), 0,774 partes de composición de enzima fueron añadidas, la composición de enzima utilizada en los detergentes A(1) y A(2) -  
5. fué Maxatasa mientras que ambas Alcalasa y Maxatasa fueron separadamente utilizadas a pro rata en porciones separadas de los detergentes B(1) y B(2). Las composiciones de enzima fueron meramente mezcladas -  
10. en seco con las composiciones detergentes. Inmediatamente después del mezclado, estas composiciones fueron utilizadas en las pruebas de inmersión de las manos, de este Ejemplo.

Las pruebas ilustradas de aquí en adelante están diseñadas para mostrar la suavidad relativa de las composiciones detergentes dadas más -  
15. arriba. Una solución al 2% de estas composiciones detergentes es preparada. El agua es mantenida a 43,4°C. Los sujetos sometidos a la prueba colocan una mano en la solución descrita arriba por 30 minutos durante cuatro días sucesivos. Al quinto día, -  
20. las manos de los sujetos son examinadas. Las soluciones concentradas, largos tiempos de inmersión y agua caliente, son condiciones de prueba muy exageradas y son utilizadas para producir algunos síntomas de irritación para facilitar la evaluación de la suavidad -  
25. relativa. Los síntomas de irritación que pueden ser observados son:

1. Enrojecimiento por irritación - (Todos los productos utilizados en esta prueba causaron algún  
30. enrojecimiento por irritación hasta las muñecas

339731 25



a causa de la alta concentración de detergentes y los largos tiempos de inmersión).

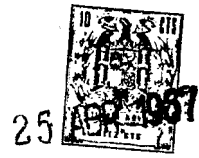
2. Ligera erupción - (Esta erupción consistió de manchas muy pequeñas que eran apenas visibles.
5. En casi todos los casos, la erupción desapareció rápidamente pero en algunos casos, la erupción persistió).
3. Erupción muy visible.

- La primera prueba fué realizada utilizando los detergentes A(1) y A(2). Los detergentes fueron los mismos excepto por la inclusión de perborato de sodio en el detergente A(2). Soluciones al 2% de los detergentes A(1) y A(2) fueron preparadas con agua a 43,4°C.
10. 64 sujetos fueron utilizados en estas pruebas, 32 en cada una de las pruebas separadas, con cada sujeto -
  15. colocando una mano en las soluciones por 30 minutos, por 4 días sucesivos. En el quinto día, la mano de prueba de cada sujeto fué evaluada.

- No se observaron síntomas de irritación, por ejemplo, erupción ligera o muy visible, en las manos de los sujetos usando detergente A(2). Dos de los sujetos usando el detergente A(1) sufrieron de una erupción muy visible en las manos,
- 20.

- Pruebas similares, bajo condiciones similares, fueron hechas con los detergentes B(1) y B(2). Los resultados de estas pruebas se muestran en la tabla siguiente:
- 25.

330731



	<u>DETERGENTE B (1)</u>				<u>DETERGENTE B (2)</u>											
	<u>Alcalasa</u>		<u>Maxatasa</u>		<u>Alcalasa</u>		<u>Maxatasa</u>									
Total de manos	13		16		14		16									
Inmersiones	1	2	3	4	1	2	3	4	1	2	3	4				
Ligera erupción (No sujetos)	-	6	X	X	-	2	X	X	-	-	1	1	-	-	-	1
Erupción muy visible	-	2	X	X	-	4	X	X	-	-	-	-	-	-	-	1

10. En las pruebas utilizando el detergente B (1) con Maxatasa y con Alcalasa, las inmersiones de las manos fueron detenidas después de la segunda inmersión a causa del alto potencial de irritabilidad de esta solución (X = no observación). Con alcalasa, 6 de los 13 sujetos sufrieron de una ligera erupción y 2 sufrieron de una erupción muy visible. Con Maxatasa, 2 de los 16 sujetos sufrieron una erupción ligeramente visible y 4 presentaron una erupción muy visible después de la segunda inmersión. Cuando el perborato fué añadido al sistema, por ejemplo, en el detergente B (2), y 4 inmersiones sucesivas fueron utilizadas, sólomente 2 sujetos de 14 sufrieron de una erupción ligeramente visible y ninguno presentó erupción muy visible cuando la Alcalasa fué incluida en la composición detergente. Cuando Maxatasa fué utilizada, 1 sujeto de 16 sufrió una erupción ligeramente visible y 1 sufrió erupción muy visible.

Una comparación de los resultados de las pruebas usando detergentes B (1) y B (2) muestra que la combinación de enzimas y perborato de sodio en composiciones detergentes es sorprendentemente más suave que las enzimas solas en composiciones

339731

detergentes. También muestra una combinación de suavidad sinérgica de perborato de sodio y enzimas.

EJEMPLO II

25



Composiciones detergentes A y B, fueron preparadas. En ambos casos, todos los componentes, excepto las enzimas, fueron mezclados juntos en una dispersión acuosa y entonces secados por aspersión. Las enzimas fueron mezcladas en seco con los gránulos secados por aspersión.

5. ron preparadas. En ambos casos, todos los componentes, excepto las enzimas, fueron mezclados juntos en una dispersión acuosa y entonces secados por aspersión. Las enzimas fueron mezcladas en seco con los gránulos secados por aspersión.

10.	<u>Componente</u>	<u>Componente</u>
	<u>A.</u>	<u>B.</u>
	<u>Partes en Peso</u>	
	Tripolifosfato de Sodio	40
	Alquil benceno sulfonato Sódico, lineal	16
15.	Sulfato de sodio	24
	Perborato de Sodio	-
	Silicato de sodio	6
	Agua	10
20.	Alcalasa	1
	Miscelanea	(Hasta completar 100 - partes).

25. Se prepararon soluciones detergentes separadas, cada día de esta prueba, utilizando los detergentes A y B. Los detergentes fueron usados en concentraciones de 2% en agua, la cual fué mantenida a 37,8°C. Esta concentración de producto es considerablemente más alta que la usada para la mayor parte de los trabajos de limpieza.

30. Para determinar la suavidad relativa de estas dos composiciones detergentes, 6 suje-

339731



5. tos sumergieron sus manos, una en cada solución, por media hora diaria, en días sucesivos. Las manos de los sujetos fueron evaluadas sobre una escala desde 1 a 10. Una puntuación de 10 indicando ausencia de reacción a las soluciones. Una puntuación de 1 indicando una reacción muy violenta. Todas las pruebas fueron detenidas cuando una mano alcanzó una puntuación de aproximadamente 7, la cual indica una reacción moderada, esto es, enrojecimiento y, en algunos casos, una ligera erupción. Ambas manos fueron evaluadas en este momento y, si una mano era significativamente mejor (un grado de puntuación en esta prueba es una diferencia significativa) que la mano evaluada como 7, aquélla mano fué sumergida nuevamente hasta que se obtuvo una puntuación de 7.

10.

15.

La siguiente tabla muestra el promedio de puntuación de las manos sumergidas en soluciones de detergentes A y B y el promedio de número de inmersiones requeridas para alcanzar una puntuación de 7.

20.

<u>Detergente</u>	<u>Promedio de Inmersiones Requeridas Para Alcanzar Aproximadamente Puntuación 7 (Inmersiones de media hora)</u>	<u>Promedio de puntuación de ambas manos cuando una mano alcanza puntuación 7.</u>
A	2,8	7,3
B	3,8	8,7

En todos los casos, el detergente B (perborato más enzimas) fué más suave que el detergente A. Las manos sumergidas en el detergente A reaccionaron a la composición detergente más rápidamente y reaccionaron más desfavorablemente que las manos sumer

25.

339732

25



- gidas en el detergente B. Una comparación de los resultados de la prueba anterior muestra que la combinación de enzimas y perborato de sodio en una composición detergente es más suave que las enzimas solas en una composición detergente.

EJEMPLO III

- Una composición detergente granular, secada por aspersion, teniendo un tamaño de partícula en la escala desde aproximadamente 6% retenido sobre un tamiz Tyler Standard de 14 mallas hasta aproximadamente 1,8% pasando a través de un tamiz Tyler Standard de 100 mallas y teniendo una densidad en volumen de 0,35 gramos por c.c., es preparada partiendo de los siguientes ingredientes:

15.

Por ciento en Peso

Una mezcla de 55% de alquil sulfato sódico de sebo y 45% de al

quil benceno sódico sulfonato lineal en donde la distribución de la cadena del alquilo es 16% C<sub>11</sub>, 27% C<sub>12</sub>, 35% C<sub>13</sub>, y 22% - C<sub>14</sub>

17,5

Tripolifosfato de sodio

50,0

Silicato de sodio teniendo una relación de SiO<sub>2</sub>:Na<sub>2</sub>O de 1,8:1

6,0

Amida amónica de coco en donde el grupo acilo contiene desde 12 hasta 16 átomos de carbono

2,5

Sulfato de sodio

14,0

Agua

10,0

Esta composición detergente es separada en 4 porciones separadas y se añade perborato de sodio y enzimas como se muestra a continuación:



339731

Adiciones en Peso  
de la Composición  
Detergente

	<u>I</u>	<u>II</u>	<u>III</u>	<u>IV</u>
Perborato de Sodio	-	-	10%	10%
Alcalasa	-	0,8%	-	0,8%

Los Detergentes II y III son considerablemente menos suaves que el control, (Detergente I), mientras que el Detergente IV conteniendo la combinación de Alcalasa y perborato de sodio es tan suave como el control. Esta prueba muestra, de nuevo, la combinación de suavidad sinérgica de perborato de sodio y enzimas, específicamente Alcalasa.

EJEMPLO IV

Resultados substancialmente similares a los de los Ejemplos I, II, y III, son obtenidos cuando otros compuestos peroxi son substituídos, bien sea totalmente o en parte, por perborato de sodio en que el producto resultante es sorprendentemente suave. Los compuestos per que pueden ser substituídos por perborato de sodio incluyen los persulfatos, percarbonatos y perboratos de sodio, potasio, litio y amonio.

En adición a las propiedades de suavidad inesperadas de los productos para lavar de esta invención, los productos también tienen poderes de limpieza sorprendentes.

Aunque el perborato de sodio y otros compuestos blanqueadores de oxígeno blanquean muy bien, ciertas manchas que ocurren en el lavado casero, tales como las de jugo de fruta, vino, té o



café, otras manchas coloreadas como las de huevos o sangre envejecida, son mucho más difíciles de desprender por los blanqueadores de oxígeno, posiblemente - a causa de que el material proteínico que rodea al material colorante prevendrá parcialmente la acción del oxígeno activo del compuesto blanqueador de peróxido.

Las enzimas proteolíticas pueden atacar con éxito las manchas de proteína, como por ejemplo, huevo y manchas de sangre envejecidas, aumentando así la eficacia detergente de las composiciones que las contienen. Como estas enzimas normalmente no tienen actividad blanqueadora, la acción combinada de un compuesto blanqueador a base de oxígeno y la enzima proteolítica sería deseable. Sin embargo, investigaciones llevadas a cabo en el pasado parecen indicar que aquéllos no funcionan juntos y que la acción enzimática es fuertemente inhibida por la presencia del oxígeno activo producido por los compuestos blanqueadores de oxígeno.

Sorprendentemente, se ha encontrado que esta acción inhibidora es solamente temporal y desaparece prácticamente completamente después de un tiempo corto, después del cual la actividad de la enzima es de nuevo aparente. Las ventajas de la acción combinada es, por supuesto, evidente, particularmente en la presencia de manchas coloreadas de proteínas. La enzima prepara "el camino" para el blanqueador de oxígeno.

Los siguientes ejemplos ilustran



el poder limpiador sorprendente de los productos para el lavado, de esta invención.

EJEMPLO V

Las siguientes composiciones detergentes fueron preparadas:

5.

<u>Componentes</u>	<u>A</u>	<u>B</u>
Alquil benceno sulfonato C <sub>12</sub>		
Sal de sodio	27,0%	19,0%
Tripolifosfato de sodio	27,0%	28,0%
Carboximetilcelulosa sal de sodio	1,0%	1,0%
Silicato de sodio	5,0%	5,0%
Ferborato de sodio	0 a 25%	0 a 45%
Enzima (ALCALASA*) expresada en unidades Lohlein-Volhard/gr. de detergente		

Fórmula A: con un contenido de

0 y 960 unidades LV (Enzima activa)	0 y 0,6% (0 y 0,036%)
--	--------------------------

Fórmula B:

0 y 48,000 unidades LV (Enzima activa)	0 y 30% (0 y 1,8%)
---	-----------------------

Miscelanea incluyendo H<sub>2</sub>O

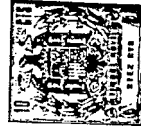
Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> abrillantadores, perfumes, etc.	balance a 100,0%	balance a 100,0%
--	---------------------	---------------------

\* ALCALASA:

Las composiciones detergentes A y B son preparadas secando por aspersion, de la manera convencional, una mezcla de todos los ingredientes - excepto el perborato, el cual es incorporado después y la enzima, la cual, es rociada sobre tripolifosfato

10.

339732



de sodio y es incorporada después.

Estas composiciones detergentes -  
son usadas para preparar soluciones para remojo de:

- 0,5% de concentración de producto y
- 5. - una dureza de agua de 18 granos/galón americano.

Telas de prueba, manchadas con so-  
luciones standard para producir manchas de sangre y  
de zanahoria, como se describen más adelante, son u-  
sadas para las pruebas comparativas de remoción de -  
10. manchas. Las soluciones de suciedad son preparadas  
como se indica.

a) Solución para manchas de sangre:

Añadir 10 granos de citrato de sodio o amonio a 1 li-  
tro de sangre fresca de buey.

15. Preparar una mezcla de:

10 partes (1 litro) de sangre de  
buey como se describe arriba.

10 partes (1 litro) de leche.

10 partes (1 litro) de agua.

20. 3 partes (300 ml) de tinta de di-  
bujo la cual es usada como un indicador de remoción  
de manchas de proteina.

La solución es mantenida a 35°C.,  
durante toda la operación de manchar:

25. b) Solución para manchas de zana-  
horia: Consiste de jugo de zanahoria natural, el cual  
es filtrado antes de usarse.

- Las telas de prueba para manchas  
de sangre son preparadas de algodón que no contenga  
30. abrillantador el cual ha sido lavado antes de usarlo

339732



para quitarle el apresto al algodón.

- Grupos de 10 telas, cada una de -  
 ellas de 18 x 12 cms., son remojadas en 3,3 litros -  
 de solución para manchas de sangre durante 2 minutos,  
 5. sacadas de la solución e inmediatamente después pasa  
 das a través de un exprimidor manual para quitar el  
 exceso de solución para manchar. Son entonces seca-  
 das a una temperatura de aproximadamente 65°C. hasta  
 que están completamente secas. Un paso adicional con  
 10. siste en tratar las telas secas en agua a 70°C, du-  
 rante 2 minutos, después de lo cual son planchadas -  
 con una plancha de hierro por ambos lados.

- Las telas para manchas de zanaho-  
 ria son preparadas tiñendo tela de felpa con jugo de  
 15. zanahoria, exprimiendo la tela, y dejándola secar a  
 temperatura ambiente.

- La remoción de manchas de los di-  
 ferentes tipos de telas después del remojo es medida  
 con un EEL espectrofotómetro (Evans Electro selenium  
 20. ltd., IK) en el cual el filtro No. 603 es usado para  
 las manchas de sangre, y el filtro No. 602 para las  
 manchas de zanahoria. La reflectancia de luz es me-  
 dida en las telas de prueba antes (X) y después (Y)  
 del tratamiento y el porcentaje de remoción de man-  
 25. chas (R) es calculado usando la siguiente fórmula:

$$R\% = \frac{Y - X}{100 - X} \cdot 100$$

339731



La Tabla 1, a continuación, mues-

tra los resultados (R) de remoción de manchas obteni-  
dos con las diferentes manchas de proteínas en donde  
el nivel de enzima y el nivel de perborato han sido  
5. variados como se indica. La temperatura inicial del  
remojo fué de 20°C. Estos resultados muestran que -  
para tiempos largos de remojo, las mezclas de enzimas  
y perboratos tienen una actividad proteolítica la -  
cual es muy cercana a la que se dá para las enzimas  
10.: solamente.

La Tabla 2, indica que la eficien-  
cia de remoción de manchas permanece esencialmente -  
inalterada al cambiar la temperatura inicial del re-  
mojo dentro de la temperatura normal usada para remo-  
15. jar, como se describe previamente. La temperatura -  
inicial de remojo no se mantiene y la solución de re-  
mojo se deja durante la noche a temperatura ambiente  
y se enfría así gradualmente hasta 20°C.

20.

37  
 25  
 38A

T A B L A I

		% Perborato				
		0	5	10	15	20
Tipo de mancha	Tiempo de remojo (Horas)	0	5	10	15	20
		Enzima (Unidades IV)				
		960				
Sangre	A	12,9	7,5	4,6	3,5	7,1
		23,9	11,0	7,5	13,6	15,4
		36,2	28,0	26,4	23,5	19,0
Sangre		36,9	29,6	28,3	29,2	25,4
	A	13,5	11,8	12,5	11,3	12,0
		21,0	16,5	15,5	14,0	12,5
Zanahoria	A	23,5	24,3	25,3	23,3	21,0
		46,4	43,5	45,1	43,4	39,4
	B	9,0	1,9	2,6	2,3	2,1
Sangre		21,5	10,0	11,9	12,2	7,6
		31,5	24,9	20,5	21,5	21,2
		32,2	32,9	26,8	29,3	32,0
Zanahoria	B	17,8	15,8	12,0	12,3	11,0
		19,0	15,0	11,5	11,8	12,0
		23,8	18,5	15,0	14,0	13,0
Zanahoria		35,4	36,5	38,9	34,4	33,5

33972A

1

Tipo de mancha	Detergente	Tiempo de remojo (Horas)	% Perborato				
			0	5	10	15	20
			Enzima (Unidades IV)				
			960				
Sangre	A	2	12,9	7,5	4,6	3,5	7,1
		4	23,9	11,0	7,5	13,6	15,4
		8	36,2	28,0	26,4	23,5	19,0
		16	36,9	29,6	28,3	29,2	25,4
Zanahoria	A	2	13,5	11,8	12,5	11,3	12,0
		4	21,0	16,5	13,5	14,0	13,5
		8	23,5	24,3	25,3	23,3	21,0
		16	46,4	43,5	45,1	43,4	39,4
Sangre	B	2	9,0	1,9	2,6	2,3	2,1
		4	21,5	10,0	11,9	12,2	7,6
		8	31,5	24,9	20,5	21,5	21,2
		16	32,2	32,9	26,8	29,3	32,0
Zanahoria	B	2	17,8	16,8	12,0	12,3	11,0
		4	19,0	15,0	11,5	11,8	12,0
		8	23,8	18,5	15,0	14,0	13,0
		16	35,4	36,5	38,9	34,4	33,5

1

T A B L A 1



2.5

1967

	25	35	45	25	20
				0	+ 48.000
:	4,2	:	:	0,3	:
:	9,5	:	:	0,6	:
:	16,4	:	:	1,1	:
:	26,5	:	:	1,2	:
:	9,8	:	:	0,8	:
:	14,0	:	:	0,8	:
:	21,8	:	:	0,9	:
:	42,7	: 24,8	2,3:	1,6	: 19,0
:	2,1	:	:	4,0	:
:	7,9	:	:	-	:
:	20,0	:	:	6,0	:
:	31,5	:	:	16,9	:
:	10,3	:	:	2,8	:
:	11,3	:	:	-	:
:	13,0	:	:	3,0	:
:	32,5	:	:	13,4	:
:		:	:		:
:		:	:		:

339731



TABLA 2

Detergente.	Tipo de Mancha.	Remojo Inicial Tº	Perborato					
			0	5	10	15	20	25
			← 960 (Unidades LV) →					
B	Sangre	30ºC	35,4	34,2	33,2	32,5	32,0	31,6
		40ºC	35,2	33,0	30,9	29,1	27,5	26,0
		50ºC	35,0	31,6	28,5	25,6	22,8	20,3
B	Zanahoria.	30ºC	35,0	35,0	34,7	34,0	33,0	31,6
		40ºC	34,4	34,2	33,8	32,9	31,8	30,3
		50ºC	37,2	36,9	36,3	35,3	34,0	32,4

339732

EJEMPLO VI

339732

25 APR 1967



La siguiente composición detergente

es preparada, como se describe para las composiciones detergentes bajo el Ejemplo I.

<u>Composición</u>	<u>%</u>
Alquil benceno sulfonato lineal C <sub>12</sub> de sodio	11,0
Jabón de sebo y aceite de coco (80/20)	2,5
Noniónicos - condensados de óxido de etileno	2,0
Tripolifosfato de sodio	36,0
Silicatos	7,0
Carboximetilcelulosa - sal de sodio	1,0
Perborato	0 a 12,5
Enzima (contenido correspondiente a 960 unidades LV - 0.6%)	0 y 0,6 (0.036 % a enzima activa).
H <sub>2</sub> O, abrillantador, perfume, Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> , agua y otros	balance a 100.

5. Las pruebas de funcionamiento son llevadas a cabo bajo las siguientes condiciones:

Pre-lavado y lavado principal: Una máquina lavadora de tambor, de 4 kgms., es usada para un proceso de 1-lejía. El agua usada tiene una dureza de 308 gramos/metro cúbico. La máquina de lavar se carga con 4 kilos de ropa sucia casera para ser probada, la cual es primeramente pre-lavada (enjuagada) durante seis minutos con agua fría, sin producto. Entonces 180 gramos del producto detergente es añadido y se comienza el lavado principal, aumentando gradualmente la temperatura desde 15°C., hasta 60°C., durante un período de 30 minutos, y desde 60°C., hasta

339732



100°C., en un periodo adicional de 30 minutos.

Los resultados de la prueba son:

TABLA 3

	<u>(a)</u>	<u>(b)</u>	<u>(c)</u>
Detergente usado		como se - indica.	
Perborato%	0	12,5	12,5
Enzima (unidades LV)	960	0	960
<u>Toallas de felpa</u>			
Limpieza	- 58	- 19	0
Blancura	- 69	- 24	0
<u>Toallas de Cocina</u>			
Limpieza	- 47	- 16	0
Blancura	- 70	- 7	0
<u>Camisas</u>			
Limpieza			
Cuellos	- 9	- 22	0
Puños	- 5	- 31	0
Blancura	- 24	- 7	0

Los resultados representan la suma de las evaluaciones dadas por un panel de 4 Jueces independientes, que son expertos en evaluaciones de limpieza, evaluando los pares (ac) y (bc). Cada par de toallas es evaluado sobre 9 réplicas y cada par de camisas sobre 6 réplicas. Una escala standard de -3, -2, -1, 0, 1, 2 y 3, es usada, en donde 0 significa que las piezas de ropa son iguales, 1 significa que existe una ligera diferencia, 2 significa que existe una diferencia moderada y 3 que existe una diferencia grande. El signo menos, con el valor, indica que el standard escogido es mejor que la tela de

339731



prueba. Los resultados muestran el poder de limpieza uniforme y sorprendente de la composición que contiene ambos, las enzimas y el oxígeno disponible sobre el que se consigue con composiciones que contienen solamente uno de éstos.

5.

#### EJEMPLO VII

Una composición detergente de acuerdo con la fórmula A del Ejemplo I es preparada. El perborato y la enzima son añadidos posteriormente en la cantidades indicadas en la Tabla 5. Estos son entonces usados para pruebas comparativas de funcionamiento.

10.

Las condiciones de prueba son:

Remojo: 1,5 kgs. de ropa sucia

15.

son remojados durante la noche (18 horas) en 10 litros de agua (205 gramos/metro cúbico) con 0,5 % en peso de concentración detergente.

Lavado: 1,5 kgs. de ropa sucia,

20.

los cuales han sido remojados previamente son lavados durante 4 minutos a 50°C., en una máquina lavadora provista de agitador y en la que la ropa se carga por la parte superior, conteniendo 38 litros de solución detergente con 0,5 % en peso de concentración detergente y dureza de agua de 205 gramos/metro cúbico.

25.

tro cúbico.

339732



T A B L A 4

	<u>(a)</u>	<u>(b)</u>	<u>(c)</u>
Detergente usado:	Fórmula A, Ejemplo V, excepto:		
Perborato %	12,5	0	12,5
Enzima unidades LV	0	960	960
<u>Toallas de felpa</u>			
Limpieza	0	+ 6	+ 21
Blancura	0	- 5	+ 18
<u>Toallas de cocina</u>			
Limpieza	0	+ 12	+ 18
Blancura	0	- 9	+ 12
<u>Camisas</u>			
Limpieza			
Cuellos	0	+ 3	+ 6
Puños	0	+ 10	+ 8
Blancura	0	- 11	0

La evaluación se lleva a cabo como se describe para los resultados mencionados en el Ejemplo VI, Tabla 3, en donde (a) es tomado como referencia y tres duplicaciones de las evaluaciones son tomadas en consideración para cada par.

5.

La limpieza superior de los detergentes que contienen ambos enzimas y perborato se hace fácilmente visible comparando (c) con (a) y (b).

10.

La acción inhibidora de los compuestos de peroxi es más pronunciada en el caso de aquellas enzimas que contienen grupos sulfidrilos o enlaces de bisulfuro, por ejemplo pepsina, tripsina, papaina, lipasa, diastasa y ureasa. Por tanto, las

339732

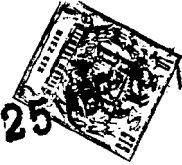


- clases preferidas de proteasas para uso en compuestos para lavar de esta invención son aquellas que están libres de grupos sulfidrilo y enlaces de bisulfuro. Ejemplos de estas son la familia de enzimas de sub-
5. tilisina. Ejemplos específicos de estas enzimas incluyen Alcalasa, Bakterie, Proteinasa, Maxatasa, y la porción de proteasa alcalina de GRD-Proteasa.

- Quando se formulan las composiciones detergentes suaves de esta invención excluyendo
10. los detergentes aniónicos, aquellas son especialmente útiles para desprender cantidades grandes de sangre de los tejidos y particularmente para prevenir la redeposición de la sangre que mancharía nuevamente el tejido. Un ejemplo específico de la utilidad
15. de esta composición detergente es la eliminación de sangre menstrual de las toallas sanitarias. Cuando estas composiciones detergentes particulares son utilizadas para la limpieza de tejidos empapados de sangre, generalmente no se requiere blanqueo adicional
20. para obtener tejidos bien blancos y brillantes.

- . Los detergentes aniónicos son excluidos de las composiciones detergentes descritas -
25. arriba para prevenir hemolisis o destrucción de los glóbulos rojos de la sangre. Los detergentes aniónicos aparentemente destruyen los glóbulos rojos mucho más rápida y más completamente que los detergentes no iónicos y zwiterionicos. Aunque no se desea quedar limitados por alguna teoría particular, se
30. cree que el contenido de los glóbulos rojos es principalmente causante de las manchas de los tejidos -

339731<sup>1</sup>25



producidas por la redeposición del contenido de los glóbulos rojos sobre el tejido.

Los detergentes orgánicos usados en las composiciones detergentes suaves en esta -  
5. aplicación particular deben ser seleccionados del -  
grupo consistente en detergentes zwiteriónicos y de  
detergentes no iónicos. Los detergentes no iónicos -  
generalmente previenen la redeposición de sangre me  
10. jo que los detergentes zwiteriónicos y son, por tan  
to, preferidos. Los detergentes no iónicos preferi  
dos incluyen:


1) Productos de condensación de -  
1 mol. de ácido carboxílico de cadena recta o ramifi  
cada, saturado o insaturado, teniendo desde 10 hasta  
15. 18 átomos de carbono con 3 hasta aproximadamente 50  
mols. de óxido de etileno,

2) Productos de condensación de 1  
mol de alcohol de cadena recta o ramificada, satura  
do o insaturado, teniendo desde 10 hasta 24 átomos -  
20. de carbono con aproximadamente 3 hasta aproximadamen  
te 50 mols. de óxido de etileno,

3) Condensados de óxido de polie  
tileno de alquil fenoles (descritos en la página 12  
de la especificación),

4) Óxidos de amina terciarios de  
25. cadena larga (descritos en la página 13 de la especi  
ficación), y

5) Óxidos de fosfina terciarios -  
de cadena larga (descritos en la página 14 de la es-  
30. pecificación).

339731 

- Los compuestos per y las enzimas pueden ser usados en esta composición detergente en las cantidades delineadas hasta este punto. Las proteasas son las enzimas preferidas para esta aplicación particular, sin embargo, otras enzimas pueden también ser utilizadas en combinación con las proteasas para obtener una composición detergente que tenga un uso potencial más amplio. Las sales coadyuvantes como se ha descrito hasta aquí son, generalmente y preferiblemente, incluidas en la formulación final. Las sales coadyuvantes y los detergentes orgánicos para esta aplicación particular son usados en las relaciones definidas hasta aquí. En su forma más simple la composición detergente suave específica teniendo ventajas especiales en desprender grandes cantidades de sangre de los tejidos y estando substancialmente libres de detergentes aniónicos comprende:
- 1) detergentes no iónicos o zwitteriónicos,
  - 2) compuestos per,
  - 3) enzimas, y generalmente
  - 4) coadyuvantes.

Ejemplos que sirven para ilustrar las composiciones de este tipo son los siguientes:

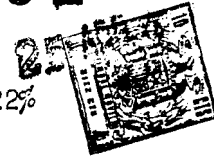
EJEMPLO VIII

- Una solución de sangre menstrual fué preparada remojando en agua a temperatura ambiente (26,7°C) varias servilletas sanitarias durante 2 horas. 0,4% de composición detergente en peso de la solución de sangre menstrual fué añadida. La composición detergente comprendía:

339732

Detergente Orgánico  
(como se muestra -  
más abajo)

22%



Tripolifosfato de -  
sodio

55%

Perborato de sodio

22%

Alcalasa

1%

Telas de prueba de muselina blanca, limpias fueron remojadas en la solución de sangre y composición detergente por aproximadamente 16 horas. Las telas de prueba fueron entonces enjuagadas con agua clara, secadas y su color fué medido en un EEL reflectómetro. Las unidades EEL en la siguiente tabla indican la cantidad de redeposición con 0 - unidades indicando una tela sin redeposición. Una diferencia de 2 unidades EEL es notable al ojo inexperto.

El Reflectómetro EEL usado aquí - comprende una unidad de espectrofotómetro usando un filtro número 602 acoplado con un metro 20 tipo Unigalvo. El Reflectómetro es construído por Evans Electroselenium Limited, Sussex, England.

TABLA 5

Redeposición de sangre usando composiciones detergentes noniónicas y aniónicas.

Por ciento de alquil- benceno sulfonato (C <sub>12</sub> ) lineal (LAS)	Por ciento de producto de condensación de un - mol de alcohol de sebo y 11 mols de óxido de etileno (TAE <sub>11</sub> )	Color de la tela Lectu ra EEL*
--	22	16
11	11	34
22	--	34

\*unidades más oscuras que la tela de muselina original.

339731



Como puede verse en la tabla anterior, la redeposición de sangre sobre el tejido es significativamente incrementada por el uso de un detergente aniónico. Cuando un detergente no iónico, TAE<sub>11</sub>, fué el único detergente orgánico presente en la composición detergente, la Lectura EEL fué 16. Una lectura EEL de 34 fué obtenida cuando 55% del TAE<sub>11</sub> fué reemplazado con LAS, un detergente aniónico. La diferencia de 18 unidades EEL entre las telas representa un diferencial de color significativo.

Quando los siguientes detergentes no iónicos son susbtituídos por TAE<sub>11</sub>, los resultados son similares a los tabulados arriba en que hay menos redeposición de sangre sobre el tejido cuando detergentes no iónicos son los únicos detergentes orgánicos en la composición detergente que cuando se utilizan detergentes aniónicos en la composición detergente: óxido de dimetil dodecil fosfina, óxido de dimetil dodecil amina, el producto de condensación de 1 mol de alcohol de sebo y 30 mols de óxido de etileno, el producto de condensación de 1 mol de alcohol de coco con 5,5 mols de óxido de etileno.

Quando los siguientes detergentes aniónicos son substituídos por LAS, se obtienen sustancialmente los mismos resultados tabulados arriba:

- Alquilbenceno sulfonato sódico de cadena ramificada (C<sub>12</sub>)
- Jabón sódico de seco 80%, jabón sódico de coco 20%
- Alquil sulfato de coco
- Alquil sulfato de sebo.

339732<sup>48</sup>-1 25 ABR 1967



La descripción anterior de la invención ha sido presentada describiendo ciertas modalidades preferidas y operables. No se intenta que la invención deba ser así limitada ya que variaciones y modificaciones de la misma serán obvias para aquéllos expertos en el arte, todas las cuales están dentro - del espíritu y alcance de esta invención.

N O T A

10. Descrita suficientemente la naturaleza del invento, así como la manera de realizarlo en la práctica, debe hacerse constar que las disposiciones anteriormente indicadas son susceptibles de modificaciones de detalle en cuanto no alteren su principio fundamental. También se hace constar que el invento corresponde a solicitudes de patentes presentadas en Norteamérica con fechas 25 de abril de 1.966, 25 de abril de 1.966, 6 de marzo de 1.967, y en Alemania con fecha 24 de agosto de 1.966, bajo los números 544.705, 544.846, 620.608 y P 40245 IVc/8i, acciéndose por 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 España, sobre: "PROCEDIMIENTO PARA PREPARAR UNA COMPOSICION DE LAVADO"; caracterizándose por lo siguiente:

25. 1ª.- Procedimiento para preparar una composición de lavado, caracterizado porque se mezcla desde 0,005% hasta 4% aproximadamente de proteasa activa que no contiene enlaces de sulfhidrilo ni de disulfuro y la cual es activa en la escala de

- 49 -  
339731



- pH desde 7 hasta 11 aproximadamente, desde 5% hasta 50% aproximadamente, de un compuesto peroxi, con una mezcla de sal reforzadora alcalina y detergente orgánico en una relación de sal reforzadora a detergente orgánico desde 1:4 hasta 30:1 aproximadamente.
- 5.

- 2ª.- Procedimiento, según la reivindicación 1ª, caracterizado porque el detergente orgánico se elige del grupo consistente en detergentes no-iónicos y detergentes complejos, zwitterionicos, encontrándose la composición substancialmente libre de detergente aniónico.
- 10.

- 3ª.- Procedimiento para preparar una composición de lavado; tal y como queda substancialmente descrito en la presente memoria.

15. Esta memoria consta de cuarenta y nueve hojas escritas a máquina por una sola cara.

Madrid,

25 ABR 1967

THE PROCTER & GAMBLE COMPANY

J. GOMEZ ACEBO Y MODER

p. Firmado: F. Hernández Ruiz