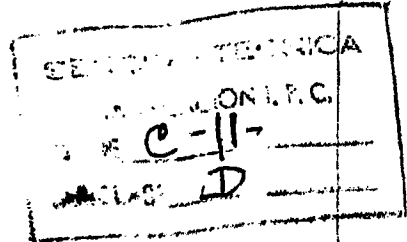


P.- 40.933

U.S. Serial No.
711.203 y 726.571

364329



Memoria descriptiva

13 MAY. 1969



para solicitar PATENTE DE INVENCION por 20 años

a nombre de COLGATE-PALMOLIVE COMPANY

entidad / ~~de nacionalidad~~ norteamericana

con domicilio en 300 Park Avenue, Nueva York, N.Y., Estados Unidos de América

por: "UN PROCEDIMIENTO PARA PREPARAR UNA COMPOSICION PARA ELIMINAR LAS MANCHAS DE LAS TELAS" (Clase Internacional C11d).



Esta invención se refiere a la remoción e eliminación de manchas y a la detergencia.

De acuerdo con un aspecto de esta invención se provee una composición novedosa y altamente efectiva para su uso en el lavado de la ropa comprendiendo una mezcla de una enzima proteolítica, perborato sódico y un activador para el perborato. Sorprendentemente, en la presencia del activador se puede obtener, en un ciclo de lavado corto, y a una temperatura moderada de lavado, no solamente un blanqueo mejorado de esas manchas (por ejemplo, manchas de café y de té) que son usualmente afectadas por las composiciones blanqueantes, sino también la remoción de manchas proteínicas hasta un extremo igual o mejor que el que se obtiene cuando el perborato y el activador son omitidos.

Las enzimas proteolíticas que son empleadas en la presente invención son activas sobre la materia proteínica y catalizan la digestión o degradación de tal materia cuando está presente en una mancha en ropa blanca o telas, en una reacción de hidrólisis. Las enzimas son efectivas a un margen de pH de 4-12, tal como el que reina usualmente en los procedimientos de limpieza con detergente. Además, pueden ser efectivas aún a temperaturas moderadamente altas siempre y cuando la temperatura no las degrade. Algunas enzimas proteolíticas son efectivas hasta 80°C y más. También son efectivas a temperatura ambiente y a menos de 10°C. Ejemplos particulares de enzimas proteolíticas las cuales pueden ser usadas en la presente invención incluyen pepsina, tripsina, quimotripsina, papaina, bromelina, coleginasa, queratinasa, carboxilasa, amino peptidasa,

13 MA



elastasa, subtilisina y aspergillopepidasa A y B. Las enzimas preferidas son las enzimas subtilisina fabricadas y cultivadas a partir de cepas especiales de bacterias que forman esporas, particularmente el Bacillus subtilis.

5 Las metaloproteasas las cuales contienen iones divalentes tales como calcio, magnesio o zinc unidos a sus cadenas de proteina, son de interés particular.

Las preparaciones de enzima son generalmente polvos extremadamente finos, a menudo sustancialmente impalpables. En una preparación típica de enzima en polvo, el diámetro de partícula está principalmente por debajo de 0,15 mm., generalmente por arriba de 0,01 mm., por ejemplo, aproximadamente 0,1 mm; por ejemplo, tanto como el 75% del material puede ser de 0,149 mm. o más pequeño. Por otro lado los gránulos secados por atomización son usualmente de un tamaño de partícula mucho más grande, siendo la porción mayor de los gránulos de por lo menos alrededor de 0,2 mm. de diámetro, por ejemplo, alrededor de 0,3 ó 0,4, o aún 0,5, 1 ó 2 mm.

20 Las preparaciones de enzima están generalmente diluídas con sales tales como las de sulfato de calcio y materiales inertes. Químicamente son típicamente estables en el pH de 5 a 10 y a un pH alcalino de 8,5 a 9 pueden soportar temperaturas de 49°C a 77°C. con una descomposición relativamente pequeña por períodos de tiempo que varían desde 2 horas a temperaturas más altas, a más de 1 día a las temperaturas más bajas. Diferentes enzimas proteolíticas tienen diferentes grados de efectividad para ayudar a la remoción de las manchas de los textiles y ropa blanca.

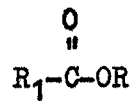


13 MA

Los activadores de perborato son una clase de materiales bien conocidos, descritos por ejemplo en una serie de artículos por Gilbert en Detergent Age, Junio de 1967, páginas 18-20, Julio de 1967, páginas 30-33 y Agosto de 1967, páginas 26, 27 y 67. Los activadores de perborato de gran importancia en la práctica de esta invención son compuestos que son precursores de ácido percarbónico. Como se explica por Gilbert, tales compuestos incluyen los ésteres y anhídridos y amidas de acilo. Ejemplos de activadores apropiados son dados por Gilbert el cual también describe una prueba de adecuación. Entre los activadores que pueden ser usados están los siguientes:

- N-acetilo ftalimida
- N-acetilo succinimida
- 15 cianurato de triacetilo
- N-benzoilo succinimida
- acetato de fenilo
- ácido acetilosalicílico
- N-p-anisoilo succinimida
- 20 N-alfa-naftoil succinimida
- N-beta-naftoil succinimida
- N-benzoilo glutarimida
- N-p-chlorobenzoilo succinimida
- N-benzoilo succinimida
- 25 N-p-chlorobenzoilo-5,5-dimetil hidatoína
- N-o-clorobenzoilo succinimida
- N-p-clorobenzoilo ftalimida

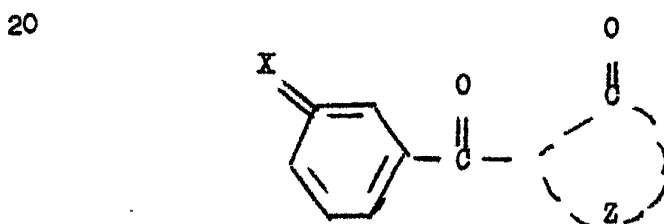
Otros ejemplos de compuestos activadores apropiados del tipo de imida, tanto cíclica como alifática, tienen la siguiente fórmula estructural:



en donde R representa alquilo y preferiblemente alquilo inferior de 1 a 4 átomos de carbono o arilo, tal como fe
 5 nilo y R₁ representa un radical imido unido al N. Por lo tanto, incluidos dentro de la fórmula estructural anterior están los siguientes:

- N-metoxycarbonilo sacarida
- N-metoxycarbonilo ftalimida
- 10 N-etoxycarbonilo ftalimida
- N-metoxycarbonilo-5,5-dimetilo hidantoina
- N-metoxycarbonilo succinimida
- N-fenoxycarbonilo succinimida
- N,N-di-(metoxycarbonilo) acetamida
- 15 N-metoxycarbonilo glutarimida
- 1,3-di-(N-metoxycarbonilo)-hidantoina
- 1,3-di-(N-metoxycarbonilo)-5,5-dimetilo hidantoina.

Otros compuestos activadores apropiados están representa
 dos de acuerdo con la siguiente fórmula estructural



25 en donde X representa halógeno, por ejemplo, cloro, y Z representa los átomos necesarios para completar un núcleo heterocíclico seleccionado del grupo consistente en hidan
 toina y succinimida.

30 Representantes específicos de compuestos de es
 te tipo incluyen, sin una limitación necesaria, los si-

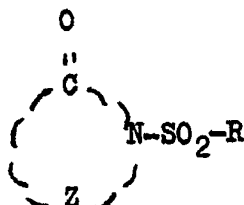


guientes:

N-m-clorobenzoilo-5,5-dimetilo hidantoína

N-m-clorobenzoilsuccinimida

Otro grupo de compuestos activadores comprende imidas cíclicas N-sulfonadas incluyendo aquéllas con la siguiente fórmula estructural:



en donde R representa un alquilo inferior de desde 1 a 4 átomos de carbono y arilo, y Z representa los átomos necesarios para completar un anillo heterocíclico seleccionado del grupo consistente en succinimida y ftalimida.

15 Ejemplos específicos de compuestos de este tipo incluyen, sin una limitación necesaria, los siguientes:

N-bencenosulfonilo ftalimida

N-bencenosulfonilo succinimida

N-metanosulfonilo ftalimida

20 N-metanosulfonilo succinimida

Otra clase de compuestos activadores comprende derivados de cloroformato de alquilo y de arilo, incluyendo, por ejemplo:

metilcloroformato

25 etilcloroformato

fenilcloroformato

Las proporciones de percompuesto, activador y enzima estarán influenciadas por las propiedades físicas y químicas de estos ingredientes, por el tiempo y por la temperatura de las operaciones de lavado o blanqueado, y

30



por el grado de blanqueo deseado.

Un margen preferido de proporciones del perborato es aquel que provea una concentración de percompuesto en el agua de lavar equivalente a 1 a 40 ppm., más preferiblemente de 4 a 25 ppm., por ejemplo, 8 a 20 ppm. de oxígeno disponible; hasta ahora los resultados mejores han sido obtenidos con 20 ppm. En el perborato sódico tetrahidrato ($\text{NaBO}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$) el contenido de oxígeno disponible (o contenido de oxígeno peroxídico) es de alrededor del 10%; es decir, un átomo de oxígeno disponible por molécula de perborato. Las proporciones de perborato para su uso en la fórmula detergente pueden ser por lo tanto rápidamente calculadas si se sabe cuanto de la formulación total debe ser añadido al agua de lavar. Fórmulas comerciales de detergentes son a menudo diseñadas para su uso en proporciones en el margen de 0,1-0,2% en el agua de lavar (por ejemplo a una concentración de 0,15%) una formulación de detergente preferida, conteniendo perborato sódico tetrahidrato, diseñada para ser usada a una concentración de 0,15% en el agua de lavar, contendrá por lo tanto, aproximadamente de 5 a 15% de ese compuesto, correspondiendo aproximadamente a las 8 a 20 ppm. de oxígeno disponible.

Debido a que los activadores individuales varían en su estructura y peso molecular así como en su rendimiento, es conveniente relacionar la cantidad de activador a ser empleada, con el oxígeno disponible que se desee esté presente en el percompuesto particular que está siendo usado. Con compuestos monoacíclicos reactivos, aromáticos, tales como metaclorobenzoildimetilhidantoína



y metalclorobenzoilsuccinimida, se obtiene un blanqueado muy fuerte cuando están presentes cantidades aproximadamente equimoleculares de activador y peroxígeno. El blanqueado es acrecentado con el aumento en la concentración de activador y el mantenimiento de una relación molar de alrededor de 1:1, de activador a peroxígeno presente en el percompuesto. Con el aumento de la relación molar de oxígeno disponible a activador, se obtiene un blanqueado más moderado, particularmente cuando la proporción es mayor de 2:1. Para los compuestos poli-acilados alifáticos reactivos, tales como tetraacetilo etilenodiamina, tetraacetilo hidracina, cianurato de triacetilo, la proporción molar de oxígeno disponible a activador es preferiblemente de 2:1, a pesar de que se pueden emplear proporciones molares mayores (por ejemplo 6:1) o menores (por ejemplo menores de 1:1).

La concentración de enzima puede ser variada ampliamente. Típicamente, la enzima está presente en una cantidad en el margen de 0,001%-4% por peso del total de la formulación de detergente, preferiblemente en el margen de 0,05-1% y lo más preferiblemente en el margen de 0,1 a 0,5%. La proporción óptima de enzima a ser usada en una composición detergente conteniendo percompuesto y activador dependerá, desde luego, del contenido efectivo de enzima de la preparación de enzima. Como con el contenido de percompuesto, la cantidad de enzima a ser usada para manchas susceptibles a la acción enzimática dependerá de varios factores, particularmente tiempo, temperatura y proporciones de percompuesto a activador. Para una enzima teniendo una actividad de alrededor de 1,5



unidades Anson por gramo, un margen preferido de proporciones es uno que dé de 1 a 40 ppm., más preferiblemente de 2 a 8 ppm. de la enzima en el agua de lavar. Esta concentración de 2-8 ppm corresponde a 0,003-0,012 unidades Anson por litro de agua de lavar o, en una formulación detergente diseñada para su uso a una concentración de 1,5 gramos por litro de agua de lavar, de alrededor de 0,002 - 0,008 unidades Anson por gramo de la formulación detergente.

10 La enzima, perborato y activador pueden ser usados juntos, en el agua usada para un pre-enjuague de las ropas sucias, sin que esté presente detergente alguno de superficie activa. Es preferible, sin embargo, el mezclar estos ingredientes en una composición detergente de superficie activa, tal como una composición granular detergente reforzada de alto poder.

El agente de superficie activa el cual puede ser empleado puede ser cualquier compuesto comúnmente usado teniendo propiedades detergentes o de superficie activa. Más preferidos son los compuestos de superficie activa solubles en agua teniendo propiedades aniónicas o no iónicas. Agentes aniónicos de superficie activa incluyen aquellos compuestos detergentes o de superficie activa los cuales contienen un grupo orgánico hidrofóbico y un grupo solubilizante aniónico. Ejemplos típicos de grupos solubilizantes aniónicos son los sulfonatos, sulfatos, carboxilatos, y fosfatos. Ejemplos de detergentes aniónicos apropiados, los cuales caen dentro del alcance de esta invención incluyen los jabones tales como las sales solubles en agua de ácidos grasos superiores o ácidos de



colofonía, tales como los que puede derivarse de grasas, aceites y ceras de origen animal, vegetal o marino, por ejemplo, los jabones sódicos de sebo, grasa, aceite de coco, aceite de resina y mezclas de los mismos; y los detergentes sintéticos sulfatados y sulfonados particularmente aquellos teniendo de 8 a 26, y preferiblemente 12 a 22 átomos de carbono en la molécula.

Como ejemplos de detergentes sintéticos aniónicos apropiados se pueden citar los sulfonatos aromáticos mononucleares de alquilo superior, tales como los alquilo superior benceno sulfonatos conteniendo desde 10 a 16 átomos de carbono en el grupo de alquilo en una cadena recta o ramificada, por ejemplo, las sales sódicas de decilo, undecilo, dodecilo (laurilo), tridecilo, tetradecilo, pentadecilo o hexadecilo benceno sulfonatos y los alquilo superior tolueno, xileno y fenol sulfonatos; alquilo naftaleno sulfonato, diamilo naftaleno sulfonato de amonio y dinonilo naftaleno sulfonato sódico; alcoholes alifáticos sulfatados, tales como los laurilo y hexadecilo sulfatos de sodio, laurisulfato de trietanolamina y oleilo sulfato sódico; éteres de alcoholes sulfatados, tales como sulfatos de laurilo, tridecilo o tetradecilo incluyendo de 2 a 4 grupos de óxido de etileno; aceites, ácidos o ésteres grasos sulfatados y sulfonados, tales como las sales sódicas de aceite de ricino sulfonado y aceite rojo sulfatado; hidroxiamidas sulfatadas, tales como la hidroxietilo lauramida sulfatada; sal sódica de laurilo sulfoacetato; sal sódica de dioctilo sulfosuccinato; y la sal sódica de oleilo metilo taurida.

Otros agentes aniónicos de superficie activa

13 MAY 1967

los cuales pueden ser empleados en la práctica de esta invención incluyen los sulfonatos de olefina, típicamente conteniendo de 8 a 25 átomos de carbono.

5 También incluidos dentro del ámbito de esta invención están los ésteres de ácido sulfúrico de alcoholes polivalentes no completamente esterificados con ácidos grasos superiores, por ejemplo, monosulfato de monoglicérido de aceite de coco, monosulfato de diglicérido de sebo; y los ésteres de ácidos grasos superiores hidroxifulfonados de ácidos alquilol sulfónicos de bajo peso molecular, 10 por ejemplo, ester de ácido oléico del ácido isetiónico.

Agentes no iónicos de superficie activa son aquellos compuestos detergentes o de superficie activa los cuales contienen un grupo hidrofóbico orgánico y un grupo 15 hidrofílico el cual es un producto de reacción de un grupo solubilizante tal como carboxilato, hidroxilo, amido o amino con óxido de etileno o con el producto de polihidratación del mismo, glicol de polietileno.

Como ejemplos de agentes no iónicos de superficie 20 activa se pueden indicar los productos de condensación de alquilo fenoles con óxido de etileno, por ejemplo, el producto de reacción de isooctilo fenol con 6 a 30 unidades de óxido de etileno; los productos de condensación de alquilo tiofenoles con 10 a 15 unidades de óxido de etileno; 25 los productos de condensación de alcoholes grasos superiores, tales como tridecilo alcohol con óxido de etileno; sumandos de óxido de etileno de monoésteres de alcoholes hexavalentes y éteres internos de los mismos, tales como monolaurato de sorbitán, monocleato de sorbitol y monopalmitato de manitán y los productos de condensación de glicol de polipro-



pileno con óxido de etileno.

Pueden también ser empleados agentes catiónicos de superficie activa. Tales agentes son aquellos compuestos detergentes de superficie activa los cuales contienen un grupo hidrofóbico orgánico y un grupo solubilizante ca
5 tiónico. Grupos típicos de solubilizantes catiónicos son los grupos cuaternarios y las aminas.

Como ejemplos de detergentes sintéticos aniónicos apropiados se pueden anotar las diaminas tales como
10 las del tipo $RNHC_2H_4NH_2$ en donde R es un grupo de alquilo de 12 a 22 átomos de carbono, tal como N-aminoetilo estearilo amina y N-aminoetilo miristiloamina; aminas unidas a amidas, tales como aquellas del tipo $R'CONHC_2H_4NH_2$ en donde R' es un grupo de alquilo de 12 a 18 átomos de carbono,
15 tal como una N-amino etiloestearilo amida y N-amino etilo miristilo amida; compuestos de amonio cuaternario en los cuales típicamente uno de los grupos unidos al átomo de nitrógeno es un grupo de alquilo de 12 a 18 átomos de carbono y tres de los grupos unidos al átomo de nitrógeno
20 son grupos de alquilo los cuales contienen de 1 a 3 átomos de carbono, incluyendo grupos de alquilo de 1 a 3 carbonos que llevan sustituyentes inertes, tales como grupos fenilo, y hay presente un anión tal como halógeno, acetato y metosulfato. Detergentes típicos de amonocuaternario son el
25 cloruro de etilo-dimetilo-esterarilo amonio, cloruro de bencilo-dimetilo-estearilo amonio, cloruro de trimetilo-estearilo amonio, bromuro de trimetilo cetilo amonio, cloruro de dimetilo-propilo-miristilo amonio, y los correspondientes metosulfatos y acetatos.

30 Los compuestos de superficie activa los cuales



son usados en los aspectos más preferidos de esta invención son los que tienen propiedades aniónicas o no iónicas. Los compuestos detergentes aniónicos solubles en agua más altamente preferidos son los de amonio y de amonio sustituido (tal como mono-di, y trietanolamina), sales de metal alcalino (tal como sodio y potasio) y de metal alcali notérreo (tal como calcio y magnesio) de alquilo superior benceno, alquilo superior sulfatos, y monoglicéridos de ácidos grasos superiores sulfatos. La sal en particular será apropiadamente seleccionada dependiendo de la fórmula particular y de las proporciones de la misma.

El agente de superficie activa está típicamente presente en una cantidad de 5 al 95% por peso de la composición detergente, preferiblemente del 10 al 25% por peso.

La enzima puede estar presente en forma de polvo, mezclada dentro de la fórmula detergente.

Además de los materiales descritos arriba, la composición detergente de esta invención puede incluir un mejorador de detergencia para el detergente. El mejorador de detergencia puede ser cualquiera de las sales inorgánicas solubles en agua mejoradoras de detergencia comunmente conocidas en la técnica, o puede ser un agente secuestrante orgánico soluble en agua tal como el nitrilotriacetato sódico, o mezclas del mismo.

Las sales inorgánicas solubles en agua, mejoradoras de detergencia pueden ser cualquier sal apropiada de metal alcalino, metal alcalinotérreo, o metal pesado, o combinaciones de las mismas. Sal de amonio o de etanolamonio en una cantidad apropiada puede también ser añadida, pero generalmente son preferidas las sales de sodio y de potasio.



Ejemplos son los fosfatos, silicatos, carbonatos, bicar-
bonatos, boratos, sulfatos y cloruros de sodio y potasio,
solubles en agua. Las sales mejoradoras de detergencia par-
ticularmente preferidas son las sales alcalinas mejoradoras
5 de detergencia, tales como polifosfatos, silicatos y bora-
tos.

En las mezclas solubles en agua de sales inorgá-
nicas mejoradoras de detergencia usadas en las composicio-
nes de detergentes, es a menudo preferido que haya presen-
10 te una mezcla de tripolifosfato sódico y bicarbonato sódico
o potásico, tal como una combinación o mezcla de sales
en la cual la proporción de bicarbonato a tripolifosfato es
seleccionada en el margen de 1:1 a 3:1.

Tanto el tripolifosfato sódico de Fase I como
15 el de Fase II y mezclas de los mismos, pueden ser usados
con éxito en las composiciones. El tripolifosfato comercial
usual consiste principalmente material de la Fase II. El
material comercial de tripolifosfato es usualmente esencial-
mente tripolifosfato, por ejemplo del 87 al 95%, con peque-
20 ñas cantidades, por ejemplo del 4 al 13% de otros fosfatos,
por ejemplo, pirofosfato y ortofosfato. También puede usar-
se el tripolifosfato sódico en su forma hidratada. El or-
tofosfato trisódico puede usarse en las cantidades indica-
das.

25 El bicarbonato de sodio o de potasio es un tam-
pón efectivo del pH. El bicarbonato puede ser incorporado
directamente como bicarbonato anhidro o en forma de un
sesquicarbonato, un hidrato que contiene bicarbonato y
carbonato.

30 Otras sales apropiadas mejoradoras de detergencia



las cuales pueden estar presentes incluyen los silicatos, carbonatos, boratos, cloruros y sulfatos de sodio y potasio, solubles en agua.

5 Generalmente, cuando está presente la sal mejoradora de detergencia, es empleada en una cantidad en el margen de 20 a 90%, preferiblemente al menos el 25% (por ejemplo 35 a 80%) de la composición detergente.

La composición también puede contener aditivos poliméricos, tales como carboximetilcelulosa de sodio o poli (alcohol de vinilo) (por ejemplo en una cantidad del 0,1 al 5%) u otros aditivos poliméricos para inhibir la redeposición de la suciedad. Cantidades pequeñas de abrillantadores ópticos pueden estar presentes, como en las proporciones en el margen de 0,01 al 0,15%; ejemplos de tales abrillantadores son los abrillantadores de estilbena, tales como el 2-sulfo-4-(2-nafto-1,2 triazol) estilbena sódico de 4,4¹-bis (4-anilino-6-morfolino-s-triazina-2-11 amino) estilbena disulfonato disódico 4,4¹-bis(4,6-dianilino-s-triazina-2il-amino) estilbena disulfonato disódico; y los abrillantadores de oxazol, teniendo por ejemplo una estructura de 1-fenilo-2-benzoxaol etileno. También pueden ser incluidos perfumes, agentes colorantes y conservadores.

25 Activador, enzima y perborato pueden ser añadidos en forma de polvo a la composición detergente y mezclados con la misma, como por un mezclado en seco. Para mejorar la estabilidad de las composiciones, uno o más de estos ingredientes puede ser protegido de la atmósfera o del contacto con los otros. Está dentro del ancho alcance de esta invención el suministrar paquetes separados (por ejem



plo, en envolturas resistentes a la humedad) de estos ingredientes para su adición al agua de lavar.

Las composiciones de esta invención pueden ser usadas para lavar durante períodos cortos, por ejemplo de 5 a 45 minutos, en agua fresca, por ejemplo a 26,7 - 37,8°C. o en agua tibia o caliente, por ejemplo a 43°, 49°, 60° o 71°C. o aún en agua hirviendo o casi hirviendo. También pueden ser usados, si desea, para remojo por períodos largos a temperatura ambiente o en agua caliente, por ejemplo, remojando varias horas o durante toda la noche.

Los siguientes ejemplos son dados para ilustrar aún más esta invención. En estos ejemplos, como en el resto de la solicitud todas las proporciones son por peso a no ser que se indique lo contrario.

15

Ejemplo 1

(A) Una composición detergente contiene los siguientes ingredientes: 10% de detergente no iónico consistente en un alcohol primario con un promedio de 14 a 15 átomos de carbono etoxilado con un promedio de 11 moles de óxido de etileno por mol de alcohol (Shell "Neodol 45-11"); 30% de tripolifosfato pentasódico anhidro (designado como "TPP" más abajo); 5% de monohidrato de nitrilotriacetato trisódico (designado como "NTA" más abajo); 0,5% de carboximetilcelulosa de sodio (designada como "CMC" más abajo); 0,8% de la preparación comercial de enzima subtilisina proteolítica conocida como "Alcalasa"; 16% de perborato sódico ($\text{Na BO}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$); 24% de meta-clorobenzoildimetilhidantoína (un activador para el perborato); siendo el resto sulfato sódico. En esta composición la proporción de mo

25

30



les de perborato a activador es de alrededor de 1:1 (específicamente es de 1,1:1).

La composición es usada para el lavado de telas estandar manchadas con cacao y telas estandar manchadas con té y café a 50°C por un período de 10 minutos, usando 1 gramo de la composición por litro de agua en un Terg-O-Tómetro. La efectividad de esta composición es determinada por lecturas de reflectancia ("RD") sobre las telas antes y después de lavadas, usando un Medidor de Diferencia de Color Gardner para las medidas. La diferencia de reflectancia antes y después del lavado está indicada como " Δ Rd". El cacao es una sustancia proteínica y una tela manchada con cacao es un material comunmente usado para comprobar la efectividad de los detergentes para remover las manchas de proteína.

Para comparar, las mismas pruebas de lavado son hechas en composiciones por lo demás completamente idénticas, (B) no conteniendo enzima, perborato o activador; (C) conteniendo enzima, pero no perborato ni activador; y (D) conteniendo la enzima más un blanqueador comercial que da iones hipoclorosos (específicamente una mezcla de 4/5 de dicloroisocianurato de potasio ("KDCC") y 1/5 de ácido tricloroisocianúrico ("TCCA"). Los resultados son dados abajo:

<u>Composición</u>	<u>A</u>	<u>B</u>	<u>C</u>	<u>D</u>
Detergente	10%	10%	10%	10%
TPP	30%	30%	30%	30%
NTA	5%	5%	5%	5%
CMC	0,5%	0,5%	0,5%	0,5%
Enzima subtilisina (Alcalasa)	0,8%	—	0,8%	0,8%



<u>Composición</u>		<u>A</u>	<u>B</u>	<u>C</u>	<u>D</u>
	Perborato	16%	--	--	--
	Activador	24,8%	--	--	--
	KDCC-TCCA	-	--	--	18,1%
5	Na ₂ SO ₄	C.S.	C.S.	C.S.	C.S.
	<u>Δ Rd</u>				
	Para telas manchadas con cacao	+13,4	+7,6	+11,0	+4,8
	Para telas manchadas con café y té	+ 8,0	+0,1	+ 0,4	+8,2

10 Los resultados dados anteriormente muestran que en la adición del perborato más el activador a la composición conteniendo enzima, hay una marcada mejoría en la de

15 tergenia para la mancha de proteína, aún en el período corto de 10 minutos, a una temperatura moderada de lavado.

20 En contraste cuando otro agente fuertemente oxidante (el blanqueante de cloro, KDCC-TCCA) es usado con la enzima, la efectividad de remoción de la mancha de proteína se re

 duce a un nivel incluso por debajo del nivel obtenido con una composición libre de enzima. La composición de activa

 dor-perborato-enzima es también altamente efectiva para la remoción de manchas de té y café.

Ejemplo 2

25 En este Ejemplo, una enzima, perborato sódico y activador son mezclados en seco con una fórmula de detergente secado por atomización, teniendo la siguiente composición: 12,6% de tridecibencenosulfonato sódico lineal (ingrediente activo); 11,6% de alcohol de sebo sulfato sódico (ingrediente activo); 35,8% de TPP; silicato sódico

30 (de una proporción de Na₂O: SiO₂ de 1:2,35) 6,3%; 0,5% de



CMC; 0,2% de polialcohol de vinilo; 8,9% de agua (incluyendo agua de hidratación); resto Na_2SO_4 . Dos mezclas son preparadas, de las siguientes composiciones en partes por peso:

5	<u>Composición.</u>	<u>A</u>	<u>B</u>
	Fórmula de detergente secado por atomización	1,5	1,5
	Enzima subtilisina (Alcalasa)	0,008	
	Proteasa-Amilasa (Monzyme)		0,002
	Activador del Ejemplo 1	0,248	0,248
10	Perborato sódico	0,16	0,16

Ejemplo 3

Se repiten los Ejemplos 2 A y B excepto que el detergente secado por atomización tiene una composición diferente y es hecho de la siguiente manera: En una amasadora se mezclan en el orden dado 139 partes de agua, 213 partes de una lechada acuosa conteniendo alrededor de 44% de tridecilobencenosulfonato sódico lineal, 109,3 partes de sulfato sódico anhidro, 4,4 partes de bórax, 0,13 partes de antioxidante fenólico (Iphol 033), 71,4 partes de silicato sódico acuoso de una concentración de 43,5% (en el cual la proporción molar de $\text{Na}_2\text{O}:\text{SiO}_2$ es de 1:2,35), y 157 partes de tripolifosfato pentasódico anhidro. La mezcla acuosa es secada por atomización para dar una composición granular de los ingredientes anteriores teniendo un contenido total de humedad de alrededor de 8-1/2% (incluyendo agua de hidratación).

Ejemplo 4

30 En este Ejemplo se usan composiciones como se

describen en el Ejemplo 1A, excepto que el activador es (A) 11,9% de tetraacetilo etileno diamina o (B) 10,4% de tetraacetilo hidrzina, o (C) 13,3% de triacetilocianurato. Para hacer una comparación también se usan composiciones (D) no conteniendo activador y (E) no conteniendo activador ni perborato.

Las composiciones son usadas para remojar telas estandar manchadas con cacao y con té y café, usando 1 gramo de la composición por litro de agua. El agua está inicialmente a 50°C y se enfría hasta la temperatura ambiente (alrededor de 24°C) durante el período de remojo, el cual se continua durante 18 horas. Las telas de ensayo son retiradas y son secadas obteniéndose los valores de Δ Rd.

Los resultados son tabulados abajo:

Composición	A	B	C	D	E
Detergente	10%	10%	10%	10%	10%
TPP	30%	30%	30%	30%	30%
NTA	5%	5%	5%	5%	5%
CMC	0,5%	0,5%	0,5%	0,5%	0,5%
Enzima subtilisina (Alcalasa)	0,8%	0,8%	0,8%	0,8%	0,8%
Perborato	16%	16%	16%	16%	--
Proporción molar de perborato a activadores	2:1	2:1	2:1	sin act.	--
Na_2SO_4	C.S	C.S	C.S	C.S	C.S
Δ Rd					
Para telas manchadas con cacao	+10,1	+10,9	+13,2	+5,2	+10,2
Para telas manchadas con café y té	+5,9	+5,5	+6,5	+1,7	+2,7



Estos resultados indican que la adición del perborato a una composición conteniendo enzima en una prueba de remojo da resultados más pobres que cuando el perborato está ausente, tanto para la mancha conteniendo proteína como para la mancha de café y té. La adición del activador mejora la remoción de la mancha no solamente para la mancha de café y té, sino también para la mancha de proteína.

Una composición preparada como en el Ejemplo 4A es probada en el almacenamiento, sometiéndola por 3 días a una temperatura de 50°C en una envase herméticamente cerrado. Durante este período se desarrolla muy poco o casi ninguno, olor indeseable. Pruebas de remojo con telas estándar manchadas con cacao y con café y té daban resultados sustancialmente idénticos para la composición antes del envejecimiento por 3 días a 50°C y después de tal envejecimiento.

Ejemplo 5

Se preparan tres composiciones separadas como en el Ejemplo 1A, usando tetraacetilo etilendiamina (es decir, N, N, N', N'-tetra acetilo etileno diamina) como activador en cada caso, con los siguientes otros cambios:

A. La cantidad de activador es cambiada a 11,9% y la cantidad de TPP es cambiada a 54,5%.

B. La cantidad de activador es cambiada a 8,9% y la cantidad de perborato es cambiada a 12,0%.

C. La cantidad de activador es cambiada a 7,4% y la cantidad de perborato es cambiada a 10,0%.

30

Ejemplo 6



81,8 partes de un detergente reforzado o de de
tergencia mejorada, secado por atomización, son mezcladas
con 0,8 parte de la enzima de subtilisina, 7,4 partes de
tetra acetilo etilenodiamina y 10 partes de perborato só-
5 dico. La fórmula secada por atomización contiene 10,5% de
tridecilocenosulfonato sódico lineal, 51% de tripolifos-
fato pentasódico, 6% de silicato sódico (proporción molar
de $\text{Na}_2\text{O}:\text{SiO}_2$ de 1:2,35), 8,5% de cloruro de sodio, 13% de
10 sulfato sódico, 10% de humedad (incluyendo agua de hidra-
tación) y alrededor de 1% de abrillantadores fluorescentes.

La composición resultante es probada, usando las
pruebas de lavado descritas en el Ejemplo 1. Los resultados,
en términos de ΔRd , para las telas manchadas con cacao y
con café y té, son encontrados sustancialmente mejores que
15 los de las mismas pruebas usando la misma composición excep-
to sin perborato ni activador (siendo reemplazados estos
por una cantidad igual de sulfato sódico); estos resulta-
dos son a su vez sustancialmente mejores (en términos de
remoción de manchas de cacao) que cuando la misma composi-
20 ción es usada sin ninguna enzima, perborato ni activador
(siendo reemplazados estos por un peso igual de sulfato
sódico).

La composición es también sometida a una prueba
de remojo, cómo se describe en el Ejemplo 4. Los resulta-
25 dos, en términos de ΔRd , para las telas manchadas con ca-
cao y con café y té, son encontrados sustancialmente mejo-
res que los de las mismas pruebas usando la misma composi-
ción excepto sin perborato ni activador (siendo reempla \underline{z} -
dos estos por un peso igual de sulfato sódico); estos resul-
30 tados son a su vez sustancialmente mejores que cuando la



13

misma composición es usada sin ninguna enzima, perborato ni activador (siendo reemplazados estos por un peso igual de sulfato sódico). En el mismo tipo de prueba de remojo, hecha después de que las composiciones han sido envejecidas por 3 días a 50°C, en envases herméticamente cerrados, se observa una superioridad similar para la composición conteniendo enzima, con perborato más activador.

Ejemplo 7

Se repite el Ejemplo 1A, excepto que la composición contiene 100 partes del detergente del Ejemplo 1, 300 partes del TPP, 50 partes del NTA, 5 partes del CMC, 240 partes del perborato sódico y 371 partes de m-clorobenzoil succinimida como activador.

Ejemplo 8

Se repite el Ejemplo 1A usando, en lugar del activador y del perborato, 25% de ácido m-cloroperbenzónico sólido.

Ejemplo 9

Se repite el Ejemplo 4 excepto que la cantidad de perborato es de 8% y el activador es m-clorobenzoildimetilhidantoína, presente en una cantidad de 13,9% (una proporción molar de perborato a activador de 1:1). Se obtienen valores de ΔR_d de +15,4 (para telas con manchas de cacao) y de +6,9 (para telas con manchas de café y té).

La enzima subtilisina "Alcalasa" usada en los Ejemplos anteriores está caracterizada por tener su máxima actividad proteolítica a un pH de 8-9. Esta actividad me-



dida en la enzima comercial asequible de Novo Industri
A/S, Copenhagen, Dinamarca, es de alrededor de 1,5 Unida-
des Anson por gramo de la enzima. La enzima comercial es
un extracto crudo de un cultivo de bacillus subtilis y
5 contiene alrededor del 6% de material proteolítico puro
cristalizado.

La "Mozyme" usada en los Ejemplos 2 y 3 es una
mezcla de proteasas neutras y alcalinas (estando presen-
te la proteasa neutra en la cantidad mayor) conteniendo
10 también amilasa; su suministrador la Monsanto Chemical
Co. afirma que su actividad proteolítica es de alrededor
de un millón de unidades por gramo.

En cada uno de los Ejemplos dados arriba se u-
sa el tetrahidrato de perborato sódico; otras formas de
15 perborato sódico, tales como el monohidrato, pueden sug-
tituirlo en cada caso.

El pH del líquido de lavar en los Ejemplos d a-
dos anteriormente, medido en cada caso después de que se
completa la prueba de lavado, está usualmente dentro del
20 margen de alrededor de 8 a alrededor de 9.

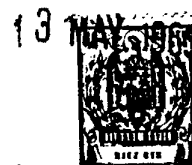
A pesar de que la invención encuentra su mayor
utilidad cuando se emplea perborato sódico, otros perbo-
ratos (tales como $\text{LiBO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $\text{LiBO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$, $\text{KBO}_3 \cdot 1/2\text{H}_2\text{O}$ o
perboratos de calcio o bario) pueden ser usados en lugar
25 de todo o de parte del perborato sódico. También otros
agentes que convierten el activador normalmente estable
en un ácido percarboxílico (o en sales del mismo) en el
agua de lavar, pueden ser usados en lugar del perborato,
por ejemplo, percarbonatos o perfosfatos.

30 Está dentro del alcance más general de la in-



vención el usar un ácido percarboxílico (es decir, peroxi-
carboxílico), particularmente un ácido percarboxílico só
lido, en lugar de la combinación de perborato y activa-
dor. Entre tales ácidos percarboxílicos están los áci-
5 dos peroxibenzoicos, particularmente aquellos teniendo
sustituyentes de cloro o nitro (por ejemplo, ácido m-clo
roperoxibenzoico, como está ilustrado en el Ejemplo 6
dado arriba o ácido 2,4-dicloroperoxibenzóico). Estos á
cidos pueden ser protegidos contra la deterioración en
10 el almacenamiento convirtiéndolos en pelotillas, prefe-
riblemente con un agente aglomerante o de recubrimiento,
tal como una cera parafínica que se derrite a bajas tem-
peraturas.

Como se ha indicado arriba, las composiciones
15 de la invención conteniendo enzimas proteolíticas han da-
do resultados sobresalientes. También como se muestra en
los Ejemplos 2 y 3, una enzima proteolítica mezclada con
una amilasa ("Mozyne") también puede ser empleada. Está
dentro del más amplio alcance de la invención el usar o
20 tras enzimas en lugar de o junto con las enzimas proteo-
líticas. Por lo tanto, tales enzimas que atacan las man-
chas (tales como las amilasas microbianas) u otras car-
bohidrasas (por ejemplo, matasa, sacarasa, pectinasa, li-
sozima o glicosidasas) o las lipasas, tales como lipasas
25 microbianas, lipasa pancreática, lipasas vegetales o li-
pasas gástrica, pueden ser usadas. Específicamente en la
composición del Ejemplo 1A, la "Alcalasa" puede ser re-
emplazada por entero (o en parte) peso por peso con (a)
un concentrado de amilasa bacteriana Novo teniendo una
30 concentración de 397.000 unidades de amilasa Novo por



gramo o (b) Lipasa P de Pfizer, una lipasa pancreática
teniendo una concentración de 250 unidades de lipasa por
gramo.

5 Especialmente para su uso en areas en donde el
agua tiene un contenido relativamente alto de metal pesa-
do, es a menudo deseable que haya presente un compuesto
que actúe como un estabilizador contra un tipo indesea-
ble de descomposición del perborato. Entre tales compues-
tos están las sales sódicas de ácido dietilenotriamina
10 pentaacético, ácido etileno diamino tetraacético, ácido
hidroxietil-etilenodiamino triacético o ácido nitrilotriá-
cético. El silicato de magnesio también puede estar pre-
sente para ayudar en el efecto estabilizador. Cantidades
menores de estos agentes, por ejemplo 5%, 1%, o menos,
15 son efectivas,

Esta solicitud que corresponde a las presenta-
das en los Estados Unidos de América el 7 de marzo de
1968, N° 711.203 y 3 de Mayo de 1968 N° 726.571, se aco-
ge a los beneficios del artículo 51 del vigente Estatu-
20 to sobre Propiedad Industrial.

25

- N O T A -

30

Los puntos de invención propia y nueva que se
presentan para que sean objeto de esta solicitud de Pa-

9.5.69

- 26 -

700
tente de Invención, por VEINTE años en España, son los siguientes:



5 1.- Un procedimiento para preparar una composición para eliminar las manchas de las telas, que comprende incorporar un percompuesto, un activador para el mismo y una enzima, cada uno en forma de polvo, a una composición detergente y mezclar en seco los componentes añadidos con la composición detergente.

10 2.- Un procedimiento como el de la reivindicación 1, en el cual la enzima es una proteasa y dicho percompuesto es un perborato.

15 3.- Un procedimiento como el de las reivindicaciones 1 y 2, en el cual el perborato es perborato sódico y el activador es seleccionado del grupo que consiste en un éster carboxílico activador, un anhídrido carboxílico activador y una amida de acilo carboxílico activadora.

20 4.- Un procedimiento como el de la reivindicación 3, en el cual el activador es un compuesto de benzofilo.

5.- Un procedimiento como el de la reivindicación 4, en el cual el activador es meta-clorobenzoil dimetilhidantoina.

25 6.- Un procedimiento como el de la reivindicación 4, en el cual el activador es una amida de poliácilo.

30 7.- Un procedimiento como el de la reivindicación 4, en el cual el activador es una amida de poliácilo que tiene un par de grupos de ácido carboxílico en un solo átomo de nitrógeno.



8.- Un procedimiento como el de la reivindicación 7, en el cual los grupos acilo son acetilo.

5 9.- Un procedimiento como el de la reivindicación 8, en el cual el activador es N,N,N', N'-tetra-acetilo etileno diamina.

10.- Un procedimiento como el de cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, que contiene un detergente orgánico de superficie activa.

10 11.- Un procedimiento como el de la reivindicación 10, que contiene un detergente orgánico no iónico de superficie activa.

12.- Un procedimiento como el de la reivindicación 10, que contiene un detergente orgánico aniónico de superficie activa.

15 13.- Un procedimiento para preparar una composición para eliminar las manchas de las telas que comprende añadir una enzima proteolítica y un material seleccionado del grupo que consiste en un compuesto que suministra un ácido percarboxílico y una sal del mismo cuando
20 la composición es incorporada al agua de lavar, cada uno de ellos en forma de polvo a una composición detergente, y mezclar en seco los componentes añadidos con la composición detergente.

25 14.- Un procedimiento como el de la reivindicación 13, en el cual dicho material es un ácido cloroperoxibenzóico previamente formado.

15.- Un procedimiento para preparar una composición para eliminar las manchas de las telas.

30

364,329

10/1



Tal y como se ha descrito en la Memoria que antecede y con los fines que se han especificado.

Esta Memoria consta de veintinueve hojas escritas a máquina por una sola cara.

5

Madrid,

10/10/33

P.A.