

P.- 44.585

379171

Italian Serial  
Nº 38032/69

22 DIC. 1970



**Memoria descriptiva**

|                        |
|------------------------|
| SECCION TECNICA        |
| CLASIFICACION I. P. C. |
| CLASE <u>C.11</u>      |
| SUBCLASE <u>D</u>      |

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 PRODUCIR UN PRODUCTO ENZIMATICO GRANULAR" (Clase Internacional C07g C11d)

14.12.70

22 Dic.



Esta invención se refiere a un método para preparar una composición granular que contiene enzimas, que fluye libremente y que no se desintegra espontáneamente a polvo, que tiene alta actividad de enzima y el método para usar la composición en la fabricación de productos detergentes que contengan enzima.

Enzimas en polvo han sido empleadas en composiciones detergentes de remojo y lavado ya que son particularmente efectivas contra diversas manchas comunes que se fijan en los tejidos y ropa para lavar. En particular las enzimas proteolíticas, las cuales poseen la facultad de digerir y degradar materia proteínica, son efectivas en eliminar de los tejidos y ropa para lavar manchas proteínicas tales como sangre, sudor, leche, chocolate, salsa de carne y otros, salsas y similares. Esta digestión o degradación de materia proteínica facilita la eliminación de la suciedad por el detergente. Las amilasas y lipasas son también útiles en la limpieza con detergentes.

Sin embargo, el uso de enzimas en polvo en tales composiciones ha dado como resultado ciertos problemas incluyendo la presencia de una cantidad excesiva de polvo. Algunos individuos experimentan reacciones alérgicas al polvo de la enzima. Además, las composiciones detergentes que contienen enzimas han estado sujetas a decoloración, formación de olor indeseable y aterronamiento. Finalmente, la enzima estaba sujeta a degradación térmica durante la etapa de aglomeración de la técnica anterior ya que se encontraron temperaturas por encima de 35° C cada vez que la sal hidratable era substancialmente hidratada por completo.

379171

14.12.70

22 DIC.



Para obviar o hacer mínimo el problema de la desintegración espontánea en polvo, se ha sugerido granular diversos compuestos, los cuales son sales comunes mejoradoras de detergencia en su forma hidratable, con enzimas. Generalmente esto se hace poniendo en contacto la enzima con una sal anhidra o parcialmente hidratada y añadiendo agua en una cantidad suficiente para hidratar parcialmente la sal. Sin embargo, tal producto todavía tiende a exhibir niveles altos de desintegración espontánea en polvo. Además, tal granulación por agua da como resultado altas temperaturas de granulación y un sobrecalentamiento local en la mezcla de granulación con un efecto consecuentemente adverso sobre la actividad de la enzima.

Esta invención proporciona una composición granular estable, que fluye libremente y que no se desintegra espontáneamente en polvo en la cual la degradación térmica del componente de enzima está minimizada. Otro objeto de esta invención es la producción de un detergente para lavar que contiene enzima el cual substancialmente no se desintegra espontáneamente en polvo.

El procedimiento descrito hace mínima la degradación térmica de enzimas durante la etapa de granulación y produce un producto substancialmente que no se desintegra espontáneamente en polvo. Usando hielo en partículas como agente de granulación para la enzima y sal hidratable en lugar de agua líquida, una porción del calor de la hidratación es absorbido por el hielo para cambiar del estado sólido al líquido. Así, solamente una porción del calor producido durante la reacción exotérmica de hidratación está disponible para aumentar la temperatura del producto resul-



tante. Por lo tanto, puede ser evitados temperaturas altas de granulación y sobrecalentamiento local durante la etapa de granulación, haciendo mínimo con ello la degradación térmica de la enzima sensible al calor de tal modo que se mantiene una actividad enzimática alta.

Una característica importante del procedimiento descrito es la etapa de usar partículas de hielo para granular la mezcla de enzima y sal mejoradora de detergencia hidratable. Usando el hielo en partículas como agente de granulación la temperatura de la etapa de granulación es mantenida por debajo de 30° C. y la degradación térmica del material enzimático es minimizada; mientras que en la técnica anterior no pueden ser evitados los procedimientos con temperaturas altas ya que la transferencia de calor de los sólidos de granulación es demasiado baja para transferir con efectividad el calor de hidratación de la sal hidratable de los sólidos de granulación a un medio refrigerante. Además, el procedimiento descrito también produce un producto que tiene tendencias más bajas a desintegrarse espontáneamente en polvo.

De acuerdo con ciertos de sus aspectos, esta invención se refiere a un procedimiento para producir un producto granular de enzima que comprende granular enzima en partículas con una sal mejoradora de detergencia en partículas, hidratable, en presencia de partículas de hielo. La cantidad de hielo que es añadida para granular la mezcla de enzima y sal hidratable, debe ser efectiva para unir la enzima a la sal y eliminar substancialmente el polvo de enzima mientras se mantiene temperaturas de granulación por debajo de 30° C. La cantidad específica de hielo usada es



22 DIC

variable y depende de las proporciones relativas de enzima y sales hidratables así como del grado de hidratación de las sales mejoradoras de detergencia cuando se usan sales mejoradoras de detergencia parcialmente hidratadas.

5 Generalmente la cantidad de hielo usada será suficiente para producir una sal hidratada que contiene del 95 al 130% del peso calculado de agua en un hidrato estable de la sal hidratable. Por ejemplo, cuando la sal hidratable es tripolifosfato sódico anhidro, son requeridas 0,294

10 partes en peso de hielo por cada parte en peso de tripolifosfato anhidro para producir el hexahidrato calculado, estable, de tripolifosfato sódico. Aunque puede estar presente, agua en exceso de la cantidad calculada de agua en el hidrato estable el exceso de agua presente está necesariamente limitado por el requisito de que se produzca un

15 producto substancialmente seco que fluya libremente. Correspondientemente, la cantidad de agua debe ser integrada con los variables antes mencionados para lograr el producto deseado.

20 Las partículas de hielo que son empleadas en calidad de agente de granulación generalmente tienen un tamaño de partícula de 0,1 mm. a 10,0 mm. y, preferiblemente, un tamaño de 0,5 mm a 5,0 mm. Partículas de hielo de los

25 tamaños antes mencionados exhiben un area de superficie suficiente para asegurar una reacción homogénea de hidratación y, al mismo tiempo, son suficiente grandes para proveer una reserva suficiente de hielo durante el periodo de mezclado para la absorción de una porción del calor de hidratación. Así, el tamaño reducido de partícula de hielo

30 es esencial para asegurar una hidratación substancialmente

22 DIC. 1970



homogenea y controlada bajo condiciones en las cuales las temperaturas pueden ser mantenidas por debajo de 30°C, preferiblemente dentro del margen de 20°C a 28°C.

5 El período de mezclado durante la etapa de granulación es variable y puede ser integrado con las proporciones de la sal hidratable y la preparación de enzimas, el grado de hidratación de la sal hidratable, la proporción y tamaño de partículas del hielo, y el grado de mezclado. Generalmente se requiere un período de mezclado de  
10 2 a 10 minutos, preferiblemente de 3 a 5 minutos, para fundir completamente el hielo y para dispersar substancialmente de modo homogéneo el hielo fundido a través de la mezcla de sal hidratable enzima, de tal manera que se produzca un granulo que contiene enzima substancialmente seco, que  
15 no se desintegre espontaneamente en polvo y que tiene el tamaño deseado de partícula.

El procedimiento de la invención puede ser llevado a cabo premezclando la preparación de enzima y sal hidratable en un mezclador de polvo y granulando la premezcla en un mezclador granulante con agitación o añadiendo  
20 simultáneamente la preparación de enzima, la sal hidratable y las partículas de hielo en el mezclador granulante. El mezclador granulante puede ser el mezclador bien conocido Hebart (cuyas cuchillas mezcladoras giras alrededor del  
25 eje de cuchillas y también se mueven en un paso circular alrededor del eje de la vasija mezcladora y próximo a la pared cilíndrica interior de la vasija mezcladora) que ha dado cuentas más pequeñas que usando el mezclador convencional Day (cuyas cuchillas de mezclado helicoidales  
30 también se mueven en un paso circular alrededor del eje

14.12.70

379171

22 DIC. 1970



de la vasija mezcladora y proximo a su pared interna cilindrica, pero no giran alrededor del eje de las cuchillas.) Otro mezclador granulante que puede ser usado es el Patterson y Kelly Twin Shell Blender (de doble casco) (cuya acción mezcladora se logra girando la vasija en forma de V alrededor de un eje horizontal para obtener una dispersión del hielo en partículas a través de la mezcla que se mueve, de enzima y sal inorgánica hidratable.) Otros mezcladores granulantes apropiados son los cazos granulantes usados tradicionalmente en la industria farmacéutica y los tambores granulantes usados en la preparación de fertilizantes granulares.

Preferiblemente el procedimiento es llevado a cabo de tal forma que se produzcan cuentas o granulos los cuales pasan a través de una malla de abertura de 2 mm, y más preferiblemente a través de una malla de abertura de 0,84 mm, y son retenidos en una malla de abertura de 0,177 mm, estando las cuentas o gránulos dentro de ese margen de tamaño más preferiblemente en una proporción principal (y siendo más preferiblemente por lo menos el 70%, por ejemplo del 70 al 85%, del peso total del producto).

En la forma preferida de la invención, la enzima comprende una enzima proteolítica que es activa sobre materia proteínica y cataliza la digestión o degradación de tal materia cuando la misma está presente en forma de manchas en telas o en ropa blanca, en una reacción de hidrólisis. Generalmente las enzimas son efectivas en un margen de pH de 4 a 12, y son efectivas aún para el uso de temperaturas moderadamente altas. También son efectivas a temperaturas ambientes y temperaturas por encima de 10°C. Ejem

22 DIC. 1970



5 plos en particular de enzimas proteolíticas las cuales pueden ser usadas en la presente invención, incluyen pepsina, tripsina, quimotripsina, papaína, bromelina, coeliginasa, queratinasa, carboxilasa, amino peptidasa, elastasa, subtilisin y aspergillopepidasa A y B. Las enzimas preferidas son las enzimas subtilisin fabricadas y cultivadas a partir de cepas especiales de bacterias que forman esporas particularmente bacillus subtilis.

10 Las enzimas proteolíticas tales como Alcalasa, Maxatasa, Protease AP, Proteasa ATP 40, Proteasa ATP 120, Proteasa L-252 y Proteasa L-423 están entre aquellas enzimas derivadas de cepas de bacillus que forman esporas, tales como el bacillus subtilis.

15 Las distintas enzimas proteolíticas tienen diferentes grados de efectividad en favorecer la eliminación de las manchas de los tejidos y la ropa blanca. Particularmente preferidas como enzimas que eliminan las manchas son las enzimas subtilisin.

20 Las metaloproteasas que contienen iones divalentes tales como calcio, magnesio, o zinc unidos a sus cadenas proteínicas son también de interés.

25 Las preparaciones enzimáticas son generalmente polvos extremadamente finos. En una preparación típica de enzima en polvo el tamaño de partícula generalmente varía desde 0,01 mm. a 0,15 mm. por ejemplo 0,1 mm. y tanto como el 75% del material puede pasar a través de un tamiz con una malla de 0,149 mm. de abertura. Por otro lado, los granulos secados por atomización son usualmente de un tamaño de partícula mucho mayor siendo la porción mayor de los granulos desde 0,2 mm a 2,0 mm. de diámetro.

30

14.12.70

22 Oct 1970



Las preparaciones de enzimas están generalmente diluidas con sales inorgánicas, por ejemplo, con sales de metal alcalino y metal alcalinoterreo. Típicamente la enzima comprende desde del 1 al 80% en peso de la preparación de enzima. Por ejemplo, un material típico de enzima de Alcalasa tiene un análisis (en peso) de 6,5% de enzima, 4% de agua, 70% de cloruro de sodio, 15,5% de sulfato sódico, 3,5% de sulfato de calcio, y 0,5% de impurezas orgánicas. Químicamente son típicamente estables en el margen de pH de 5 a 10, particularmente en un pH alcalino de 8,0 a 9. Generalmente son efectivas contra diversos tipos de suciedad en un medio acuoso que tiene una temperatura de 20° C. a 80° C. Naturalmente, las diferentes enzimas proteolíticas tienen grados diferentes de efectividad en favorecer la eliminación de manchas específicas de los tejidos y la ropa blanca.

En lugar de la enzima proteolítica, o en adición a la misma, puede estar presente una amilasa tal como una amilasa bacteriana del tipo alfa (por ejemplo obtenida por la fermentación de *B. subtilis*). Una mezcla muy apropiada de enzima contiene tanto una amilasa bacteriana del tipo alfa como una proteasa alcalina, preferiblemente en proporciones para suministrar de 100.000 a 400.000 unidades Novo de alfa-amilasa por unidad Anson de dicha proteasa alcalina.

Sobre una base sólida, por ejemplo, sobre una base libre de agua, el contenido de preparación de enzima de los gránulos o cuentas puede ser variado ampliamente y generalmente estará en el margen del 2 al 50 % en peso de la preparación de enzima o del 0,1 % al 4 % en peso de la enzi-

22 Dic. 1970



ma activa. Cuando la preparación de enzima en partículas tiene un contenido de proteasa alcalina de 1,5 unidades Anson por gramo, este margen desde luego representa unas 3 a 75 unidades Anson por 100 gramos de gránulos o cuentas.

5 La invención encuentra su mayor utilidad, sin embargo, en la fabricación de gránulos o cuentas las cuales tienen un contenido relativamente alto de preparación enzimática, conteniendo por lo menos el 10 % en peso de la preparación enzimática (correspondiendo, por ejemplo, por lo menos a  
10 15 unidades Anson por 100 gramos de los gránulos) y preferiblemente por lo menos el 15 % en peso. En el producto final de lavado, preparado por ejemplo mezclando las cuentas o gránulos que contienen enzima con otro material granular (tal como granulos esponjosos de baja densidad o  
15 cuentas huecas secadas por atomización), el contenido de la preparación enzimática en polvo es mucho menor, por ejemplo en el margen de 0,10 % a 4,0 %, preferiblemente alrededor de 0,3 % al 2,0 %.

La cantidad del producto enzimático granular presente en la composición detergente dependerá, desde  
20 luego, hasta cierto grado de la cantidad de la composición detergente que ha de ser añadida al agua de lavar. Para las composiciones detergentes las cuales van a ser usadas a concentraciones de, por ejemplo, 0,15 % en el agua de  
25 lavar de una máquina lavadora casera, una cantidad apropiada de producto enzimático granular es tal que proporcione 1 unidad Anson de la proteasa alcalina por cada 100 a 500 gramos (por ejemplo, 200 a 400) de la composición detergente. Por lo tanto, en una composición detergente de lavandería de trabajo pesado, la composición granular, que contie-

14.12.70

- 10 -

379171

22 DIC.



ne enzima formará del 0,3 % al 30 % en peso y el resto será una mezcla de detergente orgánico sintético y sales mejoradoras de detergencia, solubles en agua, en las cuales la proporción de detergente a sales mejoradoras de detergencia está en el margen de 1 : 2 a 1 : 10 en peso.

Generalmente las sales hidratables mejoradoras de detergencia, solubles en agua, usadas en el procedimiento de esta invención proporcionan un pH en el margen de 4 a 12, preferiblemente en el margen de 7 a 11. El componente de sal hidratable mejoradora de detergencia, soluble en agua, puede ser una sola sal, una mezcla de sales hidratables, una mezcla de una sal hidratable con sales no hidratables mejoradoras de detergencia, solubles en agua, o una porción de gránulos detergentes de múltiples componentes.

Las partículas de sal hidratable mejoradora de detergencia que se mezclan con la enzima en polvo, generalmente varían en su tamaño de partícula desde 0,044 mm. a 3,36 mm., Debido a que estas sales contienen más finos que los productos típicos detergentes secados por atomización, los cuales varían desde 0,2 mm. a 2,0 mm. las mismas son más propensas a desintegrarse espontáneamente en polvo. Por lo tanto, el margen preferido de tamaño de la sal hidratable mejoradora de detergencia es de 0,2 mm. a 2,0 mm., con un margen de densidad de 0,2 a 1,0 gramos/cc.

Ejemplos típicos de sales hidratables orgánicas mejoradoras de detergencia que pueden ser usadas solas o en las mezclas antes mencionadas, incluyen la sal trisódica de ácido nitrilotriacético, y sales di-, tri- y tetrásódicas del ácido etilendiamintetraacético. Sales inorgánicas hidratables mejoradoras de detergencia preferidas son las

22 DIC.



sales de polifosfato de metal alcalino las cuales tienen la propiedad de inhibir la precipitación del material de calcio y magnesio en solución acuosa y de contribuir al rendimiento de trabajo pesado del producto detergente en líquido. Pueden ser consideradas como derivados del ácido ortofosfórico o similares por eliminación de agua unida molecularmente, aunque cualquier medio de fabricación puede ser empleado si se desea. Tales complejos o sales de polifosfato molecularmente deshidratadas pueden ser usadas en forma de la sal normal o completamente neutralizada, por ejemplo, tripolifosfato pentapotásico, tripolifosfato pentasódico, y tripolifosfato ácido de potasio. Las sales de metal alcalino de ácido tetrafosforico pueden tambien ser usadas. Las sales de polifosfato de metal alcalino pueden ser usadas ya sea en forma anhidra o en forma parcialmente hidratada.

Otras sales hidratables alcalinas mejoradoras de detergencia pueden tambien ser empleadas, tales como los boratos, sulfatos, carbonatos y silicatos de metal alcalino solubles. Usualmente los silicatos serán empleados en combinación apropiada con otras sales hidratables mejoradoras de detergencia tales como los polifosfatos. Silicatos apropiados son aquellos disponibles en forma sólida y que tienen una proporción de óxido alcalino a dióxido de silicio dentro del margen de 1 : 1 a 1 : 4 y preferiblemente desde 1 : 2 a 1 : 3. Ejemplos son silicatos sódicos que tienen una proporción de  $\text{Na}_2\text{O}$  a  $\text{SiO}_2$  de 1 : 2,35; 1 : 2,5; 1 : 3,2; 1 : 2,0; 1 : 1,6 y 1 : 1. La sal mejoradora de detergencia más altamente preferida es el tripolifosfato sódico anhidro.

379171

22 016



El contenido de sal hidratable mejoradora de detergencia del granulado de la invención puede ser variado ampliamente, por ejemplo, en el margen de 20 - 98 % en peso del granulado sobre una base sólida, es decir, en una base libre de agua. Típicamente está presente en el margen de 40 - 90 % en peso sobre una base sólida.

La composición granular se expresa sobre una base sólida ya que la cantidad de agua presente varía con la identidad y la cantidad de cada sal hidratable en particular. Por ejemplo, son requeridas 0,294 partes en peso de agua por cada parte de tripolifosfato sódico anhidro si se forma el hexahidrato estable de tripolifosfato sódico; mientras que son requeridas 1,26 partes en peso de agua por cada parte de sulfato sódico si se forma el decahidrato estable de sulfato sódico. Por esta razón la composición granular que comprende una preparación enzimática unida a una sal hidratable de modo substancial completamente hidratada, se especifica como que contiene (a) del 2 al 50 % en peso de una preparación enzimática sobre una base sólida, (b) del 20 al 98 % de una sal hidratable, es decir, una sal hidratable anhidra o parcialmente hidratada, sobre una base sólida, y (c) agua en una cantidad suficiente para de modo substancial hidratar completamente dicha sal hidratable para producir un hidrato de la misma que contiene del 95 % al 130 % de la cantidad teórica de agua en la sal completamente hidratada. Para el caso, en que la cantidad de agua exceda el agua en la sal completamente hidratada, el agua será agua libre. De lo anterior se deduce que en la ausencia de otros ingredientes, la composición del granulado sobre una base sólida es idéntica a la composición de



la mezcla de la preparación enzimática y la sal hidratada.

El granulado que contiene enzima producido de acuerdo con esta invención puede presentarse en una variedad muy amplia de productos de lavado. Por ejemplo, el granulado puede ser incorporado a un producto de lavandería de remojado o a un detergente de lavandería a un producto para lavar platos. El granulado puede ser usado como producto de lavandería de remojado o puede ser mezclado con mejoradores de detergencia adicionales y una pequeña cantidad de detergente orgánico para formar un producto de lavandería de remojado. Un producto típico de remojado contiene una concentración relativamente alta de sal mejoradora de detergencia tal como del 30 al 95 % de tripolifosfato pentasódico (calculado como tripolifosfato pentasódico anhidro), del 2 al 10 % de detergente orgánico tensioactivo, más otros ingredientes tales como silicato sódico (el cual actúa como una sal mejoradora de detergencia y también actúa para inhibir la corrosión de las superficies de aluminio), agentes abrillantadores y sulfato sódico. Un detergente de lavandería generalmente tiene una proporción inferior de sal mejoradora de detergencia a agente orgánico tensioactivo (por ejemplo, en una proporción en el margen de 1 : 1 y preferiblemente en el margen de 2 : 1 a 6 : 1). Por otra parte, los productos para lavar platos, diseñados para ser usados en lavadoras de platos automáticas, son usualmente más alcalinos, conteniendo una proporción muy alta de sal alcalina mejoradora de detergencia, tal como una mezcla de tripolifosfato pentasódico y silicato sódico; contienen muy poco, si acaso alguno, de un deter-

22412



gente orgánico tensioactivo, por ejemplo, del 0,2 al 3%.  
Usualmente las composiciones para lavadoras de platos auto-  
máticas contienen una pequeña proporción (por ejemplo del  
0,5 al 5%) de un agente para evitar las manchas de agua  
5 tal como un compuesto seco soluble en agua el cual en con-  
tacto con agua libera cloro-hipoclorito (por ejemplo un  
dicloroisocianurato heterocíclico); alternativamente un  
fosfato clorado (tal como el bien conocido fosfato triso-  
dico clorado) puede ser empleado para suministrar tanto el  
10 cloro-hipoclorito como algo de fosfato.

Al formular los productos para lavar, las sales  
mejoradoras de detergencia, solubles en agua, usualmente  
empleadas son los fosfatos y particularmente los fosfatos  
condensados (por ejemplo pirofosfatos o tripolifosfatos),  
15 silicatos, boratos, y carbonatos (incluyendo bicarbonatos),  
así como sales orgánicas mejoradoras de detergencia tales  
como las sales de ácido nitrilotriacético o ácido etilen-  
diamintetraacético. Se prefieren las sales de sodio y po-  
tasio. Ejemplos específicos son el tripolifosfato de sodio  
20 pirofosfato de potasio, hexametafosfato de sodio, carbona-  
to de sodio, bicarbonato de sodio, sesquicarbonato de so-  
dio, tetraborato de sodio, silicato de sodio, sales (por  
ejemplo sal de Na) de ácido metilendifosfónico, diglicola-  
to disódico, nitrilotriacetato trisódico, o mezclas de ta-  
25 les mejoradores de detergencia, incluyendo mezclas de tri-  
polifosfato pentásódico y nitrilotriacetato trisódico en  
una proporción, de estos dos mejoradores de detergencia,  
de 1:10 a 10:1, por ejemplo 1:1.

El componente orgánico tensioactivo de los pro-  
30 ductos para lavar antes mencionados puede ser un compues-



to tensioactivo aniónico, no iónico, o anfótero o puede ser usada una mezcla de dos o más de los agentes antes mencionados.

5 Los agentes aniónicos tensioactivos incluyen aquellos compuestos detergentes o tensioactivos que contienen un grupo hidrófobo orgánico y un grupo solubilizante aniónico en su estructura molecular. Ejemplos típicos de grupos solubilizantes aniónicos son los sulfonatos, sulfatos, carboxilatos, fosfonatos y fosfatos.

10 Ejemplos de detergentes aniónicos apropiados que caen dentro del alcance de la clasificación de detergentes aniónicos incluyen las sales solubles en agua, por ejemplo, sales de sodio, amonio y alcohiloamonio, de los ácidos grasos superiores o ácidos de resina que contienen alrededor de 8 a 24 átomos de carbono, preferiblemente de 15 10 a 20 átomos de carbono. Ácidos grasos apropiados pueden ser obtenidos a partir de los aceites y ceras de origen animal o vegetal, por ejemplo, sebo, grasa, aceite de coco, aceite de tall y mezclas de los mismos. Particularmente 20 apropiados lo son las sales de sodio y potasio de las mezclas de ácidos grasos derivados del aceite de coco y el sebo, por ejemplo, jabón de coco sódico y jabón de sebo potásico.

25 La clasificación aniónica de detergentes también incluye los detergentes sintéticos sulfatados y sulfonados solubles en agua, que tienen un radical alcohilo de 8 a 26, y preferiblemente 12 a 22 átomos de carbono, en su estructura molecular. (El término alcohilo incluye el resto alcohilo de los radicales acilo superiores).

30 Ejemplos de los detergentes aniónicos sulfonados

379171

22 DIC.



son los sulfonatos mononucleares aromáticos de alcohol  
superior tales como los alcohol-benceno sulfonatos supe-  
riores que contienen desde 10 a 16 átomos de carbono en  
el grupo alcohol en una cadena recta o ramificada, por  
5 ejemplo, las sales de sodio, potasio y amonio de los alco-  
hil-bencenosulfonatos superiores, alcohol-toluenosulfonatos  
superiores, alcohol-fenolsulfonatos superiores, y alcohol-  
naftalensulfonatos superiores. Un sulfonato preferido es el  
alcohol-bencenosulfonato lineal que tiene un contenido al-  
10 to de isómeros 3-(ó superior)fenilo y un contenido corres-  
pondientemente bajo (bien por debajo del 50%) de isómeros  
2-(ó inferior)fenilo, es decir, en el cual el anillo de  
benceno está preferiblemente unido en gran parte en la po-  
sición 3 ó superior (por ejemplo, 4, 5, 6 ó 7) del grupo  
15 alcohol y el contenido de isómeros en el cual el anillo  
de benceno está unido en la posición 2 ó 1, es correspon-  
dientemente bajo. Los materiales particularmente preferi-  
dos están expuestos en la Patente de los Estados Unidos  
3.320.174.

20 Otros detergentes aniónicos apropiados son los  
olefinsulfonatos incluyendo los alquenosulfonatos de cade-  
na larga, los hidroxialcanosulfonatos de cadena larga o  
mezclas de alquenosulfonatos e hidroxialcanosulfonatos.  
Estos detergentes de olefinsulfonato pueden ser preparados  
25 de forma conocida por la reacción de  $SO_3$  con olefinas de  
cadena larga que contienen de 8 a 25, preferiblemente 12 a  
21, átomos de carbono que tienen la fórmula  $RCH=CHR_1$  en  
donde R es un grupo alcohol superior de 6 a 23 carbonos  
y  $R_1$  es un grupo alcohol de 1 a 17 carbonos o hidrógeno,  
30 para formar una mezcla de sulfonatos y ácidos alquenosulfó-

22 DIC.



nicos la cual es luego tratada para convertir las sultonas  
en sulfonatos. Otros ejemplos de detergentes de sulfato  
o sulfonato son los parafinsulfonatos que contienen de 10  
a 20, preferiblemente 15 a 20 átomos de carbono, por ejem-  
5 plo, los parafinsulfonatos primarios preparados haciendo  
reaccionar alfa-olefinas de cadena larga y bisulfitos y  
parafinsulfonatos que tienen los grupos sulfonato distribui-  
dos a lo largo de la cadena de parafina como se muestra en  
las Patente de los Estados Unidos 2.503.280; 2.507.088;  
10 3.260.741; 3.372.188 y la Patente de Alemania 735.096; los  
sulfatos de sodio y potasio de alcoholes superiores con-  
teniendo de 8 a 18 átomos de carbono tales como laurilsul-  
fato sódico, alcohol de sebo, sulfato sódico; sales de so-  
dio y potasio de ésteres de ácido alfa-sulfograso que con-  
15 tiene de 10 a 20 átomos de carbono, por ejemplo, alfa-sul-  
fomiristato de metilo y alfa-sulfosebacato de metilo; sul-  
fatos de amonio de mono- ó diglicéridos de ácidos grasos  
superiores, por ejemplo, monosulfato de monoglicérido esteá-  
rico; sales de sodio y alcoholamónio de los alcohol-po-  
20 lietenoxi-éter sulfatos producidos condensando de 1 a 5  
mols de óxido de etileno con un mol de alcohol, superior  
(C<sub>8</sub>-C<sub>18</sub>); sulfonatos sódicos de alquilo glicerilo eter  
superior; y de alcohol-fenol-polietenoxi-éter sulfatos de  
sodio o potasio con 1 a 6 grupos de oxietileno por molé-  
25 cula y en los cuales los radicalés alcoholo contienen de  
8 a 12 átomos de carbono.

Los detergentes aniónicos apropiados incluyen  
también los acilsarcosinatos (por ejemplo el lauroilsarco-  
sinato de sodio), las sales de sodio y potasio del produc-  
30 to de reacción de los ácidos grasos superiores que contienen

14.12.70

379171

22 DIC. 197



de 8 a 18 átomos de carbono en la molécula esterificados con ácido isetiónico, y las sales de sodio y potasio de la amida de ácido graso superior de metil-aurinos por ejemplo cocoil-metil-taurato sódico y estearoil-metil-taurato sódico.

5

Los tensioactivos aniónicos de fosfato en los cuales el grupo solubilizante aniónico unido al grupo hidrófobo es un oxiácido de fósforo son también útiles en las composiciones detergentes. Tensioactivos apropiados de fosfato son los alcohol-fosfato-ésteres de sodio, potasio y amonio tales como  $(R-O)_2PO_2M$  y  $ROPO_3M_2$  en los cuales R representa una cadena de alcohol que contiene desde 8 a 20 átomos de carbono o un grupo alcohol-fenilo que tiene de 8 a 20 átomos de carbono y M representa un catión soluble. Los compuestos formados incluyendo de uno a 40 moles de óxido de etileno en los ésteres anteriores, por ejemplo,  $\lceil R-O-(EtO)_n \rceil_2PO_2M$ , son también satisfactorios.

10

15

La sal detergente aniónica en particular será seleccionada apropiadamente dependiendo de la fórmula en particular y de las proporciones en la misma. Las sales preferidas incluyen las sales de amonio, amonio substituido (mono- di- y trietanolamónio), sales de metal alcalino (tal como sodio y potasio) y de metal alcalinotérreo (tal como calcio y magnesio) de los alcohol-bencenosulfonatos superiores, olefinsulfonatos, alcohol-sulfatos superiores y los sulfatos de monoglicéridos de ácidos grasos superiores.

20

25

Los detergentes sintéticos orgánicos no iónicos son generalmente el producto de condensación de un compuesto orgánico alifático o alcohol-aromático hidrófobo y gru-

30

22 DIC 1970



pos de óxido de etileno hidrófilo. Prácticamente cualquier compuesto hidrofobo que tenga un grupo carboxi, hidroxí, amido o amino con un hidrógeno libre unido al nitrógeno puede ser condensado con óxido de etileno para formar un detergente no iónico. Además, la longitud de la cadena de polietenoxi puede ser ajustada para lograr el equilibrio deseado entre los elementos hidrófobos e hidrófilos.

Los detergentes no iónicos incluyen el condensado de óxido de polietileno de un mol de alcohilfenol que contiene desde 6 a 12 átomos de carbono en una configuración de cadena recta o ramificada con 5 a 30 moles de óxido de etileno, por ejemplo, nonilfenol condensado con 9 moles de óxido de etileno, dodecilfenol condensado con 15 moles de óxido de etileno y dinoxilfenol condensado con 15 moles de óxido de etileno. Los productos de condensación de los correspondientes alcohol-tiofenoles con 6 a 30 moles de óxido de etileno tambien son apropiados.

Tambien incluidos en la clase de detergente no iónico están los productos de condensación de un alcohol superior que contiene de 8 a 22 átomos de carbono en una configuración de cadena recta o ramificada condensados con alrededor de 5 a 30 moles de óxido de etileno, por ejemplo, alcohol lauril-miristílico condensado con alrededor de 16 moles de óxido de etileno.

Otra clase bien conocida de detergentes aniónicos es el producto de condensación de óxido de etileno sobre una base hidrofoba, formado por la condensación de óxido de propileno y propilenglicol. Estos materiales son vendidos bajo el nombre registrado "Pluronic". El peso molecular del hidrófobo comprende desde 1.500 a 1.800 y el conte-

22 DIC. 19



nido de poli(óxido de etileno) puede comprender hasta el 50 % del peso total del condensado.

Otros detergentes no iónicos incluyen los aderidos de óxido de etileno de monoésteres de alcoholes hexavalentes y éteres internos de los mismos con ácidos grasos superiores que contienen alrededor de 10 a 20 átomos de carbono, por ejemplo, monolaurato de sorbitán, mono-oleato de sorbitán y monopalmitato de manitán.

Los detergentes anfóteros que pueden ser usados en las composiciones de esta invención son generalmente sales solubles en agua de derivados de aminas alifáticas que contienen por lo menos un grupo alcohol de alrededor de 8 a 20 átomos de carbono y un grupo aniónico solubilizante en agua carboxi, sulfo o sulfato en su molécula.

Los detergentes apropiados anfotéricos o anfóteros que pueden ser usados en las composiciones de esta invención generalmente contienen un grupo alcohol hidrófobo de 8 a 18 átomos de carbono, por lo menos un grupo aniónico solubilizante en agua, por ejemplo, carboxi, sulfo, sulfato, fosfato o fosfono y por lo menos un grupo catiónico, por ejemplo, nitrógeno no cuaternario, amonio cuaternario, o un grupo fosfonio cuaternario, en su estructura molecular. El grupo alcohol puede ser de cadena recta o ramificada y el átomo específico catiónico puede ser parte de un anillo heterocíclico.

Ejemplos de detergentes apropiados anfotéricos incluyen los alcohol-beta-aminopropionatos,  $RN(H) C_2H_4 COOM$ ; los alcohol-beta-iminodipropionatos,  $RN(C_2H_4 COOM)_2$ ; y los derivados de imidazol de cadena larga que tienen la fórmula siguiente:

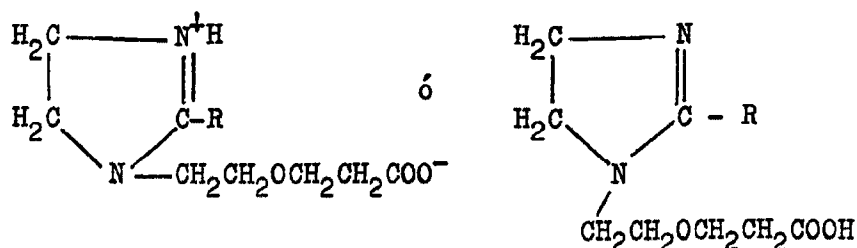


22 DIC. 1970



mos de carbono,  $R_2$  y  $R_3$  son grupos alcohol inferior que  
 contiene de 1 a 3 átomos de carbono,  $R_4$  es un grupo alcoholi-  
 leno o hidroxialcoholeno que contiene alrededor de 1 a 4  
 átomos de carbono, y X es un anión seleccionado del grupo  
 5 que consiste en  $SO_3^-$  (sulfato) y  $COO^-$  (betaína). Los com-  
 puestos preferidos son acetato de 1-(miristil-dimetilamonio)  
 y 1-(miristil-dimetilamonio)-2-hidroxiopropano-3-sulfonato.

Otra clase de detergentes anfóteros apropiados  
 es el imidazolino anfótero que tiene la siguiente estructu-  
 10 ra:



en donde R es un grupo acíclico superior de 7 a 17 átomos  
 de carbono. Los grupos acíclicos pueden ser derivados de  
 los ácidos grasos de aceite de coco (una mezcla de ácidos  
 20 grasos que contiene de 8 a 18 átomos de carbono), ácidos  
 grasos láuricos, y ácidos grasos oleicos y los grupos pre-  
 feridos son grupos alcohol de  $C_7 - C_{17}$ .

Otros diversos materiales pueden estar presentes  
 en los productos de lavado. Así, materiales tales como las  
 25 amidas de ácidos grasos superiores pueden ser añadidas pa-  
 ra mejorar la detergencia y modificar las propiedades espu-  
 mantes en una forma deseable. Ejemplos de los mismos son  
 las alcanolamidas de ácidos grasos superiores, teniendo  
 preferiblemente de 2 a 3 carbonos en cada grupo alcohol  
 30 unido a un radical acilo graso que contiene de 10 a 18 car-



bonos (preferiblemente 10 a 14 carbonos) tales como monoetanolamidas, dietanolamidas e isopropanolamidas láurica o mirística.

Otros mejoradores de espuma apropiados son los aminoóxidos terciarios con la fórmula general  $R_1R_2R_3N \rightarrow O$  en donde  $R_1$  es un radical alcoholo de 10 a 18 átomos de carbono,  $R_2$  y  $R_3$  son grupos alcoholo o hidroxialcoholo que contienen de 1 a 3 átomos de carbono, y la flecha representa un enlace semipolar. Incluidos entre los aminoóxidos satisfactorios están lauril-dimetil-aminoóxido y miristil-dimetil-aminoóxido.

Alcoholes grasos de 10 a 18 átomos de carbono tales como los alcoholes grasos laurílico y de coco, o alcohol cetílico, son aditivos apropiados también. Un material hidrotrópico tal como los alcohol-arilsulfonatos inferiores, por ejemplo toluen- o xilen- sulfonato sódico, pueden estar presentes también en el procedimiento. En general estos materiales y los mejoradores de espuma anteriores son añadidos en pequeñas cantidades, usualmente desde alrededor de 1/2 al 10 %, preferiblemente de 1 al 6 %, basado en el total de sólidos.

Las mezclas pueden también contener abrillantadores ópticos o tintes fluorescentes (por ejemplo en cantidades en el margen de alrededor de 1/20 % a 1/2 %); ingredientes germicidas tales como carbanilidas halogenadas, por ejemplo, triclorocarbanilida, salicilanilida halogenada, por ejemplo tribromosalicilanilida, bisfenoles halogenados, por ejemplo hexaclorofeno, trifluorometildifenilurea halogenada, sal de zinc de 1-hidroxi-2-piridinotona y similares (por ejemplo en cantidades en el margen de 1/50 % a 2 %);

22 DIC. 1970



5 agentes suspensores de la suciedad tales como carboximetil-  
celulosa sódica o poli(alcohol vinilico), preferiblemente  
ambos, u otros materiales poliméricos solubles, tales como  
metilcelulosa ( estando la cantidad de agente suspensor  
en el margen de 1/20% a 2%); anti-oxidantes tales como  
2,6-di-ter-butilfenol u otros materiales anti-oxidantes  
fenólicos (por ejemplo en cantidades en el margen de 0,001  
a 0,1%); agentes colorantes; agentes blanqueadores; y otros  
aditivos.

10 Una composición particularmente apropiada para  
su uso como material detergente granular contiene sal me-  
joradora de detergencia tal como el tripolifosfato de so-  
dio y una mezcla de un alcoholbencenosulfonato lineal,  
como se ha descrito previamente, jabón y un detergente no  
15 iónico, estando presentes el jabón y el detergente no ióni-  
co en pequeñas proporciones. De 50 a 1000 partes en peso  
de la sal mejoradora de detergencia son empleadas por 100  
partes en peso de la mezcla de alcoholbencenosulfonato li-  
neal, jabón y detergente no iónico. Las proporciones de  
20 las cantidades de (A) jabón, y (B) detergente no iónico,  
a (C) la cantidad total del detergente sintético aniónico  
de sulfonato en la mezcla son preferiblemente como sigue:  
A:C, 1:10 a 1:2, preferiblemente 1:4 a 1:6, sobre una base  
anhidra; B:C 1:10 a 1:3, por ejemplo, 1:4 a 1:6, sobre  
25 una base anhidra. El componente (C) es preferiblemente  
solo un alcoholbencenosulfonato lineal a pesar de que pue-  
de comprender una mezcla del detergente de alcoholbenceno-  
sulfonato lineal con otro detergente sintético aniónico de  
sulfato o sulfonato (por ejemplo, olefinsulfonatos, para-  
30 finsulfonatos que tienen los grupos sulfonato distribuidos

22 DIC



a lo largo de la cadena de parafina, o alcohol sulfatos constituyendo el alcohol bencenosulfonato, por ejemplo,  $1/3$ ,  $1/2$  ó  $2/3$  de esta mezcla.

5 El siguiente ejemplo está dado para ilustrar aún más esta invención. En este ejemplo, como en el resto de la solicitud, todas las proporciones son en peso a no ser que se especifique lo contrario. También en este ejemplo la presión es atmosférica a no ser que se especifique lo contrario.

10

Ejemplo

15

3,6 partes de tripolifosfato sódico anhidro son mezcladas con 0,4 partes de una preparación de enzima proteolítica subtilisin (Alcalasa) en un mezclador de polvo. La mezcla es luego mezclada con 1,0 partes de hielo troceado en un mezclador de doble pared de Patterson & Kelly. El hielo troceado tiene un tamaño de partícula en el margen de 0,5 mm. a 5,0 mm. y la cantidad de partículas de hielo es suficiente para obtener un hidrato que contiene 95% de los 6 moles calculados de agua en el hexahidrato estable de tripolifosfato.

20

Las partículas de tripolifosfato sódico anhidro usadas tienen el siguiente análisis de tamizado con anterioridad a su granulación:

22 Dic. 1970



| Malla  | Abertura (mm) | % que se queda en la malla |
|--------|---------------|----------------------------|
| 20     | 0,84          | —                          |
| 40     | 0,42          | 1                          |
| 60     | 0,25          | 1                          |
| 80     | 0,177         | 1                          |
| 100    | 0,149         | 2                          |
| 200    | 0,074         | 61,0                       |
| 325    | 0,044         | 30,0                       |
| Vasija | < 0,044       | 4,0                        |

La temperatura del granulado aumenta desde alrededor de 25°C. a alrededor de 30°C. durante los 4 minutos que dura el mezclado. La temperatura de la mezcla de granulación al final del periodo de mezcla es de alrededor de 28°C. Las partículas de granulado son envejecidas mediante reposo durante 5 minutos antes de que se complete el mezclado. Tienen una densidad de volumen de 0,91 g/cm<sup>3</sup> y el siguiente análisis de malla:

| Malla  | Abertura (mm.) | % que se queda sobre la malla |
|--------|----------------|-------------------------------|
| 12     | 1,68           | 3,5                           |
| 20     | 0,84           | 2,6                           |
| 40     | 0,42           | 3,8                           |
| 60     | 0,35           | 11,8                          |
| 80     | 0,177          | 64,1                          |
| 100    | 0,149          | 7,4                           |
| 200    | 0,074          | 6,4                           |
| Vasija | < 0,074        | 0,4                           |

Si se usa una cantidad de agua correspondiente en lugar de las partículas de hielo, la temperatura duran-

14.12.70

379171

22 DIC.



te la granulaci3n variaba desde alrededor de 25°C. a alrededor de 41°C. y solamente 70,2% de las partculas permanecian sobre una malla que tiene aberturas de 0,149 mm. comparado con 93,2% cuando se usa hielo troceado. Adem3s, cuando se usa agua el contenido de finos, es decir las partculas que tienen un tamao menor que 0,044 mm, es de 4,0% si se compara con algo menos del 0,4% cuando se usa hielo.

1 parte de los gr3nulos anteriores son mezclados en un mezclador de doble pared con 2,5 partes de perborato s3dico y 6,5 partes de un detergente secado por atomizaci3n que contiene alrededor de 40% de tripolifosfato de sodio, alrededor de 12% de jab3n, alrededor de 7% de un agente no i3nico tensioactivo de polialcohilenglicoletoxilado ("Tergital XD"), alrededor de 8% de humedad y alrededor de 33% de sulfato s3dico para formar un producto de lavanderia.

El producto de lavanderia tiene una estabilidad excelente cuando se enveje a la temperatura ambiente a 43°C. y a 32°C y 99% de humedad relativa. Exhibe una actividad alta de enzima, es decir, muestra una degradaci3n t3rmica muy pequea del componente de enzima, y substancialmente no se desintegra espont3neamente en polvo.

En el ejemplo dado arriba, otras sales mejoradoras de detergencia anhidras y parcialmente hidratadas pueden substituir al tripolifosfato s3dico anhidro y la cantidad de hielo ajustada, si se desea.

Ser3 aparente a los expertos en la t3cnica que se pueden hacer variaciones y modificaciones de esta invenci3n y que se podr3n hacer substituciones con equivalentes

379171

22 DIC. 1970



de la misma.

La presente solicitud que corresponde a la presentada en Italia el 18 de Junio de 1969 con el número 38032A/69, se acoge a los beneficios del artículo 51 del vigente Estatuto sobre Propiedad Industrial.

N O T A

10

Los puntos de invención propia y nueva que se presentan para que sean objeto de esta solicitud de Patente de Invención en España por VEINTE años, son los siguientes:

15

1ª.-Un procedimiento para producir un producto enzimático granular que comprende granular una preparación enzimática en partículas y una sal mejoradora de detergencia en partículas, hidratable soluble en agua, en presencia de partículas de hielo a una temperatura por debajo de 30°C, siendo suficiente la proporción de hielo para por lo menos hidratar substancialmente por completo la sal mejoradora de detergencia hidratable.

20

2ª.- Un procedimiento según la reivindicación 1 en el cual la preparación enzimática en partículas y dicha sal hidratable en partículas son mezcladas previamente y luego puestas en contacto con dicho hielo.

25

3ª.- Un procedimiento según la reivindicación 1, en el cual dicha preparación enzimática en partículas, dicha sal hidratable en partículas, y dicho hielo son puestos

30

14.12.70

22 DIC. 87



en contacto simultáneamente unos con otros.

5 4<sup>a</sup>.- Un procedimiento según las reivindicaciones 1 a 3 en el cual dicho hielo está presente en una cantidad del 95% al 135% en peso de la cantidad teórica de agua en la sal hidratable completamente hidratada.

5<sup>a</sup>.- Un procedimiento según las reivindicaciones 1 a 3 en el cual dicho hielo está presente en una cantidad suficiente para hidratar completamente dicha sal hidratable en polvo.

10 6<sup>a</sup>.- Un procedimiento según las reivindicaciones 1 a 5 en el cual dicha mezcla contiene sobre una base sólida del 2% al 50% en peso de dicha preparación enzimática y del 20% al 98% en peso de dicha sal hidratable.

15 7<sup>a</sup>.- Un procedimiento según las reivindicaciones 1 a 6 en el cual dicha sal hidratable en partículas es tripolifosfato sódico anhidro.

8<sup>a</sup>.- Un procedimiento según las reivindicaciones 1 a 6 en el cual dicha sal hidratable es una mezcla de por lo menos dos sales hidratables.

20 9<sup>a</sup>.- Un procedimiento según las reivindicaciones 1 a 8 en el cual dicha temperatura de granulación es de 20°C a 28°C.

10<sup>a</sup>.- Un procedimiento para producir un producto enzimático granular.

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

14.12.70

- 30 -

379171

22 DIC. 1970



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

Madrid, 22 DIC. 1970

P. A.

Alberto de la Torre  
Por Poderes

14.12.70  
MTR.

379171