



379264

PATENTE DE INVENCION

Case P&G 1493.

SECCION	PRINCIPAL
CLASIFICACION	
CLAS	611 Dof
SUBCLAS	d l

Memoria Descriptiva

sobre:

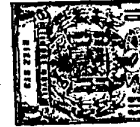
PROCEDIMIENTO PARA PREPARAR COMPOSICIONES DETERGENTES DE LAVADO SUSTANCIALMENTE NEUTRAS.

Solicitante: THE PROCTER & GAMBLE COMPANY, entidad norteamericana, residente en 301 East Sixth Street, Cincinnati, Ohio 45202, EE.UU. de A.

Esta invención se relaciona con composiciones limpiadoras y lavadoras particularmente adaptables para usarse bajo condiciones de pH neutro o casi neutro. Más particularmente la misma se relaciona con composiciones detergentes neutras o casi neutras conteniendo un mate-

5.

379264



5. rial detergente, una enzima proteolítica y un compuesto policarboxilato el cual provee niveles superiores de limpieza y blanqueo no alcanzables hasta ahora bajo las condiciones de lavado neutras o casi neutras definidas anteriormente en la presente.

10. El uso de enzimas mezcladas con composiciones detergentes es conocido y está descrito, por ejemplo, en la Patente de los Estados Unidos de América 1.882.279 expedida Octubre 11, 1932. En forma similar, la Patente Británica 814.772 expedida Junio 10, 1959, la Patente de Alemania Oriental 14.296 publicada Enero 6, 1958 y Jaag in Seifen, Ole, Fette, Wachse 88, No. 24, páginas 789-793 (Noviembre 1962) revelan composiciones detergentes conteniendo enzima. Las enzimas proteolíticas ayudan en el proceso de limpieza degradando o alterando de otra manera las manchas proteinaceas y haciéndolas más fácilmente removibles por la acción detergente de un compuesto detergente.

15. En adición, su acción degradante sirve para digerir o desdoblar los materiales proteinaceos que sirven como agentes aglutinantes para las suciedades no digeribles.

20.

25. Se han hecho varios intentos en el arte para formular composiciones detergentes conteniendo enzima incorporando un material enzimático que tenga compatibilidad adecuada con los detergentes sintéticos y actividad proteolítica apreciable. Estos intentos han involucrado la formulación de composiciones detergentes teniendo la alta alcalinidad que según se cree permite el uso más eficiente de los detergentes orgánicos convencionales. Además, estos intentos han involucrado frecuentemente el empleo de cantidades apreciables de coadyuvantes inorgáni-

30.

379264



5. cos conteniendo fósforo, por ejemplo, tripolifosfato o pirofosfato de sodio y han estado caracterizados por una alta alcalinidad en solución acuosa, por ejemplo, pH 9 a 12. Aunque estas composiciones detergentes conteniendo enzima altamente alcalinas proveen altos niveles de limpieza, incluyendo propiedades eficientes para la remoción de manchas, el lavado de la ropa bajo condiciones de pH neutras o casi neutras presenta ciertas ventajas decididas sobre el lavado bajo las condiciones alcalinas de pH que se encuentran normalmente en el uso de las formulaciones detergentes convencionales para trabajo fuerte de lavandería.

10. Una ventaja del lavado neutro o casi neutro, es la evitación substancial de formación y precipitación de sales o complejos insolubles que se encuentran normalmente bajo las condiciones alcalinas, por ejemplo a pH 9 aproximadamente o más alto, por la reacción de los iones metálicos presentes en el agua del lavado, por ejemplo, iones de calcio, con los componentes ácidos grasos de las suciedades lipoideas. El lavado de materiales textiles bajo condiciones neutras o casi neutras minimiza muy efectivamente la formación de estos depósitos de nata que contribuyen a la pobre apariencia global de los materiales lavados. Además, dicho lavado bajo condiciones neutras o casi neutras, elimina la necesidad de los dispersadores de nata que se emplean convencionalmente en el arte para aliviar los problemas inherentes a la formación de tales depósitos.

15. Otra ventaja del lavado neutro o casi neutro es la eliminación de la formación de depósitos minerales

20.

25.

30.

379264



5. por reacción de los componentes alcalinos que se encuentran normalmente presentes en las composiciones de lavandería para trabajo fuerte con los iones metálicos presentes en la solución de lavado. Estas sales metálicas inorgánicas que se depositan debilitan los tejidos lavados, particularmente en aquellas áreas del tejido que están expuestas a los efectos de la fricción y del repliegue, tales como los cuellos y los puños, que dan por resultado una reducción de la vida útil de los tejidos y les imparten aspereza o sensación pobre al "tacto" a dichos tejidos lavados. En adición a estas ventajas, el empleo de composiciones de lavado neutras o casi neutras para la limpieza de materiales textiles, reduce grandemente la corrosión de las partes metálicas de las máquinas lavadoras que se encuentra frecuentemente relacionada con el empleo de soluciones de lavado que se caracterizan por su alta alcalinidad.

- 10.
- 15.
20. Aunque las condiciones de lavado neutras o casi neutras son preferibles desde muchos puntos de vista, los niveles de limpieza obtenibles en el lavado de los materiales textiles no han sido enteramente satisfactorias y han sido generalmente inferiores a los que pueden obtenerse lavando los materiales textiles bajo condiciones de alcalinidad como las que se encuentran normalmente en el uso de formulaciones detergentes aniónicas reforzadas convencionales para trabajo fuerte.

- 25.
30. Una ventaja deseable de las formulaciones detergentes neutras o casi neutras es que puede eliminarse efectivamente la presencia de los compuestos coadyuvantes conteniendo fósforo normalmente empleados en las composi-

379264



ciones detergentes alcalinas. Su eliminación de las composiciones detergentes con retención de las características de limpieza eficiente es una ventaja decidida.

Objetos de la Invención

5. Es un objeto de la presente invención proveer composiciones detergentes teniendo propiedades limpiadoras y lavadoras superiores.

10. Otro objeto de la presente invención es proveer composiciones limpiadoras y lavadoras efectivas para la obtención de niveles superiores de limpieza bajo condiciones de lavado neutras o casi neutras.

Otros objetos de la presente invención se harán aparentes al considerar la invención la cual se describe detalladamente de aquí en adelante.

15. Sumario de la Invención

Esta invención está basada en el descubrimiento de que las composiciones detergentes comprendiendo una enzima proteolítica y ciertos componentes críticos detergentes y policarboxilatos, hacen posible alcanzar los niveles superiores de limpieza que solamente podían ser alcanzados hasta ahora con composiciones detergentes alcalinas. La invención involucra de esta manera la preparación de composiciones detergentes para lavandería substancialmente neutras comprendiendo una combinación de componentes esenciales. Estas composiciones comprenden:

- 20.
- 25.
- 30.
- A. desde 10 % hasta 85 % de un detergente orgánico sintético caracterizado por:
 - (1) solubilidad en agua a una concentración de por lo menos aproximadamente 0,05 % a una temperatura desde 26,7° C.



379264

5. aproximadamente hasta 54,4° C.,
- (2) propiedades eficientes de remoción de suciedad y dispersión de suciedad a una concentración de aproximadamente 0,05 % en agua, y
- (3) resistencia a la precipitación por los iones minerales del agua dura, y
10. B. desde 0,001 % hasta 5 % de una enzima proteolítica caracterizada por su actividad proteolítica hasta aproximadamente 54,4° C. en la escala de pH desde 6 hasta 8,5, y
- C. desde 10 % hasta 75 % de un policarboxilato que se describirá más adelante, dichas composiciones teniendo un pH desde 6 hasta 8,5
15. en solución acuosa a una concentración de 0,12 %.

Descripción Detallada de la Invención

20. Los detergentes orgánicos que encuentran aplicación en la preparación de formulaciones detergentes efectivas para el lavado neutro o casi neutro incluyen ciertos detergentes aniónicos, no iónicos, zwitteriónicos y anfóteros y mezclas de los mismos.

25. Los compuestos detergentes utilizables en la formulación de las composiciones detergentes conteniendo enzima de acuerdo con la presente invención, son compuestos que poseen ciertas propiedades deseables. Estas propiedades incluyen detergencia y dispersancia superiores y resistencia relativa a la precipitación o formación de complejo insoluble bajo las condiciones de pH y dureza

30. del agua que se contemplan en la presente como lavado

379264



- neutro o casi neutro. Tal como se emplea en la presente, los términos condiciones de lavado o composiciones neutros o casi neutros (de aquí en adelante designados como "substancialmente neutros") contemplan condiciones de lavado o composiciones los cuales corresponden a pH's en la escala de 6 a 8,5. Los términos detergencia y dispersancia cuando se empleen de aquí en adelante se refieren, respectivamente, a la capacidad para remover suciedades particuladas y lipoideas de un substrato y la capacidad para mantener en suspensión en una solución de lavado las suciedades particuladas y lipoideas removidas de un substrato mediante acción detergencia. Los compuestos detergentes y dispersantes utilizables en la presente deben, en adición, funcionar satisfactoriamente en soluciones de lavado conteniendo iones minerales de agua dura de los que están normalmente presentes en el agua del grifo, es decir sin formar un precipitado o complejo insoluble no detergente. Donde un material detergente y dispersante forma tal precipitado o complejo insoluble con los iones del agua dura, el material pasa a una forma relativamente inútil que no funciona de la manera deseada. Un material detergente y dispersante adecuado para usarse en la presente será alguno que no forme los materiales indeseables descritos anteriormente en la presente con agua del grifo de dureza normal.
- 5.
- 10.
- 15.
- 20.
- 25.

Se ha encontrado del todo inesperadamente que los niveles de limpieza y blanqueo que hasta ahora habían sido obtenidos únicamente bajo condiciones de lavado alcalina o utilizando composiciones detergentes alcalinas pueden ser obtenidos empleando una composición detergente

30.

379264



5. substancialmente neutra la cual consiste esencialmente de un detergente orgánico sintético teniendo las propiedades descritas anteriormente en la presente en combinación con un material enzimático proteolítico y un compuesto policarboxilato.

10. Los compuestos detergentes orgánicos sintéticos utilizables en la presente y que tienen las propiedades descritas arriba incluyen ciertos materiales aniónicos, semipolares no iónicos, anfotéricos y zwitteriónicos. Estos materiales incluyen sales hidrosolubles de ciertos compuestos tales como ésteres de ácidos grasos sulfonados de ácidos β -aciloxialcano-1-sulfónicos, sulfatos de éter alquílicos hidrosolubles, sulfonatos de olefina hidrosolubles, óxidos de fosfina terciarios, y ciertos detergentes anfotéricos y zwitteriónicos.

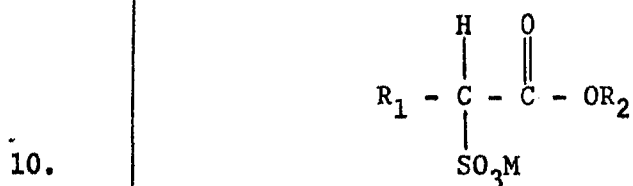
15. De los detergentes orgánicos investigados, solamente aquellos detergentes más específicamente descritos de aquí en adelante se ha encontrado que proveen en las composiciones de la presente invención, bajo condiciones, substancialmente neutras, niveles de limpieza los cuales igualan o sobrepasan aquellos normalmente obtenidos en el curso del lavado con una composición detergente alcalina convencional. Solamente los compuestos detergentes altamente eficientes descritos de aquí en adelante se ha encontrado que permiten, bajo condiciones substancialmente neutras, la obtención de niveles de limpieza comparables con aquellos obtenibles hasta ahora bajo condiciones alcalinas. Podrá apreciarse que mezclas de estos materiales detergentes pueden ser empleados con ventaja.

30. Los detergentes orgánicos aniónicos utiliza-

379264



5. bles en la presente incluyen las sales de metal alcalino, amonio y amonio substituído de los ésteres de un ácido graso α -sulfonado en las cuales los ésteres contienen desde 15 aproximadamente hasta 25 átomos de carbono. Estos compuestos detergentes tienen la siguiente estructura:



15. en donde R_1 es alquilo o alquenilo desde 10 aproximadamente hasta 20 átomos de carbono (formando con los dos átomos de carbono un grupo ácido graso), R_2 es alquilo desde 1 aproximadamente hasta 10 átomos de carbono y M es un radical formador de sales.

20. El radical formador de sales M en la fórmula estructural descrita arriba es un catión hidro-solubilizante y puede ser, por ejemplo, un catión de metal alcalino (es decir, sodio, potasio, litio), catión de amonio o amonio substituído. Ejemplos específicos de cationes de amonio substituído incluyen los cationes de metil-, dimetil-, y trimetil- amonio y los cationes de amonio cuaternario tales como los cationes de tetrametil-amonio y dimetil piperdinium y aquellos derivados de las alquilaminas tales como etilamina, dietilamina, trietilamina, mezclas de las mismas, y similares.

25. Ejemplos específicos de esta clase de compuestos incluyen las sales de sodio y potasio de ésteres en
30. donde R_2 es seleccionado de grupos metilo, etilo, propilo,

379264



butilo, hexilo y octilo y el grupo ácido graso (R_1 más los dos átomos de carbono en la estructura anterior) es seleccionado de ácidos láurico, mirístico, palmítico, esteárico, palmitoleico, oleico, linoleico y mezclas de los mismos.

5.

Un material éster preferido en la presente es la sal sódica del éster de ácido graso α -sulfonado derivado de sebo; el término sebo indicando una distribución de cadena carbonada aproximadamente como sigue: C_{14} - 2,5 %, C_{16} - 28 %, C_{18} - 23 %, palmitoleico - 2 %, oleico - 41,5 % y linoleico - 3 % (los primeros tres ácidos grasos mencionados son saturados).

10.

Otros ejemplos de sales adecuadas de ésteres grasos α -sulfonados utilizables en la presente incluyen las sales de amonio y tetrametil-amonio de los ésteres hexílico, octílico, etílico y butílico de ácido tridecanoico α -sulfonado, las sales de sodio y potasio de los ésteres etílico, butílico, hexílico, octílico y decílico de ácido pentadecanoico α -sulfonado, y las sales de sodio y potasio de los ésteres butílico, hexílico, octílico y decílico de ácido heptadecanoico α -sulfonado, y las sales de litio y amonio de los ésteres butílico, hexílico, octílico y decílico del ácido nonadecanoico α -sulfonado.

15.

20.

25.

Las sales de ésteres de ácido graso α -sulfonados de la presente invención son compuestos conocidos y están descritos en la Patente de los Estados Unidos de América 3.223.645, expedida Diciembre 14, 1965 a Kalberg, esta patente siendo incorporada en la presente por referencia.

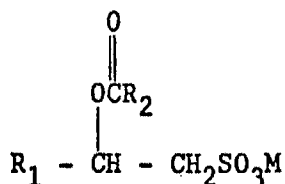
30.

379264



Otra clase de detergentes orgánicos aniónicos adecuados incluyen sales de ácidos 2-aciloxi-alcano-1-sulfónicos. Estas sales tienen la fórmula:

5.



10.

en donde R_1 es alquilo desde 9 aproximadamente hasta 23 átomos de carbono (formando con los dos átomos de carbono un grupo alcano), R_2 es alquilo de 1 aproximadamente hasta 8 átomos de carbono, y M es un radical formador de sales descrito anteriormente en la presente.

15.

Ejemplos específicos de β -aciloxi-alcano-1-sulfonatos, o alternativamente 2-aciloxi-alcano-1-sulfonatos, utilizables en la presente para proveer niveles superiores de limpieza bajo condiciones de lavado substancialmente neutras incluyen la sal sódica de ácido 2-acetoxi-tridecano-1-sulfónico, la sal potásica de ácido 2-propioniloxi-tetradecano-1-sulfónico, la sal de litio de ácido 2-butanoiloxi-tetradecano-1-sulfónico, la sal sódica de ácido 2-pentanoiloxi-pentadecano-1-sulfónico, la sal de amonio de ácido 2-hexanoiloxi-hexadecano-1-sulfónico, la sal sódica de ácido 2-acetoxi-hexadecano-1-sulfónico, la sal de dimetilamonio de ácido 2-heptanoiloxi-tridecano-1-sulfónico, la sal potásica de ácido 2-octanoiloxi-tetradecano-1-sulfónico, la sal de dimetilpiperidinium del ácido 2-nonanoiloxi-tetradecano-1-sulfónico, la sal sódica de ácido 2-acetoxi-heptadecano-1-sulfónico, la sal de litio del ácido 2-acetoxi-octadecano-

25.

30.



379264

5. 1-sulfónico, la sal de dimetilamina de ácido 2-acetoxi-octadecano-1-sulfónico, la sal potásica de ácido 2-acetoxi-nonadecano-1-sulfónico, la sal sódica de ácido 2-acetoxi-unconsano-1-sulfónico, la sal sódica de ácido 2-propioniloxi-docosano-1-sulfónico, y los isómeros de los mismos.

10. Las sales de β -aciloxi-alcano-1-sulfonato preferidas en la presente son las sales de metal alcalino de los ácidos β -acetoxi-alcano-1-sulfónico correspondientes a la fórmula anterior en donde R_1 es un alquilo desde 12 aproximadamente hasta 16 átomos de carbono; estas sales siendo preferidas desde los puntos de vista de sus excelentes propiedades limpiadoras y pronta disponibilidad.

15. Ejemplos típicos de los β -acetoxi alcano sulfonatos descritos anteriormente en la presente se encuentran en la literatura: la Patente Belga 650.323 expedida Julio 9, 1963, revela la preparación de ciertos ácidos 2-aciloxi alcanosulfónicos, en forma similar las Patentes de los Estados Unidos de América 2.094.451 expedida Septiembre 28, 1937, a Guenther et al., y 2.086.215 expedida Julio 6, 1937 a De-Groote revelan ciertas sales de ácidos β -acetoxi alcanosulfónicos. Estas referencias son incorporadas en la presente por referencia.

20. Otros detergentes aniónicos sintéticos útiles en la presente son los sulfatos de éter alquílicos. Estos materiales tienen la fórmula $RO(C_2H_4O)_xSO_3M$ en donde R es alquilo o alquénilo desde 10 aproximadamente hasta 20 átomos de carbono, x es 1 a 30, y M es un catión formador de sales definido anteriormente en la presente.

25. Los sulfatos de éter alquílicos de la presen-

30.



5. ste invención son productos de condensación de óxido de etileno y alcoholes monohídricos teniendo desde 10 aproximadamente hasta 20 átomos de carbono. Preferiblemente, R tiene 14 a 18 átomos de carbono. Los alcoholes pueden ser derivados de las grasas, por ejemplo, aceite de coco o sebo, o pueden ser sintéticos. El alcohol laurílico y los alcoholes de cadena recta derivados del sebo son preferidos en la presente. Tales alcoholes se hacen reaccionar con 1 a 30, y especialmente 6, proporciones molares
10. de óxido de etileno y la mezcla resultante de especies moleculares, teniendo, por ejemplo, un promedio de 6 moles de óxido de etileno por mole de alcohol, es sulfatada y neutralizada. Ejemplos específicos de sulfatos de éter alquílicos de la presente invención, son sulfato de éter alquil-etilen glicol sódico en donde el alquilo se deriva de coco, sulfato de éter alquil-trietilen glicol
15. lítico en donde el alquilo se deriva de sebo, sulfato de alquil-hexaoxietileno sódico en donde el alquilo se deriva de sebo, y sulfato de tetradecil-octaoxietileno amónico.
- 20.
25. Preferidos en la presente por razones de sus excelentes propiedades limpiadoras y pronta disponibilidad son los sulfatos de éter alquil-oxietileno de metal alcalino en donde el alquilo se deriva de coco y de sebo teniendo un promedio desde 4 aproximadamente hasta 10 porciones oxietileno. Los sulfatos de éter alquílicos de la presente invención son compuestos conocidos y están descritos en la patente de los Estados Unidos de América 3.332.876 a Walker (Julio 25, 1967) que queda incorporada en la presente por referencia.
- 30.



379264

- Otros detergentes aniónicos adecuados utilizables en la presente, son los sulfonatos de olefina que tienen desde 12 aproximadamente hasta 24 átomos de carbono. El término "sulfonatos de olefina" se usa en la
5. presente para designar compuestos los cuales pueden producirse por sulfonación de α -olefinas mediante trióxido de azufre no complejo, seguida por la neutralización de la mezcla ácida de reacción en condiciones tales que cualesquiera sulfonatos que se hayan formado en la reacción
10. sean hidrolizada para dar los correspondientes hidroxialcanosulfonatos. El trióxido de azufre puede ser líquido o gaseoso, y es usualmente, pero no necesariamente diluido con diluyentes inertes, por ejemplo con SO_2 , líquido, hidrocarburo clorinado, etc., cuando se usa en forma
15. líquida o mediante aire, nitrógeno, SO_2 gaseoso, etc., cuando se usa en forma gaseosa.
- Las α -olefinas de las cuales se derivan los sulfonatos de olefina son mono-olefinas teniendo 12 a 24 átomos de carbono, preferiblemente 14 a 16 átomos de carbono. Preferiblemente las mismas son olefinas de cadena
20. recta. Ejemplos de 1-olefinas adecuadas incluyen 1-dodeceno, 1-tetradeceno, 1-hexadeceno, 1-octadeceno, 1-eicoseno y 1-tetracoseno.
- En adición a los verdaderos sulfonatos de alqueno y una proporción de hidroxialqueno sulfonatos, los sulfonatos de olefina pueden contener cantidades menores de otros materiales, tales como disulfonatos de alqueno dependiendo de las condiciones de reacción, proporciones de los reactivos, la naturaleza de las olefinas de partida, impurezas presentes en la olefina disponible y
- 25.
- 30.

379264



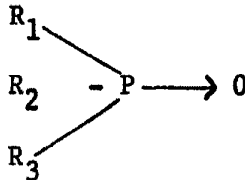
reacciones secundarias durante el proceso de sulfonación.

Una modalidad preferida es el uso en presente de sulfonatos de olefina los cuales están descritos completamente en la Patente de los Estados Unidos de América 3.332.880 expedida Julio 25, 1967 a Kessler et al., la cual queda incorporada en la presente por referencia.

5.

Los detergentes no iónicos útiles en la presente invención son compuestos detergentes semi-polares e incluyen, por ejemplo, óxidos de fosfina terciarios de cadena larga que tienen la estructura

10.



15.

en donde R₁ es alquilo, alquenilo o monohidroxi alquilo desde 8 aproximadamente hasta 18 átomos de carbono teniendo desde 0 aproximadamente hasta 10 porciones óxido de etileno y desde 0 a 1 porciones gliceriles y R₂ y R₃ son cada una de ellas grupos alquilo o monohidroxi alquilo conteniendo desde 1 aproximadamente hasta 3 átomos de carbono. La flecha en la fórmula es una representación convencional de un enlace semi-polar. Ejemplos de óxidos de fosfina adecuados son:

20.

25.

- Óxido de dodecildimetilfosfina,
- Óxido de tetradecildimetilfosfina,
- Óxido de tetradecilmetiletilfosfina,
- Óxido de 3,6,9-trioxaoctadecildimetilfosfina,
- Óxido de cetildimetilfosfina,

30.

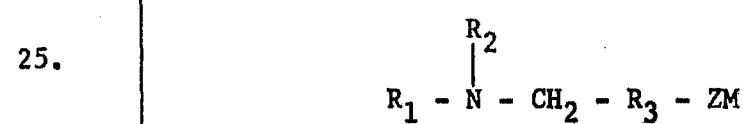
Óxido de 3-dodecoxi-2-hidroxipropildi(2-hidro-

379264



- xietil)-fosfina,
- óxido de estearildimetilfosfina,
- óxido de cetiletilpropilfosfina,
- óxido de oleil dietilfosfina,
- 5. óxido de dodecildietilfosfina,
- óxido de tetradecildietilfosfina,
- óxido de dodecildipropilfosfina,
- óxido de dodecildi(hidroximetil)fosfina,
- óxido de dodecildi(2-hidroxietil)fosfina,
- 10. óxido de tetradecilmetil-2-hidroxipropil fosfina,
- óxido de oleildimetilfosfina, y
- óxido de 2-hidroxidodecildimetilfosfina.

- 15. Los detergentes sintéticos anfólicos utilizables en la presente pueden ser descritos ampliamente como derivados de aminas secundarias y terciarias alifáticas en los cuales el radical alifático puede ser en cadena recta o ramificada y en donde uno de los sustituyentes alifáticos contiene desde 8 aproximadamente hasta
- 20. 18 átomos de carbono y uno de ellos contiene un grupo hidrosolubilizante aniónico, por ejemplo, carboxi, sulfonato, sulfato, fosfato o fosfonato. Estos detergentes tienen la fórmula



- en donde R₁ es alquilo desde 8 aproximadamente hasta 18 átomos de carbono, R₂ es alquilo desde 1 aproximadamente hasta 3 átomos de carbono o es hidrógeno, R₃ es alquileo
- 30.

379264



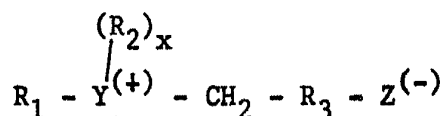
5. desde 1 aproximadamente hasta 4 átomos de carbono, Z es carboxi, sulfonato, sulfato, fosfato o fosfonato y M es un catión formador de sales. Ejemplos de compuestos que caen dentro de esta definición son 3-dodecilaminopropionato sódico, 3-dodecilamino propano sulfonato sódico, N-alquiltaurinas, tales como las que se preparan reaccionando dodecilamina con isetionato sódico de acuerdo con la enseñanza de la Patente de los Estados Unidos de América 2.658.072, sales sódicas de los ácidos N-alquil aspárticos de alquilos superiores tales como aquellos producidos de acuerdo con la enseñanza de la Patente de los Estados Unidos de América 2.438.091, y los productos vendidos bajo el nombre comercial "Miranol" y descritos en la Patente de los Estados Unidos de América 2.528.378.

10.

15. Los detergentes sintéticos zwitteriónicos de la presente invención pueden ser ampliamente descritos como derivados de compuestos cuaternarios alifáticos de amonio, fosfonio y sulfonio, en los cuales los radicales alifáticos pueden ser en cadena recta o ramificada y en donde uno de los substituyentes alifáticos contiene desde 8 aproximadamente hasta 18 átomos de carbono y uno de ellos contiene un grupo aniónico hidrosolubilizante, por ejemplo, carboxi, sulfonato, sulfato, fosfato, o fosfonato. Una fórmula general para estos compuestos es

20.

25.



en donde R₁ contiene un radical alquilo, alquenido o hidroxialquilo desde 8 aproximadamente hasta 18 átomos de

30.

379264



5. carbono, teniendo desde 0 aproximadamente hasta 10 porciones óxido de etileno y desde 0 a 1 porciones glicerilo, Y es seleccionado del grupo consistente de átomos de nitrógeno, fósforo y azufre, R_2 es un grupo alquilo o monohidroxialquilo conteniendo desde 1 aproximadamente hasta 3 átomos de carbono, x es 1 cuando Y es un átomo de azufre y 2 cuando Y es un átomo de nitrógeno o de fósforo, R_3 es un alquileno o hidroxialquileno desde 1 aproximadamente hasta 4 átomos de carbono y Z es un radical seleccionado del grupo consistente de grupos carboxilato, sulfonato, sulfato, fosfonato, y fosfato.

10. Ejemplos de estos incluyen: 4- \overline{N} ,N-di(2-hidroxi-etil)-N-octadecilamonio-7-butano-1-carboxilato, 5- \overline{S} -3-hidroxi-propil-S-hexadecil sulfonio-7-3-hidroxi-pentano-1-sulfato, 3- \overline{P} ,P-dietil-P-3,6,9-trioxatetracosanofosfonio-7-2-hidroxi-propano-1-fosfato, 3- \overline{N} ,N-dipropil-N-3-dodecoxi-2-hidroxi-propilamonio-7-propano-1-fosfonato, 3-(N,N-dimetil-N-hexadecilamonio)propano-1-sulfonato, 3-(N,N-dimetil-N-hexadecilamonio)-2-hidroxi-propano-1-sulfonato, 4- \overline{N} ,N-di(2-hidroxi-etil)-N-(2-hidroxi-dodecil)amonio-7-butano-1-carboxilato, 3- \overline{S} -etil-S-(3-dodecoxi-2-hidroxi-propil)sulfonio-7-propano-1-fosfato, 3- \overline{P} ,P-dimetil-P-dodecilfosfonio-7-propano-1-fosfonato, y S \overline{N} ,N-di(hidroxi-propil)-N-hexadecilamonio-7-2-hidroxi-pentano-1-sulfato. 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-tridecilamonio)-2-hidroxi-propano-1-sulfonato, los cuales son especialmente preferidos por sus excelentes características de detergencia en agua fría.

30. Los grupos alquilo contenidos en dichos deter-

379264



gentes tensioactivos pueden ser en cadena recta o ramificada, preferiblemente recta, y saturados o insaturados como se desee.

5. Los compuestos detergentes de la presente invención se emplean en cantidades variables en las composiciones detergentes conteniendo enzima de la presente invención.

10. Como que existirá considerable variación en la fortaleza de las soluciones de lavado empleadas por los diferentes consumidores, es decir, algunos consumidores pueden tender a usar más o menos que los otros, la cantidad requerida de compuesto detergente en la formulación detergente es una cantidad suficiente para proveer niveles superiores de limpieza y blanqueo bajo las diversas condiciones de suciedad y de uso. Las composiciones detergentes conteniendo enzima de la presente invención pueden contener desde 10 a 85 % en peso del detergente orgánico sintético dependiendo del detergente empleado. Una cantidad preferida de detergente es desde 15 % a 50 %.

15. Las enzimas de esta invención son materiales proteínicos catalíticamente activos sólidos los cuales degradan o alteran uno o más tipos de suciedad o manchas de las que se encuentran en situaciones de lavandería de manera que remueven la suciedad o la mancha del tejido o del objeto que se está lavando o hacen la suciedad o la mancha más removible en un paso subsecuente de lavado.

20. La degradación y la alteración ambas mejoran la removibilidad de la suciedad. Como se usa en la presente, actividad enzimática se refiere a la habilidad de una enzima para realizar la función deseada de atacar la suciedad y

25.

30.

379264



estabilidad enzimática se refiere a la habilidad de una enzima para permanecer en un estado activo.

5. Los componentes enzimáticos utilizables en la presente son aquellos que presentan sus efectos degradantes y/o alterantes sobre las suciedades y manchas proteínicas bajo las condiciones de lavado substancialmente neutra contemplada en la presente, es decir, aquellos que presentan actividad proteolítica en soluciones acuosas a pH's en la escala desde 6 a 8,5 y a temperaturas desde 10. 10° C. aproximadamente hasta 54,4° C.

15. Aunque el aplicante no desea quedar limitado por alguna teoría o mecanismo en particular, se cree que las enzimas proteolíticas de la presente invención catalizan la hidrólisis del enlace péptido de las proteínas, de los polipéptidos y compuestos relacionados para liberar grupos amino y carboxilo y de esta manera desdoblar la estructura proteínica de la suciedad. Las enzimas proteolíticas adecuadas para usarse en la presente incluyen aquellos materiales los cuales se denominan en el arte 20. proteasas neutras. Estos materiales presentan el máximo de su actividad proteolítica en la escala de pH substancialmente neutra contemplada en la presente. También son utilizables en la presente las enzimas proteolíticas conocidas en el arte como proteasas alcalinas. Aunque estos 25. materiales presentan sus efectos enzimáticos máximos en soluciones ligeramente alcalinas, su actividad es todavía suficiente en las regiones de pH substancialmente neutras como para hacer practicable su aplicabilidad en la presente.

30. Las enzimas proteolíticas preferidas en la pre-



379264

sente son aquellas que presentan su actividad enzimática máxima o substancial en las regiones substancialmente neutras definidas anteriormente en la presente.

5. La cantidad de enzima proteolítica empleada en la presente para proveer las composiciones detergentes de la presente invención, no es crítica y es una cantidad de enzima proteolítica capaz de efectuar la degradación de la materia proteinacea normalmente encontrada en una situación de lavandería doméstica bajo las condiciones de lavado contempladas en la presente, es decir, a temperatura desde 10° C. aproximadamente hasta 54,4° C. y a pH:s desde 6 a 8,5. Normalmente, la enzima proteolítica se emplea en una cantidad desde 0,001 aproximadamente hasta 5 % en peso, en base de enzima pura, de la composición detergente conteniendo enzima. Los mejores resultados en términos de la eficacia limpiadora global y propiedades para la remoción de manchas son alcanzados cuando la enzima proteolítica es empleada en una cantidad desde 0,01 aproximadamente hasta 1 %.
- 10.
- 15.
20. Las proteasas descritas arriba pueden ser utilizadas en forma pura en la preparación de composiciones detergentes conteniendo enzima. Generalmente, sin embargo, las composiciones enzimáticas comerciales pulverizadas conteniendo estas enzimas son utilizadas en la presente por cuanto estas composiciones son más fáciles de manipular y retienen su actividad por un período de tiempo más largo. Estas composiciones comerciales son preferidas para usarse en la presente y contienen desde 2 % aproximadamente hasta 80 % de proteasas activas neutras y alcalinas en combinación con materiales inertes pulve-
- 25.
- 30.

379264



5. rizados los cuales comprenden el 20 % a 98 % restante. Estos materiales pulverizados pueden comprender sales inorgánicas de metal alcalino tales como sulfato de sodio, cloruro de sodio, silicato de potasio, fosfato de sodio, sales inorgánicas de metales alcalino térreos tales como sulfato de calcio, sulfato de magnesio, fosfato de magnesio y similares, componentes orgánicos tales como proteínas no enzimáticas, carbohidratos, arcillas orgánicas, almidones, lípidos, agregados de color, y similares.
10. El contenido de enzima activa de un producto comercial es el resultado de los métodos de fabricación empleados y no es crítico en la presente siempre que las composiciones terminadas tengan las propiedades enzimática deseadas para la remoción de suciedad y manchas.
15. Las enzimas per se tienen diámetros moleculares desde 30 Angstroms aproximadamente hasta varios miles de Angstroms. Sin embargo, los diámetros de partícula del polvo de enzima tal como se utiliza en la presente son normalmente mucho mayores debido a la aglomeración de las
20. moléculas individuales de enzima o a la adición de materiales inertes pulverizados o vehículos tales como almidón arcillas orgánicas, sulfato de sodio o calcio o cloruro de sodio, durante la fabricación de la enzima.
25. Frecuentemente, las enzimas son cultivadas en solución. Tales vehículos son agregados después de la filtración de dicha solución para precipitar la enzima en forma fina la cual es entonces secada, las sales de calcio también estabilizan algunas enzimas. Los polvos de enzima de esta invención, incluyendo aquellos empleados en los ejemplos, son típicamente suficientemente fi-
- 30.

379264



5. nos para pasar a través de un tamiz Tyler Standard de 20 mallas (0,85 mm) aunque aglomerados mayores son encontrados a menudo. Algunas partículas de los polvos de enzima disponibles comercialmente son bastante finos para pasar a través de un tamiz Tyler Standard de 100 mallas. Generalmente la mayor parte de las partículas quedará retenida sobre un tamiz de 150 mallas. De esta manera, las enzimas pulverizadas utilizadas en la presente usualmente están en la escala de tamaños desde 1 mm. aproximadamente hasta 1 micra, más generalmente desde 1 mm. hasta 0,01 mm. Los polvos de enzima de los ejemplos tienen distribuciones de tamaño de partícula en esta escala.

15. La actividad de las proteasas de la presente invención pueden expresarse fácilmente en términos de unidades de actividad, es decir, unidades de actividad en el ensayo de caseína. De acuerdo con el método del ensayo de caseína para determinar la actividad proteolítica, una solución de la proteasa que ha de ser evaluada se usa para digerir por hidrólisis una solución de substrato de caseína a un pH y temperatura apropiados. La reacción es detenida mediante la adición de ácido tricloroacético, la solución es filtrada y el color del filtrado conteniendo la caseína digerida es desarrollado empleando el reactivo fenólico Folin-Ciocalteu. El grado de actividad enzimática es determinado comparando la lectura espectrofotométrica con la de soluciones de concentraciones variables de tirosina grado reactivo y determinando la cantidad de tirosina producida. El método del ensayo con caseína para determinar la actividad proteolítica es bien conocido y una discusión más detallada del mismo se en-
- 20.
- 25.
- 30.

379264



cuentra en B. Hagihara et al., J. Biochem. (Tokyo), 45, 185 (1958) y M. Kunitz, J. Gen. Physiol., 291 (1947).

5. Las actividades de las proteasas de la presente invención varían dependiendo ampliamente de la concentración de proteasas neutra y alcalina en la composición enzimática, de la concentración del ión calcio, de la concentración del substrato y del pH. Las muestras de proteasas puras de la presente invención son altamente activas, por ejemplo, una subtilisina Carlsberg derivada de un Bacillus subtilis empleada en la presente se caracteriza
10. por un número de unidades de actividad proteasa en base pura de aproximadamente 7.500.000 unidades por gramo. Las composiciones comercialmente disponibles en las cuales la proteasa está presente en cantidades variables con material inerte como relleno o vehículo varían en actividad
15. desde 100.000 aproximadamente hasta 1.500.000 unidades por gramo. En forma similar, una mutación producida por rayos X de subtilisina derivada de Bacillus subtilis adecuada para usarse en la presente, se caracteriza por una
20. actividad de aproximadamente 7.500.000 unidades por gramo, en base pura, mientras que las preparaciones comerciales varían en actividad desde 100.000 aproximadamente hasta 1.500.000 por gramo.

25. Como se ha descrito hasta ahora, la cantidad de proteasa empleada en la presente en las composiciones detergentes conteniendo enzima de la presente invención es desde 0,001 aproximadamente hasta 5 % de la composición en base de una enzima pura. Esta cantidad corresponde a la incorporación en la composición detergente desde
30. 75 aproximadamente hasta 375.000 unidades de actividad

379264



proteasa por gramo de composición detergente. Cuando una preparación de enzima comercialmente disponible se emplea como se ha descrito anteriormente aquí, desde 0,03 % aproximadamente hasta 10 % de la preparación es utilizado.

5. Preferiblemente, desde 0,1 % hasta 5 % se emplea y provee excelentes propiedades de degradación de suciedad y manchas. Se apreciará, por supuesto, que la cantidad de composición enzimática requerida en la formulación de composiciones detergentes teniendo un nivel deseado de actividad proteolítica varía con el nivel de actividad de la composición conteniendo enzima empleada.
10. Una mezcla de enzima proteolítica y portador inerte en donde la proteasa está presente en una cantidad pequeña, por ejemplo aproximadamente 2 %, se emplearía en una cantidad mayor que una mezcla la cual contenga una cantidad mayor, por ejemplo, aproximadamente 80 % de enzima proteolítica. Las cantidades precisas de tales materiales empleados en la formulación de composiciones detergentes conteniendo enzima, pueden ser fácilmente determinadas por
15. métodos conocidos en el arte siempre que la cantidad requerida de proteasa especificada hasta ahora sea empleada.
- 20.

25. Ejemplos específicos de proteasas adecuadas para usarse en esta invención son tripsina, colagenasa, keratinasa, elastasa, subtilisina, BPN y BPN'. Las proteasas preferidas son serino proteasas las cuales son activas en las escalas de pH substancialmente neutras definidas en la presente y son producidas partiendo de microorganismos tales como bacteria, hongos o moho. Las serino
30. proteasas que se originan en los sistemas de mamíferos,

379264

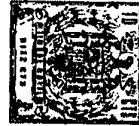


por ejemplo, pancreatina, son útiles en la presente.

5. Las enzimas proteolíticas preferidas en la presente son aquellas derivadas del organismo bacterial Bacillus subtilis y denominadas subtilisinas. Estos materiales son preferidos desde los puntos de vista de excelentes propiedades de remoción de suciedad y manchas, temperatura, estabilidad y actividad deseables, y pronta disponibilidad. También son preferidas aquellas proteasas derivadas de la clase de microorganismos estreptomicos.

10. Una subtilisina preferida de la presente invención es la raza Carlsberg derivada de Bacillus subtilis. La raza Carlsberg empleada de acuerdo con la presente invención es una raza de subtilisina conocida, la secuencia de amino ácido de la cual se describe en Smith et al.,
15. "The Complete Amino Acid Sequence of Two Types of Subtilisin, BPN' and Carlsberg", J. of Biol. Chem., Volúmen 241, Diciembre 25, 1966 en la página 5974. Esta raza de subtilisina se caracteriza por una relación de tirosina a triptofán de aproximadamente 13 a 1. La referencia anterior
20. incluyendo su descripción de la secuencia amino ácido de la subtilisina Carlsberg es incorporada en la presente por referencia.

25. Una mutación obtenida por rayos X de subtilisina derivada de Bacillus subtilis constituye otra subtilisina preferida de la presente invención. Esta mutación puede ser efectuada de acuerdo con la Patente de los Estados Unidos de América 3.031.380 expedida Abril 24, 1962 a Minagawa et al., mediante irradiación de un organismo Bacillus subtilis con rayos X. El tratamiento subsecuente
30. en una manera convencional puede emplearse para dar por

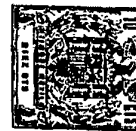


379264

5. resultado la preparación de una composición enzimática. La Patente de los Estados Unidos de América 3.031.380 describe un proceso mediante el cual se produce una composición enzimática sometiendo Bacillus subtilis a los rayos X de una intensidad correspondiente substancialmente a 24-50 roentgens para un intervalo de por lo menos media hora, seleccionando de la colonia expuesta en esta forma a los rayos X una raza identificada por células características que presentan ausencia de pelos, asperezas, melladuras y color blanco opaco, separando dicha raza y
10. colocando la raza separada en un cultivo seleccionado del grupo consistente de salvado de trigo y harina de maiz manteniendo el cultivo por un período de por lo menos 40 horas durante las cuales se airea el cultivo en forma substancialmente continua, y secando el cultivo. La revelación
15. de la Patente de los Estados Unidos 3.031.380 queda incorporada en la presente por referencia.

- Ejemplos específicos de productos enzimáticos comerciales y fabricantes de los mismos incluye: Alcalase,
20. Novo Industri, Copenhagen, Denmark; Maxatase, Koninklijke Nederlandsche Gist-En Spiritusfabriek N.V., Delft, Netherlands, Protease B-4000 y Protease AP, Schweizerische Ferment A.G., Basel, Switzerland, CRD-Protease, Monsanto Company, St. Louis, Missouri, Viokase, VioBin Corporation,
25. Monticello, Illinois, Pronase-P, Pronase-E, Pronase-AS and Pronase AF todos los cuales son fabricados por Kaken Chemical Company, Japón, Rapidase P-2000, Rapidase, Seclin, Francia, Takamine, HT proteolytic enzyme 200, Enzyme L-W (derivada más bien de hongos que de bacteria), Miles Chemical Company, Elkhart, Indiana, Rhozyme P-11 concentrada,
- 30.

379264

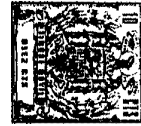


5. Rhozyme PF, Rhozyme J-25, Rohm & Haas, Filadelfia, Pennsylvania, Rhozyme PF y J-25 tienen vehículos de sal y maicena y son proteasas que tienen actividad diastasa, Amprozyme 200, Jacques Wolf & Company, una subsidiaria de Nopco Chemical Company, Newark, New Jersey, Takeda Fungal Alkaline Protease, Takeda Chemical Industries, Ltd., Osaka, Japón, Wallerstein 201-HA, Wallerstein Company, Staten Island, New York; Protin AS-20, Dawai Kasei K.K., Osaka, Japón, y Protease TP (derivadas de *Streptomyces termofilica* raza 1689), Central Research Institute of Kikkoman Shoya, Noda Chiba, Japón.
- 10.

15. La Proteasa TP, sus propiedades y características, así como los métodos para su preparación están descritos en Agr. Biol. Chem., 28, No. 12, páginas 884-895, Diciembre 1964: Studies on the Proteolytic Enzymes of Thermophilic *Streptomyces*, Parte I. Purification and Some Properties, Agr. Biol. Chem., 30, No. 1, páginas 35-41, Enero 1966: Studies on the Proteolytic Enzymes of Thermophilic *Streptomyces*, Parte II. Identification of the Organism and Some Conditions of Protease Formation, and Applied Microbiology, 17, No. 3, March 1969. Los autores son Mizusawa et al.
- 20.

25. La Proteasa CRD (conocida también como Monsanto DA-10) es un producto enzimático pulverizado útil, La Proteasa CRD se informa que es obtenida mediante mutación de un organismo Bacillus subtilis. Su enzima proteolítica es aproximadamente 80 % Proteasa neutra y 20 % proteasa alcalina.

30. La proteasa neutra tiene un peso molecular de aproximadamente 44.000 y contiene desde 1 a 2 átomos de



5. zinc por molécula. Ella también presenta actividad amilo-
lítica. Su tamaño de partícula está predominantemente en
la escala desde 0,03 mm. a 0,1 mm. y la misma puede ser
preparada para que alcance en contenido de enzima activa
desde 20 % a 75 %. Esta enzima puede ser utilizada en las
composiciones de esta invención con resultados excelentes.
10. La Pronasa -P, Pronasa-E, Pronasa-AS y Pronasa-
AF son productos enzimáticos pulverizados los cuales pue-
den también ser usados con ventaja en esta invención. Es-
tas enzimas son producidas del caldo de cultivo de Streptomyces griseus usado para la fabricación de la estrepto-
micina. Dichas enzimas son aisladas por tratamiento suce-
sivos en columna de resina.
15. Un componente principal de la pronasa es una
proteasa neutra llamada proteasa de Streptomyces griseus.
Este producto enzimático es útil en la presente y provee
excelentes propiedades para la remoción de suciedad y man-
chas.
20. Otro producto enzimático preferido para usarse
en las composiciones detergentes de esta invención, tal
como se ilustra en los ejemplos que se dan a continuación,
es una enzima proteolítica una serino proteasa, fabricada
por Novo Industri A/S, Copenhagen, Denmark, y vendida ba-
jo el nombre comercial de Alcalasa. La Alcalasa está des-
crita, en un boletín comercial que lleva ese nombre el
25. cual fué publicado por Novo Industri A/S, como una pre-
paración de enzima proteolítica fabricada mediante fer-
mentación sumergida de una raza especial de Bacillus sub-
tilis. El componente enzimático primario de la Alcalasa
30. es subtilisina. La Alcalasa es un polvo fino grisoso, fá-

379264



5. cilmente vertible que tiene un contenido de enzima activa cristalina de aproximadamente 6 % y un tamaño de partícula en la escala desde 1,2 mm. hasta 0,01 mm. y más pequeño, aproximadamente 75 % pasando a través de un tamiz Tyler de 150 mallas. El resto del polvo comprende principalmente sulfato de sodio, sulfato de calcio y varios materiales orgánicos inertes como vehículo. La Alcalasa puede ser usada ventajosamente con las composiciones de detergente sintético de esta invención.

10. Los compuestos policarboxilatos que son componentes esenciales de las composiciones de la presente invención incluyen ácido policarboxílico y sales del mismo, colectivamente denominados policarboxilatos, y están caracterizados por su capacidad para secuestrar iones calcio de una solución acuosa.

15. Los policarboxilatos útiles en la presente son aquellos teniendo propiedades secuestrantes de calcio suficientes para reducir la concentración de ión calcio de una solución acuosa conteniendo $1,2 \times 10^{-3}M$ de ión calcio hasta una concentración de $1,7 \times 10^{-4}M$ ó menos cuando se emplean en una cantidad que llega hasta 0,1 % de la solución.

20. La capacidad de secuestración de los compuestos policarboxilatos útiles en la presente puede determinarse convenientemente detectando la cantidad de ión calcio remanente en solución acuosa después de la adición de un secuestrante policarboxilato en la presente. El nivel de ión calcio en una solución acuosa puede determinarse por un electrodo de calcio el cual opera produciendo un potencial eléctrico a través de un intercambiador de iones

25.

30.

379264



- de capa fina agua-líquido no miscible. Este líquido es mantenido mecánicamente rígido mediante un disco de membrana fina porosa inerte. El intercambiador de iones líquido, una sal de calcio de un ácido organofosfórico, es muy altamente específico para los iones calcio. Una solución interna de relleno de cloruro de calcio está en contacto con la superficie interior del disco de membrana. El ión calcio en esta solución provee un potencial estable entre el interior de la membrana y la solución de relleno, mientras que el ión cloruro provee un potencial estable entre un electrodo interno de referencia plata-cloruro de plata y la solución de relleno. De esta manera, los cambios en potencial son debidos únicamente a los cambios de actividad del ión calcio en la muestra.
5. El electrodo responde únicamente al calcio ionizado o no combinado presente en la muestra. El electrodo no responde a aquella porción del calcio que está combinada a una muestra de policarboxilato de la invención. La concentración de calcio puede determinarse por detección del potencial de electrodo y comparación con una curva de calibración de concentración de ión calcio y potencial de electrodo.
10. La capacidad secuestrante de los policarboxilatos de la invención se mide añadiendo incrementos de una solución del policarboxilato, preferiblemente en forma de un ácido o sal de potasio, a una solución de cloruro de calcio $1,2 \times 10^{-3}M$ durante un período de una hora a una temperatura de 25° C. El potencial eléctrico se mide con cada adición incremental, las adiciones siendo continuadas hasta que no se detecta disminución subsecuente en la
- 15.
- 20.
- 25.
- 30.



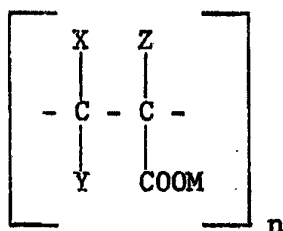
5. concentración de ión calcio por secuestación o hasta que la concentración del policarboxilato añadido es 0,1 % de la solución. Los policarboxilatos secuestradores útiles en la presente reducen la concentración de ión calcio, bajo las condiciones de esta prueba, hasta $1,7 \times 10^{-4}M$ ó menos cuando se emplean en concentración de hasta 0,1 %. Los policarboxilatos preferidos en la presente reducen la concentración a $1,7 \times 10^{-4}M$ ó menos mediante la adición desde 0,03 hasta 0,06 %.

10. Un electrodo de calcio adecuado para medir la concentración de ión calcio y la capacidad de secuestación de los policarboxilatos de la invención está disponible como el modelo 92-20 suministrado por Orion Research Incorporated, (11 Blackstone Street, Cambridge, Massachusetts).

15. Ejemplos de los policarboxilatos de la invención incluyen los siguientes compuestos orgánicos:

(1) homopolímeros de un carboxilato alifático teniendo la siguiente fórmula empírica:

20.



25.

en donde X, Y y Z son cada una de ellas seleccionadas de hidrógeno, metilo, -COOM y -CH₂COOM, siempre que no más de una de las X, Y y Z sea -COOM, cada una M es seleccionada de hidrógeno y un radical formador de sales, y n es un número entero teniendo un valor dentro de una escala,

30.

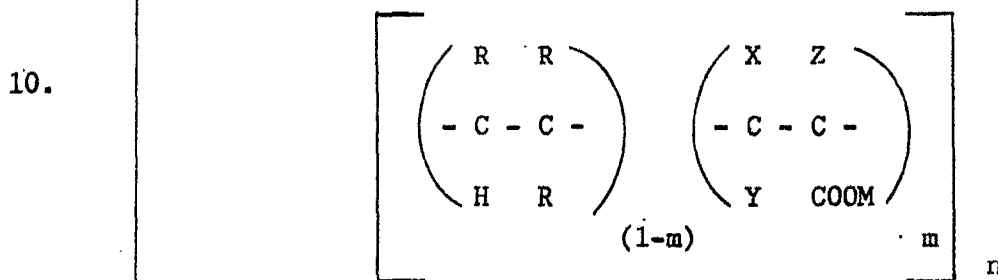


379264

cuyo límite inferior es tres y cuyo límite superior es determinado primariamente por las características de solubilidad en un sistema acuoso.

5. (2) copolímeros de por lo menos dos de las especies monoméricas que tienen la fórmula empírica descrita arriba en (1).

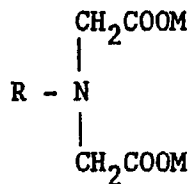
(3) copolímeros que tienen la fórmula general:



15. en donde cada una R es seleccionada de hidrógeno o metilo y únicamente una R puede ser metilo, m es por lo menos 45 % molar del copolímero, X, Y y Z son cada una de ellas seleccionadas de hidrógeno, metilo, -COOM y -CH₂COOM siempre que no más de una de las X, Y y Z sea -COOM, cada una

20. M es seleccionada de hidrógeno y un radical formador de sales, y n es un número entero teniendo un valor dentro de una escala, cuyo límite inferior es tres y cuyo límite superior es determinado primariamente por las características de solubilidad en un sistema acuoso.

25. (4) aminopolicarboxilatos de la fórmula:



30.

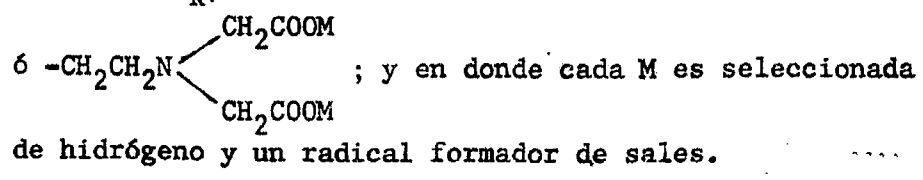
379264



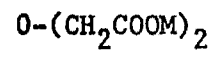
en donde R es seleccionado de -CH₂COOM, -CH₂CH₂OH y



5.



(5) policarboxilatos alifáticos de la fórmula:



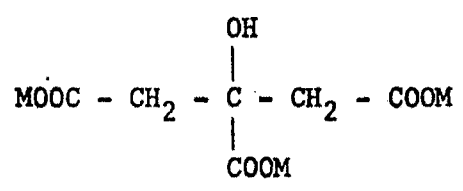
10.

en donde cada M es seleccionada de hidrógeno y un radical formador de sales.

(6) policarboxilatos alifáticos de la fórmula:

la:

15.

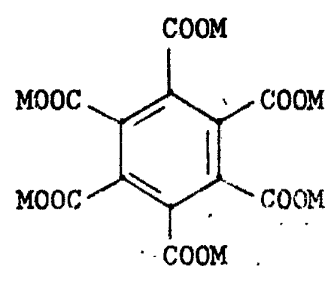


en donde cada M es seleccionada de hidrógeno y un radical formador de sales.

20.

(7) policarboxilatos aromáticos de la fórmula:

25.



en donde cada M es seleccionada de hidrógeno y un radical formador de sales.

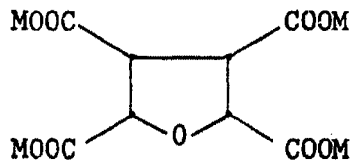
30.

(8) policarboxilatos heterocíclicos de la

379264



fórmula:

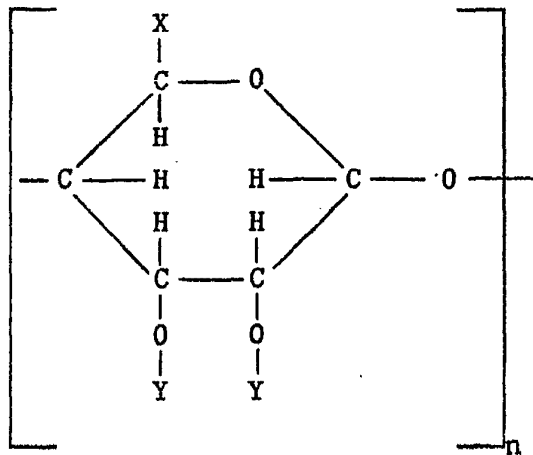


5.

en donde cada M es seleccionada de hidrógeno y un radical formador de sales.

(9) polisacáridos carboxilados de la fórmula:

10.



15.

en la cual X es seleccionado de $-\text{COOM}$, $-\text{CH}_2\text{OH}$, y $-\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{COOM}$, Y es seleccionado de $-\text{H}$ y $-\text{CH}_2\text{COOM}$, cada M es seleccionada de hidrógeno y un radical formador de sales, n es un número entero en una escala, cuyo límite inferior es 20 y cuyo límite superior es determinado primariamente por las características de solubilidad en un sistema acuoso, el grado de sustitución es 0,8 a 3,0, y el peso equivalente es desde 97 a 300, calculado para la forma ácida.

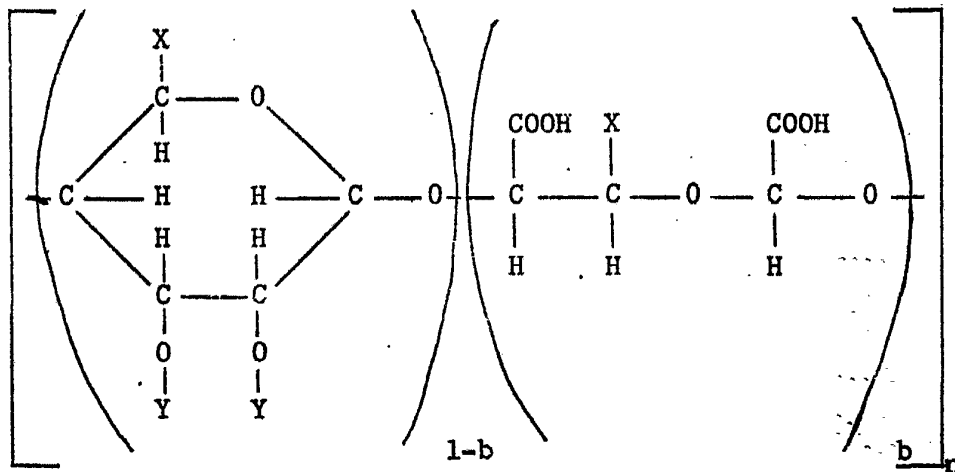
25.

(10) polisacáridos oxigenados de la fórmula:

379264



5.



10.

15.

20.

25.

30.

en la cual X es seleccionada de $-\text{COOM}$, $-\text{CH}_2\text{OH}$, y $-\text{CH}_2\text{O}-\text{CH}_2\text{COOM}$, Y es seleccionada de $-\text{H}$ y $-\text{CH}_2\text{COOM}$, b es por lo menos 10 % en peso del compuesto, cada M es seleccionada de hidrógeno y un radical formador de sales, n representa el grado de polimerización y es un número entero en la escala, cuyo valor mínimo es de 20 y cuyo valor superior está determinado por las características de solubilidad en un sistema acuoso, el grado de carboxilación es 1,0 a 3, y el peso equivalente es desde 68 hasta 200 calculado para la forma ácida, generalmente, n está dentro de la escala de 3 a 5.000. Preferiblemente n es desde 4 a 500.

Los compuestos policarboxilatos hidrosolubles descritos anteriormente en la presente son componentes esenciales de las composiciones conteniendo enzima de esta invención. De las numerosas clases de compuestos carboxilatos ensayados, únicamente los policarboxilatos descritos anteriormente en la presente se han encontrado que en combinación con los detergentes orgánicos descritos anteriormente en la presente proveen niveles de limpieza bajo condiciones neutras comparables con aquellos obteni-



379264

5. bles con una formulación convencional de sulfonato de alquil benceno lineal reforzada con tripolifosfato de sodio a un pH de 10. Los niveles de limpieza deseable de las composiciones detergentes conteniendo enzima de la invención se obtienen en la presente al mismo tiempo que las ventajas de limpieza bajo condiciones substancialmente neutras.

10. Los policarboxilatos alifáticos poliméricos hidrosolubles descritos anteriormente en la presente como clases (1) a (3) tienen características esenciales las cuales incluyen

(1) Un peso molecular mínimo de aproximadamente 350 calculado como la forma ácida y

15. (2) Un peso equivalente desde 50 aproximadamente hasta 114 calculado como la forma ácida.

20. Las sales hidrosolubles adecuadas de los ácidos policarboxílicos alifáticos incluyen aquellas de los siguientes homopolímeros: poli(ácido maleico), poli(ácido itacónico), poli(ácido mesacónico), poli(ácido fumárico), poli(ácido aconítico), poli(ácido metilenmalónico), poli(ácido citracónico), poli(ácido acrílico), y similares.

25. Ejemplos de sales hidrosolubles de la clase (2) mencionadas anteriormente en la presente incluyen aquellas de los ácidos (ácido hitacónico/ácido aconítico) copolímero, (ácido hitacónico/ácido maleico) copolímero, (ácido mesacónico/ácido fumárico) copolímero, (ácido metilenmalónico/ácido citracónico) copolímero, (ácido maleico/ácido acrílico) copolímero, y similares.

30. Ejemplos de policarboxilatos hidrosolubles de la clase (3) descritas anteriormente en la presente in-



379264

- cluyen aquellos de los siguientes compuestos copolímeros en donde las relaciones son relaciones molares: un copolímero 1:1 de etileno y ácido isacónico con un peso equivalente de 79, un copolímero 1:1 de propileno y ácido maleico con un peso equivalente de 79, un copolímero 1:3 de ácido acrílico y ácido itacónico con un peso equivalente de 66, un copolímero 1:4 de ácido 3-butenico y ácido maleico con un peso equivalente de 61, un copolímero 1:9 de ácido isocrotónico y ácido citracónico con un peso equivalente de 66, un copolímero 1:1,9 de ácido metacrílico y ácido aconítico con un peso equivalente de 62, un copolímero 1,2:1 de un ácido 4-pentenoico y ácido itacónico, con un peso equivalente de 78. Los pesos equivalentes, como se ha mencionado anteriormente, son calculados para la forma ácida. El término peso equivalente como se usa en la presente tiene el significado usual que se da a ese término. Término que implica el equivalente de una sustancia en gramos, el cual se calcula dividiendo su peso fórmula por su valencia. En el presente caso de los ácidos la valencia es el número de átomos de hidrógeno.
- 5.
- 10.
- 15.
- 20.

Los compuestos policarboxilatos descritos como clase (4) anteriormente en la presente incluyen los aminopolicarboxilatos hidrosolubles, es decir, etilendiaminotetraacetatos de sodio y potasio, nitrilotriacetatos y N-(2-hidroxietil)-nitrilodiacetatos.

25.

Los policarboxilatos hidrosolubles descritos como clases (5) a (8) incluyen respectivamente las sales hidrosolubles de ácido oxidiacético, ácido cítrico, ácido melítico, y ácido furantetracarboxílico.

30. Los compuestos incluidos como clase (9) son

379264



5. derivados de polímeros naturales de los cuales las modalidades preferidas son almidones carboxilados, celulosas y alginatos. Tales materiales poliméricos son bien conocidos y son materiales comerciales prontamente disponibles que tienen propiedades químicas y físicas ampliamente diferentes.

10. En todo lo que la presente invención aplica al área de composiciones detergentes y contempla el uso de sistemas de detergentes acuosos, el límite superior del grado de polimerización (DP) o n en la fórmula (9) dada anteriormente en la presente es determinado necesariamente por las características de solubilidad de un polímero coadyuvante específico. Como regla general, sin embargo, el valor para n es desde 20 a 30.000. Un valor mínimo preferido para n es 30. El peso molecular de estos compuestos están en la escala desde 4.000 a 5.000.000 y preferiblemente 25.000 a 2.000.000.

15. Aunque el grado de sustitución (DS) puede ser desde 0,8 a 3,0, se prefiere que el grado de sustitución exceda aproximadamente 1,0. El máximo, en todo caso, es 3 para la estructura monomérica de glucosa dada arriba.

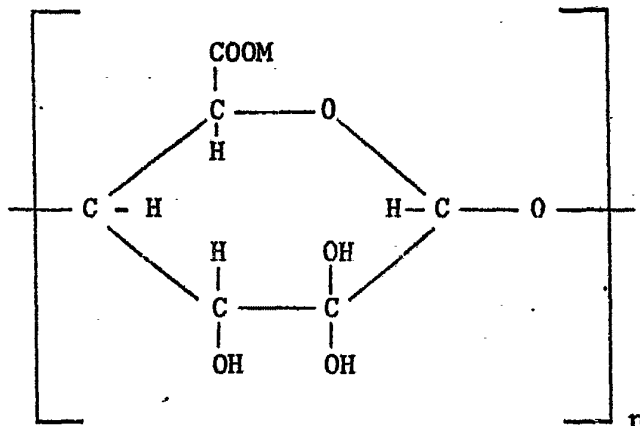
20. Además de los almidones carboxilados y celulosas, otros polisacáridos son útiles tales como el ácido alginico y el ácido péptico. Estos ácidos estructuralmente similares se derivan respectivamente de algas marinas y frutas. El ácido alginico es una modalidad preferida y tiene la fórmula siguiente:

25.



379264

5.



10.

Estos están comercialmente disponibles sin dificultad en varias formas incluyendo formas de ácidos y sales carboxilados. El valor de n (grado de polimerización) se sabe que varía dependiendo de métodos bien conocidos de preparación (procesos de extracción) y del origen de los mismos.

15.

Los compuestos carboxilatos de la clase (10) son derivados oxigenados de polisacáridos naturales de cuyos polímeros las modalidades preferidas son almidón, celulosa y alginatos. Tales polímeros naturales son bien conocidos y están comercialmente disponibles sin dificultad en forma natural o en la forma oxigenada directamente utilizables en la presente invención.

20.

25.

En todo lo que presente invención se aplica al área de composiciones detergentes y contempla los usos de sistemas de detergencia acuosos, el límite superior para el grado de polimerización (DP) o n en la fórmula (10) anterior es determinado necesariamente por las características de solubilidad de un polímero coadyuvante específico. Como regla general, sin embargo, el valor para n es desde 20 a 30.000. Un valor mínimo preferido para

30.



379264

n es 30.

El peso molecular de estos compuestos coadyuvantes está en la escala desde 4.000 a 5.000.000 y preferiblemente desde 25.000 a 2.000.000.

5. Aunque el grado de carboxilación (DC) puede ser desde 0,8 a 3,0, se prefiere que el grado de carboxilación exceda aproximadamente 1,3. El máximo en todo caso es 3.

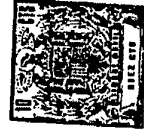
10. En la práctica, los compuestos se emplean como sales hidrosolubles en las cuales el catión es cualquier catión hidrosoluble que no interfiera con el proceso de limpieza.

15. Además de los almidones y celulosas oxigenados, otros polisacáridos oxigenados son también útiles tales como el ácido algínico y el ácido péctico.

20. En la fórmula descrita anteriormente en la presente relacionada con los policarboxilatos de la clase (10), la porción oxigenada del polisacárido está indicada al lado derecho de la fórmula. Esta porción (b) del polímero constituye por lo menos 10 % en peso del compuesto polímero coadyuvante y preferiblemente debe exceder 15 %. El balance del polímero (a-b) consiste de unidades de polisacáridos no oxigenadas (almidón, celulosa, ácido algínico y similares). Es conocido en el arte que el polímero total puede ser completamente oxigenado y tales materiales son también contemplados en la presente. El valor preferido para b es 15-100 %.

25. Los policarboxilatos útiles en la formulación de composiciones detergentes de la invención incluyen 30. ácidos policarboxílicos y sales hidrosolubles en los cua-

379264



5. les el catión es cualquier radical formador de sales o catión hidrosolubilizante el cual no interfiera con el proceso de limpieza. Las sales hidrosolubles son preferidas en la presente. Los cationes preferidos son los de los metales alcalinos tales como sodio, potasio, y litio, y los cationes amonio, amonio substituído tales como mono-, di-, y tri-, metilolamonio, mono-, di-, y trietanolamonio.

10. Las sales policarboxilatos hidrosolubles preferidas de la presente invención incluyen las sales hidrosolubles de los ácidos policarboxílicos poliméricos designados como clases (1) a (3) anteriormente en la presente. Son también preferidos los aminopolicarboxilatos hidrosolubles, las sales hidrosolubles del ácido cítrico, ácido melítico, ácido furán tetracarboxílico, y las sales hidrosolubles de los almidones carboxilados las cuales son ejemplos de los policarboxilatos descritos anteriormente en la presente como las clases (4), (6), (7), (8) y (9) respectivamente. Estos compuestos preferidos se prefieren desde el punto de vista de que proveen excelentes niveles de limpieza. Estos compuestos cuando se emplean en las composiciones de la presente invención sobrepasan en eficacia limpiadora a una composición alcalina reforzada con tripolifosfato de sodio teniendo un sulfonato de alquil benceno lineal como el componente detergente activo.

20. Las composiciones detergentes conteniendo enzima de la presente invención están especialmente formuladas para que provean soluciones acuosas de lavado las cuales son substancialmente neutras como se ha definido anteriormente en la presente. El pH de uno cualquiera o

25.

30.



- más de uno de los ingredientes de las composiciones de la invención no es crítico siempre que las composiciones tengan un pH substancialmente neutro como se ha definido en la presente. Podrá apreciarse que uno o más de los ingredientes de las composiciones de la invención variarán en estructura dependiendo del pH de una solución de lavado.
5. Por ejemplo, los compuestos policarboxilatos útiles en la presente tienen una pluralidad de grupos ácidos carboxílicos disponibles para la formación de sales. En una solución de lavado uno o más de los átomos de hidrógeno disponible será reemplazado por un catión hidrosolubilizante, el número de cationes por compuesto carboxilato variando con el pH de la composición detergente de la cual el policarboxilato es un componente.
- 10.
15. Cualesquiera de los compuestos carboxilatos descritos anteriormente en la presente e incluidos los ácidos y sales pueden ser empleados en la formulación de las composiciones de la invención. Los compuestos policarboxilatos en donde cada átomo de hidrógeno ácido es reemplazado por un catión hidrosolubilizante tienden a volver alcalinas las composiciones de la invención. Inversamente, aquellos que no contienen cationes hidrosolubilizantes tienden a volver acídica las composiciones. Las composiciones de la invención conteniendo estos policarboxilatos requerirán normalmente el empleo de un
20. ajustador de pH empleado en cantidad suficiente para ajustar el pH de la composición adentro de la escala de 6 a 8,5. Los compuestos carboxilatos preferidos para usarse en la presente son aquellos en donde la formación de sal no llega a ser completa, es decir, en donde por lo
- 25.
- 30.



379264

5. menos uno pero no todos los átomos de hidrógeno acídicos son reemplazados por un catión hidrosolubilizante. Especialmente adecuados en la presente son aquellos componentes policarboxilatos los cuales tienden a ajustar el pH de las composiciones detergentes de la invención dentro de una escala substancialmente neutra. El empleo de estos compuestos facilita la formulación y evita la necesidad de emplear ajustadores o reguladores de pH adicionales.

10. El empleo de un ajustador de pH y la cantidad utilizada dependerá del pH del resto de la composición. Por ejemplo, cuando un componente policarboxilato alcalino se utiliza en la presente, un compuesto acídico tal como bisulfato de sodio se empleará normalmente para asegurar la provisión de soluciones de lavado teniendo el pH

15. substancialmente neutro especificado anteriormente en la presente. En forma similar, cuando un compuesto policarboxilato acídico es empleado en la presente, un ajustador de pH alcalino tal como hidróxido de sodio se emplea para ajustar a un pH substancialmente neutro. La cantidad

20. de ajustador de pH empleado en las composiciones detergentes conteniendo enzima de la invención variará desde 0 a 25 %. Preferiblemente, una cantidad desde 5 a 15 % es empleada. Ajustadores de pH adecuados incluyen bisulfato de sodio, ácido sulfúrico, ácido clorhídrico y ácido acético para los policarboxilatos alcalinos y carbonato de

25. sodio, borato de sodio o hidróxido de sodio cuando se emplea un policarboxilato acídico.

30. Las composiciones detergentes de esta invención pueden ser preparadas en cualquier forma física adecuada tal como gránulos (por ejemplo, bien sea secados

379264



por aspersión o mezclados mecánicamente), escama, tabletas, pastas, o líquidos.

- Las composiciones detergentes conteniendo enzima de esta invención pueden ser formuladas por métodos conocidos a los expertos en el arte. Por ejemplo, una mezcla de un detergente orgánico y un compuesto policarboxilato utilizable en la presente pueden ser empleados en la forma de gránulos secados por aspersión o aglomerados o en la forma de una mezcla mecánica de detergente orgánico granular y compuestos policarboxilatos. Los gránulos detergentes pueden tener un tamaño de partícula tal que aproximadamente 100 % de los mismos pase a través de un tamiz Tyler Standard de seis mallas (3,33 mm) hasta un tamaño tal que 100 % de los gránulos permanezcan sobre un tamiz Tyler Standard de 200 mallas (0,074 mm). La segregación de los gránulos en la composición detergente se reduce al mínimo cuando el tamaño de partícula de los gránulos es tal que aproximadamente 100 % de los mismos pasan a través de un tamiz Tyler Standard de 12 mallas (1,4 mm.) y 100 % de ellos permanece sobre un tamiz Tyler Standard de 100 mallas (0,15 mm.), esta última escala de tamaños de partícula es preferida. La densidad global de los gránulos detergentes, para reducir la segregación, preferiblemente está en la escala desde 0,2 gramos por cc. aproximadamente hasta 0,8 gramos por cc.

- Una mezcla de detergente y compuestos policarboxilatos o gránulos de la misma puede ser mecánicamente mezcladas con una enzima proteolítica descrita anteriormente en la presente para proveer composiciones detergentes teniendo las ventajosas propiedades limpiadoras y re-



379264

movedoras de manchas descritas anteriormente en la presente.

5. Se prefiere normalmente que la enzima proteolítica descrita anteriormente en la presente sea incorporada en las composiciones detergentes de la presente invención en forma tal que reduzca al mínimo la segregación de la enzima, preserve la actividad proteolítica, y mejore las propiedades removedoras de suciedad y manchas de la composición detergente. Por ejemplo, la enzima puede ser mezclada con agua en una suspensión y rociada sobre uno o más componentes granulares comprendidos en las composiciones detergentes de esta invención y los cuales sirven como portadores granulares para el material enzimático. Los gránulos conteniendo enzima resultantes pueden emplearse como composiciones lavadoras per se o pueden ser mezclados con cualesquiera componentes restantes de las composiciones de esta invención. Las composiciones detergentes comprendiendo gránulos que contienen enzima mezclados con gránulos detergentes libres de enzima son especialmente adecuadas.
- 10.
- 15.
- 20.

25. En una formulación detergente terminada de esta invención estarán añadidos a menudo en cantidades menores materiales que hacen el producto más efectivo o más atractivo. Los siguientes se mencionan por vía de ejemplo. Carboximetil celulosa sódica soluble puede añadirse en cantidades menores para inhibir la redeposición de suciedad. Un agente inhibidor de deslustre como el benzotriazole o la etilentiorea pueden también ser añadidos en cantidades hasta aproximadamente 2 %. Fluorescentes, perfume y color, aunque no son esenciales en las composicio-
- 30.



379264

- nes de esta invención, pueden ser añadidos en cantidades hasta 1 %. Cantidades menores de agentes reguladores de pH, tales como boratos, ortofosfatos o carbonatos, pueden ser agregados para mantener el pH substancialmente neutro de las soluciones de lavado preparadas a partir de las composiciones terminadas. Pudieran también mencionarse como aditivos adecuados, agua, otras enzimas tales como amilasa, agentes abrillantadores y agentes blanqueadores tales como perborato de sodio.
- 5.
10. El comportamiento y el mecanismo mediante el cual el detergente, enzima y componentes policarboxilatos de la presente invención operan para proveer los inesperados altos niveles de limpieza bajo condiciones de pH substancialmente neutras no está completamente entendido.
15. No existen criterios y principios inequívocos que permitan predecir cuales componentes en combinación posean los niveles de limpieza que presentan las composiciones de la invención.
20. Las sales sódicas de sulfonato de alquil benceno lineal o de sulfato de alquilo derivado de sebo, por ejemplo, son excelentes materiales detergentes considerados como limpiadores más eficientes que los sulfatos de alquilo etoxilados de sebo. Las composiciones de la invención que incorporan un sulfato de alquilo etoxilado, nitrilotriacetato disódico y una enzima proteolítica proveen niveles más altos de limpieza a pH 7 que las composiciones conteniendo la sal sódica de un sulfonato de alquilbenceno lineal o un sulfato de alquilo derivado de sebo en lugar del sulfato de alquilo etoxilado. El efecto limpiador superior observado se obtiene aún cuando la
- 25.
- 30.

379264



5. capacidad secuestrante del nitrilotriacetato disódico se ha observado que disminuye por debajo de pH 9, además, las composiciones de la invención son composiciones de-
tergentes más efectivas que las composiciones convencio-
nales alcalinas de sulfonato de alquilbenceno lineal re-
forzadas con fosfato.

10. Las composiciones de la presente invención pue-
den emplearse como composiciones de remojo previo para re-
mover suciedades y manchas antes de un paso de lavado se-
parado o pueden emplearse como productos de lavandería de
acuerdo con los métodos convencionales de lavado. Aunque
las composiciones de la invención son especialmente ade-
cuadas para el lavado de materiales textiles ellas pueden
emplearse como composiciones limpiadoras en el lavado de
15. platos, cazuelas y sartenes, otras superficies duras ta-
les como paredes, pisos y similares.

20. Los ejemplos siguientes sirven para ilustrar
pero no limitan las composiciones novedosas de la presen-
te invención. Todas las cantidades en los ejemplos son
partes en peso. Las composiciones de los ejemplos si-
guientes proveen soluciones de lavado de pH 6 a 8,5, cuan-
do se disuelven en agua.

EJEMPLO I

25. Gránulos detergentes secados por aspersion te-
niendo la formulación siguiente fueron preparados:

<u>Componente</u>	<u>Partes en Peso</u>
Sal sódica de sulfonato de ole- fina derivado de 1-hexadeceno	25
Nitrilotriacetato sódico (mez- cla en peso 12,5:1 de nitrilo- triacetato trisódico y ácido ni- trilotriacético)	35

30.



379264

	<u>Componente</u>	<u>Partes en Peso</u>
	Sulfato de sodio	14
	Bicarbonato de sodio	15
	Agua	10
5.	Miscelánea (abrillantadores, carboximetilcelulosa sódica)	<u>1</u>
	TOTAL	100

Estos gránulos detergentes tenían tamaños de partícula en la escala desde 0,074 mm. hasta 1,41 mm., y una densidad de aproximadamente 0,3 gms/cc. Los gránulos tenían un pH en solución acuosa de 8. Cien partes de los gránulos detergentes secados por aspersion fueron mezclados mecánicamente con 0,05 partes de Alcalasa (6 % subtilisinas en un vehículo pulverizado). La composición detergente conteniendo enzima resultante tiene un pH de 8 en solución acuosa y presenta excelentes propiedades limpiadoras y removedores de suciedad y manchas.

EJEMPLO II

Una composición detergente excelente que da resultados de limpieza sobresalientes en soluciones de lavado substancialmente neutras tiene la siguiente composición, también en partes en peso.

	<u>Componente</u>	<u>Partes en Peso</u>
25.	Sal sódica del éster metílico de ácido graso α -sulfonado derivado de sebo	35 partes
	Polimaleato sódico (pero equivalente 65)	25 partes
	Sulfato de sodio	30 partes
	Sulfato ácido de sodio	10 partes
30.	Mezcla de aproximadamente 20 a 25 % 80:20 subtilisinas neutras	

379264



Componente

Partes en Peso

y alcalinas (Monsanto DA-10) en inertes

1 partes

5. Resultados substancialmente similares pueden obtenerse cuando la sal sódica del éster metílico de ácido graso α -sulfonado derivado de sebo es reemplazada por las sales sódicas, potásicas y de litio de los ésteres metílico, etílico, propílico, butílico, hexílico y octílico de los ácidos grasos α -sulfonados láurico, mirístico, palmítico, esteárico, palmitoleico, oleico y linoleico, las sales de amonio, dimetilamonio, tetrametilamonio, dimetilpiperdinium y dietanolamina de los ésteres metílico, etílico, propílico, butílico, hexílico y octílico de los ácidos α -sulfonados láurico, mirístico, palmítico, esteárico, palmitoleico, oleico y linoleico.
- 10.
- 15.

- El compuesto polimaleato del Ejemplo II puede ser reemplazado por sales hidrosolubles de: poli(ácido itacónico), poli(ácido mesacónico), poli(ácido fumárico), poli(ácido metilenmalónico), o poli(ácido citracónico) con resultados igualmente buenos, dichas sales teniendo pesos equivalentes y viscosidades comparables a las del compuesto del Ejemplo II.
- 20.

EJEMPLO III

- Otra excelente composición detergente para usarse en aplicaciones de lavandería doméstica típica a pH substancialmente neutro tiene los siguientes ingredientes:
- 25.

β -acetoxi-hexadecano-1-sulfonato sódico

40 partes

30. Poli(itaconato-maleato) sódico (relación molar 1:1) (viscosidad

379264



	específica de 1 % en peso en dime- tilformamida a temperatura ambien- te 0,12, peso equivalente 60,8)	25 partes
	Cloruro de sodio	25 partes
	Sulfato ácido de sodio	10 partes
5.	Mezcla de 6 % subtilisina Carlsberg* en inertes (Alcalasa)	0,6 partes

Resultados substancialmente similares pueden obtenerse cuando los siguientes electrolitos son empleados en lugar de cloruro de sodio: bromuro de sodio, nitrato de sodio, sulfato de sodio.

10.

Resultados substancialmente similares pueden obtenerse cuando los siguientes β -aciloxi-alcano-1-sulfonatos se emplean en lugar del β -acetoxi-hexadecano-1-sulfonato sódico: la sal sódica de ácido 2-acetoxi-tridecano-1-sulfónico, la sal potásica de ácido 2-propioniloxi-tetradecano-1-sulfónico, la sal de litio de ácido 2-butaniloxi-tetradecano-1-sulfónico, la sal sódica de ácido 2-pentanoiloxi-pentadecano-1-sulfónico, la sal amónica de ácido 2-hexanoiloxi-hexadecano-1-sulfónico, la sal dimetilamónica de ácido 2-heptanoiloxi tridecano-1-sulfónico, la sal potásica del ácido 2-octanoiloxitetradecano-1-sulfónico, la sal de dimetilpiperodinium del ácido 2-nonanoiloxitetradecano-1-sulfónico, la sal sódica del ácido 2-acetoxi-heptadecano-1-sulfónico, la sal de litio del ácido 2-acetoxi-octadecano-1-sulfónico, la sal de dimetilamina del ácido 2-acetoxioctadecano-1-sulfónico, la sal potásica del ácido 2-acetoxi-nonadecano-1-sulfónico, la sal sódica del ácido 2-acetoxi-uncosano-1-sulfónico, la sal sódica del ácido 2-propioniloxi-docosano-1-sulfónico, y los isómeros de los mismos.

15.

20.

25.

30.

379264



5. El compuesto poli(itaconato-maleato) del Ejemplo III puede ser reemplazado en base de igual porcentaje por sales sódicas de: un copolímero 1:1 de propileno y ácido maleico con un peso equivalente de 79, un copolímero 1:4 de ácido 3-butenoico y ácido maleico con un peso equivalente de 61, un copolímero 1:9 de ácido isocrotónico y ácido citracónico con un peso equivalente de 66, un copolímero 1:1,9 de ácido metacrílico y ácido aconítico con un peso equivalente de 62, un copolímero 1,2:1 de ácido 4-pentenoico y ácido itacónico con un peso equivalente de 78, dichos pesos equivalentes calculados para la forma ácida. Dichas sales teniendo viscosidades comprobables al coadyuvante del Ejemplo III.
- 10.

EJEMPLO IV

15. Resultados de limpieza excelentes se obtienen en soluciones de lavado substancialmente neutras usando una composición detergente preparada de acuerdo con esta invención y teniendo los ingredientes siguientes:

20.	Sulfato de hexaoxietileno sódico derivado de sebo	35 partes
	Poli(etileno-maleato) sódico (relación molar 1:1) (viscosidad específica de 1 % en peso en dimetilformamida a temperatura ambiente 1,58, peso equivalente 72)	30 partes
	Cloruro de sodio	25 partes
25.	Sulfato ácido de sodio	10 partes
	Mezcla de aproximadamente 50 % 80:20 proteasas neutras y alcalinas en inertes (Pronasa E)	1 parte

30. Resultados substancialmente similares pueden obtenerse cuando las siguientes enzimas son empleadas en lugar de Pronasa E: Alcalase, Novo Industri, Copenhagen,



379264

- 5. Denmark, Maxatase, Koninklijke Nederlandsche Gist-En Spiritusfabriek N.V., Delft, Netherlands, Protease B-4000 and Protease AP, Schweizerische Ferment A.G., Basel, Switzerland, CRD-Protease, Monsanto Company, St. Louis, Missouri, Viokase, VioBin Corporation, Monticello, Illinois, Pronase-P, Pronase-AS and Pronase AF todas las cuales se fabrican por Kaken Chemical Company, Japón, Rapidase P-2000, Rapidase, Seclin, Francia, Takamine, HT enzima proteolítica 200, Enzyme L-W (derivada de hongos en vez de bacteria), Miles Chemical Company, Elkhart, Indiana,
- 10. Rhozyme P-11 concentrada, Rhozyme PF, Rhozyme J-25, Rohm & Haas, Philadelphia, Pennsylvania, Rhozyme PF y J-25 tienen vehículos de sal y maicena y son proteasas que tienen actividad diastasa, Amprozime 200, Jacques Wolf &
- 15. Company, una subsidiaria de Nopco Chemical Company, Newark, New Jersey, Takeda Fungal Alkaline Protease, Takeda Chemical Industries, Ltd., Osaka, Japón, Wallerstein 201-HA, Wallerstein Company, Staten Island, New York, Protin AS-20, Dawai Kasei K.K., Osaka, Japón, y Protease TP (derivadas de Streptomyces termofilica raza 1689) Central Research
- 20. Institute of Kikkoman Shoya, Noda Chiba, Japón.

EJEMPLO V

Una composición detergente limpiadora efectiva de la presente invención cuando se emplea en una solución de lavado neutra tiene la siguiente composición:

- 25. Sal sódica de hexadeceno-1-sulfonado 35 partes
- Nitrilotriacetato disódico 40 partes
- 30. Cloruro de sodio 15 partes

379264



Borax 10 partes

Mezcla de enzima de aproximadamente 20 a 25 % 80:20 subtilisina neutras y alcalinas en inertes (Monsanto DA-10) 0,8 partes

5. Resultados substancialmente similares se obtienen cuando los siguientes sulfonatos de olefina se emplean en lugar de la sal sódica de hexadeceno-1-sulfonado: las sales sódicas, potásicas de litio y de amonio de dodeceno-1-sulfonado, tetradeceno-1 sulfonado, octadeceno-1 sulfonado y eicoseno-1 sulfonado.

10. Resultados similares se obtienen también cuando los siguientes aminopolicarboxilatos alifáticos se emplean en lugar de nitrilotriacetato disódico en cuanto a que niveles comparables de limpieza son obtenidos cuando el pH de la composición se ajusta a las condiciones neutras. Acido nitrilo triacético, ácido etilendiamintetraacético, etilendiamintetraacetato disódico, N-(2-hidroxietil)-N,N'-etilendiamintriacetato dipotásico.

EJEMPLO VI

20. Una composición detergente eficiente y efectiva útil en soluciones de lavado substancialmente neutras de acuerdo con esta invención tiene la siguiente composición:

- 25. β -acetoxi-hexadecano-1-sulfonato sódico 30 partes
- Acido oxidiacético 50 partes
- Hidróxido de sodio 20 partes
- 6 % subtilisina Carlsberg en inertes (Alcalasa) 0,5 partes

30. Resultados similares se obtienen cuando los siguientes detergentes orgánicos son substituídos por el

**POOR
QUALITY**



379264

β -acetoxi-hexadecano-1-sulfonato sódico: sulfato de hexaoxietileno alquilico de sebo sódico, sulfonato de hexadeceno sódico, y 3-(N,N-dimetil-N-hexadecilamonio)propano-1-sulfonato.

5. Resultados similares se obtienen cuando los siguientes policarboxilatos se substituyen por el ácido oxalacético en cuanto a que se obtienen niveles de limpieza comparables: oxidiacetato disódico, oxidiacetato monopotásico, oxidiacetato de monoetanolamonio.

10.

EJEMPLO VII

Efectos limpiadores superiores son obtenibles en soluciones de lavado neutras con una composición de detergente teniendo los siguientes ingredientes:

15.	3-hexadecilmetilaminopropionato sódico	40 partes
	Acido cítrico	35 partes
	Cloruro de sodio	5 partes
	Hidróxido de sodio	20 partes
	6 % subtilisina Carlsberg en inertes (Alcalasa)	0,8 partes

20. Resultados substancialmente similares pueden obtenerse cuando los siguientes detergentes anfóliticos se emplean en lugar de hexadecilmetilaminopropionato sódico: 3-hexadecilaminopropano sulfonato sódico, 3-octadecilaminopropionato sódico, N-hexadeciltaurinas y N-hexadecilasparato.

25.

Niveles comparables de limpieza se obtienen cuando los siguientes policarboxilatos son substituidos por ácido cítrico en todo o en parte: citrato disódico, citrato monopotásico, y citrato de monoetanolamonio.

30.

EJEMPLO VIII

**POOR
QUALITY**



379264

Una composición detergente superior efectiva para la limpieza de tejidos textiles bajo condiciones neutras tiene la composición siguiente:

5.	Sulfonato de dimetilhexadecilamónio propano	25 partes
	Acido milítico	40 partes
	Borax	10 partes
	Hidróxido de sodio	30 partes
	6 % Subtilisina Carlsberg en inertes (Alcalasa)	1 parte

10. Resultados substancialmente similares pueden ser obtenidos cuando el borato de sodio (borax) es reemplazado con carbonato de sodio, borato de potasio, carbonato de potasio, carbonato de amonio, bicarbonato de sodio o bicarbonato de potasio.

15. EJEMPLO IX

Una composición de lavandería efectiva que tiene propiedades superiores para la remoción de suciedad y manchas en solución de lavado neutra tiene la siguiente composición:

20.	Dimetilhexadecilamónio propano-sulfonato	20 partes
	Acido furán tetracarboxílico	40 partes
	Carbonato de sodio	25 partes
	Hidróxido de sodio	15 partes
25.	Mezcla de aproximadamente 50 % 80:20 (proteasas neutras y alcalinas en inertes (Pronasa-E)	1 parte

30. Resultados substancialmente similares pueden obtenerse cuando el dimetilhexadecilamóniopropano-sulfonato es reemplazado con 4- \overline{N} ,N-di(2-hidroxietyl)-N-octadecilamónio-7-butano-1-carboxilato, 5- \overline{S} -(3-hidroxi-propil)

379264



5. S-hexadecilsulfonio]-3-hidroxipentano-1-sulfato, 3-[F,P-dietil-P-(3,6,9-trioxatetracosanofosfonio)]-2-hidroxipropano-1-fosfato, 3-[N,N-dipropil-N-(3-dodecoxi-2-hidroxipropilamonio)]-propano-1-fosfonato, N,N-dimetil-N-hexadecilamonio-acetato, 3-(N,N-dimetil-N-hexadecilamonio)-2-hidroxipropano-1-sulfonato, 4-[N,N-di(2-hidroxietil)-N-(2-hidroxidodecilamonio)]-butano-1-carboxilato, 3-[S-etil-S-(3-dodecoxi-2-hidroxipropilsulfonio)]-propano-1-fosfato, 3-[F,P-dimetil-P-dodecilfosfonio]-propano-1-fosfonato, y 5-[N,N-di(3-hidroxipropil)-N-hexadecilamonio]-2-hidroxipentano-1-sulfato.

EJEMPLO X

15. Un detergente de lavandería efectivo que tiene excelentes propiedades para remover suciedad y manchas en soluciones de lavado substancialmente neutras tiene la composición siguiente:

	Dimetilhexadecilamonio-propano-sulfonato	30 partes
20.	Carboximetilcelulosa sódica (grado de substitución 2,0, peso equivalente 120, peso molecular 400.000, grado de polimerización 1.500)	35 partes
	Cloruro de sodio	25 partes
	Sulfato ácido de sodio	10 partes
	6 % Subtilisina Carlsberg en inertes (Alcalasa)	1 parte

25. Composiciones de lavandería altamente útiles y efectivas se obtienen cuando las carboximetilcelulosa sódica del Ejemplo X es reemplazada con carboximetilcelulosa sódica teniendo un grado de substitución de 1,5 un peso equivalente de 162,5, un peso molecular de 300.000 a 400.000 y un grado de polimerización de 1.500
- 30.

POOR QUALITY



379264

- 5. a 2.000, carboximetilcelulosa sódica teniendo un grado de sustitución de 2.0, un peso equivalente de 139, un peso molecular de 300.000 y un grado de polimerización de 930, carboximetil almidón sódico teniendo un grado de sustitución de 2.7, un peso equivalente de 120, un peso molecular de 17.000 a 200.000, y un grado de polimerización de 53 a 620, carboximetil almidón sódico teniendo un grado de sustitución de 2.7, un peso equivalente de 150, un peso molecular promedio de 1.000.000 y un grado de polimerización de 10.000.

EJEMPLO XI

La siguiente composición teniendo un pH de aproximadamente de 7,5 en solución acuosa provee excelente limpieza y contiene los ingredientes siguientes:

- 15. Alquil hexaoxietilensulfato sódico (alquilo derivado de sebo) 35 partes
- Mezcla 2:1 de ácido nitrilotriacético y nitrilotriacetato trisódico 40 partes
- Bicarbonato de sodio 25 partes
- 20. Mezcla de 20 aproximadamente a 25 % 80:20 subtilisinas neutras y alcalinas (Monsanto DA-10) en inertes 1 parte

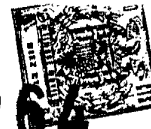
EJEMPLO XII

La siguiente composición teniendo un pH de aproximadamente de 7,5 en solución acuosa provee excelente limpieza y contiene los ingredientes siguientes:

- 25. Sal sódica de 1-hexadeceno sulfonado 40 partes
- Almidón oxigenado sódico teniendo un grado de carboxilación de 2, un peso equivalente de 100, un grado de polimerización de 1.000, y un peso molecular promedio de 25.000 35 partes
- Sulfato de sodio 15 partes
- 30. Sulfato ácido de sodio 10 partes

**POOR
QUALITY**

379264



Mezcla de 20 aproximadamente a
25 % 80:20 de subtilisinas neu-
tras y alcalinas (Monsanto DA-10)
en inertes

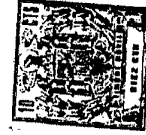
0,5 partes

- Resultados similares pueden obtenerse cuando
5. los siguientes polisacáridos oxigenados son empleados en lugar del almidón oxigenado sódico del Ejemplo XII: ce-
lulosa oxigenada sódica teniendo un grado de carboxila-
ción de 1,5, un peso equivalente de 116, un peso molecu-
lar promedio de 75.000 y un grado de polimerización de
10. 1.600, celulosa oxigenada carboximetilada sódica teniendo un peso equivalente de 96, un grado de carboxilación de 2,68, un grado de polimerización de 500 a 1.000 y un peso molecular de 129.000 a 257.000, ácido algílico oxigenado carboximetilado sódico teniendo un peso equivalente de 128,
15. un grado de carboxilación de 1,31, un grado de polimeriza-
ción de 750 a 1,500, y un peso molecular de 136.000 a 272.000.

- Pruebas de lavado y uso (Wash-Wear) usando com-
posiciones detergentes normalizadas descritas a continua-
ción fueron llevadas a cabo para ilustrar la efectividad
20. relativa de las composiciones representativas de la pre-
sente invención. Una formulación conteniendo activo anió-
nico reforzada con tripolifosfato de sodio fué usada como
base standard de comparación en estas pruebas debido a su
extenso uso corriente en la industria. En adición, compo-
siciones correspondientes a las de la presente invención
pero que no contenían enzima alguna fueron evaluadas. Los
resultados de estas pruebas presentados en la Tabla I
muestran conclusivamente las sobresalientes ventajas de
funcionamiento de las composiciones detergentes prepara-
- 25.
- 30.

POOR
QUALITY

379264



das de acuerdo con esta invención.

- Las pruebas de lavado y uso consistieron en lavar camisas blancas de vestir, ensuciadas naturalmente, en la forma siguiente. Camisas con cuellos y puños desmontables fueron usadas por sujetos masculinos bajo las condiciones ordinarias durante dos días normales de trabajo. Después de usados, los cuellos y los puños fueron lavados durante diez minutos en una máquina pequeña del tipo de agitador usando soluciones de las composiciones detergentes que se iban a evaluar. Estas soluciones de lavado fueron preparadas mezclando con agua de 7 granos en las cantidades deseadas los varios componentes de las composiciones que se iba a evaluar. Las condiciones de lavado fueron como se especifica más adelante en la presente en la Tabla I. Después de cuatro ciclos de lavado y secado, los cuellos y puños lavados por una composición en evaluación fueron comparados visualmente con cuellos y puños ensuciados en forma similar los cuales fueron lavados en la composición detergente standard bajo substancialmente las mismas condiciones. La comparación visual fué hecha por un grupo de cinco personas quienes no estaban familiarizadas con el procedimiento y propósito de la prueba y que formaron su juicio independientemente.

- Los datos de los juicios visuales están expresados en una escala tal que un valor 0 representa la habilidad limpiadora del agua sola y un valor 10 representa la habilidad limpiadora de una composición detergente muy excelente usada bajo condiciones óptimas de laboratorio junto con un agente blanqueador efectivo. Dentro de esta escala, un valor de aproximadamente 6,5 representa

**POOR
QUALITY**

379264



- una limpieza buena, mejor que el average, mientras que un valor de aproximadamente 3,5 representa una limpieza insatisfactoria. El propósito primario de estas determinaciones y este tipo de esquema de calificación fué establecer la efectividad limpiadora de varias composiciones de esta invención comparadas con un tipo de fórmula comercialmente aceptable empleando un detergente sulfonato de alquilbenceno lineal y un coadyuvante de tripolifosfato de sodio. Los componentes y las cantidades de materiales empleados en las soluciones de lavado usados en estas pruebas de detergencia en camisas blancas están indicados en la Tabla I. En cada ejemplo se empleó hidróxido de sodio para ajustar el pH al valor indicado. No se emplearon fluorescentes, blanqueadores o agentes anti-redeposición, excepto en donde se indique de otra manera, para no interferir así con el efecto limpiador de las composiciones de la presente invención. Las soluciones de lavado en cada Ejemplo fueron normalizadas a los pH's indicados en la Tabla I y en todos los ejemplos el agua usada contenía 7 granos de dureza por galón (120 ppm). Las temperaturas de las soluciones de lavado fueron indicadas en la Tabla I. El sulfonato de alquilbenceno lineal empleado como el activo aniónico en la composición detergente normalizada tenía una distribución de cadena alquílica promedio de aproximadamente un 11,8.
- 5.
- 10.
- 15.
- 20.
- 25.

Este sulfonato de alquilbenceno se indica en las Tablas I y II como LAS. La distribución de cadenas alquílicas es la siguiente: C₁₀, 8.44, C₁₁, 33.59, C₁₂, 36.30, C₁₃, 16.03, C₁₄, 5.65.

**POOR
QUALITY**

379264

Tabla I

(Concentraciones de la Solución)

	0,03 % LAS, 0,06 % tripolifosfato de sodio pH 10, 60° C (standard)	6,5
5.	0,05 % β -acetoxihexadecano-1-sulfonato sódico, 0,04 % ácido cítrico, pH 7, 48,9° C, 10 ppm enzima Monsanto DA-10	9,0
	0,05 % β -acetoxihexadecano-1-sulfonato sódico 0,04 % ácido cítrico, pH 7, 48,9° C. (sin enzima)	6,3
10.	0,05 % β -acetoxihexadecano-1-sulfonato sódico, 0,04 % ácido cítrico, pH 6, 48,9° C, 10 ppm proteasa fungoso Takeda	8,9
	0,05 % β -acetoxihexadecano-1-sulfonato sódico, 0,05 % nitrilotriacetato sódico, pH 7, 48,9° C. 10 ppm enzima Monsanto DA-10	8,3
15.	0,05 % β -acetoxihexadecano-1-sulfonato sódico, 0,05 % polimaleato sódico, pH 7, 48,9° C, 10 ppm enzima Monsanto DA-10	7,8
	0,05 % 3-(N,N-dimetil-N-hexadecilamonio)propano-1-sulfonato, 0,05 % NaCl, pH 7, 48,9° C. (sin enzima)	3,0
20.	0,05 % 3-(N,N-dimetil-N-hexadecilamonio)propano-1-sulfonato, 0,05 % nitrilotriacetato sódico, pH 8, 48,9° C, 10 ppm Alcalasa	9,7
	0,05 % sal sódica del éster metílico de ácido graso α -sulfonato derivado de sebo, 0,05% nitrilotriacetato sódico, pH 8, 48,9° C., 10 ppm Alcalasa	10,0
25.	0,05 % hexadecensulfonato sódico, 0,05 % nitrilotriacetato sódico, pH 8, 48,9° C., 10 ppm. Alcalasa	9,7

Con el propósito de compararla con las composiciones detergentes de la presente invención y para ilustrar la selectividad en el uso de los detergentes orgáni-

30.





379264

5. ...cos altamente eficientes, la prueba de lavado y uso descrita arriba fué repetida empleando un sulfonato de alquilbenceno sódico lineal descrito anteriormente en la presente y sulfato de alquilo sódico derivado de sebo como los detergentes activos. Tripolifosfato de sodio, polimaleato sódico o ácido cítrico fueron añadidos como se especifica en la Tabla II la cual describe los resultados de esta prueba.

Tabla II

(Pruebas Comparativas)

(Concentraciones de la Solución)

10.	0,05 % LAS, 0,06 % tripolifosfato de sodio, pH 7, 48,9º C., 10 ppm. enzima Monsanto DA-10	5,7
15.	0,05 % LAS, 0,03 % polimaleato sódico, pH 7,5, 48,9º C., 10 ppm. Alcalasa	4,7
	0,05 % sulfato de alquilo sódico, alquilo derivado de sebo, 0,04 % ácido cítrico, pH 7, 48,9º C., 5 ppm. Pronasa-E	4,8

20. Los resultados de la Tabla I ilustran las propiedades limpiadoras superiores de las composiciones de la presente invención e ilustran la eficacia de cada una de estas composiciones cuando se comparan con las formulaciones alcalinas reforzadas standard empleadas comunmente en la industria de la detergencia y con las composiciones correspondientes a las de la invención, pero sin

25. contener enzima alguna. Los resultados indicados en la Tabla II ilustran los efectos limpiadores de las composiciones conteniendo ciertos tensioactivos aniónicos comunes coadyuvantes y enzimas. Estas composiciones no pueden

30. igualar en funcionamiento limpiador a la composición



379264

standard descrita anteriormente en la presente, o aquellas de la presente invención.

N O T A

5. 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 se refiere a una Soli-

10. tud de Patente presentada en Norteamérica, con fecha 2 de mayo de 1969, bajo el número Ser. No. 821.453; acogién-

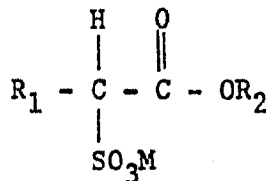
15. dose por lo tanto a los beneficios que conceden los Convenios Internacionales en vigor, siendo lo que constituye la esencia del referido invento y por lo que se solicita Patente de Invención por 20 años en España, sobre :

PROCEDIMIENTO PARA PREPARAR COMPOSICIONES DETERGENTES DE LAVADO SUSTANCIALMENTE NEUTRAS; caracterizándose por lo siguiente:

20. 1.- Procedimiento para preparar composiciones detergentes de lavado sustancialmente neutras con un pH desde 6 a 8,5 en solución acuosa a una concentración de 0,12 %, caracterizado porque comprende mezclar;

A. de 10 % a 85 % en peso de un detergente orgánico sintético seleccionado del grupo consistente en:

(1) compuestos de la fórmula:



25.

30.

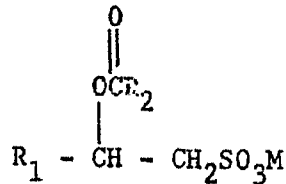


379264

en donde R₁ es alquilo o alqueniilo de 6 hasta 20 átomos de carbono, R₂ es alquilo de 1 hasta 10 átomos de carbono y M es un catión solubilizante en agua:

(2) compuestos de la fórmula

5.

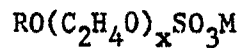


10.

en donde R₁ es alquilo de 9 hasta 23 átomos de carbono, R₂ es alquilo de 1 hasta 8 átomos de carbono y M es un catión solubilizante en agua:

(3) compuestos de la fórmula:

15.



en donde R es alquilo o alqueniilo de 10 hasta 18 átomos de carbono, x es 1 a 30 y M es un catión solubilizante en agua;

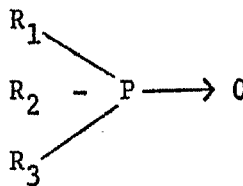
(4) sulfonatos de olefina que tienen de 12

20.

hasta 24 átomos de carbono;

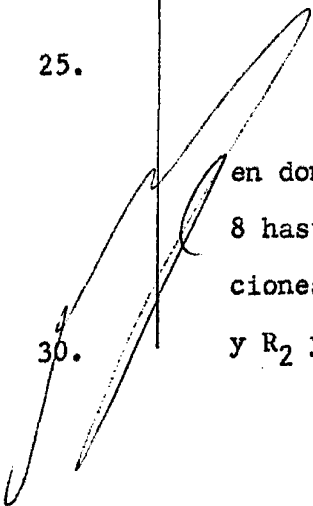
(5) compuestos de la fórmula:

25.



en donde R₁ es alquilo, alqueniilo o monohidroalquilo de 8 hasta 18 átomos de carbono, teniendo de 0 hasta 10 porciones óxido de etileno y de 0 hasta 1 porción glicerilo y R₂ y R₃ son cada una de ellas grupos alquilo o monohi-

30.



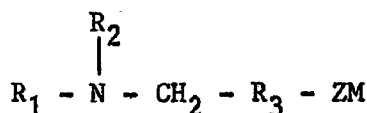
379264



droxialquilo de 1 hasta 3 átomos de carbono;

(6) compuestos de la fórmula:

5.

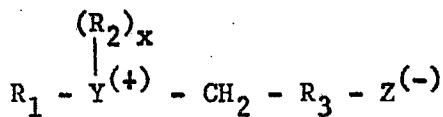


en donde R₁ es alquilo de 8 hasta 18 átomos de carbono, R₂ es alquilo de 1 hasta 3 átomos de carbono o es hidrógeno, R₃ es alquilenos de 1 hasta 4 átomos de carbono, Z es carboxi, sulfonato, sulfato, fosfato o fosfonato y M es un catión solubilizante en agua; y

10.

(7) compuestos de la fórmula:

15.



en donde R₁ es alquilo, alqueno o hidroxialquilo de 8 hasta 18 átomos de carbono, teniendo 0 hasta 10 porciones óxido de etileno y de 0 hasta 1 porción glicerilo, Y es nitrógeno, fósforo o azufre, R₂ es alquilo o monohidroxialquilo de 1 hasta 3 átomos de carbono, x es 1 cuando Y es azufre y 2 cuando Y es nitrógeno o fósforo, R₃ es alquilenos o hidroxialquilenos de 1 hasta 4 átomos de carbono y Z es carboxilato, sulfonato, sulfato, fosfonato o fosfato; y con

20.

25.

B. de 0,001 a 5 % en peso de una enzima proteolítica caracterizada por su actividad proteolítica hasta 54,4° C. en la escala de pH desde 6 hasta 8,5; y con

30.

C. de 10 % hasta 75 % en peso de un compuesto

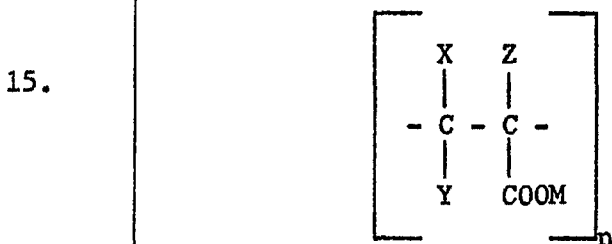
379264



5. policarboxilato teniendo propiedades secuestrantes de calcio suficientes para reducir la concentración de ión calcio de una solución acuosa conteniendo $1,2 \times 10^{-3}M$ de ión calcio hasta una concentración de $1,7 \times 10^{-4}M$ ó menos cuando se emplea en una cantidad de hasta 0,1 % de la solución, con un pH desde 6 a 8,5 en solución acuosa a una concentración de 0,12 %.

10. 2.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque como policarboxilato se mezcla uno seleccionado del grupo consistente en:

(1) homopolímeros de un carboxilato alifático teniendo la siguiente fórmula empírica:



20. en donde X, Y y Z son cada una de ellas seleccionadas de hidrógeno, metilo, -COOM y -CH₂COOM siempre que no más de una de las X, Y y Z sea -COOM, cada M es seleccionada de hidrógeno y un radical formador de sales, y n es un número entero teniendo un valor en la escala cuyo límite inferior es 3 y cuyo límite superior es determinado primariamente por las características de solubilidad en un sistema acuoso;

25.

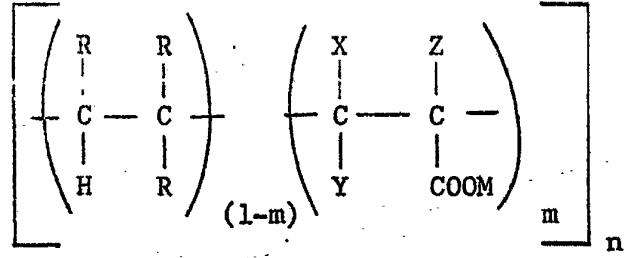
(2) copolímeros de por lo menos dos de las especies monoméricas teniendo la fórmula empírica descrita arriba en (1);

30. (3) copolímeros teniendo la fórmula general:

379264



5.



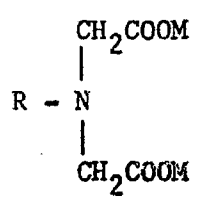
10.

en donde R es seleccionada de hidrógeno, metilo, -COOM, -CH₂COOM y -CH₂CH₂COOM, en donde únicamente una R puede ser metilo, m es por lo menos 45 % molar del copolímero, X, Y y Z son cada una de ellas seleccionadas de hidrógeno, metilo, -COOM y -CH₂COOM, siempre que no más de una de las X, Y y Z sea -COOM, cada M es seleccionada de hidrógeno y un radical formador de sales, y n es un número entero teniendo un valor dentro de una escala cuyo límite inferior es 3 y cuyo límite superior es determinado primariamente por las características de solubilidad en un sistema acuoso;

15.

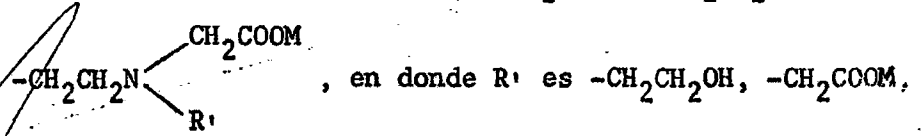
(4) aminopolicarboxilatos de la fórmula:

20.

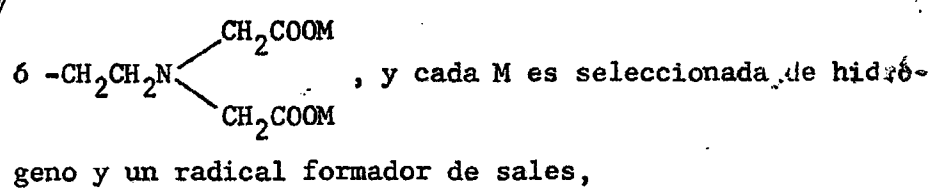


en donde R es seleccionada de -CH₂COOM, -CH₂CH₂OH, y

25.



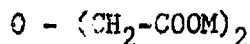
30.





379264

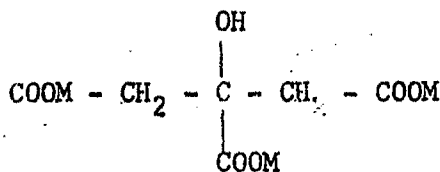
(5) policarboxilatos alifáticos de la fórmula:



en donde cada M es seleccionada de hidrógeno y un radical formador de sales,

5.

(6) policarboxilatos alifáticos de la fórmula:

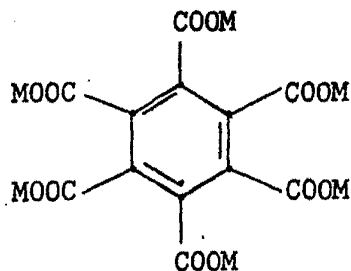


10.

en donde cada M es seleccionada de hidrógeno y un radical formador de sales,

(7) policarboxilatos aromáticos de la fórmula:

15.



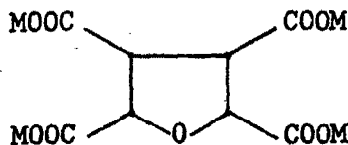
20.

en donde cada M es seleccionada de hidrógeno y un radical formador de sales,

(8) policarboxilatos heterocíclicos de la fórmula:

mula:

25.



en donde cada M es seleccionada de hidrógeno y un radical formador de sales,

30.

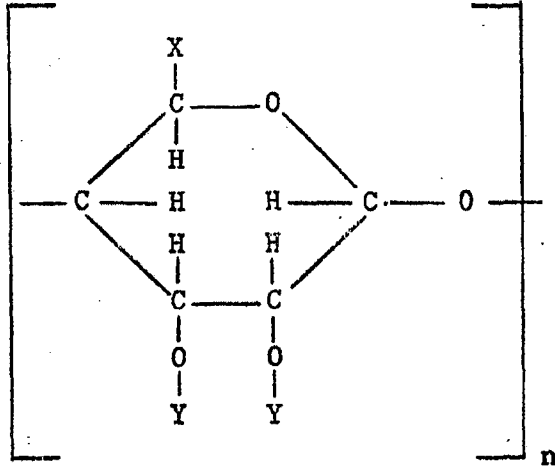
[Handwritten signature or scribble]

379264



(9) polisacáridos carboxilados de la fórmula:

5.



10.

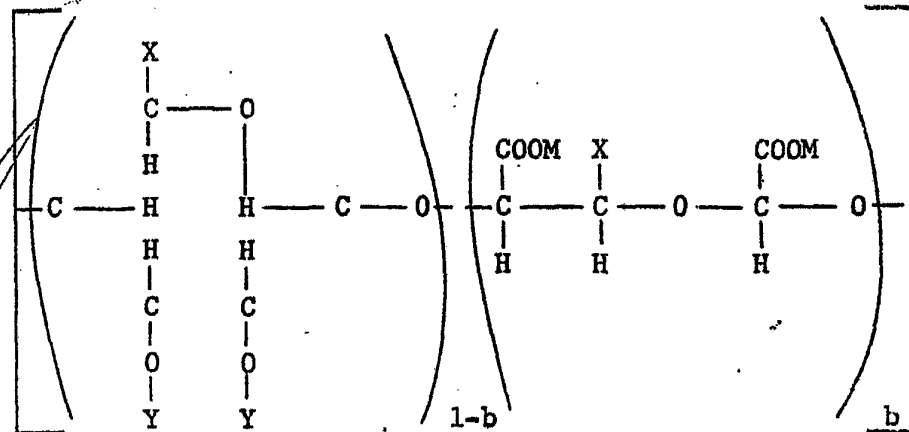
en la cual X es seleccionada de $-\text{COOM}$, $-\text{CH}_2\text{OH}$, y $-\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{COOM}$, Y es seleccionada de $-\text{H}$ y $-\text{CH}_2\text{COOM}$, cada M es seleccionada de hidrógeno y un radical formador de sales,

15. n es un número entero en una escala, cuyo límite inferior es 20 y cuyo límite superior es determinado primariamente por las características de solubilidad en un sistema acuoso, el grado de sustitución es 0,8 a 3,0, y el peso equivalente es desde 97 hasta 300, calculado para la forma ácida,

20.

(10) polisacáridos oxidados de la fórmula:

25.



30.

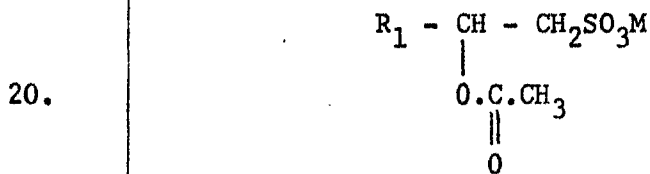
379264



5. en la cual X es seleccionada de -COOM, -CH₂OH, y -CH₂O-CH₂COOM, Y es seleccionada de -H y -CH₂COOM, b es tal que el monómero lineal sea por lo menos 10 % en peso del compuesto, cada M es seleccionada de hidrógeno y un radical formador de sales, n representa el grado de polimerización y es un número entero en la escala, cuyo valor mínimo es 20 y cuyo límite superior es determinado por las características de solubilidad en un sistema acuoso, el grado de carboxilación es 1,0 a 3, y el peso equivalente es desde 68 hasta 200 calculado para la forma ácida.
- 10.

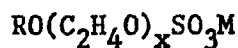
3.- Procedimiento según las reivindicaciones 1 ó 2, caracterizado porque el detergente orgánico sintético se mezcla en una proporción del 15 al 50 % en peso.

15. 4.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque el detergente orgánico sintético tiene la fórmula:



en la que R₁ es alquilo de 12 a 16 átomos de carbono y M es un metal alcalino.

25. 5.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, caracterizado porque el detergente orgánico sintético tiene la fórmula:



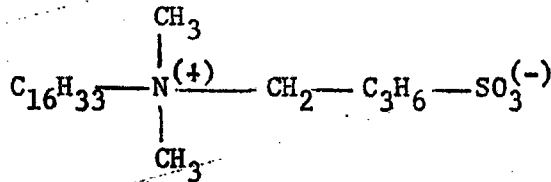
en donde R es alquilo derivado de sebo, M es metal alcalino y x es desde 1 hasta 6.

30.



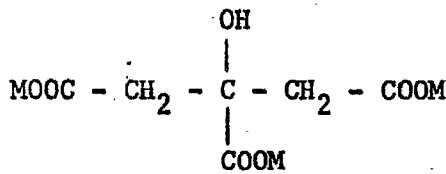
6.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, caracterizado porque el detergente orgánico sintético tiene la fórmula:

5.



7.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque el policarboxilato es seleccionado entre los policarboxilatos de la fórmula:

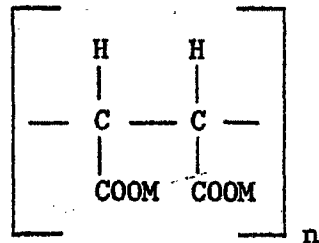
10.



15.

en donde cada M es hidrógeno o metal alcalino; policarboxilatos de la fórmula:

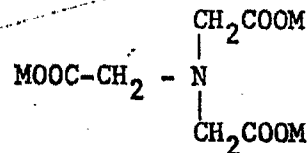
20.



25.

en donde cada M es hidrógeno o metal alcalino y n es desde 4 hasta 500; policarboxilatos de la fórmula:

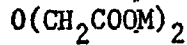
30.





379264¹ DIC. 1972

en donde cada M es hidrógeno o metal alcalino; y policarboxilatos de la fórmula:



5. en donde cada M es hidrógeno o metal alcalino.

8.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque la enzima proteolítica es una proteasa bacteriana, fungina o de moho.

10. 9.- Procedimiento según la reivindicación 8, caracterizado porque la enzima proteolítica se emplea como una composición en polvo comprendiendo desde 2 % hasta 80 % en peso de proteasa y desde 20 % hasta 98 % de un material en polvo seleccionado entre sales inorgánicas de metal alcalino, sales inorgánicas de metal alcalino térreo, proteínas no-enzimáticas, carbohidratos, arcillas orgánicas, almidones, lípidos y mezclas de los mismos, y la composición en polvo se emplea en una cantidad desde 0,03 % hasta 10 % en peso de la composición detergente de lavado total.

20. 10.- Procedimiento para preparar composiciones detergentes de lavado sustancialmente neutras, tal y como queda sustancialmente descrito en la presente Memoria.

25. Esta Memoria consta de 73 hojas escritas a máquina por una sola cara.

Madrid, - 1 DIC. 1972

THE PROCTER & GAMBLE COMPANY.

J. GOMEZ ACEBO Y MODER
Por el Encargado L. Costa Fernández