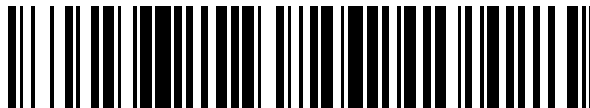


19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 373 133**

51 Int. Cl.:  
**C11D 3/37** (2006.01)  
**C11D 3/386** (2006.01)  
**C11D 11/00** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Número de solicitud europea: **08171961 .9**  
96 Fecha de presentación: **17.12.2008**  
97 Número de publicación de la solicitud: **2135934**  
97 Fecha de publicación de la solicitud: **23.12.2009**

54 Título: **USO DE UNA COMPOSICIÓN DE DETERGENTE PARA EL LAVADO DE ROPA.**

30 Prioridad:  
**16.06.2008 GB 0810881**

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:  
**31.01.2012**

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:  
**31.01.2012**

73 Titular/es:  
**Unilever N.V.**  
**Weena 455**  
**3013 AL Rotterdam , NL**

72 Inventor/es:  
**Bennet, Julie;**  
**Macnab, Donna;**  
**Parry, Alyn James y**  
**Zhou, Becky**

74 Agente: **Linage González, Rafael**

**ES 2 373 133 T3**

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín europeo de patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre concesión de Patentes Europeas).

## DESCRIPCIÓN

Uso de una composición de detergente para el lavado de ropa

- 5 La presente invención se refiere al uso de composiciones de detergente que comprende polietilenimina modificada y lipasa, que conduce a una detergencia y eliminación de manchas particuladas mejoradas.

10 La mejora de la eliminación de manchas es uno de los objetivos constantes de la industria de los detergentes, ya que esto puede conducir a ahorros en el uso de productos químicos en las composiciones de detergente, o puede conducir al lavado a menor temperatura y con el mismo ahorro de energía. Por tanto sigue habiendo todavía un interés por mejorar el efecto de detergencia, especialmente el efecto de detergencia primario de composiciones de detergente para el lavado de ropa sobre manchas en materiales textiles, por ejemplo manchas particuladas, tales como manchas que comprenden suciedad o arcilla o manchas de base vegetal tales como hierba. Especialmente las manchas particuladas son difíciles de eliminar durante el proceso de lavado y planchado. La suciedad particulada es en general polar, y pueden ser partículas hidrófilas, cargadas tales como arcilla.

15 El documento US 5.565.145 da a conocer composiciones de detergente que comprenden polímeros de polialquilenamina no cargados, alcoxilados, especialmente etoxilados/proproxilados, para mejorar la eliminación de suciedad no polar, tal como hollín, negro de carbono, subproductos de la combustión incompleta de hidrocarburos, y suciedad orgánica.

El documento WO 00/60063 da a conocer una enzima lipasa que es una variante de la lipasa de tipo natural procedente de *Humicola lanuginosa* cepa DSM 4109 que muestra un efecto de primer lavado.

- 25 El documento WO 2006/113314 da a conocer composiciones de detergente líquidas que tienen enzimas lipasas de primer lavado y polietilenimas modificadas para una eliminación mejorada de suciedad de grasas y aceites. Las composiciones de detergente comprenden:

30 (a) desde aproximadamente 5 hasta aproximadamente 20.000 UL/g de una lipasa de primer lavado que es un polipéptido que tiene una secuencia de aminoácidos que tiene una identidad de al menos el 90% con la lipasa de tipo natural derivada de *Humicola lanuginosa* cepa DSM 4109;

35 (b) desde aproximadamente el 0,01%p hasta aproximadamente el 10%p en peso de la composición de un polímero de polietilenimina modificada que comprende una estructura principal de polietilenimina de aproximadamente 300 a aproximadamente 10000 de peso molecular promedio en peso; y

(c) comprendiendo el resto de la composición un vehículo líquido.

40 Los documentos US 2003/087794 A1 y US 2004/072718 A1 dan a conocer composiciones de detergente que comprenden lipasa y polietilenimas modificadas. La lipasa no se ha especificado en la descripción; sin embargo en los ejemplos se usa Lipolase de Novozymes. Las composiciones de detergente son útiles para la eliminación de suciedad hidrófila, por ejemplo arcilla.

45 Se han dado a conocer polímeros de polietilenimina modificada como agentes de inhibición de la transferencia de tintes en el documento WO 00/05334.

50 La eliminación de suciedad particulada como arcilla sigue siendo un objetivo constante para los fabricantes de detergentes para el lavado de ropa. Por tanto, es un objeto de la presente invención proporcionar composiciones de detergente para el lavado de ropa que pueden usarse para mejorar la eliminación de suciedad de arcilla particulada de tejidos durante un proceso de lavado y planchado.

55 Se ha encontrado ahora que la mejora de la eliminación de suciedad de arcilla particulada se obtiene usando una composición de detergente que comprende una polietilenimina modificada y una lipasa de primer lavado. Aunque las lipasas en general actúan bien sobre manchas de grasas y aceites, se ha mostrado sorprendentemente en el presente documento que se ha mejorado la detergencia sobre manchas polares, hidrófilas como por ejemplo arcilla.

60 Por consiguiente, en un primer aspecto, la presente invención proporciona el uso de una composición de detergente para lavado de ropa para la eliminación de suciedad de arcilla particulada de tejido de poliéster, en el que la composición de detergente para lavado de ropa comprende:

a) un tensioactivo detergente a una concentración de desde el 3 hasta el 80%p de la composición total;

65 b) una polietilenimina modificada con una estructura principal de polietilenimina que tiene un peso molecular promedio en peso de desde 300 hasta 10000 a una concentración de desde el 0,01 hasta el 25%p de la composición total;

c) una lipasa de primer lavado a de 5 a aproximadamente 20.000 UL por gramo de la composición total; que es un polipéptido que tiene una secuencia de aminoácidos que tiene una identidad de al menos el 90% con la lipasa de tipo natural derivada de *Humicola lanuginosa* cepa DSM 4109, y en comparación con dicha lipasa de tipo natural, comprende una sustitución de un aminoácido eléctricamente neutro o cargado negativamente dentro de 15 ångström desde E1 o Q249 con un aminoácido cargado positivamente; y opcionalmente comprende además:

(I) una adición peptídica en el extremo C-terminal;

(II) una adición peptídica en el extremo N-terminal;

(III) cumple las siguientes limitaciones:

i) comprende un aminoácido cargado negativamente en la posición E210 de dicha lipasa de tipo natural;

ii) comprende un aminoácido cargado negativamente en la región correspondiente a las posiciones 90-101 de dicha lipasa de tipo natural; y

iii) comprende un aminoácido neutro o cargado negativamente en una posición correspondiente a N94 de dicha lipasa de tipo natural; y/o

iv) tiene una carga negativa o carga neutra en la región correspondiente a las posiciones 90-101 de dicha lipasa de tipo natural; y

(IV) mezclas de los mismos;

d) opcionalmente otros componentes hasta el 100%p de la composición total.

#### Descripción detallada de la invención

Todos los porcentajes mencionados en el presente documento son en peso calculados con respecto a la composición total, a menos que se especifique de otro modo. La abreviatura '%p' ha de entenderse como % en peso de la composición total.

La detergencia primaria se describe en el presente documento como el efecto de detergencia sobre una mancha en el lavado primario o primer lavado. Se mancha el tejido y posteriormente se trata con la composición de detergente para lavado de ropa en la que se usa el hidroxamato como cotensioactivo según la invención. El efecto de detergencia (medido como eliminación de manchas) de la composición para el lavado de ropa sobre la mancha se denomina detergencia primaria. Esto es un proceso separado al denominado desprendimiento de suciedad usando un polímero, es decir el tratamiento de un tejido con un polímero (a través de un lavado u otro tratamiento de este tipo), con el posterior manchado del tejido, teniendo el polímero de desprendimiento de suciedad el efecto de una eliminación más fácil de la mancha.

Las siguientes definiciones pertenecen a estructuras químicas, segmentos moleculares y sustituyentes. Los pesos moleculares de los monómeros y polímeros se expresan como pesos moleculares promedio en peso, excepto cuando se especifique de otro modo.

#### Polietilenimina modificada

Las composiciones de detergente que se usan en la presente invención comprenden polietilenimina modificada.

Las polietileniminas son materiales compuestos por unidades de etilenimina  $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NH}-$  y, cuando están ramificados, se sustituye el hidrógeno del nitrógeno por otra cadena de unidades de etilenimina. Estas polietileniminas pueden prepararse, por ejemplo, polimerizando etilenimina en presencia de un catalizador tal como dióxido de carbono, bisulfito de sodio, ácido sulfúrico, peróxido de hidrógeno, ácido clorhídrico, ácido acético, y similares. Se dan a conocer métodos específicos para preparar estas estructuras principales de poliamina en los documentos US 2.182.306, US 3.033.746, US 2.208.095, US 2.806.839 y US 2.553.696.

Esta polietilenimina modificada comprende una estructura principal de polietilenimina de aproximadamente 300 a aproximadamente 10.000 de peso molecular promedio en peso; en el que la modificación de la estructura principal de polietilenimina preferiblemente es:

a) una o dos modificaciones de alcoxilación por átomo de nitrógeno en la estructura principal de polietilenimina, comprendiendo la modificación de alcoxilación la sustitución de un átomo de hidrógeno por una cadena de polialcoxileno que tiene un promedio de aproximadamente 1 a aproximadamente 40 restos alcoxilo por modificación, en las que el resto alcoxilo terminal de la modificación de alcoxilación tiene los extremos ocupados con hidrógeno, un alquilo  $\text{C}_1\text{-C}_4$ , un grupo aniónico o mezclas de los mismos;

b) una sustitución de un resto alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> y una o dos modificaciones de alcoxilación por átomo de nitrógeno en la estructura principal de polietilenimina, comprendiendo la modificación de alcoxilación la sustitución de un átomo de hidrógeno por una cadena de polialcoxileno que tiene un promedio de aproximadamente 1 a aproximadamente 40 restos alcoxilo por modificación en la que el resto alcoxilo terminal tiene los extremos ocupados por hidrógeno, un alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> un grupo aniónico o mezclas de los mismos; o

c) una combinación de los mismos.

10 La polietilenimina modificada es generalmente no iónica, es decir no cargada, aunque dependiendo del pH externo puede presentar cierto grado de carga debido a la protonación.

El polímero de polietilenimina modificada está presente en la composición de detergente que se usa en la invención a un nivel de entre el 0,01 y el 25%p de la composición total. Preferiblemente la composición comprende desde el 0,1 hasta el 20%p, más preferido desde el 0,2 hasta el 15%p o alternativamente del 0,3 al 5%p de la composición total.

El polímero de polietilenimina modificada de la composición usada en la invención tiene una estructura principal de polietilenimina que tiene un peso molecular de desde aproximadamente 300 hasta aproximadamente 10.000 de peso molecular promedio en peso, preferiblemente de desde aproximadamente 400 hasta aproximadamente 7.500 de peso molecular promedio en peso, preferiblemente de desde aproximadamente 500 hasta aproximadamente 1.900 de peso molecular promedio en peso y preferiblemente de desde aproximadamente 3.000 hasta 6.000 de peso molecular promedio en peso.

25 Preferiblemente la modificación de alcoxilación de la estructura principal de polietilenimina consiste en la sustitución de un átomo de hidrógeno por una cadena de polialcoxileno que tiene un promedio de aproximadamente 1 a aproximadamente 40 restos alcoxilo, preferiblemente desde aproximadamente 5 hasta aproximadamente 20 restos alcoxilo. Los restos alcoxilo se seleccionan de etoxilo (EO), 1,2-propoxilo (1,2-PO), 1,3-propoxilo (1,3-PO), butoxilo (BO), y combinaciones de los mismos. Preferiblemente, la cadena de polialcoxileno se selecciona de restos etoxilo y restos de bloques de etoxilo/propoxilo. Se prefiere que la polietilenimina modificada comprenda una polietilenimina etoxilada. Más preferiblemente, la cadena de polialcoxileno es restos etoxilo en un grado promedio de desde aproximadamente 5 hasta aproximadamente 15 y la cadena de polialcoxileno es restos de bloques de etoxilo/propoxilo que tiene un grado promedio de etoxilación de desde aproximadamente 5 hasta aproximadamente 15 y un grado promedio de propoxilación de desde aproximadamente 1 hasta aproximadamente 16. Lo más preferible la cadena de polialcoxileno es los restos de bloques de etoxilo/propoxilo en los que el bloque de resto propoxilo es el bloque de resto alcoxilo terminal.

La polietilenimina modificada más preferida comprende una estructura principal de polietilenimina que tiene un peso molecular promedio en peso de aproximadamente 600, y en la que la polietilenimina se ha modificado mediante alcoxilación con, en promedio, 20 restos de óxido de etileno, creando 20 restos EO por modificación.

La modificación puede dar como resultado la cuaternización permanente de los átomos de nitrógeno de la estructura principal de polietilenimina. El grado de cuaternización permanente puede ser de desde el 0% hasta aproximadamente el 30% de los átomos de nitrógeno de la estructura principal de polietilenimina. Se prefiere que tenga menos del 30% de los átomos de nitrógeno de la estructura principal de polietilenimina cuaternizados permanentemente.

Estas polietilenimas pueden prepararse, por ejemplo, polimerizando etilenimina en presencia de un catalizador tal como dióxido de carbono, bisulfito de sodio, ácido sulfúrico, peróxido de hidrógeno, ácido clorhídrico, ácido acético y similares. Se dan a conocer métodos específicos para preparar estas estructuras principales de poliamina en los documentos US 2.182.306, US 3.033.746, US 2.208.095, US 2.806.839 y US 2.553.696.

#### Lipasa de primer lavado

55 Al menos una lipasa de primer lavado está presente en las composiciones de detergente tal como se usan en la invención, a de 5 a aproximadamente 20.000 UL por gramo de la composición total; en las que la lipasa es un polipéptido que tiene una secuencia de aminoácidos que tiene una identidad de al menos el 90% con la lipasa de tipo natural derivada de *Humicola lanuginosa* cepa DSM 4109, y en comparación con dicha lipasa de tipo natural, comprende una sustitución de un aminoácido eléctricamente neutro o cargado negativamente dentro de 15 ångström desde E1 o Q249 con un aminoácido cargado positivamente; y opcionalmente comprende además:

(I) una adición peptídica en el extremo C-terminal;

(II) una adición peptídica en el extremo N-terminal;

(III) cumple las siguientes limitaciones:

- i) comprende un aminoácido cargado negativamente en la posición E210 de dicha lipasa de tipo natural;
- 5 ii) comprende un aminoácido cargado negativamente en la región correspondiente a las posiciones 90-101 de dicha lipasa de tipo natural; y
- iii) comprende un aminoácido neutro o cargado negativamente en una posición correspondiente a N94 de dicha lipasa de tipo natural; y/o
- 10 iv) tiene una carga negativa o carga neutra en la región correspondiente a las posiciones 90-101 de dicha lipasa de tipo natural; y
- (IV) mezclas de los mismos;

- 15 La nomenclatura usada en el presente documento para definir las mutaciones es esencialmente tal como se describe en el documento WO 92/05249. Por tanto, T231 R indica una sustitución de T en la posición 231 por R. PGL o 270P+ 271 G+ 272L indica la adición peptídica PGL unida al extremo C-terminal (L269).

20 Las enzimas lipasas de primer lavado preferidas para su uso en la presente composición de detergente líquida se describen en los documentos WO 00/60063, WO 99/42566, WO 02/062973, WO 97/04078, WO 97/04079 y US 5.869.438, siendo la más preferida una lipasa de primer lavado vendida con el nombre comercial Lipex<sup>®</sup> de Novozymes, una variante de la lipasa de *Humicola lanuginosa* (*Thermomyces lanuginosus*) Lipolase<sup>®</sup> de Novozymes, con las mutaciones T231 R y N233R.

25 La enzima lipasa de primer lavado incorporada en las composiciones de detergente de la presente invención está presente generalmente en una cantidad de 5 a 20.000 UL/g de la composición de detergente, o incluso de 35 a 5.000 UL/g. La unidad UL para la actividad lipasa se define en el documento WO 99/42566. La cantidad de proteína lipasa puede ser de 0,001-10 mg por gramo de detergente o de 0,001-100 mg por litro de líquido de lavado.

30 *Lipasa de Humicola lanuginosa*

La lipasa de referencia usada en esta invención es la lipasa de tipo natural derivada de *Humicola lanuginosa* cepa DSM 4109. Se describe en los documentos EP 258 068 y EP 305 216 y tiene la secuencia de aminoácidos mostrada en las posiciones 1-269 de SEQ ID NO: 2 del documento US 5.869.438. En esta memoria descriptiva, la lipasa de referencia también se denomina Lipolase<sup>®</sup> de Novozymes.

35

*Sustitución por aminoácido positivo*

40 La lipasa usada en la invención comprende una o más (por ejemplo 2-4, particularmente dos) sustituciones de un aminoácido eléctricamente neutro o cargado negativamente cerca de E1 o Q249 por un aminoácido cargado positivamente, preferiblemente R. La sustitución es en la superficie de la estructura tridimensional dentro de 15 ångström desde E1 o Q249, por ejemplo en cualquiera de las posiciones 1-11, 90, 95, 169, 171-175, 192-211, 213-226, 228-258, 260-262.

45 La sustitución puede ser dentro de 10 ångström desde E1 o Q249, por ejemplo en cualquiera de las posiciones 17, 10, 175, 195, 197-202, 204-206, 209, 215, 219-224, 230-239, 242-254.

La sustitución puede ser dentro de 15 ångström desde E1, por ejemplo en cualquiera de las posiciones 1-11, 169, 171, 192-199, 217-225, 228-240, 243-247, 249, 261-262.

50

La sustitución es lo más preferiblemente dentro de 10 ångström desde E1, por ejemplo en cualquiera de las posiciones 1-7, 10, 219-224 y 230-239.

Por tanto, algunas sustituciones preferidas son S3R, S224R, P229R, T231 R, N233R, D234R y T244R.

55

*Adición peptídica en el extremo C-terminal*

La lipasa puede comprender una adición peptídica unida al extremo C-terminal L269.

60 La adición peptídica mejora el rendimiento de primer lavado en una variedad de detergentes.

La adición peptídica consiste preferiblemente en 1-5 aminoácidos, por ejemplo 2, 3 o 4 aminoácidos. Los aminoácidos de la adición peptídica se numerarán 270, 271, etc.

65 La adición peptídica puede consistir en aminoácidos eléctricamente neutros (por ejemplo hidrófobos), por ejemplo PGL o PG. En una realización alternativa, la adición peptídica de lipasa consiste en aminoácidos neutros (por

ejemplo hidrófobos) y el aminoácido C, y la lipasa comprende la sustitución de un aminoácido por C en una ubicación adecuada de modo que se forme un puente disulfuro con la C de la adición peptídica. Son ejemplos:

270C unido a G23C o T37C

5

271 C unido a K24C, T37C, N26C o R81 C

272C unido a D27C, T35C, E56C, T64C o R81 C.

#### 10 *Extensión peptídica en el extremo N-terminal*

La lipasa de primer lavado usada en la invención puede comprender una extensión peptídica cargada positivamente unida al extremo N-terminal. La extensión peptídica consiste preferiblemente en 1-15 (particularmente 4-10) residuos de aminoácido, y comprende preferiblemente 1, 2 o 3 aminoácidos cargados positivamente, lo más preferiblemente 1, 2 ó 3 R. Opcionalmente, la carga eléctrica en el extremo N-terminal puede aumentarse adicionalmente sustituyendo E1 por un aminoácido eléctricamente neutro o cargado positivamente, por ejemplo E1 P. Algunas extensiones peptídicas preferidas son SPIRR, RP(-E), SPIRPRP(-E), SPPRRP(-E) y SPIRPRID(-E).

15

La extensión peptídica puede comprender C (cisteína) unida mediante un puente disulfuro a una segunda C en el polipéptido (o bien C presente en Lipolase o bien introducida mediante una sustitución), por ejemplo SPPCGRRP(-E), SPCRPR, SPCRPRP(-E), SPPCGRRPRRP(-E), SPPNGSCGRRP(-E), SPPCRRRP(-E) o SCIRR unida a E239C. Además, puede usarse cualquier extensión peptídica descrita en los documentos WO 97/104079 y WO 97/107202.

20

#### 25 *Aminoácidos en las posiciones 90-101 y 210*

La lipasa de la invención cumple preferiblemente determinadas limitaciones sobre los aminoácidos eléctricamente cargados en las posiciones 90-101 y 210. Las lipasas que cumplen las limitaciones de carga son particularmente eficaces en un detergente con alto contenido de componente aniónico.

25

Por tanto, el aminoácido 210 puede ser negativo. E210 puede permanecer inalterado o puede tener la sustitución E210D/C/Y, particularmente E210D.

30

La lipasa puede comprender un aminoácido cargado negativamente en cualquiera de las posiciones 90-101 (particularmente 94-101), por ejemplo en la posición D96 y/o E99.

35

Además, la lipasa puede comprender un aminoácido neutro o negativo en la posición N94, es decir N94 (neutro o negativo), por ejemplo N94N/D/E.

Además, la lipasa puede tener una carga eléctrica neta negativa o neutra en la región 90-101 (particularmente 94-101), es decir el número de aminoácidos negativos es igual a o mayor que el número de aminoácidos positivos. Por tanto, la región puede permanecer inalterada de Lipolase, que tiene dos aminoácidos negativos (D96 y E99) y uno positivo (K98), y que tiene un aminoácido neutro en la posición 94 (N94), o puede modificarse la región mediante una o más sustituciones.

40

Alternativamente, dos de los tres aminoácidos N94, N96 y E99 pueden tener una carga eléctrica negativa o no tener carga. Por tanto, los tres aminoácidos pueden permanecer inalterados o pueden cambiarse por una sustitución conservativa o negativa, es decir N94 (neutro o negativo), D (negativo) y E99 (negativo). Son ejemplos N94D/E y D96E. Además, uno de los tres puede sustituirse de modo que se aumente la carga eléctrica, es decir N94 (positivo), D96 (neutro o positivo) o E99 (neutro o positivo). Son ejemplos N94K/R, D961/L/N/S/W o E99N/Q/K/R/H.

45

La sustitución de un aminoácido neutro por uno negativo (N94D/E), puede mejorar el rendimiento en un detergente aniónico. La sustitución de un aminoácido neutro por un aminoácido positivo (N94K/R) puede proporcionar una lipasa variante con buen rendimiento tanto en un detergente aniónico como en un detergente aniónico/no iónico (un detergente con por ejemplo el 40-70% de componente aniónico del tensioactivo total).

50

#### 55 *Aminoácidos en otras posiciones*

La sustitución Q249R/K/H puede mejorar el rendimiento tanto en un detergente aniónico como en uno aniónico/no iónico, y que una sustitución de R209 por un aminoácido neutro o negativo (por ejemplo R209P/S) puede mejorar el rendimiento en detergente aniónico. La lipasa puede comprender opcionalmente la sustitución G91A.

60

La lipasa puede comprender opcionalmente sustituciones de uno o más aminoácidos adicionales. Tales sustituciones pueden realizarse, por ejemplo, según los principios conocidos en la técnica, por ejemplo sustituciones descritas en los documentos WO 92/05249, WO 94/25577, WO 95/22615, WO 97/04079 y WO 97/07202.

*Combinaciones de sustituciones*

Una variante de lipasa con buen rendimiento de primer lavado puede obtenerse modificando Lipolase tal como se indica en la tabla en las páginas 4 y 5 del documento WO 00/60063.

5

*Agrupación de aminoácidos*

En esta memoria descriptiva, los aminoácidos se clasifican como cargados negativamente, cargados positivamente o eléctricamente neutros según su carga eléctrica a pH 10, que es típica del detergente de la invención. Por tanto, aminoácidos negativos son E, D, C (cisteína) e Y, particularmente E y D. Aminoácidos positivos son R, K y H, particularmente R y K. Aminoácidos neutros son G, A, V, L, I, P, F, W, S, T, M, N, Q y C cuando forman parte de un puente disulfuro. Una sustitución por otro aminoácido en el mismo grupo (negativos, positivos o neutros) se denomina sustitución conservativa.

10

Los aminoácidos neutros pueden dividirse en hidrófobos (G, A, V, L, I, P, F, W y C como parte de un puente disulfuro) e hidrófilos (S, T, M, N, Q).

15

*Identidad de aminoácidos*

La variante de lipasa de la invención tiene una identidad de aminoácidos de al menos el 90% (preferiblemente superior al 95% o superior al 98%) con Lipolase. El grado de identidad es fácil de determinar mediante cualquier método conocido por el experto, por ejemplo por medio de programas informáticos conocidos en la técnica, tales como GAP proporcionado en el paquete de programas GCG (Program Manual for the Wisconsin Package, Versión 8 de agosto de 1994, Genetics Computer Group, 575 Science Drive, Madison, Wisconsin, EE.UU. 53711) (Needleman, S. B. y Wunsch, C. D., (1970), Journal of Molecular Biology, 48,443-45), usando GAP con los siguientes ajustes para la comparación de secuencias de polipéptido: penalización por creación de hueco (GAP) de 3,0 y penalización por extensión de hueco de 0,1.

20

25

*Formulación en el detergente*

La lipasa se formula normalmente como un granulado sin formación de polvo, un líquido estabilizado, una suspensión o una enzima protegida. El aditivo puede prepararse mediante métodos conocidos en la técnica, y puede incorporarse en la composición de detergente de cualquier forma conveniente.

30

Tensioactivos

La composición de detergente para lavado de ropa usada en la invención comprende un tensioactivo detergente. Los tensioactivos ayudan en la eliminación de suciedad de los materiales textiles y también ayudan en el mantenimiento de la suciedad eliminada en disolución o suspensión en el líquido de lavado. Por un tensioactivo detergente se quiere decir que el tensioactivo, o al menos un tensioactivo de cualquier mezcla de tensioactivos, proporciona un efecto detergente, es decir de limpieza a tejidos tratados de un proceso de lavado y planchado. Otros tensioactivos, que pueden ser o no tensioactivos detergentes pueden usarse como parte de la composición.

40

El tensioactivo detergente comprende preferiblemente un tensioactivo aniónico, un tensioactivo no iónico, o una mezcla de los mismos. El tensioactivo detergente está presente en peso en las composiciones de detergente para el lavado de ropa a un nivel de desde el 3 hasta el 80%p, preferiblemente desde el 5 hasta el 60%p, lo más preferiblemente desde el 8 hasta el 50%p de la composición total. También pueden incorporarse tensioactivos adicionales en las composiciones de detergente para el lavado de ropa que se usan en la invención; pudiendo ser éstos tensioactivos detergentes o no detergentes.

45

50

En general puede usarse cualquier tensioactivo como tensioactivo detergente, incluyendo tensioactivos aniónicos, no iónicos, catiónicos o zwitteriónicos, o cualquier combinación de éstos. Preferiblemente el tensioactivo detergente comprende tensioactivo aniónico, tensioactivo no iónico o una mezcla de los dos. Más preferiblemente la mezcla de tensioactivos detergentes comprende tensioactivos aniónicos y no iónicos. El tensioactivo catiónico puede estar presente opcionalmente como parte del tensioactivo detergente.

55

Si está presente, el tensioactivo aniónico está presente a un nivel de desde el 0,1 hasta el 50%p, preferiblemente desde el 1 hasta el 40%p, más preferiblemente desde el 1,5 hasta el 25%p basado en el peso total de la composición para el lavado de ropa. El tensioactivo no iónico, si está presente, se incorpora a un nivel de desde el 0,1 hasta el 50%p, preferiblemente desde el 1 hasta el 40%p, más preferiblemente desde el 1,5 hasta el 25%p basado en el peso total de la composición para el lavado de ropa. Si se usa una mezcla de tensioactivos detergentes que incorpora tanto tensioactivos aniónicos como no iónicos, entonces preferiblemente la razón de tensioactivo aniónico con respecto a tensioactivo no iónico es de desde 10:1 hasta 1:10.

60

*Tensioactivo no iónico*

5 Para los fines de esta descripción, 'tensioactivo no iónico' se definirá como moléculas anfífilas con un peso molecular inferior a aproximadamente 10.000, a menos que se indique de otro modo, que están sustancialmente libres de cualquier grupo funcional que presentan una carga neta al pH de lavado normal de 6-11.

10 Puede usarse cualquier tipo de tensioactivo no iónico, aunque se describen adicionalmente a continuación materiales preferidos. Se prefieren enormemente los alcoxilados de ácidos grasos, especialmente etoxilatos, que tienen una cadena de alquilo de desde C<sub>8</sub>-C<sub>35</sub>, preferiblemente C<sub>8</sub>-C<sub>30</sub>, más preferiblemente C<sub>10</sub>-C<sub>24</sub>, especialmente C<sub>10</sub>-C<sub>18</sub> átomos de carbono, por ejemplo, Neodols de Shell (La Haya, Los Países Bajos); polímeros de bloque de óxido de etileno/óxido de propileno que pueden tener un peso molecular de desde 1.000 hasta 30.000, por ejemplo, Pluronic (marca comercial) de BASF (Ludwigshafen, Alemania); y etoxilatos de alquilfenol, por ejemplo Triton X-100, disponibles de Dow Chemical (Midland, Mich., EE.UU.).

15 Otros tensioactivos no iónicos también deben considerarse dentro del alcance de esta invención. Éstos incluyen condensados de alcanolaminas con ácidos grasos, tales como cocamida-DEA, ésteres de poliol-ácido graso, tales como la serie Span disponible de Uniqema (Gouda, Los Países Bajos), ésteres etoxilados de poliol-ácido graso, tales como la serie Tween disponible de Uniqema (Gouda, Los Países Bajos), alquilpoliglucósidos, tales como la línea APG disponible de Cognis (Düsseldorf, Alemania) y n-alquilpirrolidonas, tales como la serie Surfadone de productos comercializados por ISP (Wayne, N.J., EE.UU.). Además, también pueden usarse tensioactivos no iónicos no mencionados antes específicamente, pero dentro de la definición. Los tensioactivos no iónicos no etoxilados incluyen alquilpoliglucósidos, monoéteres de glicerol y polihidroxiamidas (glucamida). Pueden usarse mezclas de tensioactivo no iónico. Cuando están incluidos en la misma, la composición contiene habitualmente desde aproximadamente el 0,2% hasta aproximadamente el 40%, preferiblemente del 1 al 20%p, más preferiblemente del 5 al 15%p de un tensioactivo no iónico tal como etoxilato de alcohol, etoxilato de nonilfenol, alquilpoliglucósido, óxido de alquildimetilamina, monoetanolamida de ácido graso etoxilado, monoetanolamida de ácido graso, amida de ácido polihidroxialquilgraso, o derivados de N-acilo y N-alquilo de glucosamina ('glucamidas').

*Tensioactivo aniónico*

30 'Tensioactivos aniónicos' se definen en el presente documento como moléculas anfífilas que comprenden uno o más grupos funcionales que presentan una carga aniónica neta cuando están en disolución acuosa al pH de lavado normal de entre 6 y 11.

35 Preferiblemente, el tensioactivo aniónico es predominantemente y de manera esencialmente más preferible un tensioactivo aniónico no jabonoso. En realizaciones particularmente preferidas de la invención, el anión del tensioactivo aniónico se selecciona del grupo que consiste en alquilbencenosulfonato lineal (LAS), alquilsulfato primario (PAS), alquilétersulfato (AES) y mezclas de los mismos. Tensioactivos aniónicos preferidos son las sales de metales alcalinos de productos de reacción de azufre orgánico que tienen en su estructura molecular un radical alquilo que contiene desde aproximadamente 6 hasta 24 átomos de carbono y un radical seleccionado del grupo que consiste en radicales de éster de ácido sulfúrico y sulfónico.

45 Aunque puede usarse cualquier tensioactivo aniónico descrito más adelante en el presente documento, tal como alquilétersulfatos, jabones, éster-sulfonatos de ácidos grasos, alquilbencenosulfonatos, ésteres de sulfosuccinato, alquilsulfatos primarios, olefina-sulfonatos, parafina-sulfonatos y fosfato orgánico; tensioactivos aniónicos preferidos son las sales de metales alcalinos y alcalinotérreos de carboxilatos de ácidos grasos, sulfatos de alcoholes grasos, preferiblemente alquilsulfatos primarios, más preferiblemente están etoxilados, por ejemplo alquilétersulfatos; y alquilbencenosulfonatos o mezclas de los mismos.

50 Alquilétersulfatos preferidos son alquilo C<sub>8</sub>-C<sub>15</sub> y tienen 2-10 moles de etoxilación. Alquilsulfatos preferidos son alquilbencenosulfonatos, particularmente alquilbencenosulfonatos lineales que tienen una longitud de cadena de alquilo C<sub>8</sub>-C<sub>15</sub>. El contraión para los tensioactivos aniónicos es generalmente un metal alcalino, normalmente sodio, aunque pueden usarse otros contraiones tales como MEA, TEA o amonio. Están disponibles materiales de tensioactivo aniónico adecuados en el mercado como la gama 'Genapol'<sup>TM</sup> de Clariant.

*Tensioactivos catiónicos, anfóteros y/o tensioactivos zwitteriónicos*

60 También pueden estar presentes tensioactivos catiónicos, anfóteros y/o tensioactivos zwitteriónicos en las composiciones de detergente para el lavado de ropa que se usan en la invención.

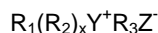
Tensioactivos catiónicos preferidos son sales de amonio cuaternario de fórmula general R<sub>1</sub>R<sub>2</sub>R<sub>3</sub>R<sub>4</sub>N<sup>+</sup> X<sup>-</sup>, por ejemplo en la que R<sub>1</sub> es un grupo alquilo C<sub>12</sub>-C<sub>14</sub>, R<sub>2</sub> y R<sub>3</sub> son grupos metilo, R<sub>4</sub> es un grupo alquilo 2-hidroxietilo, y X<sup>-</sup> es un ion cloruro. Este material está disponible comercialmente como Praepagen (marca comercial) HY de Clariant GmbH, en forma de una disolución acuosa al 40%p.

65



En una realización preferida, la composición de detergente para lavado de ropa que se usa en la invención comprende un tensioactivo anfótero o zwitteriónico. Los tensioactivos anfóteros son moléculas que contienen grupos tanto ácidos como básicos y existirán como zwitteriones al pH de lavado normal de entre 6 y 11. Preferiblemente un tensioactivo anfótero o zwitteriónico está presente a un nivel de desde el 0,1 hasta el 20%p, más preferiblemente desde el 0,25 hasta el 15%p, incluso más preferiblemente desde el 0,5 hasta el 10%p.

Se ponen como ejemplos de tensioactivos zwitteriónicos adecuados aquéllos que pueden describirse ampliamente como derivados de compuestos alifáticos de amonio, sulfonio y fosfonio cuaternarios con un grupo de cadena larga que tiene aproximadamente de 8 a aproximadamente 18 átomos de carbono y al menos un radical de solubilización en agua seleccionado del grupo que consiste en sulfato, sulfonato, carboxilato, fosfato o fosfonato. Una fórmula general para estos compuestos es:



en la que  $R_1$  contiene un grupo alquilo, alqueno o hidroxialquilo con de 8 a 18 átomos de carbono, desde 0 hasta 10 grupos etilenoxilo o desde 0 hasta 2 unidades de glicerilo; Y es un átomo de nitrógeno, azufre o fósforo;  $R_2$  es un grupo alquilo o hidroxialquilo con de 1 a 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 grupo alquilo o hidroxialquilo con de 1 a 5 átomos de carbono y Z es un radical seleccionado del grupo que consiste en sulfato, sulfonato, carboxilato, fosfato o fosfonato.

Tensioactivos anfóteros preferidos son óxidos de amina, por ejemplo óxido de cocodimetilamina. Tensioactivos zwitteriónicos preferidos son betaínas, y especialmente amidobetaínas. Betaínas preferidas son (alquilo  $C_8$  a  $C_{18}$ )amidoalquilbetaínas, por ejemplo cocoamidobetaína. Éstas pueden incluirse como cotensioactivos, preferiblemente presentes en una cantidad de desde el 0 hasta el 10%p, más preferiblemente del 1 al 5%p, basado en el peso de la composición total.

Tensioactivos anfóteros o zwitteriónicos preferidos para la incorporación en la composición de detergente para lavado de ropa en la que se usa el hidroxamato como cotensioactivo según la invención, son tensioactivos de betaína. Ejemplos de éstos se mencionan en la siguiente lista.

Las sulfatobetaínas, tales como 1-propanosulfato de 3-(dodecildimetilamonio); y 1-etanosulfato de 2-(cocodimetilamonio).

Las sulfobetaínas, tales como: 2-hidroxi-1-propanosulfonato de 3-(dodecildimetil-amonio); 1-propanosulfonato de 3-(tetradecildimetilamonio); 2-hidroxi-1-propanosulfonato de 3-(alquil $C_{12}$ - $C_{14}$ -amidopropildimetilamonio); y 1-propanosulfonato de 3-(cocodimetilamonio).

Las carboxibetaínas, tales como acetato de (dodecildimetilamonio) (también conocido como laurilbetaína); acetato de (tetradecildimetilamonio) (también conocido como miristilbetaína); acetato de (cocodimetilamonio) (también conocido como coco-betaína); acetato de (oleildimetilamonio) (también conocido como oleilbetaína); acetato de (dodeciloximetildimetilamonio); y acetato de (cocoamido-propildimetilamonio) (también conocido como cocoamido-propilbetaína o CAPB). Las sulfoniobetaínas, tales como: acetato de (dodecildimetilsulfonio); y 1-propanosulfonato de 3-(cocodimetil-sulfonio).

Las fosfoniobetaínas, tales como 1-hexadecanosulfonato de 4-(trimetilfosfonio); 1-propanosulfonato de 3-(dodecildimetilfosfonio); y 1-etanosulfato de 2-(dodecildimetilfosfonio).

La composición de detergente para lavado de ropa en la que se usa el hidroxamato como cotensioactivo según la invención comprende preferiblemente carboxibetaínas o sulfobetaínas como tensioactivos anfóteros o zwitteriónicos, o mezclas de los mismos. Se prefiere especialmente laurilbetaína.

#### Adyuvantes de detergencia

Las composiciones de detergente usadas en el presente documento también pueden contener opcionalmente niveles relativamente bajos de material adyuvante de detergente orgánico. Los ejemplos incluyen los citratos, succinatos, sulfamatos, malonatos, carboximetilsuccinatos, carboxilatos, policarboxilatos y poliacetilcarboxilatos de metales alcalinos. Los ejemplos específicos incluyen sales de sodio, potasio y litio de ácido oxidisuccínico, ácido melítico, ácidos bencenopolicarboxílicos, ácidos grasos  $C_{10}$ - $C_{22}$  y ácido cítrico. Otros ejemplos son agentes de secuestro de tipo fosfonato orgánico Dequest vendidos por Thermphos y alcanohidroxifosfonatos. Se prefieren enormemente las sales de citrato y jabones de ácidos grasos  $C_{12}$ - $C_{18}$ . También son posibles combinaciones de estos adyuvantes.

En otras realizaciones preferidas puede seleccionarse el adyuvante del grupo de carbonatos (por ejemplo carbonato de sodio), fosfatos (por ejemplo tripolifosfato de sodio), zeolitas, silicatos (por ejemplo silicato estratificado) de metales alcalinos y alcalinotérreos.

La zeolita que puede usarse como adyuvante puede ser la zeolita A disponible comercialmente (zeolita 4A) ahora usada ampliamente en detergentes en polvo para el lavado de ropa. Alternativamente, la zeolita puede ser la zeolita P de máximo contenido en aluminio (zeolita MAP) tal como se describe y reivindica en el documento EP 384 070B (Unilever), y disponible comercialmente como Doucil (marca comercial) A24 de Ineos Silicas Ltd, UK. La zeolita MAP se define como un aluminosilicato de metal alcalino de tipo zeolita P que tiene una razón de silicio con respecto a aluminio que no supera 1,33, preferiblemente dentro del intervalo de desde 0,90 hasta 1,33, preferiblemente dentro del intervalo de desde 0,90 hasta 1,20. Especialmente se prefiere la zeolita MAP que tiene una razón de silicio con respecto a aluminio que no supera 1,07, más preferiblemente de aproximadamente 1,00. El tamaño de partícula de la zeolita no es crítico. Puede usarse zeolita A o zeolita MAP de cualquier tamaño de partícula adecuado.

También se prefieren según la presente invención los adyuvantes de fosfato, especialmente tripolifosfato de sodio. Éste puede usarse en combinación con ortofosfato de sodio, y/o pirofosfato de sodio. Otros adyuvantes inorgánicos que pueden estar presentes adicional o alternativamente incluyen carbonato de sodio, silicato estratificado, aluminosilicatos amorfos.

Adyuvantes orgánicos que pueden estar presentes incluyen polímeros de policarboxilato tales como poliacrilatos y copolímeros acrílicos/maleicos; poliaspartatos; policarboxilatos monoméricos tales como citratos, gluconatos, oxidisuccinatos, mono-, di- y trisuccinatos de glicerol, carboximetiloxisuccinatos, carboxi-metiloximalonatos, dipicolinatos, hidroxietiliminodiacetatos, alquil- y alquenilmalonatos y succinatos; y sales de ácidos grasos sulfonados.

Son posibles combinaciones de adyuvantes orgánicos e inorgánicos también. Los adyuvantes, tanto orgánicos como inorgánicos, están presentes preferiblemente en forma de sal de metal alcalino, especialmente sal de sodio. Las composiciones de detergente para el lavado de ropa que se usan en la invención contienen preferiblemente desde el 2 hasta el 80%, más preferiblemente desde el 5 hasta el 70%p, de adyuvante de detergencia. Lo más preferiblemente, la cantidad de adyuvante está en el intervalo de desde el 15 hasta el 50%p.

Pueden usarse adyuvantes orgánicos en cantidades minoritarias como complementos de adyuvantes inorgánicos tales como fosfatos y zeolitas. Si se utilizan, la composición puede comprender hasta el 30%, preferiblemente desde aproximadamente el 0,5% hasta aproximadamente el 20%, más preferiblemente desde aproximadamente el 1% hasta aproximadamente el 10%, en peso de la composición, de los materiales adyuvantes orgánicos. Adyuvantes orgánicos complementarios especialmente preferidos son citratos, usados adecuadamente en cantidades de desde el 5 hasta el 30%p, preferiblemente desde el 10 hasta el 25%p; y polímeros acrílicos, más especialmente copolímeros acrílicos/maleicos, usados de manera adecuada en cantidades de desde el 0,5 hasta el 15%p, preferiblemente desde el 1 hasta el 10%p.

Otros adyuvantes orgánicos adecuados incluyen los polímeros y copolímeros de mayor peso molecular que se sabe que tienen propiedades adyuvantes. Por ejemplo, tales materiales incluyen copolímeros apropiados de poli(ácido acrílico), poli(ácido maleico), y copolímeros de poli(ácido acrílico) y poli(ácido maleico) y sus sales, tales como los vendidos por BASF con la marca comercial Sokalan.

#### Polímeros

Tal como se describirá con mayor detalle a continuación, puede emplearse una variedad de posibles polímeros para mejorar el rendimiento de las composiciones usadas en el método de la presente invención. Los polímeros pueden ayudar en el proceso de limpieza ayudando a retener la suciedad en la disolución o suspensión y/o impidiendo la transferencia de tintes. Los polímeros también pueden ayudar en el proceso de eliminación de suciedad. Se describen con mayor detalle a continuación polímeros de transferencia de tintes, antirredeposición y de desprendimiento de suciedad.

Una clase preferida de polímeros son los polímeros sustantivos para tejidos que comprenden al menos uno de (i) sacárido o (ii) unidades monoméricas de poliol y ácido dicarboxílico. Normalmente éstos tienen propiedades de desprendimiento de suciedad mientras que pueden tener un efecto de detergencia primaria, generalmente ayudan en la limpieza posterior. Preferiblemente deben estar presentes a un nivel de al menos el 2%p de la composición, preferiblemente al menos el 3%p de la composición.

También pueden estar presentes agentes antirredeposición, por ejemplo ésteres y éteres de celulosa, por ejemplo carboximetilcelulosa sódica.

Las composiciones también pueden contener polímeros de desprendimiento de suciedad, por ejemplo polímeros de PET/POET sulfonados y no sulfonados, tanto con extremos ocupados como no ocupados, y copolímeros de injerto de polietilenglicol/poli(alcohol vinílico) tales como Sokalan (marca comercial) HP22. Polímeros de desprendimiento de suciedad especialmente preferidos son los poliésteres de extremos no ocupados sulfonados descritos y reivindicados en el documento WO 95 32997A (Rhodia Chimie).

Las composiciones de detergente también pueden contener una o más enzimas. Las enzimas adecuadas incluyen

las proteasas, amilasas, celulasas, oxidasas, peroxidasas y lipasas utilizables para la incorporación en composiciones de detergente.

- 5 En composiciones de detergente particuladas, se emplean comúnmente enzimas de detergencia en forma granular en cantidades de desde aproximadamente el 0,1 hasta aproximadamente el 3,0%p. Sin embargo, puede usarse cualquier forma física adecuada de la enzima en cualquier cantidad eficaz.

#### *Inhibidores de la transferencia de tintes*

- 10 Las composiciones de detergente modernas emplean normalmente polímeros como los denominados 'inhibidores de la transferencia de tintes'. Éstos impiden la migración de tintes, especialmente durante largos tiempos de remojo. Puede usarse cualquier agente de inhibición de la transferencia de tintes adecuado según la presente invención. Generalmente, tales agentes de inhibición de la transferencia de tintes incluyen polímeros de polivinilpirrolidona, polímeros de poli(N-óxido de amina), copolímeros de N-vinilpirrolidona y N-vinilimidazol, ftalocianina de manganeso, peroxidasas, y mezclas de los mismos.

Se prefieren polímeros DTI de unión a tintes, que contienen nitrógeno. De éstos, se prefieren los polímeros y copolímeros de aminas cíclicas tales como vinilpirrolidona (PVP), y/o vinilimidazol (PVI).

- 20 Los polímeros de poli(N-óxido de amina) adecuados para su uso en el presente documento contienen unidades que tienen la siguiente fórmula estructural:  $RA_x-P$ ; en la que P es una unidad polimerizable a la que puede unirse un grupo N-O o el grupo N-O puede formar parte de la unidad polimerizable; A es una de las siguientes estructuras:  $-NC(O)-$ ,  $-C(O)O-$ ,  $-S-$ ,  $-O-$ ,  $-N=$ ; x es 0 ó 1; y R es un grupo alifático, alifático etoxilado, aromático, heterocíclico o alicíclico o combinación de los mismos a los que puede unirse el nitrógeno del grupo N-O o el grupo N-O es parte de estos grupos, o el grupo N-O puede unirse a ambas unidades.

- 30 Poli(N-óxidos de amina) preferidos son aquéllos en los que R es un grupo heterocíclico tal como piridina, pirrol, imidazol, pirrolidina, piperidina y derivados de los mismos. El grupo N-O puede representarse mediante las siguientes estructuras generales:  $N(O)(R')_{0-3}$ , o  $=N(O)(R')_{0-1}$ , en las que cada R' representa independientemente un grupo alifático, aromático, heterocíclico o alicíclico o combinación de los mismos; y el nitrógeno del grupo N-O puede unirse o formar parte de cualquiera de los grupos mencionados anteriormente. La unidad de óxido de amina de los poli(N-óxidos de amina) tiene un  $pKa < 10$ , preferiblemente  $pKa < 7$ , más preferiblemente  $pKa < 6$ .

- 35 Puede usarse cualquier estructura principal de polímero siempre que el polímero de óxido de amina formado sea soluble en agua y tenga propiedades de inhibición de la transferencia de tintes. Ejemplos de estructuras principales poliméricas adecuadas son polivinilos, polialquilenos, poliésteres, poliéteres, poliamidas, poliimidas, poliacrilatos y mezclas de los mismos. Estos polímeros incluyen copolímeros de bloque o al azar en los que un tipo de monómero es un N-óxido de amina y el otro tipo de monómero es un N-óxido. Los polímeros de N-óxido de amina normalmente tienen una razón de amina con respecto al N-óxido de amina de 10:1 a 1:1.000.000. Sin embargo, el número de grupos óxido de amina presentes en el polímero de poli(óxido de amina) puede variarse mediante copolimerización apropiada o mediante un grado apropiado de N-oxidación. Los poli(óxidos de amina) pueden obtenerse casi en cualquier grado de polimerización. Normalmente, el peso molecular promedio está dentro del intervalo de 500 a 1.000.000; más preferiblemente de 1.000 a 500.000; lo más preferiblemente de 5.000 a 100.000. Esta clase preferida de materiales se denomina en el presente documento 'PVNO'. Un poli(N-óxido de amina) preferido es poli(N-óxido de 4-vinilpiridina) que tiene un peso molecular promedio de aproximadamente 50.000 y una razón de amina con respecto al N-óxido de amina de aproximadamente 1:4.

- 50 También se prefieren copolímeros de polímeros de N-vinilpirrolidona y N-vinilimidazol (como una clase, denominados PVPVI). Preferiblemente el PVPVI tiene un intervalo de peso molecular promedio de desde 5.000 hasta 1.000.000, más preferiblemente desde 5.000 hasta 200.000, y lo más preferiblemente desde 10.000 hasta 20.000, tal como se determina mediante dispersión de luz tal como se describe en Barth, *et al.*, Chemical Analysis, Vol. 113. 'Modern Methods of Polymer Characterization'. Los copolímeros PVPVI preferidos normalmente tienen una razón molar de N-vinilimidazol con respecto a N-vinilpirrolidona de desde 1:1 hasta 0,2:1, más preferiblemente desde 0,8:1 hasta 0,3: 1, lo más preferiblemente desde 0,6:1 hasta 0,4:1. Estos copolímeros pueden ser o bien lineales o bien ramificados. Los polímeros PVPVI adecuados incluyen Sokalan<sup>(TM)</sup> HP56, disponible comercialmente de BASF, Ludwigshafen, Alemania.

- 60 También se prefieren como agentes de inhibición de la transferencia de tintes los polímeros de polivinilpirrolidona (PVP) que tienen un peso molecular promedio de desde aproximadamente 5.000 hasta aproximadamente 400.000, preferiblemente desde aproximadamente 5.000 hasta aproximadamente 2000.000, y más preferiblemente desde aproximadamente 5.000 hasta aproximadamente 50.000. Las PVP se dan a conocer por ejemplo en los documentos EP-A-262,897 y EP-A-256,696. Los polímeros de PVP adecuados incluyen Sokalan<sup>(TM)</sup> HP50, disponible comercialmente de BASF. Las composiciones que contienen PVP también pueden contener polietilenglicol (PEG) que tiene un peso molecular promedio de desde aproximadamente 500 hasta aproximadamente 100.000, preferiblemente desde aproximadamente 1.000 hasta aproximadamente 10.000. Preferiblemente, la razón de PEG con respecto a PVP basado en ppm suministradas en disoluciones de lavado es desde aproximadamente 2:1 hasta

aproximadamente 50:1, y más preferiblemente desde aproximadamente 3:1 hasta aproximadamente 10:1.

5 Preferiblemente la composición comprende un agente de inhibición de la transferencia de tintes seleccionado de N-óxido de polivinilpirridina (PVNO), polivinilpirrolidona (PVP), polivinilimidazol, copolímeros de N-vinilpirrolidona y N-vinilimidazol (PVPVI), copolímeros de los mismos, y mezclas de los mismos.

10 La cantidad de agente de inhibición de la transferencia de tintes en la composición será de desde el 0,01 hasta el 10%, preferiblemente desde el 0,02 hasta el 5%, más preferiblemente desde el 0,03 hasta el 2%, en peso de la composición. Se apreciará que los agentes de inhibición de la transferencia de tintes ayudarán en la conservación de la blancura impidiendo la migración de tintes de un lugar a otro. Esta conservación de la blancura ayuda en la limpieza y contrarresta la reducción en tensioactivos presente en el líquido de lavado.

#### *Polímeros antirredeposición*

15 Los polímeros antirredeposición son normalmente materiales de policarboxilato. Los materiales de policarboxilato, que pueden prepararse polimerizando o copolimerizando monómeros saturados adecuados, se mezclan preferiblemente en su forma ácida. Los ácidos monoméricos insaturados que pueden polimerizarse para formar policarboxilatos adecuados incluyen ácido acrílico, ácido maleico (o anhídrido maleico), ácido fumárico, ácido itacónico, ácido aconítico, ácido mesacónico, ácido citracónico y ácido metilenmalónico. La presencia en los  
20 policarboxilatos en el presente documento de segmentos monoméricos, que no contienen radicales carboxilato tales como vinilmetil éter, estireno, etileno, etc. es adecuada siempre que tales segmentos no constituyan más de aproximadamente el 40% del polímero.

25 Pueden derivarse policarboxilatos particularmente adecuados del ácido acrílico. Tales polímeros basados en ácido acrílico que son útiles en el presente documento son las sales solubles en agua de ácido acrílico polimerizado. El peso molecular promedio de tales polímeros en forma ácida oscila preferiblemente entre aproximadamente 2.000 y 10.000, más preferiblemente entre aproximadamente 4.000 y 7.000 y lo más preferiblemente entre aproximadamente 4.000 y 5.000. Las sales solubles en agua de tales polímeros de ácido acrílico pueden incluir, por ejemplo, las sales de metales alcalinos, amonio y amonio sustituido. Los polímeros solubles de este tipo son  
30 materiales conocidos. Se ha dado a conocer el uso de poliacrilatos de este tipo en composiciones de detergente, por ejemplo, en el documento US 3.308.067. En la presente invención, el policarboxilato preferido es poli(acrilato de sodio).

35 Pueden usarse también copolímeros de base acrílica/maleica como un componente preferido del agente antirredeposición. Tales materiales incluyen las sales solubles en agua de copolímeros de ácido acrílico y ácido maleico. El peso molecular promedio de tales copolímeros en forma ácida oscila preferiblemente entre aproximadamente 2.000 y 100.000, más preferiblemente entre aproximadamente 5.000 y 75.000, lo más preferiblemente entre aproximadamente 7.000 y 65.000. La razón de segmentos de acrilato con respecto a de maleato en tales copolímeros oscilará generalmente entre aproximadamente 30:1 y aproximadamente 1:1, más  
40 preferiblemente entre aproximadamente 10:1 y 2:1. Las sales solubles en agua de tales copolímeros de ácido acrílico/ácido maleico pueden incluir, por ejemplo, las sales de metales alcalinos, amonio y amonio sustituido. Los copolímeros de acrilato/maleato solubles de este tipo son materiales conocidos que se describen en el documento EP 66 915 A, así como en el documento EP 193.360, que también describe tales polímeros que comprenden hidroxipropilacrilato. Otros polímeros todavía útiles, terpolímeros de alcohol vinílico/maleico/acrílico. Tales materiales  
45 también se dan a conocer en el documento EP 193.360, incluyendo, por ejemplo, el terpolímero 45/45/10 de alcohol vinílico/maleico/acrílico.

50 El polietilenglicol (PEG) puede actuar como un agente antirredeposición de eliminación de suciedad de arcilla. Los intervalos típicos de peso molecular para estos fines oscilan entre aproximadamente 500 y aproximadamente 100.000, preferiblemente entre aproximadamente 1.000 y aproximadamente 50.000, más preferiblemente entre aproximadamente 3.000 y aproximadamente 10.000. También pueden usarse agentes de dispersión de poliaspartato y poliglutamato.

55 Puede emplearse opcionalmente cualquier agente de desprendimiento de suciedad polimérico conocido por los expertos en la técnica en las composiciones usadas en la invención. Los agentes de desprendimiento de suciedad poliméricos se caracterizan por tener tanto segmentos hidrófilos, para hidrofilar la superficie de fibras hidrófobas, tales como poliéster y nailon, como segmentos hidrófobos, para depositarse sobre fibras hidrófobas y permanecer adheridos a las mismas a través de la finalización de los ciclos de lavado y aclarado y, por tanto, servir como un anclaje para los segmentos hidrófilos. Esto puede permitir las manchas que se produzcan de forma posterior al  
60 tratamiento con el agente de desprendimiento de suciedad se limpien más fácilmente en los procedimientos de lavado posteriores.

La cantidad de polímero antirredeposición en la composición será de desde el 0,01 hasta el 10%, preferiblemente desde el 0,02 hasta el 8%, más preferiblemente desde el 0,303 hasta el 6%, en peso de la composición.

*Polímeros de desprendimiento de suciedad*

Generalmente los polímeros de desprendimiento de suciedad para poliéster comprenderán polímeros de ácidos dicarboxílicos aromáticos y alquilenglicoles (incluyendo polímeros que contienen polialquilenglicoles).

5 Los agentes de desprendimiento de suciedad poliméricos útiles en el presente documento incluyen especialmente aquellos agentes de desprendimiento de suciedad que tienen:

(a) uno o más componentes hidrófilos no iónicos que consisten esencialmente en:

10 (i) segmentos de polioxietileno con un grado de polimerización de al menos 2, o

(ii) segmentos de oxipropileno o polioxipropileno con un grado de polimerización de desde 2 hasta 10, en el que dicho segmento hidrófilo no engloba cualquier unidad de oxipropileno a menos que esté unido a restos adyacentes en cada extremo mediante uniones éter, o

(iii) una mezcla de unidades de oxialquileno que comprende oxietileno y desde 1 hasta aproximadamente 30 unidades de oxipropileno, conteniendo dicha mezcla una cantidad suficiente de unidades de oxietileno de tal manera que el componente hidrófilo tiene una hidrofiliidad suficientemente grande para aumentar la hidrofiliidad de superficies de fibras sintéticas de poliéster convencionales con la deposición del agente de desprendimiento de suciedad sobre tal superficie, comprendiendo preferiblemente dichos segmentos hidrófilos al menos aproximadamente el 25% de unidades de oxietileno y más preferiblemente, especialmente para tales componentes que tienen aproximadamente de 20 a 30 unidades de oxipropileno, al menos aproximadamente el 50% de unidades de oxietileno; o

25 (b) uno o más componentes hidrófobos que comprenden:

(i) segmentos de tereftalato de oxialquileno C<sub>3</sub>, en los que, si dichos componentes hidrófobos también comprenden tereftalato de oxialquileno, la razón de unidades de tereftalato de oxialquileno: tereftalato de oxialquileno C<sub>3</sub> es de aproximadamente 2:1 o inferior,

(ii) segmentos de alquileno C<sub>4</sub>-C<sub>6</sub> u oxi-alquileno C<sub>4</sub>-C<sub>6</sub>, o mezclas en los mismos,

35 (iii) segmentos de poli(éster vinílico), preferiblemente poli(acetato de vinilo), que tiene un grado de polimerización de al menos 2, o

(iv) sustituyentes de alquil C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> éter o hidroxialquil C<sub>4</sub> éter, o mezclas en los mismos, estando presentes dichos sustituyentes en forma de derivados de celulosa de alquil C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> éter o hidroxialquil C<sub>4</sub> éter, o mezclas en los mismos, y tales derivados de celulosa son anfífilos, mediante lo cual tienen un nivel suficiente de unidades de alquil C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> éter o hidroxialquil C<sub>4</sub> éter para depositarse sobre superficies de fibras sintéticas de poliéster convencionales y retener un nivel suficiente de hidroxilos, una vez adheridos a tal superficie de fibras sintéticas de poliéster convencionales, para aumentar la hidrofiliidad de la superficie de fibras, o una combinación de (a) y (b).

45 Normalmente, los segmentos de polioxietileno de (a)(i) tendrán un grado de polimerización de desde aproximadamente 200, aunque pueden usarse niveles superiores, preferiblemente de desde 3 hasta aproximadamente 150, más preferiblemente desde 6 hasta aproximadamente 100. Los segmentos de oxi-alquileno C<sub>4</sub>-C<sub>6</sub> hidrófobos adecuados incluyen, pero no se limitan a, terminaciones de extremo de agentes de desprendimiento de suciedad poliméricos tales como MO<sub>3</sub> S(CH<sub>2</sub>)<sub>n</sub> OCH<sub>2</sub> CH<sub>2</sub> O-, en la que M es sodio y n es un número entero desde 4-6, tal como se da a conocer en el documento US 4.721.580.

50 Los agentes de desprendimiento de suciedad caracterizados por segmentos hidrófobos de poli(éster vinílico) incluyen copolímeros de injerto de poli(éster vinílico), por ejemplo, ésteres vinílicos C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>, preferiblemente poli(acetato de vinilo) injertado sobre estructuras principales de poli(óxido de alquileno), tales como estructuras principales de poli(óxido de etileno). Véase el documento EP 0 219 048 A. Los agentes de desprendimiento de suciedad disponibles comercialmente de esta clase incluyen el tipo de material Sokalan, por ejemplo, Sokalan HP-22, disponible de BASF (Alemania Oriental).

60 Un tipo de agente de desprendimiento de suciedad preferido es un copolímero que tiene bloques al azar de tereftalato de etileno y tereftalato de poli(óxido de etileno) (PEO). El peso molecular de este agente de desprendimiento de suciedad polimérico está en el intervalo de desde aproximadamente 25.000 hasta aproximadamente 55.000. Véanse los documentos US 3.959.230 y US 3.893.929.

65 Otro agente de desprendimiento de suciedad polimérico preferido es un poliéster con unidades de repetición de unidades de tereftalato de etileno que contiene el 10-15%p de unidades de tereftalato de etileno junto con el 90-80%p de unidades de poli(tereftalato de oxietileno), derivado de un polioxietilenglicol de peso molecular promedio de

300-5.000. Los ejemplos de este polímero incluyen el material disponible comercialmente ZELCON 5126 (de DuPont) y MILEASE T (de ICI). Véase también el documento US 4.702.857.

5 Otro agente de desprendimiento de suciedad polimérico preferido es un producto sulfonado de un oligómero de éster sustancialmente lineal compuesto por una estructura principal de éster oligomérico de unidades de repetición de oxialquilenoxilo y tereftaloilo y restos terminales unidos covalentemente a la estructura principal. Estos agentes de desprendimiento de suciedad se describen ampliamente en el documento US 4.968.451. Otros agentes de desprendimiento de suciedad poliméricos adecuados incluyen los poliésteres de tereftalato del documento US 4.711.730, los ésteres oligoméricos de extremos ocupados aniónicos del documento US 4.721.580, y los compuestos oligoméricos de poliéster de bloques del documento US 4.702.857.

15 Los agentes de desprendimiento de suciedad poliméricos preferidos también incluyen los agentes de desprendimiento de suciedad del documento US 4.877.896, que da a conocer ésteres de tereftalato de extremos ocupados, especialmente sulfoarílicos, aniónicos.

20 Si se utilizan, los agentes de desprendimiento de suciedad comprenderán generalmente desde aproximadamente el 0,01% hasta aproximadamente el 10,0%, en peso, de las composiciones de detergente en el presente documento, normalmente desde aproximadamente el 0,1% hasta aproximadamente el 8,0%, preferiblemente desde aproximadamente el 0,2% hasta aproximadamente el 6,0%.

25 Otro agente de desprendimiento de suciedad todavía preferido es un oligómero con unidades de repetición de unidades de tereftaloilo, unidades de sulfoisotereftaloilo, unidades de oxietilenoxilo y oxi-1,2-propileno. Las unidades de repetición forman la estructura principal del oligómero y están terminadas preferiblemente con ocupación de extremos con isetionato modificado. Un agente de desprendimiento de suciedad de este tipo particularmente preferido comprende aproximadamente una unidad sulfoisotaloilo, 5 unidades de tereftaloilo, unidades de oxietilenoxilo y oxi-1,2-propileno en una razón de desde aproximadamente 1,7 hasta aproximadamente 1,8, y dos unidades de ocupación de extremos de 2-(2-hidroxietoxi)-etanosulfonato de sodio. Dicho agente de desprendimiento de suciedad también comprende desde aproximadamente el 0,5% hasta aproximadamente el 20%, en peso del oligómero, de un estabilizador de reducción de la cristalinidad, preferiblemente seleccionado del grupo que consiste en sulfonato de xileno, sulfonato de cumeno, sulfonato de tolueno, y mezclas de los mismos.

#### Enzimas

35 Una o más enzimas pueden estar presentes en la composición usada en la invención, además de la lipasa de primer lavado.

#### *Fosfolipasa*

40 Puede usarse de manera adecuada una fosfolipasa clasificada como EC 3.1.1.4 y/o EC 3.1.1.32. Tal como se usa en el presente documento, el término fosfolipasa es una enzima que tiene actividad hacia fosfolípidos. Los fosfolípidos, tales como lecitina o fosfatidilcolina, consisten en glicerol esterificado con dos ácidos grasos en una posición externa (sn-1) y la intermedia (sn-2) y esterificado con ácido fosfórico en la tercera posición; el ácido fosfórico, a su vez, puede esterificarse para dar un amino-alcohol. Las fosfolipasas son enzimas que participan en la hidrólisis de fosfolípidos. Pueden distinguirse varios tipos de actividad fosfolipasa, incluyendo fosfolipasas A<sub>1</sub> y A<sub>2</sub> que hidrolizan un grupo acilo de ácido graso (en la posición sn-1 y sn-2, respectivamente) para formar lisofosfolípido; y lisofosfolipasa (o fosfolipasa B) que puede hidrolizar el grupo acilo graso restante en lisofosfolípido. La fosfolipasa C y la fosfolipasa D (fosfodiesterasas) liberan diacilglicerol o ácido fosfatídico, respectivamente.

#### *Proteasa*

50 Las proteasas adecuadas incluyen las de origen animal, vegetal o microbiano. Se prefiere el origen microbiano. Están incluidos mutantes producidos mediante ingeniería genética o modificados químicamente. La proteasa puede ser una serina proteasa o una metaloproteasa, preferiblemente una proteasa microbiana alcalina o una proteasa similar a tripsina. Las enzimas proteasas disponibles comercialmente preferidas incluyen Alcalase™, Savinase™, Primase™, Duralase™, Dyrazym™, Esperase™, Everlase™, Polarzyme™, y Kannase™, (Novozymes A/S), Maxatase™, Maxacal™, Maxapem™, Properase™, Purafect™, Purafect OXP™ FN2™, y FN3™ (Genencor International Inc.).

#### *Cutinasa*

60 El método de la invención puede llevarse a cabo en presencia de cutinasa, clasificada en EC 3.1.1.74. La cutinasa usada según la invención puede ser de cualquier origen. Preferiblemente, las cutinasas son de origen microbiano, en particular de origen bacteriano, fúngico o de levadura.

*Amilasa*

Las amilasas adecuadas (alfa y/o beta) incluyen las de origen bacteriano o fúngico. Están incluidos mutantes producidos mediante ingeniería de proteínas o modificados químicamente. Las amilasas incluyen, por ejemplo, alfa-amilasas obtenidas a partir de *Bacillus*, por ejemplo una cepa especial de *B. licheniformis*, descrita con más detalle en el documento GB 1.296.839, o las cepas de *Bacillus sp.* dadas a conocer en el documento WO 95/026397 o el documento WO 00/060060. Son amilasas disponibles comercialmente Duramyl™, Termamyl™, Termamyl Ultra™, Natalase™, Stainzyme™, Fungamyl™ y BAN™ (Novozymes A/S), Rapidase™ y Purastar™ (de Genencor International Inc.).

*Celulasa*

Las celulasas adecuadas incluyen las de origen bacteriano o fúngico. Están incluidos mutantes producidos mediante ingeniería de proteínas o modificados químicamente. Las celulasas adecuadas incluyen celulasas de los géneros *Bacillus*, *Pseudomonas*, *Humicola*, *Fusarium*, *Thielavia*, *Acremonium*, por ejemplo las celulasas fúngicas producidas a partir de *Humicola insolens*, *Thielavia terrestris*, *Myceliophthora thermophila*, y *Fusarium oxisporum* dadas a conocer en los documentos US 4.435.307, US 5.648.263, US 5.691.178, US 5.776.757, WO 89/09259, WO 96/029397 y WO 98/012307. Las celulasas disponibles comercialmente incluyen Celluzyme™, Carezyme™, Endolase™, Renozyme™ (Novozymes A/S), Clazinase™ y Puradax HA™ (Genencor International Inc.), y KAC-500(B)™ (Kao Corporation).

*Peroxidasas/oxidases*

Las peroxidasas/oxidases adecuadas incluyen las de origen vegetal, bacteriano o fúngico. Están incluidos mutantes producidos mediante ingeniería de proteínas o modificados químicamente. Los ejemplos de peroxidasas útiles incluyen peroxidasas de *Coprinus*, por ejemplo de *C. cinereus*, y variantes de las mismas tales como las descritas en los documentos WO 93/24618, WO 95/10602 y WO 98/15257. Las peroxidasas disponibles comercialmente incluyen Guardzyme™ y Novozym™ 51004 (Novozymes A/S).

*Pectato liasas*

Se usan de manera adecuada pectato liasas (también denominadas poligalacturonato liasas). Los ejemplos de éstas incluyen pectato liasas que se han clonado a partir de diferentes géneros bacterianos tales como *Erwinia*, *Pseudomonas*, *Klebsiella* y *Xanthomonas*, así como a partir de *Bacillus subtilis* (Nasser *et al.* (1993) FEBS Letts. 335:319-326) y *Bacillus sp.* YA-14 (Kim *et al.* (1994) Biosci. Biotech. Biochem. 58:947-949). La purificación de pectato liasas con máxima actividad en el intervalo de pH de 8-10 producidas por *Bacillus pumilus* (Dave y Vaughn (1971) J. Bacteriol. 108:166-174), *B. polymyxa* (Nagel y Vaughn (1961) Arch. Biochem. Biophys. 93:344-352), *B. stearothermophilus* (Karbassi y Vaughn (1980) Can. J. Microbiol. 26:377-384), *Bacillus sp.* (Hasegawa y Nagel (1966) J. Food Sci. 31:838-845) y *Bacillus sp.* RK9 (Kelly y Fogarty (1978) Can. J. Microbiol. 24:1164-1172) también se han descrito. Puede usarse cualquiera de las pectato liasas anteriores, así como pectato liasas independientes de cationes divalentes y/o termoestables, en la práctica de la invención. En realizaciones preferidas, la pectato liasa comprende la pectato liasa dada a conocer en Heffron *et al.*, (1995) Mol. Plant-Microbe Interact. 8: 331-334 y Henrissat *et al.*, (1995) Plant Physiol. 107: 963-976. Se dan a conocer pectato liasas contempladas específicamente en los documentos WO 99/27083 y WO 99/27084. Otras pectato liasas contempladas específicamente (derivadas de *Bacillus licheniformis*) se dan a conocer en la patente estadounidense n.º 6.284.524 (documento que se incorpora como referencia al presente documento). Se dan a conocer variantes de pectato liasas contempladas específicamente en el documento WO 02/006442, especialmente las variantes dadas a conocer en los ejemplos en el documento WO 02/006442 (documento que se incorpora como referencia al presente documento). Ejemplos de pectato liasas alcalinas disponibles comercialmente incluyen BIOPREP™ y SCOURZYME™ L de Novozymes A/S, Dinamarca.

*Mananasas*

Los ejemplos de mananasas (EC 3.2.1.78) incluyen mananasas de origen bacteriano y fúngico. En una realización específica, la mananasa se deriva de una cepa del género de hongo filamentoso *Aspergillus*, preferiblemente *Aspergillus niger* o *Aspergillus aculeatus* documento (WO 94/25576). El documento WO 93/24622 da a conocer una mananasa aislada de *Trichoderma reesei*. También se han aislado mananasas de varias bacterias, incluyendo organismos de *Bacillus*. Por ejemplo, Talbot *et al.*, Appl. Environ. Microbiol., Vol.56, No. 11, págs. 3505-3510 (1990) describe una beta-mananasa derivada de *Bacillus stearothermophilus*. Mendoza *et al.*, World J. Microbiol. Biotech., Vol. 10, No. 5, págs. 551-555 (1994) describen una betamananasa derivada de *Bacillus subtilis*. El documento JP-A-03047076 da a conocer una beta-mananasa derivada de *Bacillus sp.* El documento JPA- 63056289 describe la producción de una beta-mananasa alcalina, termoestable. El documento JP-A-63036775 se refiere al microorganismo de *Bacillus* FERM P-8856 que produce beta-mananasa y beta-manosidasa. El documento JP-A-08051975 da a conocer beta-mananasas alcalinas de *Bacillus sp.* AM-001 alcalófilo. Se da a conocer una mananasa purificada de *Bacillus amiloliquefaciens* en el documento WO 97/11164. El documento WO 91/18974 describe una

hemicelulosa tal como una glucanasa, xilanasa o mananasa activa. Se contemplan las mananastas alcalinas de la familia 5 y 26 derivadas de *Bacillus agaradhaerens*, *Bacillus licheniformis*, *Bacillus halodurans*, *Bacillus clausii*, *Bacillus sp.*, y *Humicola insolens* dadas a conocer en el documento WO 99/64619. Se contemplan especialmente las mananastas de *Bacillus sp.* referidas en los ejemplos en el documento WO 99/64619. Los ejemplos de mananastas disponibles comercialmente incluyen Manaway™ disponible de Novozymes A/S Dinamarca.

La enzima y cualquier perfume/fragancia o profragancia presente pueden mostrar cierta interacción y deben elegirse de tal manera que esta interacción no sea negativa. Pueden evitarse algunas interacciones negativas mediante la encapsulación de uno u otro de la enzima y profragancia y/o otra segregación dentro del producto.

#### Estabilizadores de enzima

Cualquier enzima presente en la composición puede estabilizarse usando agentes estabilizantes convencionales, por ejemplo, un poliol tal como propilenglicol o glicerol, un azúcar o alcohol de azúcar, ácido láctico, ácido bórico o un derivado de ácido bórico, por ejemplo, un éster borato aromático, o un derivado de ácido fenilborónico tal como ácido 4-formilfenilborónico, y la composición puede formularse tal como se describe por ejemplo en los documentos WO 92/19709 y WO 92/19708.

#### Agentes fluorescentes

Para mejorar adicionalmente la blancura, es conveniente y ventajoso incluir un agente que fluoresce en las composiciones de la invención. La composición por tanto preferiblemente comprende además un agente fluorescente (abrillantador óptico).

Los agentes fluorescentes se conocen bien y están disponibles comercialmente muchos de tales agentes fluorescentes. Habitualmente, estos agentes fluorescentes se suministran y se usan en forma de sus sales de metales alcalinos, por ejemplo, las sales de sodio.

La cantidad total del agente o agentes fluorescentes usadas en la composición es generalmente de desde el 0,005 hasta el 2%p, más preferiblemente del 0,01 al 0,1%p.

Clases preferidas de agente que fluoresce son: compuestos de di-estirilbifenilo, por ejemplo Tinopal (marca comercial) CBS-X, compuestos de ácido di-amina-estilbeno-di-sulfónico, por ejemplo Tinopal DMS pure Xtra y Blankophor (marca comercial) HRH, y compuestos de pirazolina, por ejemplo Blankophor SN.

Agentes que fluorescen preferidos son: 2-(4-estiril-3-sulfofenil)-2H-naftol[1,2-d]trazol de sodio, 4,4'-bis{[(4-anilino-6-(N-metil-N-2-hidroxiethyl)amino-1,3,5-triazin-2-il)]amino}estilbeno-2-2'-disulfonato de disodio, 4,4'-bis{[(4-anilino-6-morfolino-1,3,5-triazin-2-il)]amino}estilbeno-2-2'-disulfonato de disodio, y 4,4'-bis(2-sulfoestiril)bifenilo de disodio.

Puede usarse tinte de sombreado en ausencia del agente que fluoresce, pero se prefiere especialmente usar un tinte de sombreado con un agente que fluoresce, por ejemplo para reducir el amarilleamiento debido a cambios químicos en el agente que fluoresce adsorbido.

#### Catalizador de blanqueo

Las composiciones de detergente usadas en la invención pueden comprender un sistema de blanqueo. El sistema de blanqueo se basa preferiblemente en compuestos de blanqueo de peroxilo, por ejemplo, persales inorgánicas o peroxiácidos orgánicos, que pueden producir peróxido de hidrógeno en disolución acuosa. Los compuestos de blanqueo de peroxilo adecuados incluyen peróxidos orgánicos tales como peróxido de urea, y persales inorgánicas tales como los perboratos, percarbonatos, perfosfatos, persulfatos y persulfatos de metales alcalinos. Persales inorgánicas preferidas son sodio perborato monohidratado y tetrahidratado, y percarbonato de sodio. Se prefiere especialmente percarbonato de sodio que tiene un recubrimiento protector frente a la desestabilización por la humedad. Se da a conocer percarbonato de sodio que tiene un recubrimiento protector que comprende metaborato de sodio y silicato de sodio en el documento GB 2 123 044B (Kao).

El compuesto de blanqueo de peroxilo está presente de manera adecuada en una cantidad de desde el 5 hasta el 35%p, preferiblemente desde el 10 hasta el 25%p. El compuesto de blanqueo de peroxilo puede usarse junto con un activador de blanqueo (precursor de blanqueo) para mejorar la acción de blanqueo a bajas temperaturas de lavado. El precursor de blanqueo está presente de manera adecuada en una cantidad de desde el 1 hasta el 8%p, preferiblemente desde el 2 hasta el 5%p. Precursores de blanqueo preferidos son precursores de ácido peroxycarboxílico, más especialmente precursores de ácido peracético y precursores de ácido peroxibenzoico; y precursores de ácido peroxycarbónico. Un precursor de blanqueo especialmente preferido adecuado para su uso en la presente invención es N,N,N',N'-tetracetilendiamina (TAED). También son de interés los precursores de ácido peroxibenzoico, en particular, toluoilo-xibencenosulfonato de N,N,N-trimetilamonio.

Preferiblemente, la presente invención puede usarse en una formulación que se usa para blanquear mediante aire, o



un sistema de catalizador de blanqueo mediante aire. A este respecto, la composición de blanqueo carece sustancialmente de un sistema de blanqueo de peróxigeno o basado en peroxi o que genera peroxilo. Moléculas orgánicas adecuadas (ligandos) para formar complejos y los complejos de las mismas se encuentran, por ejemplo en los documentos: WO-A-98/39098; WO-A-98/39406, WO 9748787, WO 0029537; WO 0052124 y WO0060045 los complejos y precursores de moléculas orgánicas (ligandos) que se incorporan como referencia al presente documento. Un ejemplo de un catalizador preferido es un complejo de metal de transición del ligando MeN4Py (N,N-bis(piridin-2-il-metil)-1-,1-bis(piridin-2-il)-1-aminoetano).

También pueden emplearse fotoblanqueadores en el contexto de la presente invención, un 'fotoblanqueador' es cualquier especie química que forma una especie blanqueadora reactiva con la exposición a la luz solar, y preferiblemente no se consume permanentemente en la reacción. Los fotoblanqueadores preferidos incluyen fotoblanqueadores de oxígeno singlete y fotoblanqueadores por radicales. Los fotoblanqueadores de oxígeno singlete adecuados pueden seleccionarse de, compuestos de ftalocianina solubles en agua, particularmente compuestos de ftalocianina metalados en los que el metal es Zn o Al-Z1 donde Z1 es un ion haluro, sulfato, nitrato, carboxilato, alcanolato o hidroxilo. Preferiblemente la ftalocianina tiene 1-4 grupos  $SO_3X$  unidos covalentemente a la misma en la que X es un ion de metal alcalino o amonio. Tales compuestos se describen en el documento WO2005/014769 (Ciba).

Cuando está presente, el catalizador de blanqueo se incorpora normalmente a un nivel de aproximadamente el 0,0001 a aproximadamente el 10% en peso, preferiblemente de aproximadamente el 0,0001 a aproximadamente el 5% en peso.

#### Perfume

Las composiciones usadas en la presente invención contienen preferiblemente compuestos de perfume. Es ventajoso garantizar que se emplea el perfume de manera eficaz. Una manera particularmente preferida de garantizar que se emplea el perfume de manera eficaz es usar un perfume encapsulado.

Es incluso más preferible que el perfume no sólo se encapsule sino que también se dote el perfume encapsulado con un adyuvante de deposición para aumentar la eficacia de deposición de perfume y la retención sobre los tejidos. El adyuvante de deposición se une preferiblemente al material encapsulado por medio de un enlace covalente, entrelazamiento o adsorción fuerte, preferiblemente mediante un enlace covalente o entrelazamiento.

Una clase especialmente preferida de adyuvantes de deposición incluye los que son sustantivos para celulosa. En una realización preferida, el adyuvante de deposición es un polisacárido. En realizaciones preferidas, el polisacárido es una estructura principal con uniones  $\beta$ -1,4 y es sustantivo para celulosa. Preferiblemente el polisacárido es una celulosa, un derivado de celulosa, u otro polisacárido con uniones  $\beta$ -1,4 que tiene una afinidad por celulosa, tal como polimano, poliglucano, poliglucomano, polixiloglucano y poligalactomanano o una mezcla de los mismos. Más preferiblemente, el polisacárido se selecciona del grupo que consiste en polixiloglucano y poligalactomanano. Polisacáridos particularmente preferidos son goma garrofín, xiloglucano de tamarindo, goma guar o mezclas de los mismos. Lo más preferiblemente, el adyuvante de deposición es goma garrofín.

También puede usarse polímero catiónico como adyuvantes de deposición tal como se da a conocer en la solicitud de título de patente estadounidense con n.º de serie 10/718.240 presentada el 20 de noviembre de 2003 y, además, las solicitudes de título de patente estadounidense con n.ºs de serie 10/268.566 y 10/268.526 presentadas el 10 de octubre de 2002. Ejemplos de tales polímeros catiónicos usados como recubrimientos son almidón modificado catiónicamente y goma guar modificada catiónicamente, polímeros que comprenden poli(haluros de dialil-dimetil-amonio) (poliDADMAC), y copolímeros de DADMAC con vinilpirrolidona, acrilamidas, imidazoles, haluros de imidazolinio, y similares. Por ejemplo, Poliaternium-6, 7, 22 y 39, todos disponibles de Ondeo Nalco. Se prefieren los polisacáridos catiónicos. Almidones catiónicos particularmente preferidos tienen un peso molecular de desde aproximadamente 100.000 hasta aproximadamente 500.000.000, preferiblemente desde aproximadamente 200.000 hasta aproximadamente 10.000.000 y lo más preferiblemente desde aproximadamente 250.000 hasta aproximadamente 5.000.000. Los productos de almidones catiónicos particularmente preferidos son HI-CAT CWS42 y HI-CAT 02 y están disponibles comercialmente de ROQUETTE AMERICA, Inc. Las gomas guar catiónicas preferidas tienen un peso molecular de desde aproximadamente 50.000 hasta aproximadamente 5.000.000. los adyuvantes de deposición poliméricos catiónicos adecuados incluyen polímeros de goma guar catiónicos tales como Jaguar (de Rhone Poulenc), derivados catiónicos de celulosa tales como Celquats (de National Starch), Flocaid (de National Starch), almidón de patata catiónico tal como SoftGel (de Aralose), poli(acrilamidas catiónicas tales como PCG (de Allied Colloids). Las gomas guar catiónicas preferidas son Jaguar C-162 y Jaguar C-17 y están disponibles comercialmente de Rhodia Inc.

Adyuvantes de deposición preferidos alternativos son aquéllos que son sustantivos para poliéster. Preferiblemente, el adyuvante de deposición sustantivo para poliéster es un polímero derivable de ácidos dicarboxílicos y polioles, particularmente un polímero que contiene ftalato, más preferiblemente un polímero que comprende unidades derivadas de (poli)etilenglicol y tereftalato. Lo más preferiblemente el polímero se selecciona del grupo que comprende PET/POET, PEG/POET, PET/PEG y polímeros de ftalato/glicerol/etilenglicol. Materiales de este tipo

están ampliamente disponibles para el formulador de composiciones para el lavado de ropa tal como se usan comúnmente como polímeros de desprendimiento de suciedad (tal como se trató anteriormente). Dada la deposición más eficaz de perfumes desde las composiciones de la presente invención es posible suministrar componentes de perfume más caros de lo que sería económico de otro modo, éstos pueden incluir materiales que tienen un beneficio distinto a un olor agradable, tal como un beneficio aromaterapéutico. Se prefiere que las composiciones según la presente invención comprendan al menos uno de tales componentes de perfume.

#### Componentes opcionales adicionales

Las composiciones pueden contener uno o más de otros componentes. Tales componentes incluyen modificadores de la viscosidad, conservantes (por ejemplo bactericidas), agentes de tamponamiento del pH, hidrotropos, polielectrolitos, agentes antiencogimiento, agentes antiarrugas, antioxidantes, filtros solares, agentes anticorrosión, agentes que confieren drapeado, agentes antiestáticos y adyuvantes para el planchado. Los productos de la invención pueden contener agentes de perlización y/o opacificantes.

Los ejemplos de componentes opcionales incluyen, pero no se limitan a: tensioactivos adicionales, incluyendo tensioactivos no iónicos y aniónicos, tensioactivos anfóteros y zwitteriónicos, tensioactivos catiónicos; hidrotropos, agentes de blanqueo fluorescentes, fotoblanqueadores, lubricantes de fibras, agentes reductores, agentes de estabilización de enzimas (tal como boratos y polioles), agentes de acabado de polvo, desespumantes, blanqueadores, catalizadores de blanqueo, agentes de desprendimiento de suciedad, agentes antirredeposición, inhibidores de la transferencia de tintes, tampones, colorantes, fragancias, profragancias, modificadores de la reología, polímeros anticenizas, conservantes, repelentes de insectos, repelentes de la suciedad, agentes de resistencia al agua, agentes de suspensión, agentes estéticos, agentes estructurantes, desinfectantes, disolventes, incluyendo disolventes acuosos y no acuosos, agentes de acabado de tejidos, agentes de fijación de tintes, agentes de reducción de arrugas, agentes de acondicionamiento de tejidos y desodorantes.

#### Forma de producto y preparación

Un producto según la invención puede tomar cualquier forma adecuada, tal como una composición sólida, líquida o en pasta, por ejemplo como particulados (polvos, gránulos), comprimidos o barras. Preferiblemente el producto está en una forma líquida, que puede ser un líquido concentrado. Estas realizaciones están dentro del alcance del experto.

Según una realización preferida de la invención, la composición de detergente está en forma particulada.

Polvos de densidad aparente de baja a moderada pueden prepararse mediante suspensión de secado por pulverización, y opcionalmente tras la dosificación (mezclado en seco) de componentes adicionales. Las vías disponibles para la fabricación de polvo incluyen secado por pulverización, secado en el tambor, secado en lecho fluido, y dispositivos de secado de película rascada como el evaporador de película raspada. Una forma preferida de dispositivo de película rascada es un evaporador de película raspada. Un evaporador de película raspada de este tipo adecuado es el 'Dryex System' basado en un evaporador de película raspada disponible de Ballestra S.p.A. El equipo alternativo sería el Chemithon el sistema secador 'Turbo Tube' en el que una pasta de tensioactivo altamente activa se calienta y se dosifica a un recipiente secador con camisa de vapor con múltiples tubos.

Pueden prepararse polvos 'concentrados' o 'compactos' mediante procesos de mezclado y granulado, por ejemplo usando una granuladora/mezcladora de alta velocidad u otros procesos que no se realizan en torre.

Pueden prepararse comprimidos compactando polvos, especialmente polvos 'concentrados'.

La invención se ilustrará ahora mediante los siguientes ejemplos no limitantes.

#### **Ejemplos**

El siguiente ejemplo no limitante muestra las realizaciones según la invención.

#### Ejemplos 1-4:

Se usó cada una de las composiciones enumeradas en las tablas 1 y 2 para lavar una gama de tejidos con manchas, que se ha unido a una pieza de tejido de lastre. Cada una de las composiciones tiene el mismo nivel de detergente sin jabón. Todas las composiciones comprendieron los componentes enumerados en la tabla 1 con las diferencias entre los ejemplos que son tal como se indica en la tabla 2.

Se realizaron los lavados en una lavadora European Miele usando su ciclo de lavado de algodón de 40°C convencional. La principal captación de lavado era 15 litros de agua a temperatura ambiente de agua a 26°FH (Ca:Mg 3:1) y el tiempo de lavado total (incluyendo aclarados) fue 1 hora 56 minutos. También se incluyó una carga de lastre mixta de 3 kg (40% de polialgodón tejido, 30% de algodón tejido, 30% de algodón tricotado) en cada ciclo

para imitar mejor las condiciones de uso del lavado real. Se dosificaron los ejemplos 1-4 a un volumen de producto total de 25 ml por lavado, mientras que el ejemplo comparativo (Persil 'Small and Mighty' <sup>TM</sup>) se dosificó a 35 ml por lavado, como por recomendación del fabricante.

5 Tabla 1. Composiciones fijas en los ejemplos 1-4 (partes tal cual):

Material	Función	Fuente	Nivel
Glicerol	Disolvente	Univar	3,17
MPG	Hidrótropo	Dow	5,7
NaOH			2,13
TEA	Tampón	Univar	2,05
Neodol 25-7	Etoxilato de alcohol	Surfachem	12,74
F-Tinte	Agente que fluórese		0,18
Ácido cítrico	Adyuvante		1,71
LAS (como ácido de LAS)	Tensioactivo	Lever Faberge	8,49
Ácido graso	Tensioactivo	Uniqema	3,03
Empigen BB	Tensioactivo	Huntsman	1,5
SLES	Tensioactivo	Lever Faberge	4,24
Dequest 2066	Secuestrante	Thermophos	0,875
Azul patente	Colorante	Sensient	0,00036
Amarillo ácido	Colorante	Sensient	0,00005
Opacificante		Rohm Haas	0,0512
Perfume	Fragancia	IFF	0,734
Bórax	Tampón	Sigma	10
Savinase	Enzima	Novozymes	2,362
Stainzyme	Enzima	Novozymes	0,945
Jabón			3,03

Tabla 2. Composiciones variables de los ejemplos 1-4 (partes tal cual):

	Ej. 1	Ej. 2	Ej. 3	Ej. 4
EPEI 20EO <sup>1</sup> (de Nippon Shokubai)	5,5	5,5	5,5	9
Lipex® (de Novozymes)	3	3	3	3
Texcare SRN170 <sup>2</sup> (de Clariant)	0	7,5	0	0
Sokalan CP5 <sup>3</sup> (de BASF)	0	0	20	0

<sup>1</sup> EPEI 20EO: polietilenimina que tiene un peso molecular promedio en peso de aproximadamente 600, y modificándose la polietilenimina mediante alcoxilación con, en promedio, 20 restos de óxido de etileno.

10 <sup>2</sup> Texcare: polímero de liberación de suciedad

<sup>3</sup> Sokalan CP5: polímero de liberación de suciedad

15 Se determinó el rendimiento de la composición de los ejemplos 1-4 para ser tal como sigue. Para algunas manchas, se obtuvo el rendimiento equivalente a que desde Persil 'Small and Mighty' se dosificó en el nivel de 35 ml. Sorprendentemente, para otros manchas tipo arcilla, una selección mostrada en la tabla 3, se logró el rendimiento potenciado a pesar de la cantidad de producto dosificado y el nivel de tensioactivo en el lavado global que es muy reducido en comparación con el de Persil 'Small and Mighty'.

Tabla 3. Rendimiento de eliminación de mancha (en el nivel de tensioactivo de lavado de 0,37 g/l) con respecto a Persil 'Small and Mighty' (en el nivel de tensioactivo de lavado de 1,1 g/l)

Mancha	Rendimiento con respecto a Persil Small & Mighty™*			
	Ej.1	Ej.2	Ej.3	Ej.4
arcilla de cerámica roja sobre poliéster	Mejor	Mejor	Mejor	Mejor
arcilla de cerámica amarilla sobre poliéster	Mejor	Mejor	Mejor	Igual
sangre sobre algodón	Mejor	-	Mejor	Igual
Aceite de motor sucio sobre poliéster	Mejor	Mejor	Mejor	Igual
Manteca de cerdo (teñida) sobre poliéster	Igual	Igual	Igual	Igual

\* en condiciones de lavado equivalentes, el nivel de tensioactivo de lavado para Persil 'Small and Mighty' es 1,1 g/l

**REIVINDICACIONES**

1. Uso de una composición de detergente para lavado de ropa para la eliminación de suciedad de arcilla particulada de tejido de poliéster, en el que la composición de detergente para lavado de ropa comprende:
- 5
- a) un tensioactivo detergente a una concentración de desde el 3 hasta el 80%p de la composición total;
- b) una polietilenimina modificada con una estructura principal de polietilenimina que tiene un peso molecular promedio en peso de desde 300 hasta 10000 a una concentración de desde el 0,01 hasta el 25%p de la composición total;
- 10
- c) una lipasa de primer lavado a de 5 a 20.000 UL por gramo de la composición total; que es un polipéptido que tiene una secuencia de aminoácidos que tiene una identidad de al menos el 90% con la lipasa de tipo natural derivada de *Humicola lanuginosa* cepa DSM 4109,
- 15
- y en comparación con dicha lipasa de tipo natural, comprende una sustitución de un aminoácido eléctricamente neutro o cargado negativamente dentro de 15 ångström desde E1 o Q249 con un aminoácido cargado positivamente; y opcionalmente comprende además:
- 20
- (I) una adición peptídica en el extremo C-terminal;
- (II) una adición peptídica en el extremo N-terminal;
- (III) cumple las siguientes limitaciones:
- 25
- i) comprende un aminoácido cargado negativamente en la posición E210 de dicha lipasa de tipo natural;
- ii) comprende un aminoácido cargado negativamente en la región correspondiente a las posiciones 90-101 de dicha lipasa de tipo natural; y
- 30
- iii) comprende un aminoácido neutro o cargado negativamente en una posición correspondiente a N94 de dicha lipasa de tipo natural; y/o
- 35
- iv) tiene una carga negativa o carga neutra en la región correspondiente a las posiciones 90-101 de dicha lipasa de tipo natural; y
- (IV) mezclas de los mismos;
- d) opcionalmente otros componentes hasta el 100%p de la composición total.
- 40
2. Uso según la reivindicación 1, en el que la polietilenimina modificada comprende una polietilenimina etoxilada.
3. Uso según la reivindicación 2, en el que la polietilenimina etoxilada comprende una estructura principal de polietilenimina que tiene un peso molecular promedio en peso de aproximadamente 600, y en el que la polietilenimina se ha modificado mediante alcoxilación con, en promedio, 20 restos de óxido de etileno.
- 45
4. Uso según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, en el que el tensioactivo detergente comprende un tensioactivo aniónico, un tensioactivo no iónico, o una mezcla de los mismos.