

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 400 460**

51 Int. Cl.:

C11D 3/39 (2006.01)

C11D 3/386 (2006.01)

C11D 17/04 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **26.11.2003 E 03767666 (5)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **16.01.2013 EP 1567631**

54 Título: **Detergente líquido multicomponente**

30 Prioridad:

06.12.2002 DE 10257387

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:

10.04.2013

73 Titular/es:

**HENKEL AG & CO. KGAA (100.0%)
HENKELSTRASSE 67
40589 DÜSSELDORF, DE**

72 Inventor/es:

**SPECKMANN, HORST-DIETER;
JONKE, HERMANN;
WERNER, HELGA;
ZIPFEL, JOHANNES;
FABIAN, SABINE y
WIKKER, EVA-MARIA**

74 Agente/Representante:

ISERN JARA, Jorge

ES 2 400 460 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

Detergente líquido multicomponente

- 5 La presente solicitud se refiere a una composición de detergente líquido, que consta por lo menos de dos composiciones parciales mantenidas separadas.

10 En los detergentes de forma líquida, en especial cuando contienen agua, puede ocurrir que la incompatibilidad química entre los distintos ingredientes provoque interacciones negativas entre dichos ingredientes y una reducción de su actividad, que se traduce en una disminución de la eficacia limpiadora del producto, incluso en el caso de que el tiempo de almacenaje sea relativamente corto. Esta disminución de actividad afecta en principio a todos los ingredientes del detergente que efectúan reacciones químicas durante el proceso de lavado para contribuir al resultado de dicho lavado, en especial los blanqueantes y las enzimas, aunque tampoco disponen de una estabilidad ilimitada en sistemas acuosos los ingredientes tensioactivos y secuestrantes, que participan en los procesos de solución y en los pasos de secuestro, en especial en presencia de los ingredientes químicamente reactivos mencionados. Una posible solución consiste por ejemplo en conseguir que la reactividad de los ingredientes químicamente reactivos no sea igual de fuerte en todos los valores del pH, de modo que ajustan debidamente el pH del producto se pueda minimizar el efecto perjudicial de un ingrediente o su reacción de descomposición. De todos modos hay una dificultad que deriva del hecho de que la reactividad mínima de los ingredientes químicamente activos no se sitúa en el mismo valor del pH y, por lo tanto, la estabilización de todos los ingredientes al mismo tiempo normalmente no es posible conseguirla ajustando el pH. Otra dificultad estriba en que el valor del pH, que durante el almacenaje debería situarse a ser posible en la reactividad mínima, tendrá que cambiarse en las condiciones de uso del producto para que la reactividad de los ingredientes químicamente activos sea mayor en las condiciones de lavado y puedan ser capaces de contribuir mejor al resultado del lavado.

25 Para solucionar este problema se ha propuesto en diversas ocasiones no incorporar al detergente líquido todos los ingredientes detergentes a la vez, que serían deseables para conseguir un buen resultado de lavado, sino proporcionar al usuario del detergente varios componentes que él mismo deberá mezclar poco antes o durante el proceso de lavado y que contienen ingredientes que en cada caso son compatibles entre sí y que se emplean juntos en las condiciones de lavado.

35 Por ejemplo, por la solicitud de patente internacional WO 00/61713 A1 se conoce un detergente líquido que consta por lo menos de dos composiciones líquidas parciales, que se guardan separadas en un recipiente que tiene por lo menos dos compartimentos (cámaras), en los que por lo menos uno contiene un activador de blanqueo de tipo imina u oxaziridina y por lo menos otro contiene un agente basificante; por lo menos una de las composiciones parciales contiene un blanqueante perácido y cada composición parcial tiene un pH que favorece la estabilidad. Al mezclar las composiciones parciales se eleva el pH de la composición final debido al agente basificante, de modo que los blanqueantes y el activador de blanqueo pueden reaccionar eficazmente entre sí.

40 Por la patente europea EP 0 807 156 se conoce un dispensador (expendedor) de dos compartimentos, cuyo primer compartimento contiene una composición acuosa de peróxido de hidrógeno o de un perácido orgánico con un pH superior a 2 e inferior a 7 y cuyo segundo compartimento contiene un componente ácido; se derrame el contenido de dichos compartimentos de modo simultáneo o sucesivo sobre una superficie, con el fin de que la mezcla resultante tenga un pH como máximo de 2.

45 En la solicitud de patente internacional WO 94/15465 se describe un sistema de dos recipientes, formado por un lado por una solución acuosa de un perácido alifático y por otro lado por una solución acuosa de peróxido de hidrógeno, que contiene el inhibidor de corrosión y el estabilizador del perácido y/o del peróxido de hidrógeno. Las dos soluciones se combinan para generar un agente desinfectante.

50 En la solicitud de patente alemana DE 100 24 251 A1 se propone un blanqueante formado como primer componente por una dispersión acuosa del 1 al 40 por ciento en peso de un ácido imidoperoxocarboxílico y como segundo componente una mezcla de sustancias activadoras del primer componente, que se guardan debidamente separados en una botella de dos compartimentos (cámaras), los dos componentes no se mezclan entre sí hasta el momento de la utilización. La solución tampón reguladora del pH, que en este documento se denomina segundo componente, está formada por una solución acuosa de hidrogenocarbonato sódico y carbonato sódico, que se ha espesado con metilcelulosa.

60 Ahora se ha encontrado de modo sorprendente que desde el punto de vista de la estabilidad al almacenaje y de la eficacia del producto en las condiciones de aplicación se consigue un valor óptimo cuando se emplea una composición de detergente líquida, que contiene un tensioactivo en cantidades del 7,5 % en peso al 80 % en peso, formada por lo menos por dos composiciones parciales líquidas que contienen agua y están separadas entre sí, la primera composición parcial contiene un perácido orgánico y la segunda composición parcial contiene una enzima.

65 La separación de las composiciones parciales se lleva a cabo con preferencia mediante recipientes de varios compartimentos (cámaras), el número de compartimentos del recipiente es igual al número de composiciones parciales y

en cada uno de los compartimentos existe en cada caso solamente una de las composiciones parciales. Otro objeto de la invención es, pues, una combinación de una composición de detergente líquido aquí definida, que consta por lo menos de dos, con preferencia exactamente dos composiciones parciales líquidas, y un recipiente de varios compartimentos, el número de compartimentos del recipiente es igual al número de composiciones parciales en cada uno de dichos compartimentos contiene en cada caso una de las composiciones parciales. Los compartimentos (cámaras) están separados entre sí y unidos o bien se realizan en forma de pieza única con dos cavidades. Cada uno de los compartimentos posee por lo menos una salida, con preferencia exactamente una, por la cual puede salir la composición parcial existente en el compartimento en cuestión. Tal evacuación puede realizarse por fuerzas de la gravedad, es decir, inclinando el recipiente de varios compartimentos de manera que salgan las composiciones parciales de la composición de detergente líquido. En otra forma de ejecución de la invención, el recipiente de varios compartimentos puede comprimirse, de modo que pueda acelerarse la salida de las composiciones parciales mediante por ejemplo la presión ejercida con la mano por una persona que sujeta dicho recipiente de varios compartimentos. Si se desea, los compartimentos pueden dotarse incluso de dispositivos de bombeo, que en el caso más simple podrá estar formado por un elemento tubular, que recorre el trecho que media entre la proximidad del fondo del compartimento y la salida. La salida del compartimento en cuestión puede configurarse en forma de abertura simple, dotada de caños de vertido o bien dotada de boquilla de vertido o de pulverización. Por lo general, la salida de un recipiente de detergente líquido está dotado de un capuchón de cierre, en el caso de la presente invención la salida de cada compartimento puede estar dotada de su propio capuchón de cierre, o el capuchón de cierre puede configurarse de tal manera que pueda cerrar varias salida, en especial todas las salidas del recipiente de varios compartimentos. Para facilitar el manejo del usuario, el recipiente de varios compartimentos puede tener depresiones de agarre o asas, dichas asas pueden estar fijadas en uno o en varios compartimentos, o bien pueden formar parte de un compartimento, o bien varios compartimentos pueden formar un asa y ensamblarse de tal manera que el usuario pueda asir con la mano el recipiente de varios compartimentos. Gracias al recipiente de varios compartimentos se consigue que las composiciones parciales de la composición de detergente líquido no se mezclen entre sí hasta después de haber abandonado las salidas, por ejemplo por vertido en una cubeta normal de detergente de una máquina lavadora o por vertido en un dispositivo dosificador que se introduce dentro del tambor de dichas máquinas lavadoras, o bien por pulverización del producto sobre una superficie textil que tenga que lavarse, por ejemplo en el contexto de un tratamiento previo de la colada. En la forma de ejecución mencionada en último lugar de la proyección por pulverización es preferido que los compartimentos del recipiente tengan en cada caso por lo menos una boquilla de expulsión, con preferencia una boquilla, y que los canales de las boquillas de expulsión estén dirigidas en un sentido esencialmente paralelo entre sí, pero que en cada caso tengan un estrangulamiento dispuesto de modo asimétrico con respecto a la sección de circulación total. Los estrangulamientos de la sección se disponen en el lado recíprocamente más próximo de los canales de las boquillas, con preferencia de tal manera que las composiciones parciales que salen proyectadas a presión tengan un movimiento giratorio que tienda a dirigir las una contra las otras. Esto significa que, con un diseño estudiado y hábil de las boquillas de expulsión, las corrientes de composiciones parciales que sales de ellas confluyen por así decir en forma de arco y colisionan entre sí después de recorrer una distancia de las boquillas de expulsión, que variará en función de la presión ejercida para dicha expulsión. El punto contra el que se dirigen estos chorros puede ser por ejemplo una suciedad existen en una pieza de ropa. El recipiente de varios compartimentos puede estar formado también por un material con características de recuperación y/o puede tener un diseño que favorezca la recuperación de la forma original. Se recomienda en especial fabricar el recipiente de varios compartimentos con un material plástico capaz de recuperación elástica. El material, con el que se fabrica el recipiente de varios compartimentos, puede ser por ejemplo una poliolefina, en especial el polipropileno (PP), el polietileno (PE), el poli(cloruro de vinilo) (PVC) o el poli(tereftalato de etileno) (PET), en especial el poli(tereftalato de etileno) modificado con glicol (PETG). Si se desea, el material podrá tener uno o varios colores, en tal caso los distintos compartimentos del recipiente podrán tener el mismo color o los mismos colores o colores distintos entre sí. Los recipiente de varios compartimentos ya son conocidos por ejemplo por las solicitudes de patente internacional WO 02/22467 A1, WO 97/23087 A1, WO 96/12648 A1, WO 95/16023 A1, WO 91/04923, la solicitud de patente alemana DE 32 20 693 A1, el modelo registrado alemán de utilidad industrial DE G 93 16 583 U1 o la patente holandesa NL 1 018 746.

50 La composición de detergente líquido de la invención no contiene activadores de blanqueo.

La primera composición parcial está formada esencialmente por agua y un perácido orgánico, que puede estar disuelto en agua, pero con preferencia especial está presente en forma finamente dividida y por lo menos parcialmente sin disolver. La primera composición parcial puede contener además el ácido orgánico correspondiente al perácido orgánico y pequeñas cantidades de estabilizadores habituales del perácido, por ejemplo los copolímeros de éter vinílico-ácido maleico ya conocidos como dispersantes por la solicitud de patente europea EP 1 074 607 y/o los tensoactivos no iónicos y/o secuestrantes (quelantes) ya conocidos por la patente europea EP 0 497 337, que contrarrestan (impiden) la descomposición del perácido catalizada por metales. El contenido de perácido orgánico se sitúa con preferencia del 1 % en peso al 25 % en peso, en especial del 2 % en peso al 20 % en peso y con preferencia especial del 3 % bis 15 % en peso, porcentajes referidos en cada caso a la primera composición parcial. El perácido orgánico puede llevar restos alifáticos y/o cíclicos, entre ellos también los heterocíclicos y/o aromáticos. Se toman en consideración por ejemplo el ácido peroxofórmico, el ácido peroxoacético, el ácido peroxopropiónico, el ácido peroxohexanoico, el ácido peroxobenzoico y sus derivados sustituidos, por ejemplo el ácido m-cloroperoxobenzoico, los ácidos mono- o di-peroxoftálicos, el ácido 1,12-diperoxododecanodioico, el ácido nonilamidoperoxoadípico, el ácido 6-hidroxiperoxohexanoico, el ácido 4-ftalimidoperoxobutanoico, el ácido 5-ftalimidoperoxo-

pentanoico, el ácido 6-ftalimidoperoxoheptanoico, el ácido 7-ftalimidoperoxoheptanoico, el ácido N,N'-tereftaloil-di-6-aminoperoxoheptanoico y las mezclas de estos ácidos. Pertenece a los perácidos preferidos el ácido 6-ftalimidoperoxoheptanoico. La primera composición parcial tiene con preferencia un pH ácido, en especial un pH comprendido entre 2,5 y 6 y con preferencia especial entre 3 y 5, que resulta de la presencia del perácido orgánico o puede ajustarse con la adición de ácidos compatibles con el sistema. La primera composición parcial no contiene peróxido de hidrógeno. Con ello se da a entender que contiene como máximo una cantidad tan pequeña de peróxido de hidrógeno, que pudiera ser el resultado de la hidrólisis del perácido orgánico. Si se desea, en una forma de ejecución de la invención, la primera composición parcial puede contener un tensioactivo aniónico compatible con el perácido orgánico en una cantidad de hasta el 50 % en peso, en especial del 10 % en peso al 30 % en peso, porcentajes referidos en cada caso a la primera composición parcial.

La segunda composición parcial o bien cualquiera de las demás composiciones parciales adicionales contiene por lo menos una enzima, está exenta de blanqueantes de acción oxidante y contiene también con preferencia un tensioactivo, en especial un tensioactivo aniónico y/o no iónico. Las mezclas de tensioactivo no iónico y aniónico son especialmente preferidas, pero la segunda composición parcial o cualquiera de las demás composiciones parciales adicionales puede contener una mezcla de tensioactivos no iónicos y aniónicos o por lo menos la segunda composición parcial puede contener un tensioactivo no iónico y por lo menos otra composición parcial adicional puede contener un tensioactivo aniónico. Además, las mezclas de enzimas pueden estar presentes en las composiciones parciales adicionales o varias enzimas pueden repartirse entre la segunda composición parcial y las composiciones parciales adicionales, de modo que cada una de ellas contenga solamente una enzima. Son preferidas en primer lugar las mezclas de proteasa, amilasa, lipasa y mananasa; en segundo lugar las mezclas de amilasa, lipasa y mananasa; en tercer lugar las mezclas de amilasa y lipasa y en cuarto lugar las mezclas de proteasa y lipasa; semejantes mezclas o por lo menos dos de los ingredientes de la mezcla pueden estar presentes juntos en una composición parcial o pueden repartirse en diversas composiciones parciales, de las cuales cada una contiene solamente uno de los ingredientes de la mezcla. La segunda o por lo menos una de las composiciones parciales adicionales pueden ser básicas (alcalinas), de modo que después de su vertido desde el recipiente de varios compartimentos, es decir, al combinar todas las composiciones parciales, se produzca una formulación que tenga un pH situado con preferencia entre 4,5 y 10, en especial entre 5 y 9. La segunda composición parcial contiene con preferencia del 8 % en peso al 70 % en peso de agua, en especial del 20 % en peso al 55 % en peso de agua.

Pertencen a los tensioactivos eventualmente presentes en la segunda composición parcial o en las composiciones parciales adicionales en especial los tensioactivos aniónicos y los tensioactivos no iónicos, aunque pueden tomarse también en consideración los tensioactivos catiónicos y los tensioactivos anfóteros.

Como tensioactivos aniónicos en forma ácida se emplean con preferencia uno o varios compuestos del grupo de los ácidos carboxílicos, de los semiésteres de ácido sulfúrico y de los ácidos sulfónicos, con preferencia del grupo de los ácidos grasos, de los ácidos (alquilo graso)sulfúricos y de los ácidos alquilarilsulfónicos. Para desplegar propiedades tensioactivas suficientes, los compuestos mencionados deberán disponer de restos hidrocarburo de cadena suficientemente larga, es decir, deberán tener por lo menos 6 átomos de C en el resto alquilo o alqueno. Normalmente las distribuciones de cadenas C de los tensioactivos aniónicos se sitúa entre 6 y 40 átomos de carbono, con preferencia entre 8 y 30 y en especial entre 12 y 22.

Los ácidos carboxílicos, que en forma de sales de metales alcalinos se emplean como jabones en los detergentes y productos de limpieza, se obtienen en la industria en gran medida por hidrólisis de grasas y aceites nativos. La saponificación alcalina realizada en el último siglo permitía obtener directamente las sales alcalinas (jabones), pero actualmente la industria trabaja solamente con agua para realizar la descomposición de las grasas en glicerina y ácidos grasos libres. Los procedimientos empleados a escala industrial son por ejemplo la descomposición en autoclaves o la descomposición continua a alta presión. En el contexto de la presente invención, los ácidos carboxílicos que pueden emplearse como tensioactivos aniónicos en forma ácida son por ejemplo el ácido hexanoico (caproico), ácido heptanoico (enántico), ácido octanoico (caprílico), ácido nonanoico (pelargónico), ácido decanoico (cáprico), ácido undecanoico, etc. En el contexto de la presente invención es preferida la utilización de ácidos grasos como el ácido dodecanoico (láurico), ácido tetradecanoico (mirístico), ácido hexadecanoico (palmítico), ácido octadecanoico (esteárico), ácido eicosanoico (aráquico), ácido docosanoico (behénico), ácido tetracosanoico (lignocérico), ácido hexacosanoico (cerotínico), ácido triacotanoico (melísico) así como los compuestos insaturados como el ácido 9c-hexadecenoico (palmitoleico), ácido 6c-octadecenoico (petroselinico), ácido 6t-octadecenoico (petroselaídico), ácido 9c-octadecenoico (oleico), ácido 9t-octadecenoico (elaídico), ácido 9c,12c-octadecadienoico (linoleico), ácido 9t,12t-octadecadienoico (linolaídico) y ácido 9c,12c,15c-octadecatrienoico (linolénico). Por razones de coste pueden utilizarse también directamente los productos grasos nativos (triglicéridos) o productos grasos nativos modificados (grasas y aceites parcialmente hidrogenados). Por razones de costes es preferible no utilizar los compuestos puros, sino mezclas industriales de los distintos ácidos, tal como se obtienen en la descomposición industrial de las grasas. Estas mezclas son por ejemplo las formadas por los ácidos grasos de aceite de coco (aprox. 6 % en peso de C₈, 6 % en peso de C₁₀, 48 % en peso de C₁₂, 18 % en peso de C₁₄, 10 % en peso de C₁₆, 2 % en peso de C₁₈, 8 % en peso de C₁₈, 1 % en peso de C₁₈), ácidos grasos de aceite de palmiste (aprox. 4 % en peso de C₈, 5 % en peso de C₁₀, 50 % en peso de C₁₂, 15 % en peso de C₁₆, 2 % en peso de C₁₈, 15 % en peso de C₁₈, 1 % en peso de C₁₈), ácidos grasos de sebo (aprox. 3 % en peso de C₁₄, 26 % en peso de C₁₆, 2 % en peso de C₁₆, 2 % en peso de C₁₇, 17 % en peso de C₁₈, 44 % en peso de C₁₈, 3 % en peso de C₁₈, 1 % en peso de C₁₈), ácidos grasos

de sebo hidrogenados (aprox. 2 % en peso de C₁₄, 28 % en peso de C₁₆, 2 % en peso de C₁₇, 63 % en peso de C₁₈, 1 % en peso de C₁₈), ácido oleico industrial (aprox. 1 % en peso de C₁₂, 3 % en peso de C₁₄, 5 % en peso de C₁₆, 6 % en peso de C₁₆, 1 % en peso de C₁₇, 2 % en peso de C₁₈, 70 % en peso de C₁₈, 10 % en peso de C₁₈, 0,5 % en peso de C₁₈), ácidos palmítico/esteárico industriales (aprox. 1 % en peso de C₁₂, 2 % en peso de C₁₄, 45 % en peso de C₁₆, 2 % en peso de C₁₇, 47 % en peso de C₁₈, 1 % en peso de C₁₈) y ácidos grasos de soja (aprox. 2 % en peso de C₁₄, 15 % en peso de C₁₆, 5 % en peso de C₁₈, 25 % en peso de C₁₈, 45 % en peso de C₁₈, 7 % en peso de C₁₈).

Los semiésteres de ácido sulfúrico con alcoholes de cadena larga con también tensioactivos aniónicos en su forma ácida y pueden utilizarse en el contexto de la presente invención. Sus sales alcalinas, en especial sus sales sódica, los sulfatos de alcoholes grasos, son productos industriales obtenidos a partir de alcoholes grasos, que se hacen reaccionar con el ácido sulfúrico, el ácido clorosulfónico, el ácido amidosulfónico o el trióxido de azufre para obtener los correspondientes ácidos alquilsulfúricos y después se neutralizan. Los alcoholes grasos se obtienen a partir de los ácidos grasos o de las mezclas de ácidos grasos correspondientes por hidrogenación de los ésteres metílicos de los ácidos grasos a presión elevada. El proceso industrial más importante, atendiendo a las cantidades, para la obtención de ácidos (alquilo graso)sulfúricos es la sulfonación de alcoholes con mezclas de SO₃/aire en reactores especiales de cascada, de película descendente o de haces tubulares.

Otro grupo de tensioactivos aniónicos ácidos, que pueden utilizarse según la invención, es el formado por los ácidos alquiletersulfúricos, cuyas sales, los alquiletersulfatos, se caracterizan por tener una mayor solubilidad en agua y una menor sensibilidad frente a la dureza del agua (solubilidad de las sales cálcicas) que los alquilsulfatos. Los ácidos alquiletersulfúricos se sintetizan a partir de alcoholes grasos, igual que los ácidos alquilsulfúricos, dichos alcoholes grasos se hacen reaccionar con óxido de etileno para formar los etoxilatos de alcoholes grasos correspondientes. En lugar del óxido de etileno puede utilizarse también el óxido de propileno. La posterior sulfonación con trióxido de azufre gaseoso en reactores de sulfonación de residencia corta proporciona rendimientos superiores al 98 % en los ácidos alquiletersulfúricos en cuestión.

En el contexto de la presente invención pueden utilizarse también como tensioactivos aniónicos en forma ácida los ácidos alcanosulfónicos y los ácidos olefinasulfónicos. Los ácidos alcanosulfónicos pueden llevar el grupo ácido sulfónico unido a una posición terminal (ácidos alcanosulfónicos primarios) o unido a posiciones situadas a lo largo de la cadena de C (ácidos alcanosulfónicos secundarios), pero solamente tienen importancia industrial los ácidos alcanosulfónicos secundarios. Estos se obtienen por sulfocloración o por sulfooxidación de hidrocarburos lineales. En el caso de sulfocloración según Reed se hacen reaccionar n-parafinas con dióxido de azufre y cloro irradiando con luz UV, formándose los sulfocloruros correspondientes, que por hidrólisis en medio alcalino dan lugar directamente a los alcanosulfonatos y estos por reacción con agua generan los ácidos alcanosulfónicos. Debido a que durante la sulfocloración se generan como productos secundarios de la reacción iniciada por radicales compuestos di- y polisulfocloruros y también hidrocarburos clorados, dicha reacción se lleva a cabo hasta un grado de conversión de solamente el 30 % y después se interrumpe.

Otro proceso para la obtención de ácidos alcanosulfónicos es la sulfooxidación, que consiste en hacer reaccionar n-parafinas con dióxido de azufre y oxígeno con irradiación de luz UV. En esta reacción iniciada con radicales se forman restos alquilsulfonilo sucesivo, que siguen reaccionando con oxígeno para formar restos alquilsulfonilo. La reacción con la parafina sin reaccionar da lugar a un resto alquilo y al ácido alquilsulfónico, que se descompone en un resto alquilsulfonilo y un resto hidroxilo. Por reacción de ambos restos con la parafina sin reaccionar se obtienen los ácidos alquilsulfónicos y agua, que reacciona con el ácido alquilsulfónico y dióxido de azufre, formando el ácido sulfúrico. Para conseguir un rendimiento lo más elevado posible de los dos productos finales, el ácido alquilsulfónico y el ácido sulfúrico y para reprimir las reacciones secundarias se realiza esta reacción normalmente hasta un grado de conversión del 1 % y después se interrumpe.

Los olefinasulfonatos se obtienen industrialmente por reacción de α -olefinas con trióxido de azufre: en una fase intermedia se forman iones bipolares (zwitteriones), que se ciclan para formar las llamadas sultonas. Cuando las condiciones son apropiadas (hidrólisis básica o ácida), estas sultonas reaccionan forman ácidos hidroxialcanosulfónicos o ácidos alquenosulfónicos, ambos pueden utilizarse también como tensioactivos aniónicos ácidos.

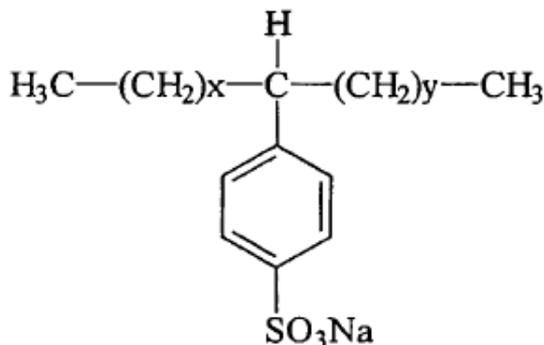
Desde la década de los años treinta del último siglo se conocen los alquilbencenosulfonatos como tensioactivos aniónicos muy eficaces. Entonces se obtenían los alquilbencenos por monocloración de las fracciones de Kogasin y posterior alquilación de Friedel-Crafts, dichos alquilbencenos se sulfonaban con ácido sulfúrico fumante y se neutralizaban con hidróxido sódico. A principios de la década de los años cincuenta, para la obtención de los alquilbencenosulfonatos se tetramerizaba el propileno para formar el α -dodecilenos ramificado y después se sometía el producto a una reacción de Friedel-Crafts empleando tricloruro de aluminio o ácido fluorhídrico, formándose el tetrapropileno-benceno, que posteriormente se sulfonaba y se neutralizaba. Esta posibilidad económica de obtención de los tetrapropileno-bencenosulfonatos (TPS) desembocó en la irrupción de este grupo de tensioactivos, que desplazaron a los jabones como tensioactivo principal de los detergentes y productos de limpieza.

Debido a la escasa biodegradabilidad de los TPS se planteó la necesidad de obtener nuevos alquilbencenosulfonatos que se caracterizaran por un mejor comportamiento ecológico. Los alquilbencenosulfonatos lineales cumplen los

requisitos, este tipo de alquilbencenosulfonatos es el que se está fabricando actualmente de modo casi exclusivo y se designan con las siglas ABS o LAS.

5 Los alquilbencenosulfonatos lineales se obtienen a partir de alquilbencenos lineales, que a su vez se obtienen a partir de olefinas lineales. Para ello se separan en la industria con tamices moleculares las fracciones del petróleo, recogiendo las n-parafinas de la pureza deseada y se deshidrogenan para obtener las n-olefinas, formándose al mismo tiempo las α -olefinas y las i-olefinas. Las olefinas resultantes se hacen reaccionar seguidamente con benceno en presencia de catalizadores ácidos, generándose alquilbencenos, teniendo en cuenta que la elección del catalizador de la reacción de Friedel-Crafts influyen en la distribución de isómeros de los alquilbencenos lineales formados: cuando se emplea el tricloruro de aluminio, el contenido de isómeros 2-fenilo dentro de la mezcla con los isómeros 3, 4, 5 y otros se sitúa aprox. en el 30 % en peso, mientras que cuando se emplea como catalizador el ácido fluorhídrico, entonces se puede reducir el contenido en el isómero 2-fenilo hasta aprox. el 20 % en peso. La sulfonación de los alquilbencenos lineales se realiza en la actual a escala industrial con ácido sulfúrico fumante, ácido sulfúrico o trióxido de azufre gaseoso, siendo este último el más importante con diferencia. Para la sulfonación se emplean reactores especiales de película descendente o de haces tubulares, que como producto suministran un ácido alquilbencenosulfónico (ABSS) del 97 % en peso, que puede utilizarse como tensioactivo aniónico ácido en el contexto de la presente invención.

20 Con la oportuna elección del agente neutralizador, a partir de los ABSS se pueden obtener las sales más diversas, es decir, los alquilbencenosulfonatos más diversos. Por razones económicas es preferible obtener y utilizar las sales alcalinas y entre ellas sobre todo las sales sódicas del ABSS. Estas sales se ajustan a la siguiente fórmula general:

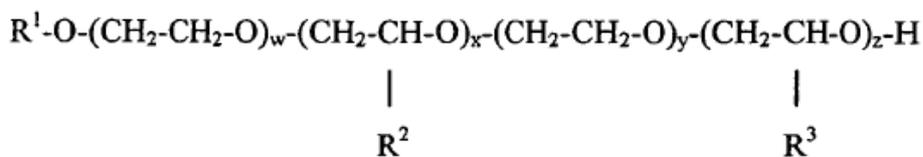


25 en la que la suma de x e "y" se sitúa normalmente entre 5 y 13. Según la invención son preferidos los tensioactivos aniónicos en forma ácida los ácidos (alquil C_{8-16})bencenosulfónicos, sobre todo los ácidos (alquil C_{9-13})bencenosulfónicos, que se derivan de alquilbencenos que contienen menos del 5 % en peso de tetralina (tetrahidronaftaleno), porcentaje referido al alquilbeneno. Es también preferida la utilización de ácidos alquilbencenosulfónicos, cuyos alquilbencenos se hayan obtenido por el procedimiento HF, de modo que los ácidos (alquil C_{8-16})bencenosulfónicos, sobre todo los ácidos (alquil C_{9-13})bencenosulfónicos empleados tengan menos del 22 % en peso del isómero 2-fenilo, porcentaje referido al ácido alquilbencenosulfónico.

35 Los tensioactivos aniónicos mencionados pueden utilizarse solos o en forma de mezclas de varios de ellos, siendo especialmente preferidas las mezclas de ácidos grasos y etersulfatos, en especial en proporciones ponderales comprendidas entre 5:1 y 1:5, con preferencia entre 2:1 y 1:2. Los tensioactivos aniónicos en forma ácida recién descritos se emplean en forma total o parcialmente neutralizada. Como cationes de los tensioactivos aniónicos pueden utilizarse los metales alcalinos (en este caso en especial las sales Na y K) y además los iones amonio y mono-, di- o trietanolamónio. En lugar de la mono-, di- o trietanolamina pueden cuaternizarse también los compuestos similares de la mono-, di- o trimetanolamina o bien los derivados de alcanolaminas de alcoholes superiores y añadirse en forma de catión.

40 Como tensioactivos no iónicos se emplean con preferencia los alcoholes primarios, con preferencia alcoxilados, con ventaja etoxilados, que tienen con preferencia de 8 a 18 átomos de C y en promedio de 1 a 12 moles de óxido de etileno (EO) por cada mol de alcohol, en los que el resto alcohol puede ser lineal o con preferencia ramificado con metilo en posición 2, o bien puede contener una mezcla de restos lineales y ramificados con metilo, tal como se presentan normalmente en los restos oxoalcohol. Sin embargo son especialmente preferidos los etoxilatos de alcoholes que tienen restos lineales, obtenidos a partir de alcoholes de origen natural que tienen de 12 a 18 átomos de C, p.ej. a partir de alcoholes de grasas de coco, de palma, de sebo o el alcohol oleílico y en promedio de 2 a 8 moles de EO por cada mol de alcohol. Entre los alcoholes etoxilados preferidos se encuentran por ejemplo los alcoholes C_{12-14} que llevan 3 EO ó 4 EO, los alcoholes C_{9-11} con 7 EO, los alcoholes C_{13-15} con 3 EO, 5 EO, 7 EO ó 8 EO, los alcoholes C_{12-18} con 3 EO, 5 EO ó 7 EO y mezclas de los mismos, como son las mezclas de alcoholes C_{12-14} con 3 EO y alcoholes C_{12-18} con 5 EO. Los grados de etoxilación indicados constituyen valores promedio estadísticos, que,

para un producto concreto, pueden ser un número entero o fraccionario. Los etoxilatos de alcoholes preferidos tienen una distribución estrecha de homólogos (narrow range ethoxylates, NRE). Además de estos tensioactivos no iónicos pueden utilizarse también alcoholes grasos que tengan más de 12 moles de EO. Son ejemplos de ello los alcoholes grasos de sebo que llevan 14 EO, 25 EO, 30 EO ó 40 EO. Como tensioactivos no iónicos de espumación débil pueden utilizarse aquellos, que contienen unidades de óxido de etileno alternando con unidades de óxido de alquileo. Entre ellos son preferidos a su vez los tensioactivos que tienen bloques EO-AO-EO-AO, pudiendo en cada caso estar unidos entre hasta diez grupos EO o diez grupos AO antes de que intercale un bloque distinto. Son ejemplos de ello los tensioactivos de la fórmula general:



10

en la que R¹ significa un resto alquilo o alquileo C₆₋₂₄ saturado, monoinsaturado o poliinsaturado, lineal o ramificado; cada grupo R² o R³ se elige con independencia entre -CH₃, -CH₂CH₃, -CH₂CH₂-CH₃, CH(CH₃)₂ y los subíndices w, x, y, z significan con independencia entre sí números enteros de 1 a 6. Estos pueden obtenerse por métodos ya conocidos a partir de los correspondientes alcoholes R¹-OH y óxidos de etileno o de alquileo. El resto R¹ de la fórmula anterior puede variar en función del origen del alcohol. Si se recurre a fuentes naturales, entonces el resto R¹ tendrá un número par de átomos de carbono y por lo general será no ramificado, siendo preferidos los restos lineales de alcoholes de origen natural que tienen de 12 a 18 átomos de C, p.ej. los alcoholes de coco, de palma, los alcoholes grasos de sebo o el alcohol oleílico. Los alcoholes procedentes de fuentes sintéticas mezclas, por ejemplo los alcoholes de Guerbet o los restos ramificados con metilo en posición 2 o los restos lineales y ramificados con metilo, como suele ocurrir en los restos de los oxoalcoholes. Con independencia del tipo de alcohol empleado para la fabricación de los tensioactivos no iónicos que están presentes en los detergentes, son preferidos los tensioactivos no iónicos en los que R¹ en la fórmula anterior significa un resto alquilo de 6 a 24 átomos de carbono, con preferencia de 8 a 20, con preferencia especial de 9 a 15 y en especial de 9 a 11. Como unidad óxido de alquileo, que está presente en los tensioactivos no iónicos preferidos alternando con la unidad óxido de etileno, aparte del óxido de propileno se toma en consideración en especial el óxido de butileno. Pero son también apropiados otros óxidos de alquileo, en los que R² o R³ con independencia entre sí se eligen entre -CH₂CH₂-CH₃ y -CH(CH₃)₂.

15

20

25

30

35

40

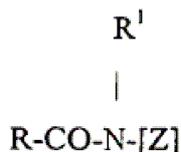
45

Pueden utilizarse también como tensioactivos no iónicos los alquilglicósidos de la fórmula general RO(G)_x, en la que R significa un resto alifático lineal primario o ramificado con metilo, en especial un resto alifático de 8 a 22 átomos de C, con preferencia de 12 a 18, ramificado con metilo en la posición 2 y G es el símbolo de una unidad de glicosa de 5 ó 6 átomos de C, con preferencia de la glucosa. El grado de oligomerización x, que indica la distribución de los monoglicósidos y oligoglicósidos, es cualquier número comprendido entre 1 y 10; x se sitúa con preferencia entre 1,2 y 1,4.

Otro grupo de tensioactivos no iónicos que se emplean con preferencia y que pueden utilizarse ya sea como tensioactivos no iónicos únicos, ya sea en combinación con otros tensioactivos no iónicos, es el formado por los ésteres de alquilo de ácidos grasos alcoxilados, con preferencia etoxilados o etoxilados y propoxilados, que tienen con preferencia de 1 a 4 átomos de carbono en la cadena alquilo, en especial los ésteres metílicos de ácidos grasos.

Pueden ser también apropiados los tensioactivos no iónicos del tipo óxido de amina, por ejemplo el óxido de N-cocoalquil-N,N-di-metilamina y el óxido de N-sebo-alquil-N,N-dihidroxi-etilamina y del tipo alcanolamidas de ácidos grasos.

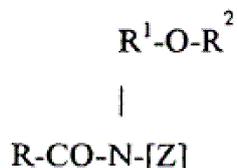
Otros tensioactivos apropiados son las amidas de los ácidos polihidroxi-grasos de la fórmula:



50

en la que RCO significa un resto acilo alifático de 6 a 22 átomos de carbono, R¹ significa hidrógeno, un resto alquilo o hidroxialquilo de 1 a 4 átomos de carbono y [Z] significa un resto polihidroxi-alquilo lineal o ramificado, de 3 a 10 átomos de carbono y de 3 a 10 grupos hidroxilo. Las amidas de ácidos polihidroxi-grasos son compuestos conocidos, que normalmente se obtienen por aminación reductora de un azúcar reductor con amoníaco, una alquilamina o una alcanolamina y posterior acilación con un ácido graso, un éster de alquilo de ácido graso o un cloruro de ácido graso.

Pertenece también a las amidas de los ácidos polihidrograsos los compuestos de la fórmula:



5 en la que R significa un resto alquilo o alqueno lineal o ramificado de 7 a 12 átomos de carbono, R¹ significa un resto alqueno lineal, ramificado o cíclico o un resto arileno de 2 a 8 átomos de carbono y R² significa un resto alquilo lineal, ramificado o cíclico o un resto arilo o un resto oxi-alquilo de 1 a 8 átomos de carbono, siendo preferidos los restos alquilo C₁₋₄ o fenilo y [Z] significa un resto polihidroxialquilo lineal, cuya cadena alquilo está sustituida por lo
10 menos por dos grupos hidroxilo, o derivados alcoxilados, con preferencia etoxilados o propoxilados, de este resto.

[Z] se obtiene con preferencia por aminación reductora de un azúcar reducido, por ejemplo la glucosa, fructosa, maltosa, lactosa, galactosa, manosa o xilosa. Por reacción con un éster metílico de ácidos grasos en presencia de un alcóxido como catalizador, los compuestos sustituidos sobre N por alcoxi o por ariloxi pueden convertirse en las
15 amidas de ácidos polihidrograsos deseadas.

Otros tensioactivos no iónicos que pueden utilizarse con preferencia son los tensioactivos no iónicos poli- (oxialquilados) de grupos terminales cerrados de la fórmula



en la que R¹ y R² significan restos hidrocarburo alifático o aromáticos, saturados o insaturados, lineales o ramificados, que tienen de 1 a 30 átomos de carbono, R³ significa H o un resto metilo, etilo, n-propilo, isopropilo, n-butilo, 2-butilo o 2-metil-2-butilo, x adopta valores entre 1 y 30, k y j adoptan valores entre 1 y 12, con preferencia entre 1 y 5.
25 Si el valor de x es ≥ 2 , entonces cada resto R³ de la anterior fórmula podrá ser distinto. R¹ y R² son con preferencia restos hidrocarburo alifáticos o aromáticos, saturados o insaturados, lineales o ramificados, que tienen de 6 a 22 átomos de carbono, siendo especialmente preferidos los restos que tienen de 8 a 18 átomos de C. El resto R³ puede significar con preferencia especial H, -CH₃ o -CH₂CH₃. Los valores especialmente preferidos de x se sitúan en el intervalo de 1 a 20, en especial de 6 a 15.

Entre los tensioactivos no iónicos son preferidas las mezclas de alcoholes grasos alcoxilados y alquiglicósidos. En ellas, la proporción ponderal entre ellos se sitúa con preferencia entre 10:1 y 1:2 y en especial entre 10:1 y 2:1.

Es especialmente preferido que la proporción ponderal entre el tensioactivo aniónico y el tensioactivo no iónico se sitúe entre 10:1 y 1:10, con preferencia entre 7,5: 1 y 1:5 y en especial entre 5:1 y 1:2. Es preferido que el tensioactivo esté presente en cantidades del 7,5 % en peso al 70 % en peso, con preferencia especial del 10 % en peso al 60 % en peso y en especial del 12,5 % en peso al 50 % en peso. En una forma de ejecución de la invención, las cantidades y proporciones indicadas se refieren a las composiciones parciales individuales (a la segunda y a las adicionales) y en otra forma de ejecución se refieren al peso total del producto de la invención.
40

Pertenece a las enzimas presentes en la segunda composición parcial o en las composiciones parciales adicionales en especial las proteasas, las amilasas, las lipasas, las celulasas y/o las hemicelulasas, por ejemplo las mananasas. Estas enzimas son en principio de origen natural; partiendo de las moléculas naturales se dispone de variantes mejoradas para el uso en detergentes y productos de limpieza, que por lo tanto se utilizan con preferencia. Los productos de la invención contienen las enzimas con preferencia en cantidades totales comprendidas entre 1 x 10⁻⁶ y el 5 por ciento en peso, referido a la proteína activa. La concentración de proteínas puede determinarse por métodos ya conocidos, por ejemplo el procedimiento BCA (ácido bicinconónico; ácido 2,2'-biquinolil-4,4'-dicarboxílico) o por el procedimiento del biuret (A.G. Gornall, C.S. Bardawill y M.M. David, J. Biol. Chem. 177, pp. 751-766, 1948). La primera composición parcial no contiene enzimas. En una forma preferida de ejecución de los productos de la invención, la segunda composición parcial contiene proteasa, amilasa y celulasa. En este caso puede prescindirse por completo de las demás composiciones parciales (excepto, claro está, de la primera).
50

Entre las proteasas son preferidas las del tipo subtilisina. Son ejemplos de ello las subtilisinas BPN¹ y Carlsberg, la proteasa PB92, las subtilisinas 147 y 309, la proteasa alcalina del *Bacillus lentus*, la subtilisina DY y las enzimas termitasa, proteinasa K y las proteasas TW3 y TW7 que pertenecen al grupo de las subtilisinas, pero que en sentido estricto no pertenecen al grupo de las subtilisinas. La subtilisina Carlsberg puede adquirirse en su forma desarrollada ulterior con el nombre comercial de Alcalase[®] que suministra la empresa Novozymes A/S, Bagsvaerd, Dinamarca. La empresa Novozymes suministra las subtilisinas 147 y 309 con el nombre comercial de Esperase[®] y Savinase[®] respectivamente. De la proteasa del *Bacillus lentus* DSM 5483 (conocida por la solicitud de patente internacional
55

(WO 91/02792) se derivan variantes que se comercializan con el nombre de BLAP[®], que se han descrito en especial en las solicitudes de patente internacional WO 92/21760, WO 95/23221 y en las solicitudes de patente alemana DE 101 21 463 y DE 101 53 792. Otras proteasas utilizables son por ejemplo las que la empresa Novozymes suministra con los nombres de Durazym[®], Relase[®], Everlase[®], Nafizym, Natalase[®], Kannase[®] y Ovozymes[®], la empresa Genencor con los nombres comerciales de Purafect[®], Purafect[®] OXP y Properase[®], la empresa Advanced Biochemicals Ltd., Thane, India, con el nombre comercial de Protosol[®], la empresa Wuxi Snyder Bioproducts Ltd., China, con el nombre comercial de Wuxi[®], la empresa Amano Pharmaceuticals Ltd., Nagoya, Japón, con los nombres comerciales de Proleather[®] y Protease[®] P y la empresa Kao Corp., Tokyo, Japón, con el nombre comercial de Proteinase K-16.

Los ejemplos de amilasas que pueden utilizarse según la invención son las α -amilasas del *Bacillus licheniformis*, del *B. amyloliquefaciens*, del *B. stearothermophilus*, así como sus desarrollos posteriores mejorados para el uso en detergentes y productos de limpieza. La empresa Novozymes suministra la enzima del *B. licheniformis* con el nombre de Termamyl[®] y la empresa Genencor con el nombre de Purastar[®] ST. La empresa Novozymes suministra productos de desarrollo posterior de estas α -amilasas con los nombres comerciales de Duramyl[®] y Termamyl[®] ultra, la empresa Genencor con el nombre de Purastar[®] OxAm y la empresa Daiwa Seiko Inc., Tokyo, Japón, con el nombre de Keistase[®]. La empresa Novozymes suministra la α -amilasa del *B. amyloliquefaciens* con el nombre comercial de BAN[®] y también la empresa Novozymes suministra las variantes derivadas de la α -amilasa del *B. stearothermophilus* con los nombres comerciales de BSG[®] y Novamyl[®], también de la empresa Novozymes. Por lo demás cabe destacar para esta finalidad la α -amilasa del *Bacillus* sp. A 7-7 (DSM 12368) descrita en la solicitud de patente internacional WO 02/10356 y la ciclodextrina-glucanotransferasa (CGTasa) del *B. agaradherens* (DSM 9948) descrita en la solicitud de patente internacional PCT/EP 01/13278; también las que pertenecen a la región de secuencias de las α -amilasas, que se ha definido en la solicitud de patente alemana DE 101 31 441. Pueden utilizarse también los productos de fusión de las moléculas mencionadas, por ejemplo las descritas en la solicitud de patente alemana DE 101 38 753. Son también apropiados los desarrollos ulteriores mejorados de la α -amilasa del *Aspergillus niger* y de *A. oryzae* que la empresa Novozymes suministra con el nombre comercial de Fungamyl[®]. Otro producto comercial es por ejemplo la Amylase[®] LT.

Los productos de la invención pueden contener lipasas o cutinasas. Pertenecen a ellas, por ejemplo, las lipasas derivadas inicialmente de la *Humicola lanuginosa* (*Thermomyces lanuginosus*) o sometidas a un desarrollo ulterior, en especial las que tienen la sustitución de aminoácidos D96L. La empresa Novozymes por ejemplo las suministra con los nombres comerciales de Lipolase[®], Lipotase[®] Ultra, LipoPrime[®], Lipozyme[®] y Lipex[®]. Pueden utilizarse también, por ejemplo, las cutinasas que inicialmente se aislaron del *Fusarium solani pisi* y de la *Humicola insolens*. Pueden utilizarse también las lipasas que por ejemplo la empresa Amano suministra con los nombres comerciales de Lipase[®] CE, Lipase[®] P, Lipase[®] B, o bien Lipase[®] CES, Lipase[®] AKG, Bacillis sp. Lipase[®], Lipase[®] AP, Lipase[®] M-AP y Lipase[®] AML. La empresa Genencor suministra por ejemplo lipasas o cutinasas, cuyas enzimas de partida se aislaron inicialmente del *Pseudomonas mendocina* y del *Fusarium solani*. Otros productos comerciales importantes que se pueden mencionar son los preparados que primitivamente suministraba la empresa Gist-Brocades con los nombres de M1 Lipase[®] y Lipomax[®] y la empresa Meito Sangyo KK, Japón, con los nombres de Lipase[®] MY-30, Lipase[®] OF y Lipase[®] PL; también el producto Lumafast[®] que suministra la empresa Genencor.

Los productos de la invención, en especial cuando están destinados al tratamiento de materiales textiles, contienen celulasas, que en función de la su finalidad, estarán presentes en forma de enzimas puras, de preparados enzimáticos o de mezclas, cuyos componentes individuales se complementan de modo ventajoso con respecto a sus diversos aspectos de prestación. Entre estos aspectos de prestación se cuentan en especial las aportaciones al efecto de lavado primario, al efecto de lavado secundario del producto (efecto antirredeposición o inhibición del agrisado) y el avivado (acción sobre el tejido), llegando incluso a ejercer un efecto de "lavado a la piedra" (stone washed). Una preparación de celulasa fúngica, rica en endoglucanasa (EG) o bien sus desarrollos posteriores es la que suministra la empresa Novozymes con el nombre comercial de Celluzyme[®]. También los productos de la empresa Novozymes llamados Endolase[®] y Carezyme[®] se basan en la EG de 50 kD o en la EG de 43 kD del *H. insolens* DSM 1800. Otros productos comerciales utilizables de esta empresa son el Cellusoft[®] y el Renozyme[®]. Se pueden utilizar también las celulasas descritas en la solicitud de patente internacional WO 97/14804, por ejemplo las allí descritas EG de 20 kD de *Melanocarpus*, que suministra la empresa AB Enzymes, Finlandia, con los nombres comerciales de Ecostone[®] y Biotouch[®]. Otros productos comerciales de la empresa AB Enzymes son la Econase[®] y el Ecopulp[®]. Otras celulasas apropiadas de *Bacillus* sp. CBS 670.93 y CBS 669.93 se han descrito en la solicitud de patente internacional WO 93/34092, de ellas la del *Bacillus* sp. CBS 670.93 es la que la empresa Genencor suministra con el nombre comercial de Puradax[®]. Otros productos comerciales de la empresa Genencor son el "Genencor detergent cellulase L" y el IndiAge[®] Neutra.

- Los productos de la invención pueden contener otras enzimas, que se agrupan en el término de hemicelulasas. Pertenecen a ellas por ejemplo las mananasas, las xantaliasas, las pectinaliasas (= pectinasas), las pectinaestearasas, las pectatoliasas, las xiloglucanasas (= xilanasas), las pululanasas y las β -glucanasas. Las mananasas apropiadas son por ejemplo las que suministra la empresa Novozymes con los nombres de Gamanase[®] y Pektinex[®] AR, la
- 5 empresa AB Enzymes con el nombre de Rohapec[®] B1 L y la empresa Diversa Corp., San Diego, CA, EE.UU. con el nombre de Pyrolase[®]. Una β -glucanasa apropiada, obtenida del *B. alcalophilus*, se ha descrito por ejemplo en la solicitud de patente internacional WO 99/06573. La β -glucanasa obtenida del *B. subtilis* es la que suministra la empresa Novozymes con el nombre de Cereflo[®].
- 10 Las enzimas empleadas en los productos de la invención proceden ya sea originalmente de microorganismos, por ejemplo de los géneros *Bacillus*, *Streptomyces*, *Humicola* o *Pseudomonas*, y/o se producen por procedimientos biotecnológicos de por sí conocidos a partir de microorganismos apropiados, por ejemplo por hospedantes de expresión transgénica de los géneros *Bacillus* o de hongos filamentosos.
- 15 Una enzima, que esté presente en un producto de la invención, puede protegerse en especial durante el almacenaje contra los daños por ejemplo de tipo inactivación, desnaturalización o descomposición, provocados por factores físicos, por la oxidación o por la descomposición proteolítica. Los productos de la invención pueden contener a tal fin estabilizadores enzimáticos. Un grupo de estabilizadores enzimáticos es el formado por los inhibidores reversibles de proteasas. A menudo se emplean para ello el clorhidrato de la benzamidina, el bórax, los ácidos bóricos, los
- 20 ácidos borónicos o sus sales o ésteres, entre ellos sobre todo los derivados provistos de grupos aromáticos, por ejemplo los ácidos fenilborónicos sustituidos en posición orto, descritos en la solicitud de patente internacional WO 95/12655; en posición meta, descritos en la solicitud de patente internacional WO 92/19707 o en posición para, descritos en la patente americana US-5 972 873, o bien sus sales y ésteres. Para este mismo fin se emplean también aldehídos peptídicos, es decir, oligopéptidos que tienen un extremo C reducido, que se han descrito en la
- 25 solicitud de patente internacional WO 98/13460 y en la solicitud de patente europea EP 583 534. Entre los inhibidores peptídicos reversibles de proteasas cabe mencionar entre otros el ovomucoide (descrito en la solicitud de patente internacional WO 93/00418) y la leupeptina. Otra opción consiste en la formación de proteínas de fusión a partir de proteasas e inhibidores peptídicos. Otros estabilizadores enzimáticos son los aminoalcoholes, por ejemplo la mono-, di- trietanol- y -propanol-amina y sus mezclas, los ácidos carboxílicos alifáticos de hasta C₁₂, conocidos por
- 30 ejemplo por la solicitud de patente europea EP 0 378 261 o por la solicitud de patente internacional WO 97/05227, por ejemplo el ácido succínico, otros ácidos dicarboxílicos o sales de dichos ácidos. En la solicitud de patente alemana DE 196 50 537 se describen para este fin alcoxilatos de amidas de ácidos grasos con grupos terminales cerrados. También algunos ácidos orgánicos empleados como sustancias soporte (builder), como los descritos en la solicitud de patente internacional WO 97/18287, pueden utilizarse adicionalmente para estabilizar enzimas presentes en la formulación. Los alcoholes alifáticos de bajo peso molecular, sobre todo los polioles, por ejemplo la glicerina, el
- 35 etilenglicol, propilenglicol o la sorbita. Según la solicitud de patente europea EP 0 965 268, el difosfato de glicerina protege también contra la desnaturalización provocada por factores físicos. Se emplean también con frecuencia sales cálcicas y/o magnésicas, por ejemplo el acetato cálcico, el formiato cálcico (que se ha descrito en la patente europea EP 0 028 865) y las sales magnésicas, por ejemplo las descritas en la solicitud de patente europea EP 0
- 40 378 262. Los reductores y los antioxidantes aumentan la estabilidad de las enzimas frente a la descomposición de tipo oxidante, tal como se ha descrito entre otras en la solicitud de patente europea EP 0 780 466. Los reductores que contienen azufre son conocidos por ejemplo por las patentes europeas EP 0 080 748 y EP 0 080 223. Otros ejemplos de ello son el sulfito sódico (descrito en la solicitud de patente europea EP 0 533 239) y los azúcares reductores (descritos en la solicitud de patente europea EP 0 656 058).
- 45 Se utilizan con preferencia especial combinaciones de estabilizadores, por ejemplo de polioles, ácido bórico y/o bórax, según la solicitud de patente internacional WO 96/31589, las combinaciones de ácido bórico o borato con sales reductoras y ácido succínico u otros ácidos dicarboxílicos según la solicitud de patente europea EP 0 126 505 o la combinación de ácido bórico o borato con polioles o compuestos poliamino y con sales reductoras, que se describe en la solicitud de patente europea EP 0 080 223. La acción de los estabilizadores péptido-aldehído se intensifica de modo favorable por la combinación con ácido bórico y/o derivados de ácido bórico y polioles según se describe en la solicitud de patente internacional WO 98/13462 y todavía más con la acción adicional de cationes bivalentes, por ejemplo de iones calcio, según se indica en la solicitud de patente internacional WO 98/13459.
- 50 La segunda composición parcial o las composiciones parciales adicionales pueden contener además todos los ingredientes habituales de los detergentes líquidos, que no interfieran negativamente y en grado inaceptable con los ingredientes antes mencionados. Pertenecen a ellos por ejemplo los materiales soporte (builder), los secuestrantes (quelantes) de metales pesados, los disolventes no acuosos miscibles con agua, los espesantes, los inhibidores de agrisado, los reguladores de espumación, los inhibidores de transferencia de color, las sustancias activas antimicrobianas, los blanqueantes ópticos, los colorantes y las fragancias. Si se desea, estos ingredientes adicionales pueden estar también presentes en la primera composición parcial, en el supuesto de que no perjudiquen en grado inaceptable la estabilidad al almacenaje del componente perácido.
- 60 Como materiales soporte (builder), que pueden estar presentes en los productos de la invención, cabe mencionar en especial a los silicatos, los silicatos de aluminio (en especial las zeolitas), los carbonatos, las sales de ácidos di- y
- 65

poli-carboxílicos orgánicos así como las mezclas de estos materiales.

Los silicatos sódicos laminares, cristalinos, apropiados tienen la fórmula general $\text{NaMSi}_x\text{O}_{2x+1}\cdot y\text{H}_2\text{O}$, en la que M significa sodio o hidrógeno, x es un número de 1,9 a 4 e "y" es un número de 0 a 20, siendo los valores preferidos de x el 2, 3 ó 4, para la sustitución de zeolitas o fosfatos. Los silicatos laminares cristalinos de este tipo se han descrito por ejemplo en la solicitud de patente europea EP 0 164 514. Los silicatos laminares cristalinos de la fórmula indicada son aquellos, en los que M significa sodio y x adopta los valores 2 ó 3. Son especialmente preferidos no solo los β -disilicatos sódicos sino también los δ -disilicatos sódicos $\text{Na}_2\text{Si}_2\text{O}_5\cdot y\text{H}_2\text{O}$, dicho β -disilicato sódico puede obtenerse por ejemplo por el procedimiento descrito en la solicitud de patente internacional WO 91/08171.

Pueden utilizarse también los silicatos sódicos amorfos, que tienen una proporción molar $\text{Na}_2\text{O}:\text{SiO}_2$ de 1:2 a 1:3,3, con preferencia de 1:2 a 1:2,8 y en especial de 1:2 a 1:2,6, que tienen un comportamiento retardado de disolución y que poseen propiedades detergentes secundarias. El comportamiento retardado de disolución con respecto a los silicatos sódicos amorfos convencionales puede generarse de distintas maneras, por ejemplo con un tratamiento superficial, con la formulación, con la compactación/compresión o con un secado extremo. En el contexto de esta invención se entiende por el término "amorfo" que los silicatos sometidos a análisis por rayos X no muestran reflejos radiológicos nítidos, típicos de las sustancias cristalinas, sino que en cualquier caso presentan uno o varios máximos de los rayos X dispersados, que tienen una amplitud de varios grados de ángulo de difracción. Sin embargo podrán conseguirse propiedades de sustancias soporte (builder) incluso especialmente buenas cuando las partículas de los silicatos puedan proporcionar máximos difusos o incluso nítidos en los ensayos de difracción electrónica. Esto se puede interpretar en el sentido de que los productos tienen regiones microcristalinas de un tamaño comprendido entre decenas y algunas centenas de nm, siendo preferidos los valores como máximo de 50 nm y en especial como máximo de 20 nm. Estos silicatos radiológicamente amorfos tienen también una disolución retardada con respecto a los vidrios solubles convencionales y se han descrito por ejemplo en la solicitud de patente alemana DE 44 00 024. Son especialmente preferidos los silicatos amorfos compactados, los silicatos amorfos formulados y los silicatos radiológicamente amorfos secados de forma extrema.

La zeolita sintética, de cristales finos, que contiene agua fijada y se que emplea eventualmente, es con preferencia la zeolita A y/o P. Como zeolita del tipo P es especialmente preferida la zeolita MAP[®] (nombre comercial de la empresa Crosfield). Si embargo, son también apropiadas la zeolita X y las mezclas de zeolitas A, X y/o P. Es un producto comercial que puede utilizarse de modo especialmente preferido en el contexto de la presente invención por ejemplo el co-cristalizado de zeolita X y zeolita A, que la empresa Condea Augusta S.p.A. suministra con el nombre comercial de VEGOBOND[®] AX y puede describirse con la fórmula $n\text{Na}_2\text{O} \cdot (1-n)\text{K}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot (2 - 2,5)\text{SiO}_2 \cdot (3,5 - 5,5)\text{H}_2\text{O}$. La zeolita puede utilizarse como polvo secado por atomización o también como suspensión estabilizada sin secar, todavía húmeda al salir de la producción. Para el caso en el que se emplee la zeolita en forma de suspensión, dicha zeolita podrá contener pequeñas cantidades de tensioactivos no iónicos como estabilizadores, por ejemplo del 1 al 3 % en peso, porcentajes referidos a la zeolita, de alcoholes grasos $\text{C}_{12}\text{-C}_{18}$ etoxilados que llevan de 2 a 5 grupos óxido de etileno, de alcoholes grasos $\text{C}_{12}\text{-C}_{14}$ que llevan 4 ó 5 grupos óxido de etileno o de isotridecanoles etoxilados. Las zeolitas adecuadas tienen un tamaño medio de partícula menor de 10 μm (distribución de volumen; método de medición: contador de Coulter) y contienen con preferencia del 18 al 22% en peso, en particular del 20 al 22% en peso, de agua fijada.

Obviamente pueden utilizarse también como sustancias soporte (builder) los fosfatos ya conocidos en general, en el supuesto que tal utilización no debe evitarse por motivos ecológicos. Son también apropiadas en especial las sales sódicas de los ortofosfatos, de los pirofosfatos y en especial de los tripolifosfatos.

Son sustancias soporte orgánicas utilizables por ejemplo los ácidos poli-carboxílicos utilizables en su forma de sales sódicas, entendiéndose por ácidos poli-carboxílicos aquellos ácidos carboxílicos que llevan más de un grupo funcional ácido. Lo son por ejemplo el ácido cítrico, ácido adípico, ácido succínico, ácido glutárico, ácido málico, ácido tartárico, ácido maleico, ácido fumárico, ácido sacárico, los ácidos aminocarboxílicos, el ácido nitrilotriacético (NTA), en el supuesto de que no haya objeciones de tipo ecológico que impidan su utilización, así como las mezclas de los mismos. Las sales preferidas son las sales de los ácidos poli-carboxílicos, por ejemplo el ácido cítrico, el ácido adípico, ácido succínico, ácido glutárico, ácido tartárico, ácido sacárico y mezclas de los mismos. Pueden utilizarse también los ácidos propiamente dichos. Aparte de su efecto soporte o vehículo (builder), los ácidos poseen normalmente las propiedades de un componente acidulante y sirven por tanto, por ejemplo en los granulados de la invención, para ajustar los detergentes o productos de limpieza a un pH de valor bajo o moderado. En este momento cabe mencionar en especial el ácido cítrico, ácido succínico, ácido glutárico, ácido adípico, ácido glucónico y cualquier mezcla de los mismos. Como sustancias soporte son también apropiados los poli-carboxilatos poliméricos, por ejemplo las sales de metales alcalinos del ácido poli-acrílico o del ácido poli-metacrílico, por ejemplo la que tienen un peso molecular relativo de 500 a 70000 g/mol. Los pesos moleculares indicados de los poli-carboxilatos polímeros son en el sentido de este documento pesos moleculares ponderales medios M_w de la forma ácida correspondiente, que se determinan fundamentalmente por cromatografía de infiltración a través de gel (GPC), empleando para ello un detector UV. La medición se realiza empleando como patrón externo un ácido poli-acrílico, que por su afinidad estructural con los polímeros analizados proporciona valores realistas de los pesos moleculares. Estos datos difieren notablemente de los datos de pesos moleculares, en los que se emplean los ácidos poli-estirenosulfónicos como patrón. Los pesos

moleculares determinados frente a los ácidos poliestirenosulfónicos suelen ser por lo general mucho más elevados que los pesos moleculares indicados en este documento. Debido a su mejor solubilidad pueden ser preferidos dentro de este grupo los poliacrilatos de cadena corta, que tienen pesos moleculares comprendidos entre 2000 y 10000 g/mol y con preferencia especial entre 3000 y 5000 g/mol. Son también apropiados los policarboxilatos copolímeros, en especial los del ácido acrílico con el ácido metacrílico y los de ácido acrílico o de ácido metacrílico con ácido maleico. Han demostrado ser especialmente indicados los copolímeros de ácido acrílico con ácido maleico, que contienen del 50 al 90 % en peso de ácido acrílico y del 50 al 10 % en peso de ácido maleico. Sus pesos moleculares relativos, referidos a los ácidos libres, se sitúa en general entre 2000 y 70000 g/mol, con preferencia entre 20000 y 50000 g/mol y en especial entre 30000 y 40000 g/mol. Para mejorar la solubilidad en agua, los polímeros pueden contener también como monómeros los ácidos alilsulfónicos, por ejemplo el ácido aliloxibencenosulfónico y el ácido metalilsulfónico, ya conocidos por la patente europea EP 0 727 448 B1. Son también especialmente preferidos los polímeros biodegradables que tienen más de dos unidades monoméricas distintas, por ejemplo aquellos que, como monómeros, contienen sales del ácido acrílico y del ácido maleico y el alcohol vinílico o derivados de alcohol vinílico y se han descrito en la solicitud de patente alemana DE 43 00 772 A1 o que, como monómeros, contienen sales del ácido acrílico y del ácido 2-alkilalilsulfónico así como derivados de azúcar y se han descrito en la patente alemana DE 42 21 381. Otros co-polímeros preferidos son los que, como monómeros, contienen con preferencia la acroleína y el ácido acrílico/sales del ácido acrílico o bien acroleína y acetato de vinilo y se han descrito en las solicitudes de patente alemana DE A-43 03 320 y DE-A-44 17 734. Cabe mencionar también como sustancias portadoras (builder) preferidas los ácidos aminodicarboxílicos polímeros, sus sales o sus compuestos previos de síntesis. Son especialmente preferidos el ácido poliaspártico y sus sales, de los que se describe en la solicitud de patente alemana DE 195 40 086 A1 que, aparte de las propiedades de sustancias soporte complementarias (cobuilder), despliegan también una acción estabilizadora del blanqueo. Otras sustancias portadoras (builder) apropiadas son los poliactetales, que pueden obtenerse por reacción de dialdehídos con ácidos policarboxílicos, que tienen de 5 a 7 átomos de C y por lo menos 3 grupos hidroxilo, por ejemplo los descritos en la solicitud de patente europea EP 0 280 223. Los poliactetales preferidos se obtienen a partir de dialdehídos, por ejemplo glioxal, glutaraldehído, tereftalaldehído y sus mezclas, y de ácidos poliolicarboxílicos, como son el ácido glucónico y/o el ácido glucoheptónico. Otras sustancias soporte (builder) orgánicas adecuadas son las dextrinas, por ejemplo los oligómeros y polímeros de hidratos de carbono, que se pueden obtener por hidrólisis parcial de almidones. La hidrólisis puede realizarse por procesos habituales, por ejemplo, procesos catalizados por ácidos o por enzimas. Los productos de hidrólisis tienen con preferencia masas moleculares promedio comprendidas entre 400 y 500 000 g/mol. Es preferido un polisacárido que tenga un equivalente de dextrosa (DE) comprendido entre 0,5 y 40, en particular entre 2 y 30, siendo DE el índice habitual del efecto reductor de un polisacárido en comparación con la dextrosa, que posee un DE de 100. Es posible emplear no solo las maltodextrinas que tienen un DE entre 3 y 20 y jarabes de glucosa seca que tienen un DE entre 20 y 37, sino también las llamadas dextrinas amarillas y dextrinas blancas que tienen masas moleculares mayores, en el intervalo de 2 000 hasta 30 000 g/mol. Una dextrina preferida se ha descrito en la solicitud de patente europea EP 0 703 292 A1. Los derivados oxidados de tales dextrinas son productos de reacción con oxidantes, que son capaces de oxidar por lo menos un grupo funcional alcohol del anillo de sacárido y convertirlo en un grupo funcional ácido carboxílico. Tales dextrinas oxidadas y los procedimientos para su obtención son conocidos por ejemplo por las solicitudes de patente europea EP 0 232 202, EP 0 427 349, EP 0 472 042 y EP 0 542 496 y por las solicitudes de patente internacional WO 92/18542, WO 93/08251, WO 93/16110, WO 94/28030, WO 95/07303, WO 95/12619 y WO 95/20608. Es también apropiado un oligosacárido oxidado según la solicitud de patente alemana DE-A-196 00 018. Puede ser especialmente ventajoso un producto oxidado sobre C₆ del anillo sacárido. Los oxidisuccinatos y otros derivados de los disuccinatos, con preferencia los disuccinatos de etilenodiamina, son también sustancias soporte adecuadas (builder). El N,N'-disuccinato de etilenodiamina (EDDS), cuya síntesis se describe por ejemplo en US 3 158 615, se emplea con preferencia en forma de sus sales sódicas o magnésicas. En este contexto son también preferidos los disuccinatos de glicerina y los trisuccinatos de glicerina, que se han descrito por ejemplo en las patentes americanas US 4 524 009, US 4 639 325, en la solicitud de patente europea EP-A-0 150 930 y en la solicitud de patente japonesa JP 93/339 896. Otras sustancias soporte (builder) orgánicas utilizables son los ácidos hidroxicarboxílicos acetilados y sus sales, que pueden estar presentes en forma de lactona y que contienen al menos 4 átomos de carbono, por lo menos un grupo hidroxilo y como máximo dos grupos ácidos. Tales sustancias soporte se han descrito en la solicitud de patente internacional WO 95/20029. Las sustancias soporte y entre ellas en especial los materiales solubles en agua estarán presentes en los productos de la invención con preferencia en cantidades del 1 % en peso al 20 % en peso, en especial del 1 % en peso al 8 % en peso, pero la primera composición parcial estará con preferencia libre de sustancias soporte.

Pertencen a los secuestrantes de metales pesados eventualmente presentes en los productos de la invención el ácido fosfórico, los ácidos aminocarboxílicos y eventualmente los ácidos fosfónicos modificados con grupos funcionales, por ejemplo los ácidos hidroxi- o amino-alkanofosfónicos. Pertencen a los ácidos aminocarboxílicos utilizables por ejemplo el ácido nitrilotriacético, el ácido metilglicinodiacético y el ácido dietilenotriaminapentaacético. Entre los ácidos fosfónicos se toman en consideración por ejemplo el ácido 1-hidroxietano-1,1-difosfónico (HEDP), o bien la sal disódica o la sal tetrasódica de este ácido, el ácido 2-fosfonobutano-1,2,4-tricarboxílico o bien la sal trisódica de este ácido, el ácido etilenodiamina-tetrametileno-fosfónico (EDTMP), el ácido dietilenotriamina-pentametileno-fosfónico (DTPMP) así como sus homólogos superiores. Pueden utilizarse también los correspondientes N-óxidos de los compuestos nitrogenados mencionados. Entre los secuestrantes (quelantes) apropiados se encuentra también el ácido etilenodiamina-N,N'-disuccínico (EDDS). Los secuestrantes mencionados en forma de ácido pueden utilizarse como tales o en forma de sus sales alcalinas, en especial de sus sales sódicas. Es preferida la utilización de mez-

clas de ácidos aminocarboxílicos con ácidos fosfónicos. Los secuestrantes preferidos de metales pesados están presentes en los productos de la invención con preferencia en cantidades del 0,05 % en peso al 1 % en peso, pudiendo estar presentes si se desea en la primera composición parcial y/o en la segunda o en las composiciones parciales adicionales.

5 Los disolventes no acuosos, que pueden utilizarse en los productos de la invención, proceden por ejemplo del grupo de los alcoholes monovalentes, de las alcanolaminas o de los glicóleres, en el supuesto de que sean miscibles con agua en el intervalo de concentraciones previsto para el uso. Los disolventes se eligen con preferencia entre el etanol, n- o i-propanol, los butanoles, el metiléter del etilenglicol, el etiléter del etilenglicol, el propiléter del etilenglicol, el monobutiléter del etilenglicol, el metiléter del dietilenglicol, el etiléter del dietilenglicol, el metil-, etil- o propiléter del propilenglicol, el monometil- o -etil-éter del dipropilenglicol, monometil- o -etil-éter del dipropilenglicol, monometil- o -etil-éter del di-isopropilenglicol, el metoxi-, etoxi- o butoxitriglicol, el 1-butoxi-2-propanol, 3-metil-3-metoxibutanol, el t-butiléter del propilenglicol y las mezclas de estos disolventes. Los disolventes no acuosos pueden utilizarse en los detergentes líquidos de la invención si se desea en cantidades del hasta el 40 % en peso, con preferencia del 0,5 al 20 % en peso y en especial del 1 % en peso al 10 % en peso, en el caso de los disolventes mencionados están incluidas las cantidades de aquellos que al mismo tiempo actúan también como estabilizadores enzimáticos.

20 Como inhibidores de espumación, que pueden utilizarse en los productos de la invención, se toman en consideración por ejemplo los jabones, las parafinas o los aceites de silicona. Se emplean con preferencia los aceites de silicona.

25 Los agentes antirredeposición apropiados, que también se denominan "soil repellents", son por ejemplo los éteres de celulosa, por ejemplo la metilcelulosa y la metilhidroxipropilcelulosa, que llevan una porción de grupos metoxi comprendida entre el 15 y el 30 % en peso y de grupos hidroxipropilo del 1 al 15 % en peso, porcentajes referidos al peso de los éteres de celulosa no iónicos, así como los polímeros del ácido ftálico y/o tereftálico o de sus derivados ya conocidos por el estado de la técnica, en especial los polímeros de tereftalatos de etileno y/o de tereftalatos de polietilenglicol o los derivados modificados aniónicos y/o no iónicos de los mismos. Son especialmente preferidos entre ellos los derivados sulfonados de los polímeros del ácido ftálico y del ácido tereftálico.

30 Los blanqueantes ópticos pueden añadirse a los productos de la invención para eliminar el agrisado y el amarilleo de los materiales textiles tratados. Estos compuestos se absorben en las fibras y producen un aclarado y un efecto de blanqueo aparente, ya que transforman la radiación ultravioleta invisible en luz visible de onda larga, con lo cual la luz ultravioleta absorbida de la radiación solar se reemite en forma de fluorescencia ligeramente azulada y junto con el tono amarillo de la ropa que ha sufrido el agrisado o el amarilleo da la impresión de un color blanco puro. Los compuestos apropiados proceden por ejemplo del grupo de compuestos formado por los ácidos 4,4'-diamino-2,2'-estilbenodisulfónico (ácidos flavónicos), el 4,4'-diestiril-bifenileno, las metilumbeliferonas, la cumarina, la dihidroquinolinona, 1,3-diarilpirazolina, amidas del ácido naftálico, imidas del ácido naftálico, sistemas de benzoxazol, bencisoxazol y bencimidazol así como los derivados de pireno sustituidos por heterociclos. Los blanqueantes ópticos se emplean normalmente en cantidades comprendidas entre el 0,05 y el 0,3 % en peso, porcentajes referidos al producto acabado.

45 Los inhibidores de agrisado tienen la función de mantener en suspensión en el baño la suciedad arrancada de las fibras y, de este modo, impedir que dicha suciedad pueda ser reabsorbida. Para ello son apropiados los coloides solubles en agua, por lo general de naturaleza orgánica, por ejemplo el mucílago, la gelatina, las sales de ácidos etersulfónicos de almidones o de la celulosa o las sales de ésteres ácidos de ácido sulfúrico de la celulosa o del almidón. Son también adecuadas para este fin las poliamidas que llevan grupos ácidos. Pueden emplearse también preparados de almidón solubles y otros de los productos de almidón recién nombrados, p.ej. los almidones degradados, los aldehído-almidones, etc. Puede utilizarse también la polivinilpirrolidona. No obstante, se emplean con preferencia los éteres de celulosa del tipo carboximetilcelulosa (sal Na), metilcelulosa, hidroxialquilcelulosa y los éteres mixtos, por ejemplo la metilhidroxietilcelulosa, metilhidroxipropilcelulosa, metilcarboximetilcelulosa y sus mezclas en cantidad del 0,1 al 5 % en peso, porcentajes referidos al peso del producto.

55 Dado que las estructuras textiles planas, en especial de rayón, fibrana (viscosilla), algodón y sus mezclas, pueden tener tendencia a arrugar, porque las fibras individuales son propensas a orientarse en sentido transversal con respecto a la dirección de las fibras debido a las flexiones, los doblados, las compresiones y los aplastamientos, los productos de la invención podrán contener agentes antiarrugas sintéticos, que de todos modos no se incluirán con preferencia en la primera composición parcial. Entre ellos se cuentan por ejemplo los productos sintéticos basados en ácidos grasos, ésteres de ácidos grasos, amidas de ácidos grasos, alquilolésteres de ácidos grasos, alquilolamidas de ácidos grasos o en alcoholes grasos, que en general hayan reaccionado con óxido de etileno o los productos basados en la lecitina o en ésteres de ácido fosfórico modificados.

65 Para eliminar (controlar) los microorganismos, los productos de la invención podrán contener sustancias activas antimicrobianas. Entre ellas cabe distinguir en función del espectro antimicrobiano y del mecanismo de acción entre bacteriostáticos y bactericidas, fungistáticos y fungicidas, etc. Las principales sustancias de estos grupos son por ejemplo los cloruros de benzalconio, los alquilarilsulfonatos, los fenoles halogenados y el mercuriacetato de fenol,

aunque en los productos de la invención se puede prescindir incluso por completo de estos compuestos.

Las sustancias activas espesantes que pueden emplearse en las composiciones parciales de la invención son por ejemplo las del grupo de los poliuretanos, poliacrilatos, que pueden estar presentes en forma por lo menos parcialmente reticulada, poliacrilamidas y/o polisacáridos o sus derivados. Como sustancia activa espesante de tipo polisacárido se toman en consideración las celulosas carboxiladas y/o alcoxiladas y además los polímeros de sacáridos eventualmente modificados, por ejemplo polímeros de glucosa, galactosa, manosa, gulosa, altrosa, alosa, etc. Se emplea con preferencia un xantano soluble en agua, por ejemplo uno de los productos comerciales suministrados con los nombres de Kelzan[®], Rhodopol[®], Keltrol[®] o Rheozan[®]. Se entiende por xantano un polisacárido que equivale al generado por el género bacteriano *Xanthomonas campestris* en soluciones acuosas de glucosa o de almidón (J. Biochem. Microbiol. Technol. Engineer. vol. 111 pp. 51-63, 1961). Está formado esencialmente por glucosa, manosa, ácido glucurónico y sus productos acetilados y contiene además cantidades menores de ácido pirúvico fijadas químicamente. También es posible la utilización de derivados de polisacáridos solubles en agua, por ejemplo los que pueden obtenerse por oxoalquilación por ejemplo con óxido de etileno, óxido de propileno y/u óxido de butileno, por alquilación por ejemplo con halogenuros de metilo y/o sulfato de dimetilo, por acilación con halogenuros de ácidos carboxílicos o por desacetilación saponificante de los polisacáridos correspondientes. Las sustancias activas espesantes estarán presentes en los productos de la invención con preferencia en cantidades del 0,05 % en peso al 2,5 % en peso, en especial del 0,1 % en peso al 2 % en peso, aunque dicha cantidad no tiene que ser igual de grande en todas las composiciones parciales.

Las distintas composiciones parciales, en especial cuando solamente son dos, se aplican con preferencia en cantidades iguales. Estos puede lograrse de forma simple ajustando la viscosidad de las composiciones parciales y/o el tipo de las aberturas de salida de los compartimentos (cámaras) del recipiente de varios compartimentos, en especial adaptando o ajustando el diámetro de las aberturas de salida, de modo que al usuario del producto le basta con sacar del recipiente de varios compartimentos por simple vertido o por aplastamiento (presión) una cantidad utilizable de detergente líquido, por ejemplo la cantidad necesaria para una operación de lavado de una máquina lavadora. Es preferible que la primera composición parcial y/o cada una de las composiciones parciales ulteriores tengan una viscosidad comprendida entre 700 mPa.s y 1000 mPa.s (medida por ejemplo con un viscosímetro rotativo Brookfield, varilla nº 3, girando a 20 revoluciones por minuto, a temperatura ambiente).

Ejemplos

Las composiciones parciales T1 y T2, que contienen tensioactivos y enzimas, se preparan por simple mezclado de las cantidades de los ingredientes indicados en la tabla siguiente (en % en peso, porcentajes referidos a cada composición parcial). Estas composiciones se envasan en cada caso en un compartimento (cámara) de la botella de polietileno de dos compartimentos iguales (que tienen en cada caso un volumen de 750 ml), mientras que en el segundo compartimento de la botella se envasa en cada caso la misma cantidad de una formulación acuosa P del ácido ftalimidoperoxohexanoico al 5 por ciento en peso (Eureco[®] L, fabricante: Ausimont).

Tabla: composiciones parciales que contienen tensioactivo y enzima [% en peso]

	T1	T2
tensioactivo no iónico I ^{a)}	24	-
tensioactivo no iónico II ^{b)}	-	22,5
tensioactivo aniónico I ^{c)}	16	-
tensioactivo aniónico II ^{d)}	-	40
citrato Na	2	-
fosfonato ^{e)}	0,5	0,6
poliacrilato ^{f)}	1	-
proteasa ^{g)}	1,4	1,6
amilasa ^{h)}	0,1	0,2
celulasa ⁱ⁾	0,04	0,06
glicerina	7,5	1
etanol	1	3,5
propilenglicol	-	5
ácido bórico	1	-
colorante y fragancia	1,5	1,5
agua	hasta 100	hasta 100

a): 1,4-glucósido de alcohol graso C₁₂₋₁₆ y alcohol graso C₁₂₋₁₆ etoxilado 7 veces, en una proporción ponderal 1:5

b): alcohol graso C₁₂₋₁₄ propoxilado 4 veces y etoxilado 5 veces

c): sal sulfato sódico del alcohol graso C₁₂₋₁₄ + 2 EO y sal sulfato sódico de ácidos grasos de aceite de palmiste, en una proporción ponderal de 1:1

d): sal sódica de un (alquilo lineal)bencenosulfonato y sal de etanolamina de ácidos grasos de aceite de palmiste, en una proporción ponderal de 1:1

- e): sal heptasódica del ácido dietileno-triaminapentametileno-fosfónico
- f): Acusol[®] 820
- g): Alcalase[®] 2,5 L
- h): Termamyl[®] 300 L
- i): Carezyme[®] 4500 L

5 Por simple vertido se dosifican en cada caso 100 ml (equivalentes a 50 ml de T1 o de T2 y 50 ml de P) ó 75 ml (equivalentes a 37,5 ml de T1 o de T2 y 37,5 ml de P) de los productos de dos componentes a la cubeta de detergente de una máquina lavadora y se lavan los textiles manchados con suciedades estándar. A título comparativo se realizan ensayos de lavado con las composiciones parciales T1 y T2 provistas de tensioactivo y enzima solas y también con un detergente universal de polvo compacto en las mismas condiciones.

REIVINDICACIONES

1. Composición de detergente líquido, que contiene tensioactivo en cantidades del 7,5 % en peso al 80 % en peso, y que está formada por lo menos por dos composiciones parciales, que contienen agua y se mantienen separadas entre sí, de ellas la primera composición parcial contiene un perácido orgánico y la segunda composición parcial contiene una enzima.
2. Composición de detergente según la reivindicación 1, caracterizada porque la primera composición parcial contiene del 1 % en peso al 25 % en peso, en especial del 2 % en peso al 20 % en peso de perácido orgánico.
3. Composición de detergente según la reivindicación 1 ó 2, caracterizada porque la primera composición parcial contiene el ácido 6-ftalimidoperoxoheptanoico.
4. Composición de detergente según una de las reivindicaciones de 1 a 3, caracterizada porque la primera composición parcial tiene un pH ácido, en especial un pH comprendido entre 2,5 y 6 y con preferencia especial un pH entre 3 y 5.
5. Composición de detergente según una de las reivindicaciones de 1 a 4, caracterizada porque la segunda composición parcial o cualquiera de las composiciones parciales adicionales eventualmente presentes contiene un tensioactivo, en especial un tensioactivo aniónico y/o no iónico.
6. Composición de detergente según la reivindicación 5, caracterizada porque la segunda composición parcial o cualquiera de las composiciones parciales adicionales eventualmente presentes contiene una mezcla de tensioactivo no iónico y aniónico o por lo menos la segunda composición parcial contiene un tensioactivo no iónico y por lo menos otra composición parcial adicional contiene un tensioactivo aniónico.
7. Composición de detergente según la reivindicación 6, caracterizada porque la proporción ponderal entre el tensioactivo aniónico y el tensioactivo no iónico se sitúa entre 10:1 y 1:10, con preferencia entre 7,5:1 y 1:5 y en especial entre 5:1 y 1:2.
8. Composición de detergente según una de las reivindicaciones de 1 a 7, caracterizada porque contiene un tensioactivo en cantidades el 7,5 % en peso al 70 % en peso, con preferencia del 10 % en peso al 60 % en peso y en especial del 12,5 % en peso al % en peso.
9. Composición de detergente según una de las reivindicaciones de 1 a 8, caracterizada porque la segunda composición parcial contiene una proteasa, amilasa y celulasas.
10. Composición de detergente según una de las reivindicaciones de 1 a 9, caracterizada porque la segunda composición parcial es alcalina (básica).
11. Composición de detergente según una de las reivindicaciones de 1 a 10, caracterizada porque está contenida en un recipiente de varios compartimentos (cámaras), el número de compartimentos del recipiente es igual al número de composiciones parciales y en cada uno de los compartimentos está contenida en cada caso solamente una de las composiciones parciales.
12. Combinación de una composición de detergente según una de las reivindicaciones de 1 a 10 y un recipiente varios compartimentos, el número de compartimentos del recipiente es igual al número de composiciones parciales y en cada uno de los compartimentos está contenida en cada caso solamente una de las composiciones parciales.
13. Combinación según la reivindicación 12, caracterizada porque los compartimentos del recipiente de varios compartimentos están separados entre sí y pueden ensamblarse uno junto a otro o bien pueden diseñarse para que formen una sola pieza provista de varias cavidades.
14. Combinación según la reivindicación 12 o 13, caracterizada porque cada uno de los compartimentos tiene por lo menos una salida, en especial exactamente una salida, por la que puede sacarse la composición parcial del compartimento en cuestión.
15. Combinación según una de las reivindicaciones de 12 a 14, caracterizada porque el recipiente de varios compartimentos puede aplastarse (comprimirse).
16. Combinación según una de las reivindicaciones de 12 a 14, caracterizada porque los compartimentos del recipiente están dotados de dispositivos de tipo bomba.
17. Combinación según una de las reivindicaciones de 12 a 16, caracterizada porque los compartimentos del recipiente de varios compartimentos tienen en cada caso por lo menos una boquilla de salida, con preferencia exactamente una boquilla de salida, y porque los canales de la boquilla de salida están dirigidos en sentido paralelo entre

sí, pero en cada caso tienen un estrangulamiento de sección que está dispuesto de forma asimétrica con respecto a la sección de circulación de corriente total.

- 5 18. Combinación según una de las reivindicaciones de 12 a 17, caracterizada porque el recipiente de varios compartimentos se fabrica con un material que tiene características de recuperación y/o tiene un diseño que facilita la recuperación de la forma original.