

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 569 913**

51 Int. Cl.:

C11D 3/37 (2006.01)

C11D 3/386 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **07.07.2009 E 09793939 (1)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **16.03.2016 EP 2310483**

54 Título: **Composición de enzima que comprende partículas poliméricas que contienen enzima**

30 Prioridad:

07.07.2008 EP 08104659

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

13.05.2016

73 Titular/es:

**BASF SE (50.0%)
Carl-Bosch-Strasse 38
67056 Ludwigshafen am Rhein, DE y
NOVOZYMES A/S (50.0%)**

72 Inventor/es:

**MAAS, STEFFEN;
SCHWENDEMANN, VOLKER;
HERRERA TABOADA, LIDCAY;
PFISTNER, HEIKE;
BOECKH, DIETER y
SIMONSEN, OLE**

74 Agente/Representante:

CARPINTERO LÓPEZ, Mario

Observaciones :

Véase nota informativa (Remarks) en el folleto original publicado por la Oficina Europea de Patentes

ES 2 569 913 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

Composición de enzima que comprende partículas poliméricas que contienen enzima

La presente invención se refiere a una composición de enzima que comprende partículas poliméricas que contienen enzima, que es útil para composiciones detergentes destinadas a lavado de ropa o lavado de vajillas.

5 Se sabe que la estabilidad de las enzimas está influenciada por el entorno circundante tras el almacenamiento, ya que los factores químicos o físicos pueden disminuir la estabilidad de la enzima. En particular, la estabilidad de las enzimas en las formulaciones líquidas que comprenden compuestos hostiles frente a proteínas, tales como
 10 detergentes líquidos, es problemática y resulta difícil mantener las enzimas estables en dichas formulaciones líquidas. Un problema particular asociado a los detergentes líquidos es que normalmente contienen enzimas proteolíticas que digieren proteínas, de modo que otras enzimas presentes en el detergente líquido podrían inactivarse por medio de las proteasas, de modo que podría ocurrir proteólisis y autoproteólisis.

El uso de partículas que comprenden una mezcla de polímero y enzima en las formulaciones líquidas en lugar de
 15 productos de enzima líquidos puede tener varias ventajas; es posible mantener los compuestos hostiles frente a enzimas lejos de la enzima hasta que se requiere la actividad de la enzima y es posible evitar que la enzima entre en contacto directo con compuestos en el líquido que activa la enzima. No obstante, las formulaciones líquidas pueden volverse turbias tras la adición de partículas poliméricas que contienen enzima, debido a la ligera dispersión de luz de las partículas relativamente grandes. Puede ser de importancia que las partículas no solo cambien ligeramente el
 20 aspecto de la formulación de líquido tras la adición y que tengan menor tendencia a sedimentar. Además, puede ser de importancia que la enzima se libere en el momento justo, por ejemplo, para un detergente líquido que la enzima se libere tras el contacto con el agua de lavado.

Ha habido diversos intentos para preparar composiciones de enzima apropiadas para formulaciones líquidas tales como detergentes líquidos.

El documento EP 356239 A2 y el documento EP 356240 divulgan perlas poliméricas que contienen enzima, que se
 25 preparan por medio de retirada de agua a partir de una emulsión de agua en aceite (w/o) de una solución acuosa de un polímero soluble en agua tal como poli(ácido acrílico) y una enzima en un líquido inmiscible en agua o por medio de coacervación con formaldehído y urea. El procedimiento de preparación de las partículas poliméricas es tedioso y no permite la preparación de partículas poliméricas de enzima de pequeño tamaño. Aparte de eso, la estabilidad de la enzima no es satisfactoria.

El documento WO 93/22417 A1 describe cápsulas poliméricas que comprenden (a) un ingrediente sensible a
 30 detergente tal como una enzima detergente y (b) un material compuesto polimérico que contiene (i) un núcleo polimérico hidrófobo, formado por medio de polimerización en emulsión de monómeros etilénicamente insaturados, y (ii) un polímero hidrófilo, seleccionado entre polímeros no iónicos sintéticos, polisacáridos, polisacáridos modificados, proteínas, proteínas modificadas, polímeros que portan grupos hidroxilo y polímeros que tienen grupos carboxilo. Los materiales compuestos poliméricos, no obstante, son difíciles de preparar.

El documento US 5.198.353 describe un procedimiento para preparar una dispersión enzimática estabilizada, que
 35 comprende precipitar un polímero soluble en agua tal como poli(alcohol vinílico), polivinilpirrolidona, carboximetilcelulosa, goma guar o poli(ácido carboxílico) a partir de una solución acuosa en presencia de la enzima. La dispersión resulta apropiada para detergentes líquidos enzimáticos. No obstante, la estabilización lograda no es completamente satisfactoria.

El documento WO 02/81616 A1 describe partículas apropiadas que contienen enzima soluble en agua o dispersable
 40 en agua apropiadas para composiciones detergentes, en las que la enzima se dispersa en una matriz que comprende poli(alcohol vinílico). Las partículas son bastantes grandes y, de este modo, resultan difíciles de incorporar a las composiciones detergentes líquidas.

El documento WO 02/96551 A1 describe nano- o microcápsulas que se pueden disolver que comprenden una matriz
 45 coloidal y un polímero que rodea a la matriz. El polímero es un polianfolito, por ejemplo, una proteína que tiene un punto isoeléctrico preferentemente dentro del intervalo de pH 4 a 9. Se sugiere el uso de estas cápsulas para encapsular detergentes para lavado de ropa. El procedimiento para preparar las nano- o micropartículas es tedioso y los polianfolitos resultan caros.

El documento GB 1353317 divulga complejos de enzima-polímero que pueden ser útiles en la formulación de
 50 composiciones para lavado. Los complejos de polímero y enzima comprenden una enzima, en particular una enzima proteolítica, sometida a formación de complejo con un polímero acuoso soluble en álcali que tiene una cadena carbonada lineal o ramificada con grupos carboxílicos ligados a la misma y que también pueden contener otros sustituyentes.

El documento GB 1415301 divulga gránulos que contienen enzimas para su uso en las composiciones detergentes
 55 para lavado de tejidos, que comprenden un núcleo de material portador, que es una sal de metal alcalino inorgánica soluble en agua y sólida, una enzima, fijado al núcleo por medio de un detergente no iónico cohesivo con un punto

de fusión dentro del intervalo de 0-30 ° que envuelve al núcleo y que envuelve la capa externa que comprende un polímero de un mono- o poli(ácido carboxílico) insaturado. El polímero está presente en una cantidad de un 0,1 a un 5 % en peso del gránulo.

5 Por tanto, es un objetivo de la presente invención proporcionar composiciones para enzimas estabilizadores eficaces en formulaciones líquidas que comprenden compuestos hostiles frente a proteínas, tales como detergentes líquidos. Resulta deseable que las composiciones se puedan incorporar de forma sencilla a composiciones detergentes líquidas para lavado de ropa o lavado de vajillas. Cuando se incorporan a formulaciones líquidas, la composición no debería afectar al aspecto de las formulaciones. Además, las composiciones deberían ser fáciles de obtener.

10 Sorprendentemente, se ha descubierto que estos y otros objetivos se solucionan por medio de las composiciones detergentes líquidas para el lavado de ropa o el lavado de vajillas que comprenden al menos una composición de enzima que comprende partículas poliméricas de enzima, en las que las partículas comprenden

(i) al menos una enzima, y

15 (ii) al menos un polímero P, que está seleccionado entre homo- y copolímeros que tienen una cadena principal de C-C, en la que la cadena principal de C-C transporta grupos carboxilo, que pueden estar presentes en forma ácida o en forma neutralizada, y en la que la cadena principal de C-C incluyen al menos un 20 % en peso, por ejemplo de un 20 a un 98 % en peso, basado en el peso total del polímero P (es decir, basado en el peso total de unidades de repetición del polímero P), de unidades de repetición hidrófobas procedentes de monómeros B, en las que los monómeros b tienen una solubilidad en agua de como máximo 30 g/l a 25 °C y

20 en la que el diámetro medio de partícula en volumen de las partículas que contienen enzimas es de 50 nm a 100 µm, en la que el polímero P está seleccionado entre copolímero que tienen una cadena principal de C-C que comprende

a) unidades A polimerizadas de al menos un ácido mono- o dicarboxílico C₃-C₈ monoetilénicamente insaturado polimerizado seleccionado entre ácido acrílico, ácido metacrílico, ácido maleico, ácido itacónico y ácido crotónico y sus mezclas y

25 b) unidades B polimerizadas seleccionadas entre olefinas C₂-C₅₀, compuestos vinilaromáticos, ésteres de alquilo C₂-C₅₀ de ácidos mono-carboxílicos-C₃-C₈, ésteres de bisalquilo C₁-C₅₀ de ácidos dicarboxílicos C₄-C₈, N-alquilamidas-C₂-C₅₀ de ácidos monocarboxílicos C₃-C₈, N-alquil-C₁-C₅₀-N-alquilamidas-C₁-C₅₀ de ácidos monocarboxílicos C₃-C₈, ésteres de vinilo de ácidos alcanóicos C₂-C₅₀, éteres de vinilo y alquilo C₁-C₄₀, N-alquilimidias-C₁-C₄₀ de ácido maleico y sus mezclas

30 en el que la cantidad molar relativa de unidades A polimerizadas con respecto a unidades B polimerizadas es de 1:20 a 10:1.

Por tanto, la presente invención se refiere a composiciones líquidas de enzima detergentes para el lavado de ropa o el lavado de vajillas en forma de partículas que contienen enzimas, en las que las partículas comprenden

i) al menos una enzima, y

ii) al menos un polímero P como se define en la presente memoria.

35 y en las que el diámetro medio de partícula en volumen de las partículas que contienen enzimas es de 50 nm a 100 µm.

40 La composición de enzima de la presente invención tiene diversas ventajas. Las partículas que comprenden una mezcla de polímero P y enzima mejoran la estabilidad durante el almacenamiento de la(s) enzima(s) en las formulaciones líquidas tales como detergentes. Las partículas poliméricas que contienen enzimas se pueden producir fácilmente a partir de preparaciones líquidas de enzimas y además el polímero P se encuentra fácilmente disponible o se puede producir de forma sencilla. Debido a que las partículas son de pequeño tamaño, son prácticamente invisibles en la formulación y no sedimentan. Como la enzima está presente en las partículas, la enzima no está en contacto directo con el entorno y los compuestos sensibles a enzimas del entorno circundante tal como los componentes de un detergente líquido no están en contacto directo con la enzima. Los compuestos sensibles a enzimas podrían ser lípidos frente a lipasas o proteínas frente a proteasas. Aparte de eso, la enzima se libera de forma rápida en el medio donde se supone que trabaja. Con respecto a los detergentes, es importante que la enzima se libere cuando el detergente se diluye con agua durante el procedimiento de lavado. Este queda garantizado por las propiedades del polímero P, que funciona como un sistema de liberación. De este modo, la composición de enzima es apropiada para la incorporación en composiciones detergentes líquidas para lavado de ropa o lavado de vajillas. Por tanto, la invención también se refiere a composiciones líquidas de detergente para el lavado de ropa o el lavado de vajillas.

La composición de enzima de la invención contiene al menos una enzima o una mezcla de enzimas.

La enzima en el contexto de la presente invención puede ser cualquier enzima o combinación de diferentes enzimas. Por consiguiente, cuando se hace referencia a "una enzima" esto, en general, se comprende que incluya una enzima o una combinación de enzimas.

55 La enzima puede ser cualquier enzima disponible comercialmente, en particular una enzima seleccionada entre el

grupo que consiste en proteasas, amilasas, lipasas, celulasas, liasas, oxidoreductasas y sus mezclas. También se incluyen las mezclas de enzimas de la misma clase (por ejemplo, proteasas).

Los tipos de enzimas que preferentemente se incorporan en la composición de la invención incluyen oxidoreductasas (EC 1.-.-.-), transferasas (EC 2.-.-.-), hidrolasas (EC 3.-.-.-), liasas (EC 4.-.-.-), isomerasas (EC 5.-.-.-) y ligasas (EC 6.-.-.-) así como sus mezclas.

Se entiende que las variantes de enzimas (producidas por ejemplo, por medio de técnicas de recombinación) también se incluyen dentro del significado del término "enzima". Ejemplos de dichas variantes de enzima se divulgan, por ejemplo, en el documento EP 251.446 (Genencor), el documento WO 91/00345 (Novo Nordisk), el documento EP 525.610 (Solvay) y el documento WO 94/02618 (Gist-Brocades NV).

Las enzimas se pueden clasificar sobre la base del libro de texto *Enzyme Nomenclature* de NC-IUBMB, 1992), véase también sitio web ENZYME en internet:

<http://www.expasy.ch/enzyme/>. ENZYME es un depósito de información relativa a la nomenclatura de enzimas. Principalmente se basa en las recomendaciones de Nomenclature Committee of the International Union of Biochemistry and Molecular Biology (IUB-MB), Academic Press, Inc., 1992, y describe cada tipo de enzima caracterizada para la cual se ha proporcionado un número EC (Enzyme Commission) (Bairoch A. La base de datos ENZYME, 2000, *Nucleic Acids Res* 28:304-305). Esta nomenclatura de IUB-MB Enzyme se basa en su especificidad de sustrato y ocasionalmente en su mecanismo molecular; tal como una clasificación que no refleja las características estructurales de las tres enzimas.

Otra clasificación de determinadas enzimas de glicosido hidrolasa, tal como endoglucanasa, xilanasas, galactanasa, mananasa, dextranasa y alfa-galactosidasa, en familias basadas en similitudes de secuencia de aminoácidos se ha propuesto hace pocos años. Actualmente se divide en 90 familias diferentes: Véase el sitio web CAZY (ModO) de internet (Coutinho, P.M. & Henrissat, B. (1999) Carbohydrate-Active Enzymes server en URL: <http://afmb.cnrs-mrs.fr/~cazy/CAZY/index.html> (documentos correspondientes: Coutinho, P.M. & Henrissat, B. (1999) Carbohydrate-active enzymes: an integrated database approach. En "Recent Advances in Carbohydrate Bioengineering", H.J. Gillbert, G. Davies, B. Henrissat y B. Svensson eds., The Royal Society of Chemistry, Cambridge, pp. 3-12; Coutinho, P.M. & Henrissat, B. (1999) The modular structure of cellulases and other carbohydrate-active enzymes: an integrated database approach. En "Genetics, Biochemistry and Ecology of Cellulose Degradation", K. Ohmiya, K. Hayashi, K. Sakka, Y. Kobayashi, S. Karita y T. Kimura eds., Uni Publishers Co., Tokio, pp. 15-23).

Oxidoreductasas: Cualquier oxidoreductasa apropiada para su uso en una composición líquida, por ejemplo, peroxidasas u oxidasas tales como lacasas, se puede usar en la presente memoria. Las peroxidasas apropiadas de la presente memoria incluyen las de origen de plantas, bacterias u hongos. Se incluyen los mutantes modificados por vía química o genética. Los ejemplos de peroxidasas apropiadas son los procedentes de una cepa de *Coprinus*, por ejemplo, *C. cinerius* o *C. macrorhizus*, o de una cepa de *Bacillus*, por ejemplo, *B. pumilus*, en particular peroxidasa de acuerdo con el documento WO 91/05858. Las lacasas apropiadas de la presente memoria incluyen las de origen bacteriano o de fúngico. Se incluyen los mutantes modificados por vía química o genética. Los ejemplos de lacasas apropiadas son los que se pueden obtener a partir de una cepa de *Trametes*, por ejemplo, *T. villosa* o *T. versicolor*, o a partir de una cepa de *Coprinus*, por ejemplo, *C. cinereus*, o a partir de *Myceliophthora*, por ejemplo, *M. thermophila*.

Las oxidoreductasas preferidas en el contexto de la invención son peroxidasas (EC. 1.11.1), lacasas (EC 1.10.3.2) y glucosa oxidasas (EC 1.1.3.4)]. Un ejemplo de oxidoreductasa comercialmente disponible (EC 1.-.-.-) es Gluzyme® (enzima disponible a partir de Novozymes A/S). Las oxidoreductasas adicionales se encuentran disponibles a partir de otros suministradores.

Las transferasas preferidas son transferasas en cualquiera de las siguientes sub-clases:

- a. Transferasas que transfieren grupos de un carbono (EC 2.1);
- b. transferasas que transfieren residuos de aldehído o cetona (EC 2.2); aciltransferasas (EC 2.3);
- c. glicosiltransferasas (EC 2.4);
- d. transferasas que transfieren grupos alquilo o arilo, diferentes de grupos metilo (EC 2.5); y
- e. transferasas que transfieren grupos nitrogenados (EC 2.6).

El tipo más preferido de transferasa en el contexto de la invención es una transglutaminasa (proteína-glutamina γ -glutamilttransferasa; EC 2.3.2.13).

Ejemplos adicionales de transglutaminasas apropiadas se describen en el documento WO 96/06931 (Novo Nordisk A/S).

Las hidrolasas preferidas en el contexto de la invención son: esterasas (EC 3.1), en particular hidrolasas de éster carboxílico (EC 3.1.1.-) tal como triglicérol lipasas (EC 3.1.1.3); fitasas (EC 3.1.3.-), por ejemplo 3- fitasas (EC 3.1.3.8) y 6- fitasas (EC 3.1.3.26); glicosidasas (EC 3.2, que se encuentran dentro de un grupo indicado en la presente memoria como "carbohidrasas"), tal como α -amilasas (EC 3.2.1.1.), β -amilasas (EC 3.2.1.2); peptidasas

(EC 3.4.-.-, también conocidas como proteasas); y otras carbonil hidrolasas.

Proteasas: las proteasas apropiadas incluyen los de origen animal, vegetal o microbiano. Se prefiere el origen microbiano. Se incluyen mutantes modificados por vía genética o química. El procedimiento puede ser una proteasa de serina, preferentemente una proteasa microbiana alcalina o una proteasa de tipo tripsina. Los ejemplos de proteasas alcalinas son subtilisinas, especialmente las procedentes de *Bacillus*, por ejemplo, subtilisina Novo, subtilisina Carlsberg, subtilisina 309, subtilisina 147 y subtilisina 168 (descrita en el documento WO 89/06279). Los ejemplos de proteasas de tipo tripsina son tripsina (por ejemplo, de origen porcino o bovino) y proteasa de *Fusarium* descrita en el documento WO 89/06270. En una realización particular de la presente invención, la proteasa es una proteasa de serina. Las proteasas de serina o endopeptidasas de serina (nombre más nuevo) son una clase de peptidasas que se caracterizan por la presencia de un residuo de serina en el centro activo de la enzima.

Proteasas de serina: una proteasa de serina es una enzima que cataliza la hidrólisis de enlaces de péptido, y en la que existe un residuo de serina esencial en el sitio activo (White, Handler y Smith, 1973 "Principles of Biochemistry", Quinta Edición, McGraw-Hill Book Company, NY, pp. 271-272).

Las proteasas de serina bacterianas tienen pesos moleculares en el intervalo de 20.000 a 45.000 Dalton. Experimentan inhibición por medio de diisopropilfluorofosfato. Hidrolizan ésteres terminales simples y son similares en cuanto a actividad a quimotripsina eucariota, también una proteasa de serina. Un término más estrecho, proteasa alcalina, que abarca un sub grupo, refleja el pH elevado óptimo de algunas proteasas de serina, de pH 9,0 a 11,0 (para revisión, véase Priest (1977) *Bacteriological Rev.* 41 711-753).

Subtilasas: se ha propuesto un sub-grupo de las proteasas de serina provisionalmente designado como subtilasas por parte de Siezen et al. (1991), *Protein Eng.*, 4 719-737. Se definen por medio de análisis de homología de más de secuencias de más de 40 amino ácidos de proteasas de serina previamente denominadas como proteasas de tipo subtilisina. Se definió previamente una subtilisina como un proteasa de serina producida por bacterias Gram-positivo u hongos, y de acuerdo con Siezen et al., ahora es un subgrupo de subtilasas. Se ha identificado una amplia variedad de subtilisinas y se ha determinado la secuencia de amino ácidos de un número de subtilisinas. Estas incluyen más de seis subtilisinas de cepas de *Bacillus*, concretamente, subtilisina 168, subtilisina BPN', subtilisina Carlsberg, subtilisina Y, subtilisina amilosacáriticus y mesentericopeptidasa (Kurihara et al. (1972), *J. Biol. Chem.* 247 5629-5631; Wells et al. (1983) *Nucleic Acids Res.* 11 7911-7925; Stahl y Ferrari (1984) *J. Bacteriol.* 159 811-819, Jacobs et al. (1985) *Nucl. Acids Res.* 13 8913-8926; Nedkov et al. (1985) *Biol. Chem. Hoppe-Seyler* 366 421-430, Svendsen et al. (1986) *FEBS Lett.* 196 228-232), una subtilisina procedente de actinomicetales, termitasa procedente de *Thermoactinomyces vulgaris* (Meloun et al. (1985) *FEBS Lett.* 198 195-200) y una subtilisina fúngica, proteinasa K de *Tritirachium album* (Jany y Mayer (1985) *Biol. Chem. Hoppe-Seyler* 366 584-492) para una referencia adicional se ha producido a continuación la Tabla I de Siezen et al.

Las subtilisinas se caracterizan bien desde el punto de vista físico y químico. Además del conocimiento de la estructura principal (secuencia de amino ácidos) de estas enzimas, se han determinado más de 50 estructuras de rayos-X de alta resolución de subtilisinas, que delinean la unión del sustrato, el estado de transición, los productos, al menos tres inhibidores de proteasa diferentes, y definen las consecuencias estructuras para la variación natural (Kraut (1977) *Ann. Rev. Biochem.* 46 331-358).

Un subgrupo de las subtilasas, I-S1, comprende las subtilisinas "clásicas", tales como subtilisina 168, subtilisina BPN', subtilisina Carlsberg (ALCALASE®, Novozymes A/S) y subtilisina DY.

Un subgrupo adicional de las subtilasas I-S2 se reconoce por parte de Siezen et al. (mencionado anteriormente). Se describen las proteasas del sub-grupo I-S2 como subtilisinas altamente alcalinas y comprenden enzimas tales como subtilisina PB92 (MAXACAL®, Gist-Brocades NV), subtilisina 309 (SAVINASE®, Novozymes A/S), subtilisina 147 (ESPERASE®, Novozymes A/S) y elastasa alcalina YaB.

Las mutaciones aleatorias como las de sitio dirigido del gen de subtilasa surgen del conocimiento de las propiedades físicas y químicas de la enzima y contribuyen a la información relativa a la actividad catalítica de subtilasa, especificidad de sustrato, estructura terciaria, etc. (Wells et al. (1987) *Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A.* 84; 1219-1223; Wells et al. (1986) *Phil. Trans. R. Soc. Lond. A.* 317 415-423; Hwang y Warshel (1987) *Biochem.* 26 2669-2673; Rao et al. (1987) *Nature* 328 551-554).

Publicaciones más recientes que abarquen este área son Carter et al. (1989) *Proteins* 6 240-248 que se refieren al diseño de variantes que escinden una secuencia diana específica en un sustrato (posiciones 24 y 64); Graycar et al. (1992) *Annals of the New York Academy of Sciences* 672 71-79 que comenta un número de resultados previamente publicados; y Takagi (1993) *Int. J. Biochem.* 25 307-312 que también revisa los resultados previos.

Los ejemplos de proteasas comercialmente disponibles (peptidasas) incluyen Kannase™, Everlase™, Esperase™, Alcalase®, Neutrase®, Durazym®, Savinase®, Ovozyme®, Phrase®, Pancreatic Tripsin NOVO (PTN), Bio-Feed® Pro y Clear-Lens® Pro (todas disponibles en Novozymes A/S, Bagsvaerd, Dinamarca). Otras proteasas preferidas incluyen las descritas en el documento WO 01/58275 y el documento WO 01/58276.

Otras proteasas comercialmente disponibles incluyen Ronozyme®Pro, Maxatase®, Maxacal®, Maxaperm®, Opticlean®, Propease®, Purafect® y Purafect Ox® (disponible en Genencor International Inc., Gist-Brocades, BASF, o DSM Nutritional Products).

5 Ejemplos de lipasas comercialmente disponibles incluyen Lipex®, Lipoprime®, Lipopan®, Lipolase®, Lipolase®, Ultra, Lipozyme®, Palatase®, Resinase®, Novozyme® 435 y Lecitase® (todas disponibles en Novozymes A/S).

Lipasas: las lipasas apropiadas incluyen las del origen bacteriano o fúngico. Se incluyen los mutantes modificados por vía genética o química.

10 Los ejemplos de lipasas útiles incluyen una Humicola lanuginosa lipasa, por ejemplo, como se describe en EP 258 068 y EP 305 216, una Rhizomucor miehei lipasa, por ejemplo, como se describe en el documento EP 238 023, una lipasa Candida, tal como una lipasa C. antarctica, por ejemplo, la lipasa C. antarctica A o B descrita en el documento EP 214 761, una lipasa de Pseudomonas tal como P. pseudoalcaligenes y lipasa de P. alcali-genes, por ejemplo, como se describe en el documento EP 218 272, una lipasa de P. cepacia, por ejemplo, como se describe en el documento EP 331 376, una lipasa de P. stutzeri, por ejemplo, como se divulga en el documento BP 1.372.034, una lipasa de P. fluorescens, un lipasa de Bacillus, por ejemplo, una lipasa de B. subtilis (Dar-tois et al. (1993), Biochemica et Biophysica acta 1131, 253-260), una lipasa de B. stearothermophilus (documento JP 64/744992) y una lipasa de B. pumilus (documento WO 91/16422).

15 Además, un número de lipasas clonadas puede resultar útil, incluyendo lipasa de Penicillium camembertii descrita por Ya-maguchi et al. (1991), Gene 103, 61-67), la lipasa de Geotricum candidum (Schimada, Y et al., (1989), J. Biochem. 106, 383-388) y varias lipasas de Rhizopus tales como lipasa de R. delemar (Hass, M. J. et al. (1991), Gene 109, 117-113), una lipasa de R. niveus (Kugimiya et al. (1992), Biosci. Biotech. Biochem. 56, 716-719) y una lipasa de R. oryzae.

Otros tipos de enzimas lipolíticas tales como cutinasas también pueden resultar útiles, por ejemplo, una cutinasa derivada de Pseudomonas mendocina como se describe en el documento WO 88/09367, o una cutinasa procedente de Fusarium solani pisi (por ejemplo, descrita en el documento WO 90/09446).

25 Otras lipasas comercialmente disponibles incluyen Lumafast® (lipasa de *Pseudomonas mendocina* de Genencor International Inc.); Lipomax® (lipasa de *Ps. pseudoalcaligenes* de Gist-Brocades/Genencor Int. Inc.; y lipasa de *Bacillus sp.* de Solvay enzymes. Otras lipasas se encuentran disponibles a partir de otros suministradores como Lipasa P "Amano" (Amano Pharmaceutical Co. Ltd.).

30 Amilasas: las amilasas apropiadas (α y/o β) incluyen las de origen bacteriano o fúngico. Se incluyen los mutantes modificados por vía química o genética. Las amilasas incluyen, por ejemplo, α -amilasas obtenidas a partir de una cepa especial de *B. licheniformis*, descrita con más detalle en la Memoria Descriptiva de la Patente Británica N.º 1.296.839. Las amilasas comercialmente disponibles son Duramyl™, Termamyl™, Fungamyl™ y BAN™ (disponibles en Novozymes A/S) y Rapidase™ y Maxamyl™ (disponibles en Gist-Brocades).

35 Celulasas: las celulasas apropiadas incluyen las de origen bacteriano o fúngico. Se incluyen mutantes modificados por vía química o genética. Las celulasas apropiadas se divulgan en el documento US 4.435.307, que divulga celulasas fúngicas producidas a partir de *Humicola insolens*. Las celulasas especialmente apropiadas son las celulasas que tienen ventajas de cuidado de color. Ejemplos de dichas celulasas son las celulasas descritas en la solicitud de patente Europea N.º 0 495 257.

40 Los ejemplos de fitasas comercialmente disponibles incluyen las series de producto Bio-Feed™ Phytase (Novozymes), Ronozyme™ P (DSM Nutritional Products), Natuphos™ (BASF), Finase™ (AB Enzymes) y Phyzyme™ (Danisco). Otras fitasas preferidas incluyen las descritas en el documento WO 98/28408, WO 00/43503 y WO 03/066847.

45 En el presente contexto, el término "carbohidrasa" se usa para indicar no solo enzimas capaces de romper las cadenas de carbohidrato (por ejemplo, almidones o celulosa) de estructuras de anillo específicamente de cinco y seis miembros (es decir, glicosidasas, EC 3.2), sino también enzimas capaces de isomerizar carbohidratos, por ejemplo, estructuras de anillo de seis miembros tales como D-glucosa hasta estructuras de anillo de cinco miembros tales como D-fructosa.

50 Las carbohidrasas de relevancia incluyen las siguientes: (números EC entre paréntesis): α -amilasas (EC 3.2.1.1), β -amilasa (EC 3.2.1.2), glucan 1,4- α -galactosidasas (EC 3.2.1.3), endo-1,4-beta-glucanasa (celulasas, EC 3.2.1.4), endo-1,3(4)- β -glucanasas (EC 3.2.1.6), endo-1,4- β -xilanasas (EC 3.2.1.8), dextranasas (EC 3.2.1.11), quitinasas (EC 3.2.1.14), poligalacturonasas (EC 3.2.1.15), lisozimas (EC 3.2.1.17), glucosidasas (EC 3.2.1.21), α -galactosidasas (EC 3.2.1.22), β -galactosidasas (EC 3.2.1.23), amilo-1,6-glucosidasas (EC 3.2.1.33), xilan 1,4- β -xilosidasas (EC 3.2.1.37), glucan endo-1,3- β -D-glucosidasas (EC 3.2.1.39), α -dextrin endo-1,6- α -glucosidasas (EC 3.2.1.41), sacarosa α -glucosidasas (EC 3.2.1.48), glucan endo-1,3- α -glucosidasas (EC 3.2.1.59), glucan 1,4- β -glucosidasas (EC 3.2.1.74), glucan endo-1,6- β -glucosidasas (EC 3.2.1.75), galactanasas (EC 2.3.1.89), arabin endo-1,5- α -L-arabinosidasas (EC 3.2.1.99), lactasas (EC 3.2.1.108), quitosanasas (EC 3.2.1.132) y xilosa isomerasas (EC

5.3.1.5).

Ejemplos de carbohidrasas comercialmente disponibles incluyen Alpha-Gal®, Bio-Feed® Alpha, Bio-Feed® Beta, Bio-Feed® Plus, Bio-Feed® Wheat, Bio-Feed® Z, Novozyme® 188, Carezyme®, Celluclast®, Cellusoft®, Celluzyme®, Ceremyl®, Citrozyme®, Denimax®, Dezyme®, Dextrozyme®, Duramyl®, Energex®, Finizym®, Fungamyl®, Gamanase®, Glucanex®, Lactozym®, Liquezyme®, Maltogenase®, Natalase®, Pentopan®, Pectinex®, Promozyme®, Pulpzyme®, Novamyl®, Termamyl®, AMG® (Amyloglucosidase Novo), Maltogenase®, Sweetzyme® y Aquazym® (todas disponibles en Novozymes A/S). Carbohidrasas adicionales se encuentran disponibles a partir de otros suministradores, tales como las series de producto Roxazyme® y Ronozyme® (DSM Nutritional Products), las series de producto Avizyme®, Porzyme® y Grindazyme® (Danisco, Finnfeeds) y Natugrain® (BASF), Purastar® y Purastar® OxAm (Genencor).

Otras enzimas comercialmente disponibles incluyen Mannaway®, Pectaway®, Stainzyme® y Renozyme®.

La composición de la invención preferentemente comprende una proteasa (EC 3.4.-.-), en particular una proteasa de serina. En una realización particular, una composición que comprende dos o más enzimas en la que la primera enzima es una proteasa y la segunda enzima está seleccionada entre el grupo que consiste en glucosidasas (EC 3.2.-.-), en particular amilasas (EC 3.2.1.1 y 3.2.1.2) y celulasas (3.2.1.4), hidrolasas de éster carboxílico (EC 3.1.-.-) tales como lipasas (EC 3.1.1.-), en particular lipasas de triacilglicerol (EC 3.1.1.3), liasas y oxidoreductasas. En una realización más particular la segunda enzima es una lipasa, en particular una triacilglicerol lipasa.

Las partículas que contienen enzima comprenden al menos un polímero P como se define en la presente memoria. El polímero P tiene una cadena principal de C-C que transporta grupos carboxilo (COOH) y que incluye unidades de repetición hidrófobas que proceden de monómeros B que tienen una solubilidad en agua de como máximo 30 g/l, preferentemente como máximo 10 g/l, en particular como máximo 5 g/l y especialmente como máximo 1 g/l a 25 °C. Preferentemente, el polímero P es el único polímero sintético presente en la composición en las partículas que contienen enzima o cantidades hasta al menos un 90 % en peso del peso total de los polímeros sintéticos presentes en la composición y, de este modo, en las partículas que contienen enzimas.

Los grupos carboxilo del polímero P pueden estar unidos a la cadena principal polimérica de forma directa, es decir, por medio de un enlace sencillo, o por medio de un radical bivalente tal como un resto alquileo-C₁-C₄ (por ejemplo, CH₂ o CH₂-CH₂) o un resto de fórmula -C(O)-O-Alk-, en el que Alk es un alquileo-C₂-C₄ lineal o ramificado tal como 1,2-etanodilo, 1,3-propanodilo, 1,4-butanodilo, 2-metilpropan-1,2-diilo y en el que el grupo carbonilo está ligado a la cadena principal del polímero. Preferentemente, los grupos carboxilo están ligados directamente a la cadena principal C-C.

Los grupos carboxilo pueden estar presentes en forma ácida (COOH) o en forma neutralizada, es decir, en forma aniónica. El polímero P entonces comprende contraiones que sirven para la electro neutralidad del polímero. Los contra iones apropiados incluyen iones de metal alcalino tales como iones de sodio o potasio, NH₄⁺ e iones de amonio orgánico tales como mono-, di-, tri- y tetralquilamonio, en el que cada uno de los restos alquilo puede tener de 1 a 40 átomos de carbono y preferentemente en total de 1 a 40 átomos de carbono, y en el que los restos alquilo pueden ser no sustituidos o sustituidos por un grupo hidroxilo o restos que tienen de 1 a 40 átomos de carbono pueden estar interrumpidos por uno o más, es decir, 1, 2, 3, 4, 5 o 6 átomos de oxígeno no adyacentes.

La cantidad de grupos hidroxilo generalmente se escoge de forma que el número de ácido, es decir, el número total de grupos carboxilo neutralizables sea de 10 a 70 mg de KOH por gramo de polímero P, en particular de 30 a 600 mg de KOH por gramo de polímero P o de 50 a 500 mg de KOH por gramo de polímero P.

Resulta evidente para la persona experta, que la cadena principal de C-C del polímero P generalmente se forma por medio de repetición de C-C, lo cual corresponde a monómeros polimerizados que tienen un doble enlace C=C. Tras la polimerización de los monómeros que forman el polímero P, los dobles enlaces C=C polimerizados de los monómeros forman la cadena principal C-C del polímero P. De este modo, las unidades de repetición del polímero P generalmente corresponden a los monómeros polimerizados cuando se prepara el polímero P. De este modo, las expresiones "unidades de repetición", "unidades de monómeros polimerizados", "unidades procedentes de monómeros" y "unidades de repetición procedentes de monómeros (polimerizados)", tal y como se usan en la presente memoria, son sinónimas.

Los grupos carboxilo son normalmente parte de monómeros polimerizados A que forman (una determinada parte de) la cadena principal C-C del polímero P, es decir, los grupos carboxilo presentes como parte de las unidades de repetición de la cadena principal C-C del polímero P, que procede de los monómeros A. Estos monómeros A generalmente están monoetilénicamente insaturados y transportan al menos un grupo carboxilo. Los monómeros apropiados A incluyen ácidos monocarboxílicos monoetilénicamente insaturados que tienen de 3 a 8 átomos de carbono tales como ácido acrílico, ácido metacrílico, ácido crotónico, ácido 2-vinilacético, ésteres de ácido acrílico o ácido metacrílico con ácido glicólico. Los monómeros A apropiados también incluyen ácidos dicarboxílicos monoetilénicamente insaturados que tienen de 4 a 8 átomos de carbono, tales como ácido fumárico, ácido maleico, ácido itacónico y ácido citracónico. Los monómeros A pueden también incluir mezclas de los monómeros anteriormente mencionados.

- Una persona experta apreciará fácilmente, que en la preparación de los polímeros P, en lugar de los monómeros A de ácido carboxílico anteriormente mencionados o una combinación de los mismos, se pueden usar los correspondientes anhídridos tales como anhídrido de ácido acrílico, anhídrido de ácido metacrílico, anhídrido de ácido maleico o anhídrido de ácido itacónico. En este caso, el polímero obtenido de forma principal se somete a hidrólisis, con el fin de convertir los grupos anhídrido en grupos carboxilo.
- La cantidad de monómeros A del polímero P es generalmente de un 2 a un 80 % en peso, preferentemente de un 3 a un 70 % en peso, en particular de un 5 a un 60 % en peso, basado en el peso total de las unidades de repetición del polímero P que corresponde al peso total del polímero P.
- La cadena principal C-C del polímero P también incluye unidades de repetición hidrófobas procedentes de los monómeros B, es decir, los monómeros B polimerizados forman otra parte de las unidades de repetición de la cadena principal C-C del polímero P. En combinación con los grupos carboxilo, las unidades de repetición procedentes de los monómeros B hacen que el polímero B sea vuelva anfífilo.
- Las unidades de repetición hidrófobas pueden ser unidades de repetición de hidrocarburos que generalmente tienen de 2 a 200, en particular de 2 a 100 y más preferentemente de 2 a 50 átomos de carbono, incluyendo los 2 átomos de carbono que forman la cadena principal C-C.
- Las unidades de repetición hidrófobas pueden también ser unidades de repetición que comprenden al menos un heteroátomo (por ejemplo, 1, 2, 3 o 4 heteroátomos), que está(n) preferentemente seleccionado entre O y N y al menos un radical de hidrocarburo no polimerizable que tiene al menos 1, en particular al menos 2 átomos de carbono, por ejemplo de 1 a 200, en particular de 2 a 100 y más preferentemente de 2 a 50 átomos de carbono. En este caso, el resto de hidrocarburo está ligado a la cadena principal de C-C del polímero por medio de un resto de heteroátomo tal como O, N, C(O)O (=carboxilo), C(O)N (carboxamida) o C(O)NC(O) (carboximida cíclica o acíclica). El radical de hidrocarburo no polimerizable puede ser un alquilo lineal o ramificado que tiene de 1 a 20 átomos de carbono, preferentemente de 2 a 100 átomos de carbono, en particular de 2 a 50 carbonos, cicloalquilo que tiene de 5 a 10 átomos de carbono, que está opcionalmente sustituido por 1, 2, 3 radicales alquilo que tienen de 1 a 20 átomos de carbono y arilo tal como fenilo o naftilo, que está opcionalmente sustituido por 1, 2, 3 radicales alquilo que tienen de 1 a 20 átomos de carbono.
- El término C_n-C_m , según se usa en la presente memoria, indica el número de átomos de carbono en el radical respectivo.
- El término "alquilo", según se usa en la presente memoria, se refiere a radicales alquilo lineales o ramificados, incluyendo alquilo C_1-C_{20} tal como metilo, etilo, propilo, isopropilo, n-butilo, 2-butilo, terc-butilo, n-hexilo, n-heptilo, n-octilo, 1,1,3,3-tetrametilbutilo, 2-etil-hexilo, nonilo, n-decilo, dodecilo, tridecilo, tetradecilo, pentadecilo, hexadecilo, heptadecilo, octadecilo, eicosilo, docosilo, lignocerilo, melisinilo, etc.
- La cantidad de unidades de repetición del polímero P es de al menos un 20 % en peso, preferentemente al menos un 30 % en peso, en particular al menos un 40 % en peso, basado en el peso total de las unidades de repetición del polímero P (que corresponden al peso total del polímero P). La cantidad total de unidades de repetición del polímero P generalmente es de un 20 a un 98 % en peso, preferentemente de un 30 a un 97 % en peso y en particular de un 40 a un 95 % en peso, del peso total del polímero P.
- Las unidades de repetición hidrófobas procedentes de los monómeros B hidrófobos polimerizados. Los monómeros B hidrófobos tienen una solubilidad en agua reducida que generalmente no supera 30 g/l a 25 °C. En particular, la solubilidad en agua de los monómeros B hidrófobos no supera 10 g/l, en particular 5 g/l y especialmente 1 g/l a 25 °C. Los monómeros B hidrófobos pueden ser prácticamente insolubles en agua (es decir, la solubilidad se encuentra por debajo del límite de detección) o tienen una solubilidad en agua de al menos 10^{-5} g/l a 25 °C.
- Estos monómeros B hidrófobos generalmente están seleccionados entre el grupo que consiste en monómeros de hidrocarburo monoetilénicamente insaturados que tienen al menos 2 átomos de carbono y monómeros no iónicos monoetilénicamente insaturados que tienen un doble enlace C=C polimerizable, al menos un heteroátomo (por ejemplo, 1, 2, 3 o 4 heteroátomos), que está(n) preferentemente seleccionado(s) entre O y N, y al menos un radical de hidrocarburo no polimerizable que tiene al menos 1, en particular al menos 2 átomos de carbono, por ejemplo, de 1 a 200 átomos de carbono, en particular de 2 a 100 átomos de carbono o de 3 a 100 átomos de carbono y más preferentemente de 2 a 50 átomos de carbono o de 3 a 50 átomos de carbono como se ha definido con anterioridad.
- Los monómeros hidrófobos pueden también estar seleccionados entre monómeros monoetilénicamente insaturados que tienen un grupo carboxilo y al menos un radical de hidrocarburo no polimerizable que tiene al menos 2, en particular al menos 4 átomos de carbono, por ejemplo, de 2 a 200, en particular de 4 a 100, y más preferentemente de 4 a 50 átomos de carbono, como se ha definido con anterioridad. Por supuesto, los monómeros B también pueden estar seleccionados entre mezclas de al menos un monómero de hidrocarburo con al menos un monómero adicional seleccionado entre los monómeros no iónicos monoetilénicamente insaturados anteriormente mencionados que tienen al menos un heteroátomo y entre los monómeros monoetilénicamente insaturados anteriormente mencionados que tienen un grupo carboxilo y al menos un radical de hidrocarburo no polimerizable.
- Los monómeros de hidrocarburo apropiados comprenden un enlace doble C-C, que forma parte de la cadena

principal C-c y opcionalmente uno o más, por ejemplo, 1 o 2 radicales de hidrocarburo adicionales tales como un alquilo lineal o ramificado que tiene preferentemente de 1 a 98 átomos de carbono, en particular de 1 a 48 átomos de carbono.

5 Los monómeros de hidrocarburo apropiados incluyen olefinas, en particular α -olefinas que tienen preferentemente de 2 a 100 átomos de carbono, en particular de 2 a 50, cuyos ejemplos incluyen etileno, propeno, 1-buteno, 2-buteno, isobuteno, 1-penteno, 1-hexeno, 1-hepteno, 1-octeno, disobuten (=2-metil-4,4-dimetil-1-penteno), 1-noneno, 1-deceno, 1-undeceno, 1-dodeceno, 1-tetradeceno, 1-hexadeceno, 1-octadeceno, 1-eicoseno, 1-docoseno, 1-tetracoseno, 1-heoxacoseno, 1-octacoseno y sus mezclas, en particular mezclas técnicas de α -olefinas-C₁₂, α -olefinas-C₁₆, α -olefinas-C₁₈, α -olefinas-C₂₀₋₂₄ y α -olefinas-C₁₈₋₂₄ y también oligómeros de olefinas-C₄-C₁₀ que tienen un doble enlace polimerizable, en particular un doble enlace de vinilo o vinilideno, incluyendo los ejemplos de oligómeros oligobutenos y oligoisobutenos que tienen un peso molecular (medio expresado en número) de 140 a 2000 dalton, en forma particular. Los monómeros de hidrocarburos apropiados incluyen monómeros vinilaromáticos tales como estireno y α -metilestireno, y estirenos sustituidos tales como 2-metilestireno, 4-metilestireno, 2-(n-butil)estireno, 4-(n-butil)estireno, 2-(terc-butil)estireno, 4-(terc-butil)estireno, 2-(n-decil)estireno y 2-(n-decil)estireno.

15 Los monómeros monoetilénicamente insaturados no iónicos apropiados que tienen al menos un heteroátomo, que preferentemente está seleccionado entre O y N, y al menos un radical de hidrocarburo no polimerizable que tiene al menos 1, en particular al menos 2 átomos de carbono incluyen:

- alquilésteres C₂-C₅₀ de ácidos monocarboxílicos C₃-C₈, en particular ésteres de ácido acrílico o ácido metacrílico tal como (met)acrilato de etilo, (met)acrilato de n-propilo, (met)acrilato de isopropilo, (met)acrilato de n-butilo, (met)acrilato de sec-butilo, (met)acrilato de terc-butilo, (met)acrilato de n-hexilo, (met)acrilato de n-heptilo, (met)acrilato de n-octilo, (met)acrilato de 1,1,3,3-tetrametilbutilo, (met)acrilato de 2-etilhexilo, (met)acrilato de n-nonilo, (met)acrilato de n-decilo, (met)acrilato de n-undecilo, (met)acrilato de tridecilo, (met)acrilato de miristilo, (met)acrilato de pentadecilo, (met)acrilato de palmitilo, (met)acrilato de heptadecilo, (met)acrilato de nonadecilo, (met)acrilato de araquinilo, (met)acrilato de behenilo, (met)acrilato de lignocerilo, (met)acrilato de cerotinilo, (met)acrilato de melisinilo, (met)acrilato de estearilo, (met)acrilato de laurilo;

25 bis-alquilésteres-C₁-C₅₀ de ácidos dicarboxílicos-C₄-C₈, en particular ésteres de ácido fumárico, ácido maleico o ácido itacónico tales como maleinato de dimetilo, dimetilfumarato, maleinato de dibutilo, fumarato de dibutilo, dihexilmaleinato, dihexilfumarato, dioctilmaleinato y dioctilfumarato,

30 N-alquilamidas-C₂-C₅ de ácidos monocarboxílicos-C₃-C₈, en particular N-alquilamidas de ácido acrílico o metacrílico tal como N-etil (met)acrilamida, N-n-propil (met)acrilamida, N-isopropil (met)acrilamida, N-n-butil (met)acrilamida, N-sec-butil (met)acrilamida, N-terc-butil (met)acrilamida, N-n-hexil (met)acrilamida, N-n-heptil (met)acrilamida, N-n-octil (met)acrilamida, N-1,1,3,3-tetrametilbutil (met)acrilamida, N-2-etilhexil (met)acrilamida, N-n-nonil (met)acrilamida, N-n-decil (met)acrilamida, N-n-undecil (met)acrilamida, N-tri-decil (met)acrilamida, N-miristil (met)acrilamida, N-pentadecil (met)acrilamida, N-palmitil (met)acrilamida, N-heptadecil (met)acrilamida, N-nonadecil (met)acrilamida, N-araquinil (met)acrilamida, N-behenil (met)acrilamida, N-lignoceril (met)acrilamida, N-cerotinil (met)acrilamida, N-melisinil (met)acrilamida, N-estearil (met)acrilat, N-lauril (met)acrilamida;

35 N-alquil-C₁-C₅₀-N-alquil-amidas-C₁-C₅₀ de ácidos monocarboxílicos C₃-C₈ en particular N-alquil-N-alquilamidas de ácido acrílico o ácido metacrílico tales como N-metil-N-etil (met)acrilamida, N-metil-N-n-propil (met)acrilamida, N-metil-N-isopropil (met)acrilamida, N-metil-N-n-butil (met)acrilamida, N-metil-N-sec-butil (met)acrilamida, N-metil-N-terc-butil (met)acrilamida, N-metil-N-n-hexil (met)acrilamida, N-metil-N-n-heptil (met)acrilamida, N-metil-N-n-octil (met)acrilamida, N-metil-N-1,1,3,3-tetrametilbutil (met)acrilamida, N-metil-N-2-etilhexil (met)acrilamida, N-metil-N-n-nonil (met)acrilamida, N-metil-N-n-decil (met)acrilamida, N-metil-N-n-undecil (met)acrilamida, N-metil-N-tridecil (met)acrilamida, N-metil-N-miristil(met)acrilamida, N-metil-N-pentadecil (met)acrilamida, N-metil-N-palmitil(met)acrilamida, N-metil-N-heptadecil(met)acrilamida, N-metil-N-nonadecil(met)acrilamida, N-metil-N-araquinil(met)acrilamida, N-metil-N-behenil(met)acrilamida, N-metil-N-lignoceril(met)acrilamida, N-metil-N-cerotinil(met)acrilamida, N-metil-N-behenil(met)acrilamida, N-metil-N-lignoceril(met)acrilamida, N-metil-N-cerotinil(met)acrilamida, N-metil-N-melisinil (met)acrilamida, N-metil-N-estearil (met)acrilat, N-metil-N-lauril (met)acrilamida;

45 vinilésteres de ácidos alcanóicos-C₂-C₅₀, tales como acetato de vinilo, propionato de vinilo, butirato de vinilo, pivalato de vinilo, laurato de vinilo, miristato de vinilo, estearato de vinilo y ésteres versáticos de vinilo;

50 alquiléteres-C₁-C₄₀ de vinilo, tales como viniléter de metilo, viniléter de etilo, viniléter de propilo, viniléter de isopropilo, viniléter de n-butilo, viniléter de 2-butilo, viniléter de terc-butilo, viniléter de n-hexilo, viniléter de n-heptilo, viniléter de n-octilo, viniléter de 1,1,3,3-tetrametilbutilo, viniléter de 2-etilhexilo, viniléter de nonilo, viniléter de hexadecilo, viniléter de heptadecilo, viniléter de octadecilo, viniléter de eicosilo, viniléter de docosilo, viniléter de lignocerilo, viniléter de melisinilo;

55 N-alquilimidias-C₁-C₄₀ de ácido maleico tales como N-metil maleimida, N-etil maleimida, N-propil maleimida, N-isopropil maleimida, N-n-butil maleimida, N-2-butil maleimida, N-terc-butil maleimida, N-n-hexil maleimida, N-n-heptil maleimida, N-n-octil maleimida, N-1,1,3,3-tetrametilbutil maleimida, N-2-etilhexil maleimida, N-nonil maleimida, N-n-decil maleimida, N-dodecil maleimida, N-tridecil maleimida, N-tetradecil maleimida, N-pentadecil maleimida, N-hexadecil maleimida, N-heptadecil maleimida, N-octadecil maleimida, N-eicosil maleimida, N-docosil maleimida, N-lignoceril maleimida, N-melisinil maleimida;

y sus mezclas.

Los monómeros monoetilénicamente insaturados apropiados que tienen un grupo carboxilo y al menos un radical de hidrocarburo polimerizable que tienen al menos 2, en particular al menos 4 átomos de carbono, por ejemplo, de 2 a 200, en particular de 4 a 100 y más preferentemente de 4 a 50 átomos de carbono, incluyen por ejemplo los monoésteres de ácidos dicarboxílicos-C₄-C₈ monoetilénicamente insaturados, por ejemplo monoésteres de ácido maleico o ácido fumárico con alcoholes, y monocarboxamidas de ácidos dicarboxílicos-C₄-C₈ monoetilénicamente insaturados, por ejemplo, monocarboxamidas de ácido maleico o ácido fumárico con alquilaminas o dialquilaminas. Los ejemplos incluyen en particular los monoésteres de ácido maleico o ácido fumárico con alcoholes-C₂-C₄₀ tales como maleinato de mono-n-butilo, maleinato de mono-2-butilo, maleinato de mono-n-hexilo, maleinato de mono-n-heptilo, maleinato de mono-n-octilo, maleinato de 1,1,3,3-tetrametilbutilo, maleinato de mono-2-etilhexilo, maleinato de mono-nonilo, maleinato de mono-n-decilo, maleinato de mono-dodecilo, maleinato de mono-tridecilo, maleinato de mono-tetradecilo, maleinato de mono-pentadecilo, maleinato de mono-hexadecilo, maleinato de mono-heptadecilo, maleinato de mono-octadecilo, maleinato de mono-eicosilo, maleinato de mono-docosilo, fumarato de mono-n-butilo, fumarato de mono-n-hexilo, fumarato de mono-n-heptilo, fumarato de mono-n-octilo, fumarato de mono-1,1,3,3-tetrametilbutilo, fumarato de mono-2-etilhexilo, fumarato de mono-nonilo, fumarato de mono-n-decilo, fumarato de mono-dodecilo, fumarato de mono-tridecilo, fumarato de mono-tetradecilo, fumarato de mono-pentadecilo, fumarato de mono-hexadecilo, fumarato de mono-heptadecilo, fumarato de mono-octadecilo, fumarato de mono-eicosilo y fumarato de mono-docosilo, así como también monocarboxamidas de ácido maleico o ácido fumárico con alquilaminas-C₂-C₄₀ o di-alquilaminas-C₁-C₄₀.

Los polímeros P también pueden contener unidades polimerizadas adicionales de monómeros C, que son diferentes de los monómeros A y B anteriormente mencionados. Los monómeros C adicionales apropiados incluyen monómeros monoetilénicamente insaturados, que preferentemente son neutros y preferentemente tienen una solubilidad en mayor, que normalmente es mayor de 50 g/l a 25 °C. Los monómeros C apropiados incluyen

- acrilonitrilo, metacrilonitrilo, metilacrilato,
- ésteres de hidroxialquilo-C₂-C₄ de ácidos de ácidos mono- y dicarboxílicos-C₃-C₈ monoetilénicamente insaturados, en particular los ésteres de hidroxialquilo-C₂-C₄ de ácido acrílico y ácido metacrílico, tales como acrilato de 2-hidroxietilo, acrilato de 3-hidroxipropilo, acrilato de 2-hidroxipropilo, acrilato de 4-hidroxibutilo, metacrilato de 2-hidroxietilo, metacrilato de 3-hidroxipropilo, metacrilato de 2-hidroxipropilo y metacrilato de 4-hidroxibutilo;
- N-vinilactamas, en particular las que tienen de 5 a 8 átomos de anillo, tales como N-vinilpirrolidona, N-vinilpiperidona, N-vinilmorfolinona y N-vinilcaprolactama,
- N-vinilamidas de ácido carboxílico alifático que tienen de 1 a 6 y en particular de 1 a 4 átomos de carbono, tales como N-vinilformamida, N-vinilacetamida y N-vinil-propionamida;
- amidas, hidroxialquilamidas-C₁-C₄ y alquilo-C₁-C₄-alquilamidas-C₁-C₄ de ácidos monocarboxílicos-C₃-C₈ monoetilénicamente insaturados, tales como acrilamida; metacrilamida; N-(metoximetil)(met)acrilamida, N-(etoximetil)-(met)acrilamida, N-(2-metoxietil)(met)acrilamida, N-(2-etoxietil)-(met)acrilamida y similares;
- monómeros monoetilénicamente insaturados con grupos de poliéter, en particular con grupos de óxido de polialquilen-C₂-C₄, especialmente con grupos de poli(óxido de etileno), en los que los grupos de poliéter preferentemente tienen un peso molecular (medio expresado en número) dentro del intervalo de 100 a 5000. Estos incluyen, en particular, los éteres vinílicos y alifáticos de poli-alquilen-C₂-C₄-glicoles, y los mono- y diésteres de ácidos mono-C₃-C₈ y dicarboxílicos-C₄-C₈ monoetilénicamente insaturados con polialquilen-C₂-C₄-glicoles, en particular los monoésteres acrílico y metacrílico de dichos poli-alquilen-C₂-C₄ glicoles.

La cantidad de unidades polimerizadas de monómeros C generalmente no es mayor de un 20 % en peso, en particular no supera un 10 % en peso, basado en el peso del polímero P.

De acuerdo con la invención, el polímero P es un copolímero que comprende unidades polimerizadas (es decir, unidades de repetición) A de al menos un monómero A monoetilénicamente insaturado que tienen uno o más grupos carboxilo como se ha definido anteriormente y unidades polimerizadas (es decir, unidades de repetición) B de al menos un monómero B hidrófobo como se ha definido con anterioridad. En los polímeros P, la proporción molar de unidades A polimerizadas con respecto a unidades B polimerizadas, y de este modo la relación molar de monómeros A polimerizadas con respecto a monómeros B polimerizados es generalmente de 1:20 a 10:1, preferentemente de 1:20 a 5:1, en particular de 1:15 a 5:1, especialmente de 1:10 a 2:1. En los polímeros P preferidos, la relación en peso de unidades A polimerizadas con respecto a unidades B polimerizadas, y de este modo la relación en peso de monómeros A polimerizados con respecto a monómeros B polimerizados es generalmente de 2:98 a 80:20, en particular de 3:97 a 70:30 y más preferentemente y de 5:95 a 60:40. Preferentemente, la cantidad total de unidades A polimerizadas y unidades B polimerizadas, y de este modo la cantidad total de monómeros A polimerizados y monómeros B polimerizados constituye al menos un 80 % en peso, en particular al menos un 90 % en peso y más preferentemente al menos un 95 % en peso del polímero P. De forma particularmente preferida, los monómeros A polimerizados y los monómeros B polimerizados juntos constituyen al menos un 99 % en peso del polímero P o son únicamente los monómeros que forman el polímero P. Los polímeros P especialmente preferidos consisten en unidades de repetición A y B.

De acuerdo con la invención, los monómeros A están seleccionados entre ácido acrílico, ácido metacrílico, ácido maleico, ácido itacónico y ácido crotonico, y en particular ácido acrílico, ácido metacrílico y ácido maleico. La persona experta apreciará de forma sencilla que, en la preparación de los polímeros P, en lugar de los monómeros A

de ácido carboxílico anteriormente mencionados o en combinación con ellos, se pueden usar los correspondiente anhídridos tales como anhídrido de ácido acrílico, anhídrido de ácido metacrílico, anhídrido de ácido maleico o anhídrido de ácido itacónico. En este caso, el polímero obtenido de forma principal se somete a hidrólisis, con el fin de convertir los grupos anhídrido en grupos carboxilo.

5 De acuerdo con la invención, los monómeros B están seleccionados entre olefinas-C₂-C₅₀, compuestos vinilaromáticos, alquilésteres-C₂-C₅₀ de ácidos monocarboxílicos-C₃-C₈, bisalquilésteres-C₁-C₅₀ de ácidos dicarboxílicos-C₄-C₈, N-alquilamidas-C₂-C₅₀ de ácidos monocarboxílicos-C₃-C₈, N-alquil-C₁-C₅₀-N-alquilamidas-C₁-C₅₀ de ácidos monocarboxílicos-C₃-C₈ y vinilésteres de ácidos alcanóicos-C₂-C₅₀, vinil-alquilésteres-C₁-C₄₀, N-alquilimidias-C₁-C₄₀ de ácido maleico y sus mezclas. En particular, los monómeros B están seleccionados entre
10 olefinas-C₂-C₅₀, compuestos vinilaromáticos, alquilésteres-C₂-C₅₀ de ácidos monocarboxílicos-C₃-C₈, N-alquilamidas-C₂-C₅₀ de ácidos monocarboxílicos-C₃-C₈ y vinilésteres de ácidos alcanóicos-C₂-C₅₀.

Preferentemente, los monómeros B comprenden al menos una olefina-C₂-C₅₀, opcionalmente en combinación con al menos un monómero B adicional, seleccionado entre compuestos vinilaromáticos, alquilésteres-C₂-C₅₀ de ácidos monocarboxílicos-C₃-C₈, bisalquilésteres-C₁-C₅₀ de ácidos dicarboxílicos-C₄-C₈, N-alquilamidas-C₂-C₅₀ de ácidos monocarboxílicos-C₃-C₈, N-alquil-C₁-C₅₀-N-alquilamidas-C₁-C₅₀ de ácidos monocarboxílicos-C₃-C₈, vinilésteres de ácidos alcanóicos-C₂-C₅₀, vinil-alquilésteres-C₁-C₄₀, N-alquilimidias-C₁-C₄₀ de ácido maleico y sus mezclas, en particular al menos una olefina-C₂-C₅₀, opcionalmente en combinación con al menos un monómero B adicional, seleccionado entre compuestos vinilaromáticos de alquilésteres-C₂-C₅₀ de ácidos monocarboxílicos-C₃-C₈. En los polímeros P, en los cuales los monómeros B comprenden al menos una olefina-C₂-C₅₀, la cantidad de olefina-C₂-C₅₀
15 es preferentemente al menos un 50 % en moles, en particular al menos un 70 % o al menos un 80 % en moles de la cantidad total de unidades polimerizadas (o monómeros) B. Si están presentes otros monómeros B, generalmente no superan un 50 % en moles, en particular un 30 % en moles o un 20 % en moles de la cantidad total de las unidades polimerizadas (o monómeros) B. En las mezclas, la cantidad de monómeros B etilénicamente insaturados diferentes de olefina-C₂-C₅₀ es, por ejemplo, de un 0,5 a un 50 % en moles, en particular de un 1 a un 30 %
20 en moles, especialmente de un 2 a un 20 % en moles de la cantidad total de unidades polimerizadas (o monómeros) B. Preferentemente, una o más olefinas-C₂-C₅₀ son el único monómero B o las cantidades hasta al menos un 99 % en moles de la cantidad total de unidades polimerizadas (o monómeros) B.

En una realización preferida particular de la invención, las unidades A polimerizadas (y con ellos monómeros A) comprenden unidades polimerizadas de ácido maleico. En esta realización preferida particular, la cantidad molar de unidades polimerizadas de ácido maleico representan hasta al menos un 50 % en moles, en particular al menos un 70 % en moles, especialmente al menos un 80 % en moles de la cantidad total de unidades (o monómeros) A. El resto de las unidades (o monómeros) A, si están presentes en modo alguno, normalmente proceden de los ácidos monocarboxílicos etilénicamente insaturados mencionados anteriormente tales como ácido acrílico o ácido metacrílico. En particular, las unidades A polimerizadas de ácido maleico polimerizado o una mezcla de ácido maleico con al menos un ácido monocarboxílico etilénicamente insaturado, que preferentemente está seleccionado entre ácido acrílico y ácido metacrílico y sus mezclas, en el que la cantidad de ácido maleico es de al menos un 50 % en moles, en particular al menos un 70 % en moles o al menos un 80 % en moles de la cantidad total de unidades polimerizadas (o monómeros) A. En las mezclas, la cantidad de ácidos monocarboxílicos etilénicamente insaturados es por ejemplo de un 0,5 a un 50 % en moles, en particular de un 1 a un 30 % en moles, especialmente de un 2 a un 20 % en moles de la cantidad total de unidades polimerizadas (o monómeros) A. Preferentemente, el ácido maleico es el único monómero A presenta al menos un 99 % en moles de la cantidad total de unidades polimerizadas (o monómeros) A.
30

En esta primera realización particular preferida, los monómeros B están seleccionados preferentemente entre olefinas-C₂-C₅₀, compuestos vinilaromáticos, alquilésteres-C₂-C₅₀ de ácidos monocarboxílicos-C₃-C₈, bisalquilésteres-C₁-C₅₀ de ácidos dicarboxílicos-C₄-C₈, N-alquilamidas-C₂-C₅₀ de ácidos monocarboxílicos-C₃-C₈, N-alquil-C₁-C₅₀-N-alquilamidas-C₁-C₅₀ de ácidos monocarboxílicos-C₃-C₈ y vinilésteres de ácidos alcanóicos-C₂-C₅₀, vinil-alquilésteres-C₁-C₄₀, N-alquilimidias-C₁-C₄₀ de ácido maleico y sus mezclas. En particular, los monómeros B están seleccionados entre olefinas-C₂-C₅₀, compuestos vinilaromáticos, alquilésteres-C₂-C₅₀ de ácidos monocarboxílicos-C₃-C₈, N-alquilamidas-C₂-C₅₀ de ácidos monocarboxílicos-C₃-C₈ y vinilésteres de ácidos alcanóicos-C₂-C₅₀.
45

Entre los polímeros P de la primera realización particular preferida, se prefieren los polímeros P, que comprenden como monómero B al menos una olefina-C₅-C₅₀, opcionalmente en combinación con al menos un monómero B adicional, seleccionada entre olefinas-C₂-C₄, compuestos vinilaromáticos, alquilésteres-C₂-C₅₀ de ácidos monocarboxílicos-C₃-C₈, bisalquilésteres-C₁-C₅₀ de ácidos dicarboxílicos-C₄-C₈, N-alquilamidas-C₂-C₅₀ de ácidos monocarboxílicos-C₃-C₈, N-alquil-C₁-C₅₀-N-alquilamidas-C₁-C₅₀ de ácidos monocarboxílicos-C₃-C₈, vinilésteres de ácidos alcanóicos-C₁-C₅₀, vinil-alquilésteres-C₁-C₄₀, N-alquilimidias-C₁-C₄₀ de ácidos maleico y sus mezclas; más preferentemente al menos una olefina-C₅-C₅₀, opcionalmente en combinación con al menos un monómero B adicional, seleccionada entre olefinas-C₂-C₄, compuestos vinilaromáticos y alquilésteres-C₂-C₅₀ de ácidos monocarboxílicos-C₃-C₈. En los polímeros P de esta primera realización particular preferida, en la que los monómeros B comprenden al menos una olefina-C₂-C₅₀, la cantidad de olefina-C₂-C₅₀ es con frecuencia de al menos un 50 % en moles, en particular al menos un 70 % en moles, o al menos un 80 % en moles de la cantidad total de unidades polimerizadas (o monómeros) B. Si otros monómeros B están presentes, generalmente no exceden de un
55

60

50 % en moles, en particular de un 30 % en moles o un 20 % en moles, de la cantidad total de unidades polimerizadas (o monómeros) B. En las mezclas, la cantidad de monómeros B etilénicamente insaturados diferente de olefina-C₂-C₅₀ es por ejemplo de un 0,5 a un 50 % en moles, en particular de un 1 a un 30 % en moles, especialmente de un 2 a un 20 % en moles de la cantidad total de unidades polimerizadas (o monómero) B.

5 Preferentemente, una o más olefinas-C₂-C₅₀ son el único monómero B o cantidades de hasta al menos un 99 % en moles de la cantidad total de unidades polimerizadas (o monómero) B.

En los polímeros P de la primera realización particular preferida, la relación molar de monómeros polimerizados A (es decir, ácido maleico o sus mezclas con uno o más de los ácidos monocarboxílicos etilénicamente insaturados mencionados anteriormente) con respecto a monómeros B polimerizados es preferentemente de 1:10 a 10:1, en particular de 1:5 a 5:1. En los polímeros P preferidos de esta realización, la proporción en peso de unidades A polimerizadas con respecto a unidades B polimerizadas, y de este modo la relación en peso de monómeros A polimerizados con respecto a monómeros B polimerizados es generalmente de 10:90 a 80:20, en particular de 15:85 a 70:30 y más preferentemente de 20:80 a 60:40. Preferentemente, la cantidad total de unidades A polimerizadas y unidades B polimerizadas, y de este modo la cantidad total de monómeros A polimerizados y monómeros B polimerizados constituye al menos un 80 % en peso, en particular al menos un 90 % en peso y más preferentemente al menos un 95 % en peso del polímero P de esta primera realización particular preferida.

En una segunda realización particular preferida de la invención, las unidades A polimerizadas (y de este modo los monómeros A) comprenden unidades de ácido monocarboxílico-C₃-C₈ monoetilénicamente insaturado polimerizado, en particular unidades de ácido acrílico o metacrílico, opcionalmente en combinación con cantidades menores de unidades de ácido dicarboxílico-C₄-C₈ monoetilénicamente insaturado polimerizado. En esta realización particular preferida, la cantidad molar de unidades polimerizadas de ácido monocarboxílico-C₃-C₈ monoetilénicamente insaturado representa al menos un 70 % en moles, en particular al menos un 90 % en moles, especialmente al menos un 99 % en moles de la cantidad total de unidades polimerizadas (o monómeros) A. Por consiguiente, la cantidad de unidades de ácido dicarboxílico-C₄-C₈ monoetilénicamente insaturado polimerizado no excede un 30 % en moles, en particular un 10 % en moles, especialmente un 1 % en moles de la cantidad total de unidades polimerizadas (o monómeros) A.

En esta segunda realización particular preferida, los monómeros B están seleccionados preferentemente entre olefinas-C₂-C₅₀, compuestos vinilaromáticos, alquilésteres-C₂-C₅₀ de ácidos monocarboxílicos-C₃-C₈, bis-alquilésteres-C₁-C₅₀ de ácidos dicarboxílicos-C₄-C₈, N-alquilamidas-C₂-C₅₀ de ácidos monocarboxílicos-C₃-C₈, N-alquil-C₁-C₅₀-N-alquilamidas-C₁-C₅₀ de ácidos monocarboxílicos-C₃-C₈, vinilésteres de ácidos alcanóicos-C₂-C₅₀, vinil-alquiléteres-C₁-C₄₀, N-alquilimidas-C₁-C₄₀ de ácido maleico y sus mezclas. En particular, los monómeros B están seleccionados entre olefinas-C₂-C₅₀, compuestos vinilaromáticos, alquilésteres-C₂-C₅₀ de ácidos monocarboxílicos-C₃-C₈, N-alquilamidas-C₂-C₅₀ de ácidos monocarboxílicos-C₃-C₈ y vinilésteres de ácidos alcanóicos-C₂-C₅₀.

Entre los polímeros P de la segunda realización particular preferida, se prefieren esos polímeros P, que comprenden como monómero B al menos un alquiléster-C₂-C₅₀ de un ácido monocarboxílico-C₃-C₈, en particular al menos un alquiléster-C₂-C₅₀ de ácido acrílico o ácido metacrílico, opcionalmente en combinación con al menos un monómero B adicional, seleccionado entre olefinas-C₂-C₄, compuestos vinilaromáticos, alquilésteres-C₂-C₅₀ de ácidos monocarboxílicos-C₃-C₈, bis-alquilésteres-C₁-C₅₀ de ácidos dicarboxílicos-C₄-C₈, N-alquilamidas-C₂-C₅₀ de ácidos monocarboxílicos-C₃-C₈, N-alquil-C₁-C₅₀-N-alquilamidas-C₁-C₅₀ de ácidos monocarboxílicos-C₃-C₈, vinilésteres de ácidos alcanóicos-C₂-C₅₀, vinil-alquiléteres-C₁-C₄₀, N-alquilimidas-C₁-C₄₀ de ácido maleico y sus mezclas, más particularmente al menos un alquiléster-C₂-C₂₀ de un ácido monocarboxílico-C₃-C₈, en particular al menos un alquiléster-C₂-C₂₀ de ácido acrílico o ácido metacrílico, opcionalmente en combinación con al menos un monómero B adicional, seleccionado entre N-alquilamidas-C₂-C₅₀ de ácidos monocarboxílicos-C₃-C₈, N-alquil-C₁-C₅₀-N-alquilamidas-C₁-C₅₀ de ácidos monocarboxílicos-C₃-C₈ y vinilésteres de ácidos alcanóicos-C₂-C₅₀. En los polímeros P de esta segunda realización particular preferida, en la que los monómeros B comprenden al menos un alquiléster-C₂-C₅₀ de un ácido monocarboxílico-C₃-C₈, la cantidad de alquiléster-C₂-C₅₀ de un ácido monocarboxílico-C₃-C₈ es preferentemente al menos un 50 % en moles, en particular al menos un 70 % en moles o al menos un 80 % en moles, de la cantidad total de unidades polimerizadas (o monómeros) B. Si están presentes otros monómeros, generalmente no exceden un 50 % en moles, en particular un 30 % en moles o un 20 % en moles, de la cantidad total de unidades polimerizadas (o monómeros) B. En las mezclas, la cantidad total de monómeros etilénicamente insaturados B diferentes de alquiléster-C₂-C₅₀ de ácido monocarboxílico-C₃-C₈ es, por ejemplo, de un 0,5 a un 50 % en moles, en particular de un 1 a un 30 % en moles, especialmente de un 2 a un 20 % en moles de la cantidad total de unidades polimerizadas (o monómeros) B. Preferentemente, uno o más alquilésteres-C₂-C₅₀ de un ácido monocarboxílico-C₃-C₈ son el único monómero B o representa hasta al menos un 99 % en moles de la cantidad total de unidades polimerizadas (o monómeros) B.

Entre los polímeros P de la segunda realización particular preferida, de igual forma se prefieren los polímeros P que comprenden como monómero B al menos una olefina-C₂-C₄, opcionalmente en combinación con al menos un monómero B adicional, seleccionado entre alquilésteres-C₂-C₅₀ de ácidos monocarboxílicos-C₃-C₈, bis-alquilésteres-C₁-C₅₀ de ácidos dicarboxílicos-C₄-C₈, N-alquilamidas-C₂-C₅₀ de ácidos monocarboxílicos-C₃-C₈, N-alquil-C₁-C₅₀-N-alquilamidas-C₁-C₅₀ de ácidos monocarboxílicos-C₃-C₈, vinilésteres de ácidos alcanóicos-C₁-C₅₀, vinil-alquiléteres-C₁-C₄₀, N-alquilimidas-C₁-C₄₀ de ácido maleico y sus mezclas; más preferentemente al menos una olefina-C₂-C₄,

opcionalmente en combinación con al menos un monómero B adicional, seleccionado entre alquilésteres-C₂-C₅₀ de ácidos monocarboxílicos-C₃-C₈. En los polímeros P de esta segunda realización particular preferida, en la que los monómeros B comprenden al menos una olefina-C₂-C₄, la cantidad de olefina-C₂-C₄ es preferentemente al menos un 50 % en moles, en particular al menos un 70 % en moles o al menos un 80 % en moles de la cantidad total de unidades polimerizadas (o monómeros) B. Si están presentes otros monómeros B, generalmente no exceden de un 50 % en moles, en particular de un 30 % en moles o un 20 % en moles de la cantidad total de unidades polimerizadas (o monómeros) B. En las mezclas, la cantidad de monómeros B etilénicamente insaturados diferentes de olefina-C₂-C₄ es, por ejemplo de un 0,5 a un 50 % en moles, en particular de un 1 a un 30 % en moles, especialmente de un 2 a un 20 % en moles de la cantidad total de unidades polimerizadas (o monómeros) B. Preferentemente, una o más olefinas-C₂-C₄ son el único monómero B o representa hasta al menos un 99 % en moles de la cantidad total de unidades polimerizadas (o monómeros) B.

Entre los polímeros P de la segunda realización particular preferida, de igual forma se prefieren los polímeros P que comprenden como monómero B al menos un compuesto vinilaromático tal como estireno y/o α -metilestireno, opcionalmente en combinación con al menos un monómero B adicional, seleccionado entre olefinas-C₂-C₅₀, compuestos vinilaromáticos, alquilésteres-C₂-C₅₀ de ácidos monocarboxílicos-C₃-C₈, bis-alquilésteres-C₁-C₅ de ácidos dicarboxílicos-C₄-C₈, N-alquilamidas-C₂-C₅₀ de ácidos monocarboxílicos-C₃-C₈, N-alquil-C₁-C₅₀-N-alquilamidas-C₁-C₅₀ de ácidos monocarboxílicos-C₃-C₈, vinilésteres de ácidos alcanóicos-C₂-C₅₀, vinil-alquiléteres-C₁-C₄₀, N-alquilimidias-C₁-C₄₀ de ácido maleico y sus mezclas. En los polímeros P de esta primera realización particular preferida, en la que los monómeros B comprenden al menos un compuesto vinilaromático, la cantidad de compuesto vinilaromático es preferentemente de al menos un 50 % en moles, en particular al menos un 70 % en moles, o al menos un 80 % en moles de la cantidad total de unidades polimerizadas (o monómeros) B. Si están presentes otros monómeros B, generalmente no exceden un 50 % en moles, en particular un 30 % en moles o un 20 % en moles de la cantidad total de unidades polimerizadas (o monómeros) B. En las mezclas, la cantidad de monómeros B etilénicamente insaturados diferentes de compuestos vinilaromáticos es por ejemplo de un 0,5 a un 50 % en moles, en particular de un 1 a un 30 % en moles, especialmente de un 2 a un 20 % en moles de la cantidad total de unidades polimerizadas (o monómeros) B. Preferentemente, uno o más compuestos vinilaromáticos son el único monómero B o representa hasta al menos un 99 % en moles de la cantidad total de unidades polimerizadas (o monómeros) B.

En los polímeros P de la segunda realización particular preferida, la relación molar de monómeros A polimerizados con respecto a monómeros B polimerizados es preferentemente de 1:20 a 5:1, en particular de 1:10 a 3:1. En los polímeros P preferidos de la presente realización, la relación en peso de unidades A polimerizadas con respecto a unidades B polimerizadas, y de este modo la relación en peso de monómeros A polimerizados con respecto a monómeros B polimerizados es generalmente de 2:98 a 50:50, en particular de 3:97 a 50:50 y más preferentemente de 5:95 a 50:50. Preferentemente, la cantidad total de unidades A polimerizadas y unidades B polimerizadas, y de este modo la cantidad total de monómeros A polimerizados y monómeros B polimerizados constituye hasta al menos un 90 % en peso, en particular al menos un 95 % en peso y más preferentemente al menos un 99 % en peso del polímero P de esta segunda realización particular preferida.

Aparte de los grupos carboxilo y las unidades de repetición hidrófobas, los polímeros P de la invención pueden contener grupos de poli(óxido de alquileo-C₂-C₄), especialmente grupos de poli(óxido de etileno), en los que los grupos de poli(óxido de alquileo-C₂-C₄) preferentemente tienen un peso molecular (medio expresado en número) dentro del intervalo de 100 a 5000. La cantidad de grupos de poli(óxido de alquileo-C₂-C₄) generalmente no excede de un 30 %, en particular menos de un 10 % en peso del polímero P. En una realización preferida particular de la invención, el polímero P no contiene grupos de poli(óxido de alquileo-C₂-C₄).

El peso molecular medio expresado en número M_n de los polímeros P puede estar dentro del intervalo de 300 a 500000, en particular de 500 a 100000, en particular de 700 a 50000 y especialmente de 1000 a 30000. El peso molecular medio expresado en peso M_w está preferentemente dentro del intervalo de aproximadamente 500 a 1000000, más preferentemente de 1000 a 200000, en particular de 1500 a 100000 y especialmente de 2000 a 50000. El valor K (de acuerdo con Fikentscher - Cellulosechemie 1932, Vol. 13, pp. 58-64 y pp. 71-74) de los polímeros P está normalmente dentro del intervalo de 5 a 120, en particular de 10 a 100 y especialmente dentro del intervalo de 15 a 80 (determinado como solución en agua o tetrahidrofurano a 20 °C a una concentración que depende del valor K, dentro del intervalo de un 0,1 a un 5 % en peso).

Los polímeros se pueden preparar por medio de homo- o copolimerización de monómeros monoetilénicamente apropiados que, tras la polimerización, forman el polímero P. En la polimerización, el enlace etilénicamente doble se polimeriza para formar la cadena principal C-C.

Por ejemplo, se pueden producir los polímeros P por medio de copolimerización de monómeros A etilénicamente insaturados con monómeros B hidrófobos, que igualmente son monómeros etilénicamente insaturados. Si los monómeros B transportan un grupo carboxilo, también es posible preparar el polímero P por medio de homopolimerización de estos monómeros B que portan el grupo carboxilo o por medio de copolimerización de dichos monómeros B con monómeros A y/o B adicionales. Si el polímero P contiene unidades de ácido maleico, es posible usar anhídrido maleico en lugar de ácido maleico en la reacción de polimerización y después hidrolizar el polímero obtenido a partir de la reacción de polimerización. Si el polímero P contiene unidades de imidas maleicas, es posible

- usar anhídrido maleico en lugar de la respectiva imida maleica en la reacción de polimerización y después hacer reaccionar el polímero obtenido a partir de la reacción de polimerización con un amina apropiada, formando de este modo los restos maleimida. De igual forma, si el polímero P contiene unidades de unidades de monoamidas o monoésteres de ácidos dicarboxílicos, tales como monoamidas o monoésteres de ácido maleico, es posible usar el correspondiente anhídrido, tal como anhídrido maleico, en lugar de las respectiva monoamida en la reacción de polimerización y después hacer reaccionar el polímero obtenido a partir de la reacción de polimerización con una amina o alcohol apropiados, formando de este modo los restos de monoamida o monoéster. Los monómeros A pueden polimerizarse en su forma ácida o en forma de sus sales, en particular sus sales de metal alcalino. Preferentemente, los monómeros A se usa en forma ácida o, en el caso de ácido maleico, en forma de anhídrido.
- Los procedimientos apropiados para preparar los polímeros P incluyen la polimerización en masa de los monómeros A y B, polimerización en solución, polimerización en suspensión y polimerización en emulsión, otorgándose preferencia a la polimerización en solución y polimerización en masa.
- La polimerización de los monómeros que forman el polímero P normalmente se inicia en presencia de un iniciador, que se desintegra por medio de la formación de radicales. Generalmente, el iniciador de polimerización se usa en cantidades de un 0,50 a un 10 % en peso, en particular de un 0,1 a un 5 % en peso, basado en los monómeros que forman el polímero P. Los iniciadores apropiados son, por ejemplo, peróxidos orgánicos e hidroperóxidos, también peroxidisulfatos, percarbonatos, ésteres de peróxido, agua oxigenada y compuestos azo. Los ejemplos de iniciadores son agua oxigenada, peroxidicarbonato de dicalohexilo, peróxido de diacetilo, peróxido de di-terc-butilo, peróxido de diamilo, peróxido de dioctanoilo, peróxido de didecanoilo, peróxido de dilauroilo, peróxido de dibenzoilo, bis(o-tolil)peróxido, peróxido de succinilo, peróxido de metil etil cetona, hidroperóxido de di-terc-butilo, peróxido de acetilacetona, peracetato de butilo, permaleinato de terc-butilo, perisobutirato de terc-butilo, perpivalato de terc-butilo, peroctoato de terc-butilo, perneodecanoato de terc-butilo, perbenzoato de terc-butilo, hidroperóxido de terc-butilo, hidroperóxido de cumeno, perneodecanoato de terc-butilo, perpivalato de terc-amilo, perpivalato de terc-butilo, perbenzoato de terc-butilo, peroxi-2-etilhexanoato de terc-butilo y peroxidicarbamato de diisopropilo; también, peroxidisulfato de litio, sodio, potasio y amonio, 2,2'-azobisisobutironitrilo, 2,2'-azobis(2-metil-butironitrilo), 2,2'-azobis[2-metil-N-(2-hidroxietil)]propionamida, 1,1'-azobis(1-ciclohexanocarbonitrilo), 2,2'-azobis(2,4-dimetilvaleronitrilo), clorhidrato de 2,2'-azobis(N,N'-dimetilenisobutiroamidina) y diclorhidrato de 2,2'-azobis(2-aminopropano), y los sistemas de iniciador redox explicados a continuación. Los sistemas de iniciador redox comprenden al menos un compuesto oxidante, generalmente un compuesto de peróxido y al menos un compuesto reductor, por ejemplo, un compuesto de azufre reductor, tal como bisulfitos, sulfitos, tiosulfatos, ditionitos, tetratronatos de metales alcalinos o sus sales de amonio o un agente reductor orgánico, tal como benzoína, dimetilnilina, ácido ascórbico, hidroximetanosulfonatos y aductos de hidrogenosulfito sobre cetonas, tales como, por ejemplo, aducto de actona-bisulfito. En combinación con los iniciadores o los sistemas de iniciador redox, adicionalmente, es posible usar catalizadores de metal de transición, por ejemplo, sales de hierro, cobalto, níquel, cobre, vanadio y manganeso. Las sales apropiadas son, por ejemplo, sulfato de hierro (II), cloruro de cobalto (II), sulfato de níquel (II) o cloruro de cobre (I). Basándose en los monómeros, la sal de metal de transición reductora se usa en una concentración de 0,1 ppm a 1000 ppm. De este modo, es posible usar combinaciones de agua oxigenada con sales de hierro (II), tales como, por ejemplo, de un 0,5 a un 30 % de agua oxigenada y de un 0,1 a 500 ppm de sal de Mohr.
- Si resulta apropiado, puede ser necesario controlar el peso molecular de los polímeros a producir. Para ello, generalmente la polimerización de los monómeros M se lleva a cabo en presencia de reguladores. Los reguladores incluyen, por ejemplo, compuestos orgánicos que contienen grupos SH, alquilmercaptanos que tienen preferentemente de 6 a 20 átomos de carbono tales como hexilmercaptano, octilmercaptano, 2-etilmercaptano, n-decilmercaptano, isodecilmercaptano, n-dodecilmercaptano, terc-dodecilmercaptano, mercaptanos polares tales como 2-mercaptoetanol, 2-mercaptopropanol, mercaptobutanol, ácido tioglicólico (ácido 2-mercaptoacético), ácido 3-mercaptoacético, cisteína y N-acetilcisteína y también ácido fórmico, isopropanol, alcohol alílico, aldehídos tales como butanal, hidrocarburos halogenados tales como triclorometano, tribromoetano y tetraclorometano y similares. Los reguladores de polimerización, si se desea, se usan generalmente en cantidades de un 0,05 a un 2 % en peso, en particular de un 0,1 a un 1 % en peso, basado en los monómeros que forman el polímero P.
- La temperatura de reacción requerida y la presión de reacción dependen del tipo de polímero y el tipo de monómeros a polimerizar de forma conocida. Generalmente, las temperaturas de polimerización están dentro del intervalo de 10 a 250 °C, en particular de 30 a 180 °C. La presión de reacción normalmente están dentro del intervalo de 0,1 bar a 2500 bar, en particular de 0,9 bar a 2000 bar.
- Si el polímero P contiene grupos de poli(óxido de alquileo-C₂-C₄), especialmente grupo de poli(óxido de etileno), estos grupos se pueden introducir por medio de la elección de monómeros C que tienen un grupo de poli(óxido de alquileo-C₂-C₄), o por medio de compuestos de injertado que tienen unidades de poli(óxido de alquileo-C₂-C₄) sobre un polímero P preformado, por ejemplo, por medio de una reacción de esterificación o amidación, o por medio de polimerización de los monómeros etilénicamente insaturados que forman la cadena principal-C-C en presencia de compuestos no polimerizables que tienen un grupo de poli(óxido de alquileo-C₂-C₄).
- Los polímeros P usados en la invención y los procedimientos apropiados para prepararlos se conocen en la técnica, por ejemplo, a partir de los documentos EP 412389, DE 370885, DE 10251141, DE 19810404, EP 498634, DE

3926168, DE 3931039, DE 4402029, WO 93/17130, PCT/EP 2007/062189, US 4.414.370, US 4.529.787, US 4.546.160, US 6.858.678, US 6.355.727 y Encyclopedia of Industrial Chemistry de Ullmann, 5ª ed., Waxes, Vol. A 28, pp. 146 ff., Verlag Chemie Weinheim, Basel, Cambridge, Nueva York, Tokio, 1986. Algunos de los polímeros se encuentran disponibles comercialmente, por ejemplo, los tipos Sokalan® y los tipos Joncryl® de BASF SE.

5 La composición de la invención está en forma de partículas que preferentemente comprenden al menos una enzima y al menos un polímero P en una relación en peso de enzima con respecto a polímero P de 1:50 a 10:1, en particular de 1:40 a 5:1, más preferentemente de 1:30 a 2:1, especialmente de 1:20 a 1:2 o de 1:20 a 1:5. Generalmente, la cantidad total de al menos una enzima y al menos un polímero P es al menos un 30 % en peso, preferentemente al menos un 40 % en peso, en particular al menos un 50 % en peso, más preferentemente al menos un 70 % en peso,
10 especialmente al menos un 80 % en peso o al menos un 90 % en peso, basado en el peso de las partículas que contienen enzima.

La composición de la invención puede contener adicionalmente otros componentes que generalmente son útiles en las composiciones de enzima en forma de partículas. Estos componentes adicionales se denominan en la presente memoria aditivos de formulación. La cantidad de estos componentes adicionales generalmente no excede un 70 %
15 en peso, preferentemente no excede un 60 % en peso, en particular no excede un 50 % en peso, más preferentemente no excede un 30 % en peso, especialmente no excede un 20 % en peso o un 10 % en peso.

Los componentes adicionales, que se pueden incorporar a las partículas incluyen por ejemplo polisacáridos, ceras, activadores de enzimas o agentes mejoradores, cargas, agentes estabilizadores de enzimas, agentes solubilizantes, agentes de reticulación, agentes de suspensión, agentes reguladores de viscosidad, esferas ligeras, neutralizantes de cloro, plastificantes, pigmentos, sales, conservantes y fragancias.
20

Los polisacáridos apropiados pueden ser polisacáridos de origen natural no modificados o polisacáridos de origen natural modificados. Los polisacáridos apropiados incluyen celulosa, pectina, dextrina y almidón. Los almidones pueden ser solubles o insolubles en agua. En una realización particular de la presente invención el polisacárido es un almidón. En una realización particular de la presente invención, el polisacárido es un almidón insoluble. Los
25 almidones de origen natural a partir de un amplia variedad de fuentes de plantas son apropiados (bien como almidones como tal, o como punto de partida para los almidones modificados) y los almidones relevantes incluyen almidón, por ejemplo, procedentes de: arroz, maíz, trigo, patata, avena, mandioca, palma sagú, yuca, cebada, patata dulce, sorgo, ñame, centeno, mijo, trigo sarraceno, arrurruz, malanga, tania y puede por ejemplo estar en forma de harina. El almidón de mandioca está entre los almidones preferidos en el contexto de la invención; en este sentido se puede mencionar que la mandioca y el almidón de mandioca se conocen bajo varios sinónimos, incluyendo tapioca, mandioca, manioca y manihot. Tal y como se emplea en el contexto de la presente invención, la expresión "almidón modificado" indica un almidón de origen natural, que ha experimentado algún tipo de modificación química al menos parcial, modificación enzimática y/o modificación física o fisicoquímica y que - en general - exhibe propiedades alteradas con respecto al almidón "parental".
30

Se comprende que una "cera" en el contexto de la presente invención es un material polimérico que tiene un punto de fusión entre 25-150 °C, en particular de 30 a 100 °C, más particularmente de 35 a 85 °C, del modo más particular de 40 a 75 °C. La cera está preferentemente en estado sólido a temperatura ambiente, 25 °C. Es preferible que el límite inferior se fije a una distancia razonable entre la temperatura a la cual la cera comienza a fundirse hasta la temperatura a la cual las partículas o las composiciones que comprenden las partículas normalmente se almacenan,
40 de 20 a 30 °C. Para algunas partículas, por ejemplo, las partículas usadas en la industria de los detergentes, una característica preferida de la cera es que la cera debería ser soluble en agua o dispersable en agua, en particular en una solución neutra o alcalina, de manera que cuando las partículas revestidas de la invención se introducen en una solución acuosa, es decir, por medio de dilución con agua, la cera se debería desintegrar y/o disolver proporcionando una liberación rápida y solución del componente activo incorporado en las partículas hasta la
45 solución acuosa. Los ejemplos de ceras solubles en agua son poli etilen glicoles (PEG). Entre las ceras insolubles en agua, que son dispersables en una solución acuosa están los triglicéridos y los aceites. Para algunas partículas, es preferible que el revestimiento contenga ciertas ceras insolubles, por ejemplo, partículas de alimentación.

La cera puede ser cualquier cera, que se sintetice químicamente o cera aislada a partir de una fuente natural o uno de sus derivados. Por consiguiente, las ceras apropiadas se escogen entre el siguiente listado no limitante de ceras.

50 - Polietilen glicoles, PEG. Diferentes ceras de PEG se encuentran comercialmente disponibles que tienen diferentes tamaños moleculares, mientras que los PEG con tamaños moleculares pequeños también tienen puntos de fusión bajos. Los ejemplos de PEG apropiados son PEG 1500, PEG 2000, PEG 3000, PEG 4000, PEG 6000, PEG 8000, PEG 9000, etc, de BASF (serie Pluriol E) o de Clariant o de Ineos. También se pueden usar los derivados de poli etilen glicoles.

55 Polipropilen glicoles (por ejemplo, la serie de polipropilen glicol Pluriol P de BASF) y los copolímeros de bloques de polietilenglicol-polipropilenglicol. También se pueden usar los copolímeros de bloques derivados de polipropilenglicoles o polietilenglicol-polipropilenglicol.

Tensioactivos no iónicos que son sólidos a temperatura ambiente tales como alcoholes grasos etoxilados que tienen un nivel elevado de grupos etoxi tales como las series Lutensol AT de BASF, un alcohol graso C16-C18 que tiene cantidades diferentes de óxido de etileno por molécula, por ejemplo, Lutensol AT11, AT13, AT25,
60

AT50, AT80, en la que el número indica el número medio de grupos de óxido de etileno. Alternativamente, los polímeros de óxido de etileno, óxido de propileno o sus copolímeros son útiles, tales como en polímeros de bloques, por ejemplo, Pluronic PE 6800 de BASF. Se prefieren los derivados de alcoholes grasos etoxilados.

5 Ceras aisladas a partir de una fuente natural, tal como cera de Carnauba (punto de fusión entre 80-88 °C), cera de Candelilla (punto de fusión entre 68-70 °C) y cera de abeja. Otras ceras naturales o sus derivados son ceras procedentes de animales o plantas, por ejemplo, de origen marino. De igual forma, aceite vegetal hidrogenado o sebo animal resultan apropiados. Los ejemplos de dichas ceras son sebo de buey hidrogenado, aceite de palma hidrogenado, semillas de algodón hidrogenadas y/o aceite de soja hidrogenado, en el que el término "hidrogenado" según se usa en la presente memoria se interpreta como saturación de cadenas de carbohidrato insaturadas, por ejemplo, en triglicéridos, en el que los enlaces carbono= carbono se convierten en enlaces sencillos carbono-carbono. El aceite de palma hidrogenado se encuentra comercialmente disponible por ejemplo a partir de Hobum Oele und Fette GmbH - Alemania o Deutsche Cargill GmbH - Alemania.

10 Alcoholes de ácido graso, tales como el alcohol de ácido graso de cadena larga lineal NAFOL 1822 (C18, 20, 22) de Condea Chemie GMBH - Alemania, que tiene un punto de fusión entre 55-60 °C. De igual forma, también son útiles los derivados de alcoholes de ácido graso.

15 Monoglicéridos y/o di-glicéridos, tales como estearato de glicerilo, en el que estearato es una mezcla de ácido esteárico y palmítico, son ceras útiles. Un ejemplo de ello es Dimodan PM - de Danisco Ingredients, Dinamarca.

Ácidos grasos, tales como ácidos grasos de cadena larga lineal hidrogenados y derivados de ácidos grasos.

20 Parafinas, es decir, hidrocarburos sólidos.

Cera micro-cristalina.

Se pueden encontrar ceras apropiadas adicionales en C. M. McTaggart et al., Int. J. Pharm. 19, 139 (1984) o Flanders et al., Drug Dev. Ind. Pharm. 13, 1001 (1987) ambas incorporados en la presente memoria por referencia.

25 En una realización particular de la presente invención, la cera de la presente invención es una mezcla de dos o más ceras diferentes. En una realización particular de la presente invención, la cera o ceras están seleccionadas entre el grupo que consiste en PEG, alcoholes grasos etoxilados, ácidos grasos, alcoholes de ácido graso y glicéridos. En otra realización particular de la presente invención, las ceras se escogen entre ceras sintéticas. En una realización más particular, las ceras de la presente invención son PEG o tensioactivos no iónicos. En la realización más particular de la presente invención, la cera es PEG.

30 Las cargas apropiadas son sales inorgánicas solubles y/o insolubles en agua tal como sulfato alcalino finalmente molido, carbonato alcalino y/o cloruro alcalino, arcillas tales como caolín (por ejemplo SPESWHITE®, Arcillas China Inglesa), bentonitas, talcos, zeolitas, tiza, carbonato de calcio y/o silicatos. Las cargas normales son sulfato de disodio y lignosulfato de calcio. Otras cargas son sílice, yeso, caolín, talco, silicato de aluminio y magnesio y fibras de celulosa.

35 Los agentes protectores o estabilizadores de enzima apropiados pueden dividirse en varias categorías e incluyen, por ejemplo, materiales neutros o alcalinos, agentes reductores, antioxidantes y/o sales de la primera serie de transición de iones metálicos. Cada uno de estos puede usarse junto con otros agentes protectores de la misma categoría o categorías diferentes. Los ejemplos de agentes protectores alcalinos son silicatos de metal alcalino - carbonatos o bicarbonatos que proporcionan un efecto neutralizante químico por medio de neutralización activa, por ejemplo, oxidantes. Los ejemplos de agentes protectores reductores son sales de sulfito, tiosulfito o tiosulfato, mientras que los ejemplos de antioxidantes son metionina, hidroxitolueno butilado (BHT) o hidroxianisol butilado (BHA). Los agentes más preferidos son sales de tiosulfatos, por ejemplo, tiosulfato de sodio. También los estabilizadores de enzimas pueden ser boratos, bórax, formiatos, ácidos di- y tricarbónicos y los denominados inhibidores de enzimas reversibles, tales como compuestos orgánicos con grupos sulfhidrilo o ácidos bóricos alquilados o arilados.

45 Los agentes de reticulación apropiados incluyen, por ejemplo, tensioactivos compatibles con enzimas, por ejemplo, alcoholes etoxilados, especialmente con 10 a 80 grupos etoxi.

50 La solubilidad de la partícula puede resultar crítica en casos en los que la partícula revestida sea un componente de una formulación de detergente. Como se sabe por parte de la persona experta en la técnica, muchos agentes, a través de una diversidad de procedimientos, sirven para aumentar la solubilidad de las formulaciones, y agentes normales conocidos en la técnica se pueden encontrar en National Pharmacopeia.

55 Las esferas ligeras son partículas pequeñas con baja densidad verdadera. Normalmente, son partículas esféricas huecas con aire o gas en el interior. Dichos materiales normalmente se preparan por medio de expansión de un material sólido. Estas esferas ligeras pueden ser de naturaleza inorgánica o de naturaleza orgánica, tal como las serie-PM (esferas huecas plásticas) disponible en The PQ Corporation. Las esferas ligeras también se pueden preparar a partir de polisacáridos, tales como almidón o sus derivados. Biodac® es un ejemplo de material ligero no hueco preparado a partir de celulosa (residuo de la fabricación de papel), disponible en GranTeck Inc. Estos materiales se pueden incluir en las partículas de la invención ya sea solos o como mezcla de diferentes materiales ligeros.

Se pueden incorporar a la partícula agentes de suspensión, mediadores (para estimular la acción de blanqueo tras la

solución de la partícula por ejemplo en una aplicación de lavado) y/o disolventes.

Los plastificantes útiles en las partículas del contexto de la presente invención incluyen, por ejemplo: polioles tales como azúcares, alcoholes de azúcar, glicerina, glicerol trimetilol propano, neopentil glicol, trietanolamina, mono-, di- y trietilen glicol o polietilen glicoles (PEG) que tienen un peso molecular menor de 1000; urea, ésteres de ftalato tales como ftalato de dibutilo o dimetilo; tiocianatos, tensioactivos no iónicos tales como alcoholes etoxilados y fosfatos etoxilados y agua.

Los pigmentos apropiados incluyen, pero sin limitarse a, blanqueadores finamente divididos, tales como dióxido de titanio o caolín, pigmentos coloreados, colorantes solubles en agua, así como también combinaciones de uno o más pigmentos y colorantes solubles en agua.

Las sales apropiadas que pueden incorporarse a las partículas pueden ser una sal inorgánica, por ejemplo, sales de sulfato, sulfito, fosfato, fosfonato, nitrato, cloruro o carbonato o sales, o sales de ácidos orgánicos simples, en particular ácidos mono-, di- o tricarbónicos que preferentemente tienen menos de 10 átomos de carbono, por ejemplo, 6 o menos átomos de carbono tales como citrato, malonato, gluconato, lactato, malato, maleato, succinato, formiato, propionato, butirato o acetato. Los ejemplos de cationes en estas sales son iones de metal alcalino o alcalino térreo, aunque el ión de amonio o iones metálicos de la primera serie de transición, tales como sodio, potasio, magnesio, calcio, cinc o aluminio. Los ejemplos de aniones incluyen cloruro, bromuro, yoduro, sulfato, sulfito, bisulfito, tiosulfato, fosfato, fosfato monobásico, fosfato dibásico, hidrofosfito, dihidrogeno pirofosfato, tetraborato, borato, carbonato, bicarbonato, metasilicato, citrato, malato, maleato, malonato, succinato, lactato, formiato, acetato, butirato, propionato, benzoato, tartrato, ascorbato o gluconato. En particular, se pueden usar las sales de metal alcalino o alcalino térreo de sulfato, sulfito, fosfato, fosfonato, nitrato, cloruro o carbonato o las sales de ácidos orgánicos simples tales como citrato, malonato o acetato. Los ejemplos específicos incluyen NaH_2PO_4 , Na_2HPO_4 , Na_3PO_4 , $(\text{NH}_4)\text{H}_2\text{PO}_4$, K_2HPO_4 , KH_2PO_4 , Na_2SO_4 , K_2SO_4 , KHSO_4 , ZnSO_4 , MgSO_4 , CuSO_4 , $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$, $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$, borato de sodio, acetato de magnesio, formiato de magnesio, propionato de magnesio, lactato de magnesio, gluconato de magnesio, citrato de magnesio, acetato de calcio, formiato de calcio, propionato de calcio, lactato de calcio, gluconato de calcio, citrato de calcio, acetato de cinc, formiato de cinc, propionato de cinc, lactato de cinc, gluconato de cinc, citrato de cinc y citrato de sodio. La sal también puede ser una sal hidratada, es decir, un hidrato de sal cristalina con agua(s) de cristalización ligada(s), tal como se describe en el documento WO 99/32595. Los ejemplos de sales hidratadas incluyen sulfato de magnesio heptahidratado ($\text{MgSO}_4(7\text{H}_2\text{O})$), sulfato de cinc heptahidratado ($\text{ZnSO}_4(7\text{H}_2\text{O})$), sulfato de cobre pentahidratado ($\text{CuSO}_4(5\text{H}_2\text{O})$), fosfato de sodio dibásico heptahidratado ($\text{Na}_2\text{HPO}_4(7\text{H}_2\text{O})$), nitrato de magnesio hexahidratado ($\text{Mg}(\text{NO}_3)_2(6\text{H}_2\text{O})$), borato de sodio decahidratado, citrato de sodio dihidratado y acetato de magnesio tetrahidratado.

En una realización preferida de la invención, las partículas que contienen enzima comprenden al menos una sal de al menos un catión metálico bivalente seleccionado entre Zn^{2+} , Mg^{2+} , Ca^{2+} y sus mezclas. Las sales apropiadas incluyen sales de los aniones anteriormente mencionados, en particular sales de ácido sulfúrico (sulfatos), de ácido fosfórico (fosfatos, mono- y dihidrogenofosfatos e hidrogenofosfatos de amonio), cloruros o sales de ácidos orgánicos simples, en particular ácidos mono-, di- o tricarbónicos que preferentemente tienen menos de 10 átomos de carbono, por ejemplo 6 o menos átomos de carbono, tales como citrato, malonato, gluconato, lactato, malato, maleato, succinato, formiato, propionato, butirato o acetato, otorgándose preferencia a las sales de ácidos orgánicos simples. Se otorga preferencia particular a las sales de calcio, especialmente a aquellas de ácidos orgánicos simples. La cantidad de estas sales generalmente se escoge de manera que las partículas que contienen enzima contengan de un 0,1 a un 10 % en peso, en particular de un 0,5 a un 8 % en peso, especialmente de un 1 a un 5 % en peso, basado en el peso total de la enzima de al menos un ión bivalente.

En las partículas de la invención, el polímero y la enzima y los componentes adicionales opcionales normalmente están presentes en forma de mezcla homogénea, es decir, la distribución de los ingredientes dentro de las partículas es homogénea o prácticamente homogénea. No obstante, las partículas también pueden tener una estructura de núcleo y cubierta. La expresión "estructura de núcleo y cubierta" significa que la distribución de los componentes dentro de las partículas no es homogénea. En lugar de ello, al menos un componente de las partículas se encuentra predominantemente ubicado en la región interna de la partícula, mientras al menos el otro componente se encuentra predominantemente ubicado en la región externa de la partícula. En estas partículas de núcleo y cubierta, la enzima está preferentemente ubicada en la región interna de la partícula. En una realización preferida particular de la invención, la distribución de los componentes dentro de las partículas es homogénea o prácticamente homogénea.

El tamaño de partícula de las partículas de la composición de la invención puede variar. Preferentemente, el diámetro medio de partícula en volumen de las partículas que contienen enzima es de 50 nm a 90 μm , en particular de 100 nm a 80 μm , más preferentemente de 200 nm a 50 μm , especialmente de 1 a 20 μm , de forma particularmente preferida de 0,5 a 20 μm . No obstante, el diámetro medio de partícula en volumen puede ser tan pequeño como de 50 a 500 nm. Generalmente, al menos un 90 % en peso de las partículas tienen un diámetro de como máximo 150 μm , preferentemente como máximo 100 μm , más preferentemente como máximo 70 μm , en particular como máximo 50 μm y especialmente como máximo 30 μm . El tamaño de partícula se puede determinar por medio de técnicas convencionales tales como dispersión de luz como se describe, por ejemplo, en D. Distler, Wässrige Polymerdispersionen [Aqueous Polymer Dispersions] Wiley-VCH 1999, capítulo 4.2.1, p. 40 ff, H. Auweter, D. Horn, J. Colloid Interf. Sci. 105 (1985) 399, D. Lilge, D. Horn, Colloid Polym. Sci. 269 (1991) 704 o H. Wiese, D.

Horn, J. Chem. Phys. 94 (1991) 6429 o W. Brown, Dynamic Light Scattering Oxford University Press, 1992.

Las partículas de la presente invención pueden comprender una, dos o más capas de revestimiento adicionales. En una realización particular de la presente invención la partícula comprende al menos dos capas de revestimiento.

5 Se pueden aplicar revestimientos adicionales a la partícula para proporcionar características o propiedades adicionales. De este modo, por ejemplo, un revestimiento adicional puede lograr uno o más de los siguientes efectos:

- (i) protección adicional del compuesto activo en la partícula frente a compuestos hostiles en los alrededores.
- (ii) solución a una tasa deseada tras la introducción de la partícula en un medio líquido (tal como un medio ácido);
- 10 (iii) proporcionar una mejor resistencia física de la partícula.

En una realización particular de la presente invención se puede aplicar una capa externa como se conoce con la tecnología de microencapsulado, por ejemplo, por medio de policondensación como polimerización interfacial y polimerización in situ, coacervación, formación de gel y quelación, extracción con disolvente, evaporación y reticulación de suspensión. Se describen diferentes técnicas de revestimiento en "Microspheres, Microcapsules and Liposomes", ed. Reza Arshady, Citus Books Ltd. y en el documento WO 97/24179 que se incorporan en la presente memoria por referencia.

20 Generalmente, las partículas de enzima pueden estar en forma de un polvo o en forma de una dispersión en un medio líquido. Frecuentemente, el polvo se prepara en la primera etapa, el cual se incorpora en una segunda etapa a un medio líquido, por ejemplo, un medio líquido polar tal como un líquido acuoso o un emulsionante líquido, mezclas líquidas de emulsionantes o sus mezclas, o un medio líquido no polar tal como un hidrocarburo líquido o un aceite vegetal líquido o sus mezclas. En una realización preferida particular, el medio líquido es un tensioactivo líquido o una mezcla líquida de tensioactivos (emulsionantes líquidos) o contiene al menos un 80 % en peso, basado en el peso del medio líquido de al menos un tensioactivo líquido o una mezcla de tensioactivos. Los ejemplos de tensioactivos líquidos son tensioactivos no iónicos tales como alcoxilatos de alcohol, en particular. Dichas dispersiones pueden también contener aditivos, por ejemplo, para estabilizar frente a la sedimentación. El tipo de medio líquido es de importancia secundaria y depende principalmente del fin deseado para las partículas de enzima. No obstante, también es posible usar procedimientos, en los cuales las partículas que contienen enzima se obtengan en forma de dispersión líquida.

30 La preparación de las composiciones de enzima empleadas en el lavado líquido de ropa o en las composiciones de detergente para el lavado de vajillas se puede lograr por medio de procedimientos habituales para la preparación de sustancias en forma de partículas cuyas partículas comprenden una pluralidad de componentes. Como norma, los componentes de las partículas que contienen sustancias activas se mezclan unas con otras y después se procesan por medio de procedimientos habituales para proporcionar las partículas de enzima.

35 Los ejemplos de procedimientos que son apropiados para la preparación de las composiciones de enzima son procedimientos de secado tales como secado por pulverización, secado por congelación, secado en lecho fluidizado, revestimiento en lecho fluidizado, preparación de dispersiones de Pickering con posterior secado por pulverización, y procedimientos que incluyen etapas de reducción de tamaño de partícula de tamaño grande de partícula tal como micronización, molienda en seco o en húmedo.

40 Preferentemente, el procedimiento para la preparación de partículas de enzima es un secado por pulverización o secado por emulsión, siendo más preferido el secado por pulverización. Un procedimiento de secado por pulverización generalmente comprende las etapas de preparar una solución de la enzima y el polímero P, atomizar esta solución en un gas o un líquido para preparar gotas pequeñas (la atomización en un gas corresponde a un procedimiento de secado por pulverización, la atomización en un líquido inmiscible con agua proporciona una emulsión) y secar estas gotas para formar partículas sólidas. Los procedimientos de secado apropiados incluyen procedimientos de secado por pulverización y emulsión.

45 a) procedimiento de secado por pulverización, en el que una enzima líquida - y una solución que contiene polímero se atomizan en una torre de secado por pulverización para formar gotas pequeñas, que durante su recorrido en sentido descendente dentro de la torre de secado experimentan secado para formar un material en forma de partículas que contiene enzima+polímero. Se pueden producir partículas muy pequeñas de esta forma (Michael S. Showell (editor): Powdered detergents; Surfactant Science Series; 1998; vol. 71, página 140-142; Marcel Dekker).

50 b) procedimiento de emulsión, en el que una solución líquida que contiene un polímero y enzima se emulsiona en un líquido inmiscible en agua por ejemplo, aceite parafínico. Para facilitar la formación de gotas y estabilizar la emulsión, se usan diversos emulsionantes y tensioactivos. El agua de la gota se puede retirar posteriormente por medio de destilación, por ejemplo, destilación azeotrópica, o por medio preferentemente de secado por pulverización de la emulsión si el líquido inmiscible en agua es volátil. Para las emulsiones, el procedimiento de secado puede ser destilación azeotrópica como se describe por ejemplo en el documento EP 0356239.

De igual forma, se prefiere un procedimiento de secado por congelación de una enzima líquida y una solución que

contiene polímero.

Las partículas de la invención también se pueden preparar por medio de un procedimiento de reducción de tamaño, en el que las partículas/briquetas grandes preformadas o similares experimentan reducción, en cuanto a tamaño de partícula, por medio de molienda de las partículas grandes. Esto se puede llevar a cabo sobre partículas secas (molienda en seco) o usando una dispersión de las partículas en un líquido, la denominada suspensión (molienda en húmedo).

De acuerdo con una realización preferida de la invención, la preparación de la composición de enzima usada en las composiciones detergentes líquidas para lavado de ropa o lavado de vajillas se logra por medio de un procedimiento de secado por pulverización, es decir, por medio de secado por pulverización de una composición líquida que contiene al menos una enzima y al menos un polímero P. De acuerdo con una realización particular de la invención, la preparación de la composición de enzima usada en composiciones detergentes líquidas para lavado de ropa o lavado de vajillas se logra por medio de secado por pulverización de una composición acuosa que contiene al menos una enzima y al menos un polímero P.

A tal fin, en una primera etapa, los componentes de las partículas que contienen enzima se mezclan unos con otros, o se disuelven, en un disolvente o diluyente apropiado. La suspensión o solución resultante se somete posteriormente a un procedimiento de secado por pulverización. En este caso, el disolvente se retira con ayuda de una corriente de gas caliente, en la que los componentes de las partículas de sustancia activa que están presentes en la solución o suspensión forman un polvo finamente dividido que se puede obtener de manera conocida de por sí. Como alternativa, los componentes de las partículas se pueden disolver o dispersar por separado y las soluciones o dispersiones resultantes se pueden someter a secado por pulverización concomitante.

En la preparación de la composición de enzima usada en las composiciones detergentes líquidas para lavado de ropa o lavado de vajillas por medio de un procedimiento de secado por pulverización, los componentes de las partículas, en una primera etapa, se pueden disolver o suspender en un disolvente o diluyente apropiado. Los disolventes preferidos son aquellos en los cuales todos los componentes de las partículas que contienen sustancias activas se disuelven y no destruyen la enzima empleada.

Los ejemplos de disolventes apropiados son:

- agua,
- alcoholes C₁-C₄ tales como metanol, etanol, propanol, isopropanol, n-butanol, 2-butanol, isobutanol;
- ésteres de ácidos alifáticos-C₁-C₄ con alcanoles-C₁-C₄ tales como acetato de etilo, acetato de butilo, butirato de metilo;
- éteres alifáticos y alicíclicos con preferentemente de 4 a 10 átomos tales como tetrahidrofurano, dioxano, éter dietílico, éter diisopropílico, éter metil terc-butílico;
- halohidrocarburos tales como diclorometano, triclorometano, dicloroetano;
- carbonatos cíclicos o de cadena abierta tales como carbonato de etileno, carbonato de propileno, carbonato de dietilo;
- y mezclas de los disolventes anteriormente mencionados y mezclas de los disolventes anteriormente mencionados con agua.

Preferentemente, se somete una composición acuosa que contiene al menos una enzima y al menos un polímero P a secado por pulverización. De este modo, el disolvente está preferentemente seleccionado entre agua o una mezcla de agua y un disolvente orgánico que es miscible con agua. Preferentemente, la cantidad de agua en el disolvente es de al menos un 50 % en volumen. Más preferentemente, agua es el único disolvente o diluyente. Preferentemente, el agua o la mezcla de agua y disolvente orgánico tienen un pH dentro del intervalo de pH 6 a pH 9.

En una segunda etapa, el disolvente se retira posteriormente en un aparato de pulverización apropiado con ayuda de una corriente de gas caliente. Para ellos, la(s) solución(es) o dispersión(es) se pulveriza(n) en una corriente de aire caliente en un aparato apropiado. La pulverización de la solución(es) o dispersión(es) se puede llevar a cabo en co-corriente o contra-corriente con la corriente de aire caliente, preferentemente en co-corriente, es decir, en la misma dirección que la corriente de aire caliente.

Los aparatos apropiados para la pulverización son boquillas individuales o de multi-sustancia y discos de atomizador.

La temperatura de la corriente de gas caliente, a continuación referido también como gas de secado, está normalmente dentro del intervalo de 50 a 200 °C, en particular dentro del intervalo de 70 a 180 °C y específicamente dentro del intervalo de 100 a 160 °C tras la entrada en el aparato de secado. Cuando el gas de secado abandona el aparato de secado, su temperatura está normalmente dentro del intervalo de 40 a 120 °C y en particular dentro del intervalo de 60 a 100 °C. Los gases de secado apropiados, además de aire, son gases inertes particulares tales como nitrógeno, argón o helio, prefiriéndose nitrógeno. En el caso de disolventes fácilmente volátiles, también es posible emplear temperaturas bajas, por ejemplo temperatura ambiente.

Normalmente, el secado por pulverización se lleva a cabo en torres de secado por pulverización que son apropiadas para esta finalidad. En este caso, la solución(es) o dispersión(es) a secar y el gas de secado se introducen normalmente en la torre en la parte superior. En la parte inferior de la torre, las partículas de sustancia activa seca se descargan junto con la corriente de gas y se separan de la corriente de gas en aparatos que se disponen aguas abajo tal como ciclones. Además del secado por pulverización convencional, también es posible llevar a cabo una operación de secado por pulverización con aglomeración usando un lecho fluidizado interno o externo (por ejemplo que se conoce como tecnología FSD de Niro), en el que las partículas formadas experimentan aglomeración para proporcionar cuerpos más grandes. El tamaño de partícula principal de las partículas formadas está, no obstante, preferentemente dentro del intervalo anteriormente mencionado y, en particular, no excede de 100 μm y específicamente de 50 μm .

Si resulta apropiado, las partículas, en particular cuando tienen cierta adhesividad, están provistas de adyuvantes tradicionales de secado por pulverización. Estas son sólidos finamente divididos que se introducen en el aparato de secado por pulverización junto con la(s) solución(es) o dispersión(es) y que garantizan que no tiene lugar aglutinación o formación alguna de grumos. Los sólidos finamente divididos son en particular sílices que incluyen sílice de naturaleza hidrófoba, silicatos de metal alcalino y metal alcalino térreo, aluminosilicatos de metal alcalino térreo, polivinilpirrolidona altamente reticulada, celulosas, almidones, carboximetil almidón de sodio altamente reticulado o carboximetilcelulosa de sodio reticulada. El tamaño de partícula de estas sustancias está normalmente por debajo de 100 μm (valor D_{90}).

Las composiciones de enzima tal y como se define en la presente memoria son particularmente apropiadas para la incorporación en las composiciones líquidas que contienen sustancias hostiles frente a proteínas tales como las composiciones líquidas de detergente.

Por tanto, la presente invención se refiere a composiciones detergentes líquidas para lavado de ropa o lavado de vajillas, que contienen al menos una composición de enzima como se describe en la presente memoria.

En las composiciones detergentes de la invención el polímero P protege la enzima hasta que el detergente se introduce en el líquido de lavado, en el que se diluye suficientemente para que la partícula se disuelva y libere la enzima, de manera que se encuentre disponible para actuar sobre las manchas.

En una realización particular de la presente invención la composición detergente líquida para lavado de ropa o lavado de vajillas comprende menos de un 50 % de agua. En una realización más particular, la composición líquida comprende menos de un 30 % de agua. En una realización adicional de la presente invención, la composición líquida comprende menos de un 20 % de agua.

La composición detergente líquida para el lavado de ropa o lavado de vajillas puede comprender un electrolito des-solubilizador de tensioactivo, estando presente dicho electrolito en una concentración en la que dicho tensioactivo forma una estructura capaz de suspender de forma estable las partículas de enzima/polímero.

La composición detergente líquida para el lavado de ropa o el lavado de vajillas comprende, en una realización particular, entre un 30 % y un 70 % de agua, en peso del detergente líquido. En una realización más particular, el detergente líquido comprende entre un 40 % y un 60 % de agua en peso del detergente líquido. En la realización más particular, el detergente líquido comprende entre un 80 % y un 90 % de agua en peso del detergente líquido.

En una realización particular de la presente invención la composición detergente líquida para el lavado de ropa o el lavado de vajillas comprende más de un 30 % de agua pero menos de un 90 %. La cantidad de agua comprendida en la composición detergente líquida es particularmente menor de un 85 %, más particularmente menor de un 75 %, tal como menos de un 60 % en peso del detergente líquido.

Las composiciones detergentes líquidas para lavado de ropa o lavado de vajillas de acuerdo con la invención son composiciones convencionales que se usan normalmente en aplicaciones de lavado de ropa o lavado de vajillas.

En una realización particular, la composición comprende una cantidad eficaz de un adyuvante de detergencia. Los adyuvantes de detergencia apropiados incluyen fosfatos condensados, especialmente tripolifosfato de sodio o, menos preferentemente, pirofosfato de sodio o tetrafosfato de sodio, metafosfato de sodio, carbonato de sodio, silicato de sodio, ortofosfato de sodio, citrato de sodio, nitriloacetato de sodio, un fosfonato tal como etilendiamina tetraquis (metilen fosfonato) de sodio, dietilentriammina pentaquis (metilen fosfonato) de sodio, aceto difosfonato de sodio o aminotris (metilen fosfonato) de sodio, etilendiamina tetracetato de sodio o una zeolita. Otros adyuvantes de detergencia menos preferidos incluyen análogos de potasio o litio de las sales de sodio anteriores. La proporción de adyuvante de detergencia es normalmente de aproximadamente un 5 % a aproximadamente un 40 % en peso de la composición líquida detergente, normalmente de un 10 % a un 35 %, preferentemente un 15-30 %, más preferentemente de un 18 a un 28 %, del modo más preferido de un 20 a un 27 %. Con frecuencia, se emplean mezclas de dos o más adyuvantes de detergencia, por ejemplo, tripolifosfato de sodio con silicato de sodio y/o carbonato de sodio y/o con zeolita; o nitriloacetato de sodio con citrato de sodio. Preferentemente, el adyuvante de detergencia está al menos parcialmente presente como partículas sólidas suspendidas en la composición.

La invención también resulta aplicable a la preparación de composiciones limpiadoras que no contienen adyuvante

de detergencia o composiciones en las que el adyuvante de detergencia está presente en solución.

La composición líquida detergente para el lavado de ropa o lavado de vajillas de la invención comprende, en una realización particular, uno o más tensioactivos, que pueden ser no iónicos, incluyendo semi-polares y/o aniónicos y/o catiónicos y/o zwitteriónicos. Generalmente, el tensioactivo está presente en la composición líquida detergente para el lavado de ropa o lavado de vajillas en una cantidad de aproximadamente un 0,1 % a un 90 % en peso de la composición. En una realización particular, el tensioactivo está presente en la composición líquida detergente para el lavado de ropa o lavado de vajillas en una cantidad de aproximadamente un 10 % a un 60 % en peso de la composición. En otra realización particular el tensioactivo está presente en la composición líquida detergente para el lavado de ropa o lavado de vajillas en una cantidad de aproximadamente un 2 a un 35 % en peso de la composición.

El detergente normalmente contiene de aproximadamente un 1 % a aproximadamente un 40 % de un tensioactivo aniónico tal como un benceno sulfonato de alquilo lineal tal como sulfonato de tolueno, sulfonato de octilbenceno o sulfonato de docecilbenceno, sulfonato de alfa-olefina, sulfato de alquilo (sulfato de alcohol graso), etoxisulfato de alcohol, alcanosulfonato secundario, éster metílico de ácido alfa-sulfo graso, ácido alquil- o alquencil-succínico, ácido dialquil- o dialquencil-sulfo-succínico o jabón. Los tensioactivos aniónicos altamente preferidos son los materiales de sulfonato de alquil benceno lineal (LAS). Dichos tensioactivos y su preparación se describen por ejemplo en las patentes de Estados Unidos 2.220.099 y 2.477.383, incorporadas por referencia en la presente memoria. Se prefieren especialmente los sulfonatos de alquilbenceno de cadena recta lineal de sodio y potasio, en los cuales el número medio de átomos de carbono del grupo alquilo es de aproximadamente 11 a 14. Se prefiere especialmente C₁₁-C₁₄, por ejemplo LAS C₁₂. Otros tensioactivos aniónicos útiles se describen en el documento WO 99/00478, páginas 11 a 13, incorporado por referencia en la presente memoria.

El detergente normalmente contiene de aproximadamente un 0,2 % a aproximadamente un 40 % de un tensioactivo no iónico. Los tensioactivos no iónicos apropiados incluyen productos de reacción de óxido de etileno y/o óxido de propileno con un compuesto hidrófobo que tiene al menos un radical NH- u OH. El tensioactivo no iónico generalmente tiene un equilibrio medio hidrófilo-lipófilo (HLB) dentro del intervalo de 8 a 17, preferentemente de 9,5 a 14., más preferentemente de 12 a 14. El resto hidrófobo (lipófilo) puede ser de naturaleza alifática o aromática y se puede ajustar fácilmente la longitud del grupo de polioxitileno que se condensa con cualquier grupo hidrófobo particular, para dar lugar a un compuesto soluble en agua que tiene el grado deseado de equilibrio entre los elementos hidrófilos e hidrófobos.

Los tensioactivos no iónicos apropiados incluyen etoxilatos de alcohol, en particular etoxilatos de alcohol, etoxilato de alquilfenol tal como etoxilato de nonilfenol, alquilpoliglicósido, alquildimetilaminóxido, monoetanolamida de ácido graso etoxilado, monoetanolamida de ácido graso, amida de ácido polihidroxi alquil graso o derivados de N-acilo y N-alquilo de glucosamina ("glucamidas"). Dichos tensioactivos no iónicos útiles se describen de forma adicional en el documento WO 99/0478, páginas 13 a 14, incorporado por referencia en la presente memoria.

El detergente también puede contener tensioactivos anfólicos y/o zwitteriónicos.

Un listado normal de tensioactivos aniónicos, no iónicos, anfólicos y zwitteriónicos se proporciona en el documento US 3.664.961 expedido a Norris el 23 de mayo de 1972.

Los tensioactivos especialmente preferidos de este tipo son los etoxilatos de alcohol primario C₉-C₁₅ que contienen 2-12 moles de óxido de etileno por mol de alcohol, en particular alcoholes primarios C₁₂-C₁₅ que contienen 3-8 moles de óxido de etileno por mol de alcohol.

Otra clase de tensioactivos no iónicos preferidos comprende compuestos de alquil poliglucósido de fórmula general RO (C_nH_{2n}O)_tZ_x en la que Z es un resto procedente de glucosa; R es un grupo alquilo hidrófobo saturado que contiene de 12 a 18 átomos de carbono; t es de 0 a 10 y n es 2 o 3; x es de 1,3 a 4, incluyendo los compuestos menos de un 10 % de alcohol graso que no ha reaccionado y menos de un 50 % de alquil poliglucósidos de cadena corta. Los compuestos de este tipo y su uso en detergentes se divulgan en el documento EP-BO 070 077, el documento EP 75996 y el documento EP 94118.

En general, se puede usar cualquier tensioactivo referido en el documento GB 1.123.846 o en "Surface Active Agents and Detergents" de Schwartz, Perry y Berch.

Preferentemente, el pH de la composición líquida detergente es alcalino, por ejemplo, por encima de 7,5, especialmente de 7,5 a 12, normalmente de 8 a 11, por ejemplo de 9 a 10,5.

La composición líquida detergente para el lavado de ropa o el lavado de vajillas comprende, en una realización particular, un electrolito disuelto, des-solubilizador de tensioactivo. Los ejemplos incluyen cloruro de sodio, nitrato de sodio, bromuro de sodio, yoduro de sodio, fluoruro de sodio, borato de sodio, formiato de sodio o acetato de sodio, o sus correspondientes sales de potasio. En particular, no obstante, el electrolito es una sal que se requiere que desempeñe una función útil en el líquido de lavado.

En una realización particular, las concentraciones de electrolito en la solución son mayores de un 3 %, tal como mayores de un 5 % en peso. En otra realización, las concentraciones de electrolito en solución son de un 6 a un 20 %, especialmente de un 7 a un 19 %, tal como de un 8 a un 18 %, de un 9 a un 17 %, de un 10 a un 16 %, por ejemplo de un 11 a un 15 %, en peso del electrolito en solución, basado en el peso de la composición. El contenido

de electrolito se ajusta preferentemente para proporcionar una estabilidad de almacenamiento de al menos tres meses en el ambiente, a 0 °C y a 40 °C.

5 La composición líquida detergente para el lavado de ropa o el lavado de vajillas puede contener cualquiera de los ingredientes secundarios usuales tales como agentes de suspensión de suciedad (por ejemplo, carboximetil celulosa), conservantes tales como formaldehído o sales de tetraquis (hidroximetil) fosfonio, arcillas de bentonita o cualesquiera enzimas descritas en la presente memoria, protegidas de acuerdo con la invención. Cuando se emplea un blanqueador, puede ser conveniente encapsular el blanqueador, por ejemplo, con un encapsulante hidrófilo, o en un medio hidrófobo, tal como, por ejemplo una silicona o hidrocarburo como se describe en el documento EP-A-0238216 o el documento GB-A-2200377.

10 Las composiciones líquidas detergentes para el lavado de ropa o lavado de vajillas de acuerdo con la presente invención pueden también contener un 0-65 % en peso/peso de agentes quelantes. Dichos agentes quelantes pueden estar seleccionados entre el grupo que consiste en amino carboxilatos, amino fosfonatos, agentes quelantes aromáticos con sustitución polifuncional, difosfato, trifosfato, carbonato, citrato, ácido nitriloacético, ácido etilendiaminotetracético, ácido dietilentriaminopentacético, ácido alquil- o alqueniilsuccínico, silicatos solubles o silicatos en forma de capas (por ejemplo, SKS-6 de Hoechst) y sus mezclas. Los agentes quelantes adicionales se describen en el documento WO 99/00478.

20 La(s) enzima(s) del detergente líquido para el lavado de ropa o lavado de vajillas también se puede estabilizar usando agentes estabilizadores en la fase líquida, por ejemplo, un poliol tal como propileno glicol o glicerol, un azúcar o alcohol de azúcar, ácido láctico, ácidos carboxílicos de cadena corta tal como formiato o acetato, aldehídos de péptido, ácido bórico, o un derivado de ácido bórico, por ejemplo, un éster de borato aromático, o un derivado de ácido fenil borónico tal como ácido 4-formilfenil borónico, y la composición se puede formular como se describe por ejemplo en el documento WO 92/19709 y WO 92/19708.

25 Los detergentes para el lavado de ropa o lavado de vajillas particularmente preferidos son los que contienen: sulfonatos de alquilo benceno lineales (por ejemplo, C₁₀₋₁₄) de cadena larga en una cantidad de 5-12 %, alquilo de cadena larga, o éter de alquilo, sulfatos, por ejemplo con 0-5 unidades etilenoxi, en una cantidad de un 0-3 %; alcanolamidas de ácido graso y/o etoxilatos de alcohol que tienen HLB de menos de 12 en una cantidad de un 1-5 %; mezclas de fosfato de mono- y di-alquilo de cadena larga en una cantidad de un 0-3 %, por ejemplo un 0,1-1 %; tripolifosfato de sodio (preferentemente, pre-hidratado con una cantidad de un 0,5 a un 5 % en peso de agua) en una cantidad de un 14-30 %, por ejemplo un 14-18 % o un 20-30 %; opcionalmente carbonato de sodio en una cantidad de hasta un 10 %, por ejemplo un 5-10%, siendo el total de tripolifosfato de sodio y carbonato preferentemente de un 20-30 %; agentes anti-redeposición tales como carboximetil celulosa de sodio en una cantidad de un 0,05-0,5 %; agentes de abrillantado óptico en una cantidad de un 0,5-0,5%; agentes quelantes, por ejemplo amino fosfonatos tales como fosfonatos de metileno de di- y poliaminas, especialmente etilendiamino tetra[metileno fosfonato] de sodio o hexa[metileno fosfonato] de dietileno triamina opcionalmente presente en una cantidad de un 0,1-15 %; junto con aditivos secundarios convencionales tales como conservantes de coloración y del aroma, siendo el resto agua, estando los porcentajes en peso del detergente líquido total. El detergente líquido puede tener un pH tras la dilución hasta un 1 % de 6 a 13, preferentemente de 7 a 12, más preferentemente de 8 a 11, por ejemplo, de 9 a 10,5.

La presente invención se describe de forma adicional por medio de los siguientes ejemplos, que no deberían interpretarse como limitantes del alcance de la invención.

40 I. Materiales de partida:

Polímeros:

- P1: Copolímero de ácido maleico y monoolefina C₂₀-C₂₄ (relación molar 1:1), hidrolizado, sal de sodio, preparado de acuerdo con el documento EP 412389 (véase tabla 1), valor-K 26,8 (1 % en H₂O).
- P2: Terpolímero de ácido maleico, olefina-C₁₂ y olefina-C₂₀-C₂₄ (relación molar 1: 0,6:0,4), hidrolizado, sal de sodio, preparado de acuerdo con el documento EP 412389 (véase la tabla 1), valor-K 50,1 (1 % en H₂O).
- P3: Terpolímero de ácido maleico, olefina-C₁₂ y estireno (relación molar 1:0,1:0,9), hidrolizado, sal de sodio, preparado de acuerdo con el documento EP 412389 (véase la tabla 1), valor-K 52,6 (1 % en H₂O).
- P4: Cuaterpolímero de ácido maleico, olefina-C₁₂, poliisobuteno (M_n 550) y estireno (relación molar 1:0,6:0,2:0,2), hidrolizado, sal de sodio, preparado de acuerdo con el documento EP 412389 (véase la tabla 1), valor-K 28,1 (1 % en H₂O).
- P5: Terpolímero de ácido maleico, olefina-C₂₀-C₂₄ y estireno (relación molar 1:0,7:0,3), hidrolizado, sal de sodio, preparado de acuerdo con el documento EP 412389 (véase la tabla 1), valor-K 65,2 (1 % en H₂O).

ES 2 569 913 T3

- P6: Terpolímero de ácido maleico, olefina-C₂₀-C₂₄ y ácido acrílico (relación molar 1:1:0,5), hidrolizado, sal de sodio, preparado de acuerdo con el documento EP 412389 (véase la tabla 1), valor-K 38,9 (1 % en H₂O).
- P7: Cuaterpolímero de ácido maleico, olefina-C₁₂, olefina-C₂₀-C₂₄ y ácido acrílico (relación molar 1:0,5:0,5:0,5), hidrolizado, sal de sodio, preparado de acuerdo con el documento EP 412389 (véase la tabla 1), valor-K 57,1 (1 % en H₂O).
- P8: Copolímero de ácido maleico y olefina-C₁₆ (relación molar 1,15:1), hidrolizado, sal de sodio, preparado de acuerdo con el documento EP 412389 pero usando un disolvente orgánico durante la polimerización (véase tabla 1), valor-K 10,8 (1 % en H₂O).
- P9: Terpolímero de ácido maleico, olefina-C₁₂ y poliisobuteno (relación molar 1:0,8:0,2), hidrolizado, sal de sodio, preparado de acuerdo con el documento EP 412389 (véase la tabla 1), valor-K 42,4 (1 % en H₂O).
- P10: Terpolímero de acrilato de 2-etilhexilo, metacrilato de terc-butilo y ácido acrílico (relación en peso 0,46:0,15:0,39) preparado de acuerdo con el documento EP 07115644.2
- P11: Copolímero de ácido crotonico y acetato de vinilo (relación en peso 10:90), valor-K 37 (1 % en tetrahidrofurano).
- P12: Terpolímero de ácido maleico, monoolefina C₁₈ e isobuteno (relación molar 1:0,05:0,7), hidrolizado, sal de sodio, preparado de acuerdo con el documento EP 412389.
- P13: Copolímero de etileno y ácido metacrílico (relación en peso 92:8), sal de potasio, emulsión acuosa, preparado de acuerdo con el documento PCT/EP 2007/062189.
- P14: Copolímero de ácido maleico y olefina-C₁₆ (relación molar 1:1), hidrolizado, sal de sodio, preparado de acuerdo con el documento EP 41239 (véase tabla 1), valor-K 60,4 (1 % en H₂O).
- P15: Copolímero de ácido maleico y olefina, hidrolizado, sal de sodio, Sokalan CP9 (valor-k 40, Mw 12000).
- P16: Copolímero de estireno, alfa-metil estireno y ácido acrílico (número de ácido 220 mg de KOH/g, Mw 6000), solución acuosa de la sal de amonio.
- P17: Copolímero de estireno y ácido acrílico, solución acuosa de la sal de potasio, Joncryl®HPD 296 con KOH.
- P18: Copolímero de estireno y ácido acrílico (número de ácido 110 mg de KOH/g, Mw 4500), solución acuosa neutralizada con dimetil etanol amina.
- P19: Copolímero de acrilato de etilo y ácido acrílico (relación en peso 0,9:0,10).
- P20: Copolímero de etileno y ácido metacrílico (relación en peso 73:27), neutralizado con dimetil etanol amina, emulsión acuosa, preparado de acuerdo con el documento PCT/EP 2007/062189.
- P21: Terpolímero de ácido maleico y olefina-C₁₈ y estireno (relación molar 1:0,5:1), hidrolizado, sal de sodio, preparado de acuerdo con el documento EP 412389 (véase Tabla 1), valor-K 33,5 (1 % en H₂O).
- P22: Terpolímero de ácido maleico, olefina-C₂₀-C₂₄ y acrilato de 2-etilhexilo (relación molar 1:0,75:0,75), hidrolizado, sal de sodio, preparado de acuerdo con el documento EP 412389 (véase tabla 1), valor-K 19,7 (1 % en H₂O)
- P23: Terpolímero de terc-butilacrilamida, acrilato de etilo y ácido acrílico, valor-K 40 (1 % en etanol), número de ácido 77 mg de KOH/g).
- P24: Sal de sodio de un copolímero modificado de ácido maleico y estireno (relación molar 1:1), modificado con un poli(óxido de etileno) que tiene un Mn de 500, preparado de acuerdo con el procedimiento descrito en el documento WO 93/17310.

Se prepararon los copolímeros de ácido maleico con comonomeros hidrófobos (polímeros P1 a P9, P12, P14, P21 y P22) por analogía con el procedimiento descrito para dispersión I documento EP 412389.

Tabla 1:

Polímero	MSA	Monómero 1		Monómero 2		Monómero 3	
		[mol]	tipo	mol	tipo	mol	tipo
P1	1	olefina-C ₂₀ -C ₂₄	1	--	0	--	0
P2	1	olefina-C ₁₂	0,6	olefina-C ₂₀ -C ₂₄	0,4	--	0
P3	1	olefina-C ₁₂	0,1	estireno	0,9	--	0
P4	1	olefina-C ₁₂	0,6	estireno	0,2	PIB 550	0,2
P5	1	olefina-C ₂₀ -C ₂₄	0,7	estireno	0,3	--	0
P6	1	olefina-C ₂₀ -C ₂₄	1	Ácido acrílico	0,5	--	0
P7	1	olefina-C ₁₂	0,5	olefina-C ₂₀ -C ₂₄	0,5	Ácido acrílico	0,5
P8	1	olefina-C ₁₆	0,9	--	0	--	0
P9	1	olefina-C ₁₆	0,8	PIB 550	0,2	--	0
P12	1	olefina-C ₁₈	0,05	isobuteno	0,7		
P14	1	olefina-C ₁₆	1,0	--	0	--	0
P21	1	olefina-C ₁₈	0,5	estireno	1	--	0
P22	1	olefina-C ₂₀ -C ₂₄	0,75	EHA	0,75	--	0

PIB550: poliisobuteno reactivo que tiene un peso molecular medio expresado en número M_n de 550

EHA: acrilato de 2-etilhexilo

II. Preparación de partículas que contienen enzima:

Partículas A de polímero-enzima (relación en peso de polímero/enzima 2,5:1, procedimiento general)

- 5 Se mezclaron 159 g de concentrado acuoso de Savinasa (una proteasa) con 18 % de sólidos (50 KNPU/g) con 1032 g de una solución polimérica al 6,9 % del respectivo polímero en agua. La relación de polímero con respecto a sólidos de enzima fue de 2,5:1.

10 Las soluciones de polímero/enzima se secaron por pulverización usando un Mobil Minor (secador por pulverización de Niro A/S) en modo de co-corriente de pulverización superior usando 165°-170 °C como temperatura de aire de entrada y 70-75 °C como temperatura de aire de salida. Las partículas resultantes tuvieron un tamaño de partícula de 2-10 micrómetros.

Partículas B de polímero-enzima (relación en peso de polímero/enzima 5:1)

- 15 Se prepararon las partículas por medio del procedimiento general descrito para las partículas A de polímero/enzima, usando una mezcla de 80 g de concentrado acuoso de Savinasa (una proteasa) con 18 % de sólidos (50 KNPU/g) y 913 g de una solución polimérica al 7,9 % del respectivo polímero en agua. Las partículas resultantes tuvieron un tamaño de partícula de 2-10 micrómetros.

Partículas C de polímero-enzima (relación en peso de polímero/enzima 10:1)

- 20 Se prepararon las partículas por medio del procedimiento general descrito para las partículas A de polímero/enzima, usando una mezcla de 50 g de concentrado acuoso de Savinasa (una proteasa) con 18 % de sólidos (50 KNPU/g) y 1191 g de una solución polimérica al 7,6 % del respectivo polímero en agua. Las partículas resultantes tuvieron un tamaño de partícula de 2-10 micrómetros.

III. Propiedades de aplicación de las partículas que contienen enzima:

a) Base de detergente:

Se prepararon tres detergentes líquidos de acuerdo con la composición proporcionada en la tabla 2.

Tabla 2

Composición	Detergente D1	Detergente D2	Detergente D3
Componente	% en peso/peso	% en peso/peso	% en peso/peso
Alquiletoxi sulfato de sodio (C ₉₋₁₅ , 2EO)	0,0	6,0	6,0
Lauril sulfato de sodio	17,0	0,0	0,0
Dodecil benceno sulfonato de sodio	0,0	3,0	3,0
Toluen sulfonato de sodio	3,0	3,0	3,0
Ácido oleico	10,0	2,0	2,0
Etoxilato de alcohol primario (C ₁₂₋₁₅ , 7EO)	5,0	3,0	3,0
Etoxilato de alcohol primario (C ₁₂₋₁₅ , 3EO)	4,0	2,5	2,5
Etanol	3,0	0,5	0,5
Monopropilen glicol	0,0	2,0	2,0
Citrato de trisodio 2H ₂ O	4,5	4,0	4,0
Trietanolamina	0,0	0,4	0,4
Carbonato de sodio	0,5	0,0	0,0
Sulfato de sodio	0,0	2,5	0,0
Agua desionizada	Ad 100 %	Ad 100 %	Ad 100 %
pH ajustado hasta (con NaOH)	9,0	8,5	8,5
La composición detergente 4 fue el detergente líquido comercial "Non Bio Persil Small&Mighty (concentración x2)			
La composición detergente 5 fue el detergente líquido comercial "TESCO Non Bio Super Concentrated (concentración x2)			

b) Estabilidad frente al almacenamiento en detergente:

5 Se midió la actividad residual de Savinasa de las partículas de enzima-polímero en el detergente tras el almacenamiento en vidrios cerrados. Se midió la actividad de proteasa por medio de un ensayo convencional de proteasa basado en la hidrólisis de N,N-dimetilcaseína a 40 °C y pH 8,3. Se usó un concentrado de Savinasa de referencia como proteasa no protegida. Los resultados se resumen en las tablas 3 a 5.

Dosificación de las preparaciones de enzima en los detergentes:

10 Concentrado de Savinasa: 0,15 % en peso/peso
 2,5:1 partículas de polímero:enzima: 0,1 % en peso/peso
 5:1 partículas de polímero:enzima: 0,2 % en peso/peso
 10:1 partículas de polímero:enzima: 0,4 % en peso/peso

Tabla 3: Estabilidad durante el almacenamiento en el Detergente D1 tras 1 semana a 35 °C:

Ejemplo	Partículas de polímero y enzima			% de actividad residual de proteasa
	Tipo	Polímero	Relación enzima:polímero	
Comp.1	Concentrado de Savinasa	--	--	35
1	A	P1	1:2,5	71

ES 2 569 913 T3

(continuación)

Ejemplo	Partículas de polímero y enzima			% de actividad residual de proteasa
	Tipo	Polímero	Relación enzima:polímero	
2	B	P1	1:5	86
3	B	P2	1:5	53
4	B	P3	1:5	87
5	B	P4	1:5	55
6	B	P5	1:5	60
7	B	P6	1:5	65
8	B	P7	1:5	55
9	B	P8	1:5	73
10	B	P9	1:5	50
11	C	P1	1:10	84
12	C	P10	1:10	63
13	C	P11	1:10	53
14	C	P12	1:10	77

Tabla 4: Estabilidad durante el almacenamiento en el Detergente D2 tras 1 semana a 40 °C:

Ejemplo	Partículas de polímero y enzima			% de actividad residual de proteasa
	Tipo	Polímero	Relación enzima:polímero	
Comp.2	Concentrado de Savinasa	--	--	6
15	C	P13	1:10	64
16	C	P14	1:10	60
17	C	P15	1:10	15
18	C	P16	1:10	27
19	C	P17	1:10	29
20	C	P18	1:10	38
21	C	P19	1:10	52
22	C	P20	1:10	27
23	C	P23	1:10	67
24	C	P24	1:10	15

Tabla 5: Estabilidad durante el almacenamiento en el Detergente D3 tras 1 semana a 40 °C

Ejemplo	Partículas de polímero y enzima			% de actividad residual de proteasa
	Tipo	Polímero	Relación enzima:polímero	
Comp.2	Concentrado de Savinasa	--	--	3
25	C	P13	1:10	16
26	C	P14	1:10	20

Es evidente a partir de los datos que las partículas de polímero y enzima que contienen Savinasa aumentan significativamente la estabilidad de la proteasa en comparación con la proteasa no estabilizada.

5 Ejemplos 27 a 29:

Se prepararon las partículas como se describe en I para las partículas C de polímero-enzima usando un Minispray 295 (secador por pulverización de Büchi, Suiza) en modo de co-corriente en pulverización superior. La temperatura de aire de entrada fue de 160-165 °C y la temperatura de aire de salida fue de 75-80 °C. Se preparó la solución para el secado por pulverización como se muestra a continuación: se mezclaron 2,5 g de concentrado acuoso de Savinasa (una proteasa) con 18 % de sólidos (50 KNPU/g) con 45 g de una solución polimérica de un 10 % en peso del respectivo polímero en agua. A esta mezcla, se añadió una solución de 0,5 g de formiato de calcio disuelto en 10 g de agua. Se agitó la mezcla resultante durante 30 minutos. Las partículas obtenidas por medio de secado por pulverización tuvieron un tamaño de partícula por debajo de 50 µm.

15 Se sometieron a ensayo las partículas de polímero-enzima obtenidas de este modo con respecto a su estabilidad durante el almacenamiento como se ha descrito con anterioridad. Los resultados se resumen en la Tabla 6:

Tabla 6: Estabilidad durante el almacenamiento en el detergente D2 tras 1 semana a 40 °C:

Ejemplo	Partículas de polímero y enzima			% de actividad residual de proteasa
	Tipo	Polímero	Relación enzima:polímero	
Comp.2	Concentrado de Savinasa	--	--	21
27	C	P13	1:10	64
28	C	P14	1:10	60
29	C	P8	1:10	67

Ejemplos 30 a 31:

20 Se prepararon las partículas como se describe en I para las partículas C de polímero-enzima. Se preparó la solución para el secado por pulverización como se muestra a continuación: se mezclaron 50 g de concentrado acuoso de Savinasa (una proteasa) con 18 % de sólidos (50 KNPU/g) con 900 g de una solución polimérica de un 10 % en peso del respectivo polímero en agua. A esta mezcla, se añadió una solución de 10 g de formiato de calcio disuelto en 200 g de agua. Se agitó la mezcla resultante durante 30 minutos. Las partículas obtenidas por medio de secado por pulverización tuvieron un tamaño de partícula por debajo de 50 µm.

25 Se sometieron a ensayo las partículas de polímero-enzima obtenidas de este modo en detergentes comerciales con respecto a su estabilidad durante el almacenamiento como se ha descrito con anterioridad. Los resultados se resumen en la Tabla 7:

Tabla 7: Estabilidad durante el almacenamiento en el detergente D4 tras 1 semana a 40 °C:

Ejemplo	Partículas de polímero y enzima			% de actividad residual de proteasa en D4	% de actividad residual de proteasa en D5
	Tipo	Polímero	Relación enzima:polímero		
Comp.2	Concentrado de Savinasa	--	--	65	3
30	C	P1	1:10	96	50
31	C	P13	1:10	83	41

IV. Propiedades de lavado de un detergente líquido que contiene partícula de enzima-polímero del Ejemplo 30 en comparación con un detergente líquido que contiene concentrado de savinasa.

- 5 Se llevó a cabo el lavado en un lavado de Mini Terg-o-tometer usando muestras EMPA 117 (The Mini-Terg-O-Tometer es un versión a pequeña escala de la máquina de lavado de ensayo Terg-O-Tometer descrita en Jay C. Harris, "Detergency Evaluation and Testing", Interscience Publishers Ltd. (1954) pp. 60-61).

Se usaron las siguientes condiciones de lavado:

- 10 100 ml de líquido de lavado en vasos de precipitados de 250 ml;
 Detergente: D1, dosificación: líquido de lavado de 5 g/l, que contiene una determinada cantidad de concentrado de savinasa o partículas de polímero y enzima como se proporciona en la tabla 8 en forma de mg de enzima por litro de líquido de lavado;
 Temperatura: 35 °C;
 Tiempo de lavado; 15 minutos;
 15 Dureza de agua: 6° dH;
 Muestras: EMPA 117 (dos muestras por lavado);

Tras el lavado se miden las muestras en un espectrofotómetro Macbeth Color Eye 7000 a una remisión de 460 nm (reflectancia). Una reflectancia elevada indica mejores propiedades de lavado. Los resultados se muestran en la tabla 8:

20 Tabla 8: Resultados de los ensayos de lavado (reflectancia)

Enzima	Muestra	mg de proteína de enzima por litro de líquido de lavado					
		0,0	0,1	0,2	0,3	0,5	0,8
Concentrado de savinasa	#1	33,85	44,12	45,00	46,77	47,15	47,06
Concentrado de savinasa	#2	34,51	43,66	45,47	45,78	46,18	47,42
Partículas de enzima y polímero (Ejemplo 30)	#1	33,23	44,38	45,50	46,06	47,15	46,41
Partículas de enzima y polímero (Ejemplo 30)	#2	33,37	44,72	46,03	46,89	46,76	46,45

No existe diferencia significativa en el rendimiento de lavado usando el concentrado de Savinasa y las partículas de polímero y enzima del ejemplo 30, lo que muestra que la enzima se libera a partir de las partículas y actúa durante el lavado.

REIVINDICACIONES

1. Una composición líquida detergente para el lavado de ropa o lavado de vajillas que comprende al menos una composición de enzima que comprende partículas que contienen enzima, en la que las partículas comprenden

- 5 i) al menos una enzima, y
ii) al menos un polímero P,

10 en la que el polímero P está seleccionado entre homo- y copolímeros que tienen una cadena principal-C-C, en la que la cadena principal-C-C transporta grupos carboxilo, que pueden estar presentes en forma ácida o en forma neutralizada, y en la que la cadena principal-C-C incluye al menos un 20 % en peso, basado en el peso total del polímero P, de unidades de repetición hidrófobas procedentes de monómeros B, en la que los monómeros B tienen una solubilidad en agua de como máximo 30 g/l a 25 °C y en la que el diámetro medio de partícula en volumen de las partículas que contienen enzima es de 50 nm a 100 µm, en la que el polímero P está seleccionado entre copolímeros que tienen una cadena principal-C-C que comprende

- 15 a) unidades A polimerizadas de al menos un ácido mono- o dicarboxílico C₃-C₈ monoetilénicamente insaturado polimerizado seleccionado entre ácido acrílico, ácido metacrílico, ácido maleico, ácido itacónico y ácido crotónico y sus mezclas y
b) unidades B polimerizadas seleccionadas entre olefinas C₂-C₅₀, compuestos vinilaromáticos, ésteres de alquilo C₂-C₅₀ de ácidos mono-carboxílicos-C₃-C₈, ésteres de bisalquilo C₁-C₅₀ de ácidos dicarboxílicos C₄-C₈, N-alquilamidas-C₂-C₅₀ de ácidos monocarboxílicos C₃-C₈, N-alquil C₁-C₅₀-N-alquilamidas C₁-C₅₀ de ácidos monocarboxílicos C₃-C₈, ésteres de vinilo de ácidos alcanóicos C₂-C₅₀, éteres de vinilo y alquilo C₁-C₄₀, N-alquilimidias C₁-C₄₀ de ácido maleico y sus mezclas
- 20

en la que la cantidad molar relativa de unidades A polimerizadas con respecto a unidades B polimerizadas es de 1:20 a 10:1.

2. La composición líquida detergente para el lavado de ropa o lavado de vajillas de acuerdo con la reivindicación 1, en la que las unidades A polimerizadas comprenden unidades de ácido maleico polimerizado.

25 3. La composición líquida detergente para el lavado de ropa o lavado de vajillas de acuerdo con la reivindicación 1, en la que el monómero B comprende al menos una olefina C₂-C₅₀ o una combinación de al menos una olefina C₂-C₅₀ con al menos un monómero B adicional, seleccionado entre compuestos vinilaromáticos, ésteres de alquilo C₂-C₅₀ de ácidos monocarboxílicos C₃-C₈, ésteres de bisalquilo C₁-C₅₀ de ácidos dicarboxílicos C₄-C₈, N-alquilamidas C₂-C₅₀ de ácidos monocarboxílicos C₃-C₈, N-alquil-C₁-C₅₀-N-alquilamidas C₁-C₅₀ de ácidos monocarboxílicos C₃-C₈, ésteres de vinilo de ácidos alcanóicos C₂-C₅₀, éteres de vinilo y alquilo C₁-C₄₀, N-alquilimidias C₁-C₄₀ de ácido maleico y sus mezclas.

30

35 4. La composición líquida detergente para el lavado de ropa o lavado de vajillas de acuerdo con la reivindicación 3, en la que las unidades A polimerizadas son unidades de ácido maleico polimerizado o una mezcla de ácido maleico con al menos un ácido monocarboxílico, en la que la cantidad de ácido maleico es de al menos un 50 % en moles de unidades A polimerizadas.

5. La composición líquida detergente para el lavado de ropa o lavado de vajillas de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en la que la cantidad de unidades de repetición hidrófobas del polímero P es de un 40 a un 95 % en peso del polímero P.

40 6. La composición líquida detergente para el lavado de ropa o lavado de vajillas de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en la que el polímero P tiene un número de ácido dentro del intervalo de 10 a 700 mg de KOH por gramo de polímero P.

7. La composición líquida detergente para el lavado de ropa o lavado de vajillas de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en la que la relación en peso de la enzima con respecto a polímero P es de 1:50 a 10:1.

45 8. La composición líquida detergente para el lavado de ropa o lavado de vajillas de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en la que al menos una enzima y al menos un polímero P constituyen como máximo un 50 % de las partículas que contienen enzima.

9. La composición líquida detergente para el lavado de ropa o lavado de vajillas de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en la que la enzima es una enzima proteolítica.

50 10. La composición líquida detergente para el lavado de ropa o lavado de vajillas de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones anteriores, que comprende al menos un catión de metal bivalente seleccionado entre Zn²⁺, Mg²⁺, Ca²⁺ y sus mezclas en forma de una o más sales de dichos cationes.

11. La composición líquida detergente para el lavado de ropa o lavado de vajillas de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en la que la composición de enzima se puede obtener por medio de secado por pulverización de una composición líquida que contiene al menos una enzima y al menos un polímero P.