

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 632 356**

51 Int. Cl.:

**C11D 3/22** (2006.01)

**C11D 3/386** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **27.11.2006 E 06124858 (9)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **03.05.2017 EP 1867708**

54 Título: **Composiciones detergentes**

30 Prioridad:

**07.07.2006 US 819155 P**  
**07.07.2006 EP 06116784**  
**16.06.2006 EP 06115574**  
**07.07.2006 EP 06116782**  
**07.07.2006 EP 06116780**

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:  
**12.09.2017**

73 Titular/es:

**THE PROCTER & GAMBLE COMPANY (100.0%)**  
**One Procter & Gamble Plaza**  
**Cincinnati, OH 45202, US**

72 Inventor/es:

**LANT, NEIL JOSEPH;**  
**SMETS, JOHAN y**  
**BRAGG, CHARLES DAVID**

74 Agente/Representante:

**DEL VALLE VALIENTE, Sonia**

**Observaciones:**

**Véase nota informativa (Remarks, Remarques o Bemerkungen) en el folleto original publicado por la Oficina Europea de Patentes**

**ES 2 632 356 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

Composiciones detergentes

5 **Campo de la invención**

La presente invención se refiere a composiciones limpiadoras que comprenden derivados de celulosa. La invención también se refiere a composiciones detergentes que comprenden la enzima de celulosa, tal como una enzima alcalina bacteriana que presenta actividad endo-beta-1,4-glucanasa (E.C. 3.2.1.4). La invención también se refiere a procesos para fabricar y utilizar dichos productos.

**Antecedentes de la invención**

Se han usado enzimas de tipo celulasa en composiciones detergentes desde hace muchos años por sus conocidas ventajas de eliminación de bolas, suavidad y cuidado del color. Sin embargo, el uso de la mayoría de las celulasas ha sido limitado debido al impacto negativo que la celulasa puede tener en la resistencia a la tracción de las fibras de los tejidos al hidrolizar la celulosa cristalina. Recientemente, se han desarrollado celulasas con una especificidad muy elevada con respecto a la celulosa amorfa para explotar el potencial limpiador de las celulasas evitando al mismo tiempo la negativa pérdida de resistencia a la tracción. Se han desarrollado endoglucanasas alcalinas para adecuarse mejor al uso en condiciones de detergente alcalino.

Por ejemplo, Novozymes en WO02/099091 describe una enzima novedosa que presenta actividad endo-beta-glucanasa (EC 3.2.1.4) endógena de la cepa *Bacillus sp.*, DSM 12648; para usar en aplicaciones de detergente y textiles. Novozymes además describe en WO04/053039 composiciones detergentes que comprenden una endoglucanasa antirredposición y su combinación con ciertas celulasas que tienen mayor estabilidad hacia enzimas de tipo tensoactivo aniónico y/u otras enzimas específicas. En EP-265.832, de Kao, se describe celulasa alcalina K novedosa, CMCasa I y CMCasa II obtenidas por aislamiento a partir de un producto de cultivo de *Bacillus sp* KSM-635. Kao describe, además, en EP-1.350.843, celulasa alcalina que actúa favorablemente en un medio alcalino y que puede producirse fácilmente en masa porque tiene una elevada capacidad de secreción o una mayor actividad específica.

Los derivados de celulosa aniónicamente modificados, tales como carboximetilcelulosa (CMC) son polímeros antirredposición establecidos en composiciones detergentes. La combinación de celulasas con CMC se ha descrito, por ejemplo, en GB-A-2095275. Los presentes inventores han descubierto que la combinación de una celulosa bacteriana alcalina específica y celulasas modificadas específicas lleva a una mejora sustancial de la repulsión de manchas en tejidos de algodón. Sin pretender imponer ninguna teoría, se cree que, para múltiples ciclos de lavado, los derivados de celulosa modificada se depositan sobre los artículos de algodón y actúan, tras el ataque de la celulosa alcalina bacteriana, sellando los poros de las fibras en la superficie del tejido lavado. Esto da como resultado una superficie del tejido menos propensa a formar fuertes asociaciones con la suciedad en forma de partículas. Por tanto, hay una mejora en el aspecto del tejido lavado y una mejora en la limpieza.

**Sumario de la invención**

La presente invención se refiere a una composición que comprende un derivado de celulosa modificada que tiene un peso molecular de 20.000 a 500.000 kDaltons y una enzima celulasa, caracterizada por que la enzima celulasa es una enzima alcalina bacteriana que presenta actividad endo-beta 1,4-glucanasa (E.C.3.2.1.4) y la relación de peso del componente de celulosa modificada respecto a la proteína de enzima de celulosa activa es de 20:1 a 10.000:1. Las composiciones de la invención no contienen de 0,7 a 0,9 % en peso de nonanoiloxibencenosulfonato sódico. Las composiciones de la invención no contienen 10 % en peso de perborato sódico monohidratado. Las composiciones de la invención contienen, de forma típica, menos de 8 % en peso y/o más de 8,5 % en peso de sulfato sódico (anhidro), más específicamente, no contienen de 8,0 a 8,3 % en peso de sulfato sódico. La presente invención también incluye una composición que comprende un derivado de celulosa modificada o mezclas de los mismos y una enzima celulasa caracterizada por que la relación de peso entre el derivado de celulosa modificada y la proteína de enzima celulasa activa es de 1:1 a 10.000:1 y en donde la composición no contiene de 0,7 a 0,9 % en peso de la composición total, de nonanoiloxibencenosulfonato sódico, y no contiene 10 % en peso, basado en la composición total, de perborato sódico monohidratado, produciendo la encima niveles de extremos reductores superiores a 5 mM en el Ensayo enzimático definido a continuación.

Ensayo enzimático

Los investigadores han descubierto que la eficacia de la combinación de la endo-beta-(1,4)-glucanasa / derivado de celulosa modificada se debe a los productos oligosacáridos cortos formados durante la hidrólisis del polímero. Los presentes inventores han descubierto que las combinaciones más eficaces implican el uso del derivado de celulosa modificada como se describe en la presente memoria y una endo-beta-(1,4)-glucanasa que proporciona una hidrólisis eficaz del polímero de CMC hasta los oligosacáridos pequeños, según se mide usando el análisis de extremos reductores que se indica a continuación, adaptado de J. Karlsson y col., *Biopolymers*, 2002, v63, págs. 32-40

La CMC (peso molecular promedio en peso de 250 kDa, DS 0,7, suministrada por Aldrich, Stenheim, Alemania), 10 Kg/m<sup>3</sup> (10 g/l), en acetato sódico 50 mM pH 5,0 se hidrolizó con un exceso de enzima, 2betaM, durante un tiempo de hidrólisis prolongado, 72 horas. A continuación, el hidrolizado se enfrió a +4 °C antes de llevar a cabo el análisis de extremos reductores usando el reactivo ácido dinitrosalicílico, según el protocolo descrito en M. Bailey y col., *Enzyme Microb. Technol.*, 1981, v3, págs. 153-157, donde se utiliza glucosa para la curva patrón.

Las enzimas endo-beta-(1,4)-glucanasa necesarias para la presente invención producen niveles de extremos reductores superiores a 5 mM en este ensayo, que se correlaciona con ~10 % de extremos reductores. Las enzimas preferidas producen niveles de extremos reductores mayores de 10 %, preferiblemente mayores de 12 % o incluso mayores de 15 %, usando el Ensayo enzimático.

### Listado de secuencias

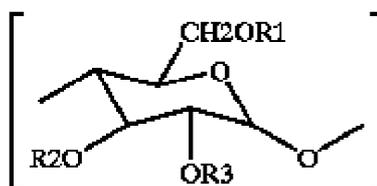
Id. de sec. n.º: 1 muestra la secuencia de aminoácidos de una endoglucanasa de *Bacillus sp.* AA349  
 Id. de sec. n.º: 2 muestra la secuencia de aminoácidos de una endoglucanasa de *Bacillus sp.* KSM-S237

### Descripción detallada de la invención

#### Definiciones

En la presente memoria, el término “composición limpiadora” incluye, salvo que se indique lo contrario, agentes de lavado universales o “de limpieza intensiva” granulados o en polvo, especialmente detergentes para el lavado de ropa; agentes para el lavado líquidos, en forma de gel o pasta universales, especialmente los tipos líquidos denominados de limpieza intensiva; detergentes líquidos para tejidos delicados; así como sustancias auxiliares de limpieza tales como aditivos blanqueantes y los tipos “barra antimanchas” o para pretratamiento.

Como se usa en la presente memoria, el término “derivado de celulosa modificada” comprende polímeros que comprenden una cadena principal de celulosa en donde la celulosa está sustituida con al menos un grupo sustituyente o modificador. Se muestra a continuación un monómero de celulosa.



R1, R2 y R3 muestran las posiciones disponibles para sustitución del monómero de celulosa. En el polímero de celulosa natural, estos grupos comprenden un átomo de hidrógeno. El derivado de celulosa modificada necesario según la presente invención comprende un sustituyente en una o más de estas posiciones del polímero. De forma típica, los grupos modificadores serán grupos no iónicos o aniónicos, que producen celulosa modificada de forma no iónica o aniónica, respectivamente. De forma alternativa, el derivado de celulosa modificada se puede proporcionar por otros polisacáridos con enlace beta-1,4 tales como xiloglucano (p. ej., derivado de goma de semillas de tamarindo), glucomanano (p. ej., glucomanano de Konjac), galactomanano (p. ej., derivado de goma guar o goma de algarrobo), galactomanano de cadena secundaria ramificada (p. ej., goma xantano), quitosana, o una sal de quitosana. Los derivados de almidón, un polisacárido con enlace alfa-1,4, también pueden estar presentes. Los polisacáridos naturales, ya sean beta-1,4 o alfa-1,4, se pueden modificar con aminas (primarias, secundarias, terciarias), amidas, ésteres, éteres, uretanos, alcoholes, ácidos carboxílicos, tosilatos, sulfonatos, sulfatos, nitratos, fosfatos y mezclas de los mismos. Los ejemplos de derivados adecuados se proporcionan en WO 06/117071 (Unilever), tal como la carboximetil goma de algarrobo, y el etilsulfonato de goma de algarrobo.

Se prefieren los derivados de celulosa aniónicamente modificados tales como la carboximetil celulosa.

#### Composiciones

Las composiciones de la presente invención pueden contener de forma típica de 0,00002 % a 0,15 %, de 0,00005 % a 0,12 %, o incluso de 0,0002 % a 0,02 % o incluso de 0,005 % a 0,025 % en peso de enzima pura, de una o más endoglucanasa(s). El resto de cualquier aspecto de las composiciones limpiadoras anteriormente mencionadas está constituido por derivado de celulosa y uno o más materiales adyuvantes.

#### Endoglucanasa adecuada

La endoglucanasa a incorporar a la composición detergente de la presente invención es una o más enzima/s alcalina/s bacteriana/s que presenta/n actividad endo-beta-1,4-glucanasa (E.C. 3.2.1.4).

En la presente memoria, el término “endoglucanasa alcalina”, significará una endoglucanasa que tiene un pH óptimo superior a 7 y que mantiene más del 70 % de su actividad óptima a pH 10.

Preferiblemente, la endoglucanasa es un polipéptido bacteriano endógeno de un elemento del género *Bacillus*.

Más preferiblemente, la enzima alcalina que presenta actividad de endo-beta-1,4-glucanasa (E.C. 3.2.1.4), es un polipéptido que contiene (i) al menos un módulo de unión a carbohidratos de la familia 17 (familia 17 CBM) y/o (ii) al menos un módulo de unión a un carbohidrato de la familia 28 (familia 28 CBM). Consúltese, por ejemplo: Current Opinion in Structural Biology, 2001, 593-600 de Y. Bourne y B. Henrissat en su artículo titulado: “Glycoside hydrolases and glycosyltransferases: families and functional modules” para la definición y clasificación de las CBM. Consúltese además Biochemical Journal, 2002, v361, 35-40 de A.B. Boraston y col. en su artículo titulado: “Identification and glucan-binding properties of a new carbohydrate-binding module family” para las propiedades de la familia 17 y 28 de las CBM.

En una realización más preferida, dicha enzima comprende un polipéptido (o variante del mismo) endógeno de una de las siguientes especies de *Bacillus*:

<b>Bacillus sp.</b>	<b>Según se describe en:</b>
AA349 (DSM 12648)	WO 2002/099091A (Novozymes) pág. 2, línea 25 WO 2004/053039A (Novozymes) pág. 3, línea 19
KSM S237	EP-1350843A (Kao) pág. 3, línea 18
1139	EP-1350843A (Kao) pág. 3, línea 22
KSM 64	EP-1350843A (Kao) pág. 3, línea 24
KSM N131	EP-1350843A (Kao) pág. 3, línea 25
KSM 635, FERM BP 1485	EP-265832A (Kao) pág. 7, línea 45
KSM 534, FERM BP 1508	EP-0271044 A (Kao) pág. 9, línea 21
KSM 539, FERM BP 1509	EP-0271044 A (Kao) pág. 9, línea 22
KSM 577, FERM BP 1510	EP-0271044 A (Kao) pág. 9, línea 22
KSM 521, FERM BP 1507	EP-0271044 A (Kao) pág. 9, línea 19
KSM 580, FERM BP 1511	EP-0271044 A (Kao) pág. 9, línea 20
KSM 588, FERM BP 1513	EP-0271044 A (Kao) pág. 9, línea 23
KSM 597, FERM BP 1514	EP-0271044 A (Kao) pág. 9, línea 24
KSM 522, FERM BP 1512	EP-0271044 A (Kao) pág. 9, línea 20
KSM 3445, FERM BP 1506	EP-0271044 A (Kao) pág. 10, línea 3
KSM 425, FERM BP 1505	EP-0271044 A (Kao) pág. 10, línea 3

Son endoglucanasas adecuadas para las composiciones de la presente invención:

1) Una enzima que presenta actividad endo-beta-1,4-glucanasa (E.C. 3.2.1.4) que tiene una secuencia de al menos 90 %, preferiblemente 94 %, más preferiblemente 97 % y, aún más preferiblemente, 99 %, 100 % de identidad con la secuencia de aminoácidos de posición 1 a posición 773 de Id. de sec. n.º:1 (que corresponde a la Id. de sec. n.º:2 en WO02/099091); o un fragmento de la misma que tiene actividad endo-beta-1,4-glucanasa, cuando la identidad se determina mediante GAP proporcionado en el programa GCG usando una penalización por creación GAP de 3.0, y una penalización por extensión GAP de 0.1. La enzima y el método de producción correspondiente se describe de forma extensiva en la solicitud de patente WO02/099091 publicada por Novozymes A/S el 12 de diciembre de 2002. Consúltese, a modo de referencia, la descripción detallada en las páginas 4 -17 y en los ejemplos de la página 20 a la página 26. Una de dichas enzimas es comercializada con el nombre comercial Celluclean™ por Novozymes A/S.

GCG se refiere al software de análisis de secuencia comercializado por Accelrys, San Diego, CA, EE. UU. Este incorpora un programa llamado GAP que usa el algoritmo de Needleman y Wunsch para hallar el alineamiento de dos secuencias completas y que maximiza el número de correspondencias y minimiza el número de distancias.

2) Son también adecuadas las enzimas endoglucanasa alcalinas descritas en EP-1.350.843A, publicada por Kao Corporation el 8 de octubre de 2003. Consúltese la descripción detallada [0011]-[0039] y los Ejemplos 1-4 [0067]-[0077] para una descripción detallada de las enzimas y su producción. Las variantes de celulasa alcalina se obtienen sustituyendo el residuo de aminoácidos de una celulasa que tienen una secuencia de aminoácidos que presenta, al menos, 90 %; preferiblemente 95 %, más preferiblemente 98 % e incluso 100 % de identidad con la secuencia de aminoácidos representada como Id. de sec. n.º:2 (correspondiente a Id. de sec. n.º:1 en EP-1.350.843 en las páginas 11-13) en: (a) posición 10, (b) posición 16, (c) posición 22, (d) posición 33, (e) posición 39, (f) posición 76, (g) posición 109, (h) posición 242, (i) posición 263, (j) posición 308, (k) posición 462, (l) posición 466, (m) posición 468, (n) posición 552, (o) posición 564, o (p) posición 608 en Id. de sec. n.º:2 o en una posición en correspondencia con las mismas con otro residuo de aminoácidos.

Los ejemplos de la “celulasa alcalina que tienen la secuencia de aminoácidos representada como Id. de sec. n.º2” incluyen Eg1-237 [obtenida de *Bacillus* sp. cepa KSM-S237 (FERM BP-7875), Hakamada, y col., Biosci. Biotechnol. Biochem., 64, 2281-2289, 2000]. Los ejemplos de la “celulasa alcalina que tiene una secuencia de aminoácidos que presenta, al menos, 90 % de homología con la secuencia de aminoácidos representada como Id. de sec. n.º2” incluyen  
 5 celulastas alcalinas que tienen una secuencia de aminoácidos que presenta preferiblemente al menos 95 % de homología, más preferiblemente al menos 98 % de homología, con la secuencia de aminoácidos representada como Id. de sec. n.º2. Los ejemplos específicos incluyen celulasa alcalina derivada de *Bacillus* sp. cepa 1139 (Eg1-1139) (Fukumori, y col., J. Gen. Microbiol., 132, 2329-2335) (91,4 % de homología), celulastas alcalinas derivadas de *Bacillus* sp. cepa KSM-64 (Eg1-64) (Sumitomo, y col., Biosci. Biotechnol. Biochem., 56, 872-877, 1992) (homología: 91,9 %), y celulasa derivada de  
 10 *Bacillus* sp. cepa KSM-N131 (Eg1-N131b) (solicitud de patente japonesa n.º 2000-47237) (homología: 95,0 %).

El aminoácido es preferiblemente sustituido por: glutamina, alanina, prolina o metionina, es preferida especialmente la glutamina en la posición (a); la asparagina o la arginina, especialmente la asparagina es preferida en la posición (b); la prolina es preferida en la posición (c); la histidina es preferida en la posición (d); la alanina, la treonina o la tirosina, especialmente la alanina, es preferida en la posición (e); la histidina, la metionina, la valina, la treonina o la alanina, especialmente la histidina, es preferida en la posición (f); la isoleucina, la leucina, la serina o la valina, especialmente la isoleucina, es preferida en la posición (g); la alanina, la fenilalanina, la valina, la serina, el ácido aspártico, el ácido glutámico, la leucina, la isoleucina, la tirosina, la treonina, la metionina o la glicina, especialmente la alanina, la fenilalanina o la serina, es preferida en la posición (h); la isoleucina, la leucina, la prolina o la valina, especialmente la isoleucina, es preferida en la posición (i); la alanina, la serina, la glicina o la valina, especialmente la alanina, es preferida en la posición (j); la treonina, la leucina, la fenilalanina o la arginina, especialmente la treonina, es preferida en la posición (k); la leucina, la alanina o la serina, especialmente la leucina, es preferida en la posición (l); la alanina, el ácido aspártico, la glicina o la lisina, especialmente la alanina, es preferida en la posición (m); la metionina es preferida en la posición (n); la valina, la treonina o la leucina, especialmente la valina, es preferida en la posición (o) y la isoleucina o la arginina, especialmente la isoleucina, es preferida en la posición (p).

El “residuo de aminoácidos en una posición en correspondencia con la misma” puede identificarse comparando secuencias de aminoácido usando un algoritmo conocido, por ejemplo, el del método Lipman-Pearson, y dando un valor de similitud máxima a las regiones múltiples de similitud en la secuencia de aminoácidos de cada celulasa alcalina. La posición del residuo de aminoácidos homólogo en la secuencia de cada celulasa puede determinarse, independientemente de la inserción o eliminación existente en la secuencia de aminoácidos, alineando la secuencia de aminoácidos de la celulasa de dicho modo (Fig. 1 de EP-1.350.843). Se especula que la posición homóloga existe en la misma posición tridimensional y ocasiona efectos similares con respecto a una función específica de la diana de la celulasa.

Con respecto a otra celulasa alcalina que tiene una secuencia de aminoácidos que presenta, al menos, 90 % de homología con la Id. de sec. n.º2, ejemplos específicos de las posiciones correspondientes a: (a) la posición 10; (b) la posición 16; (c) la posición 22; (d) la posición 33; (e) la posición 39; (f) la posición 76; (g) la posición 109; (h) la posición 242; (i) la posición 263; (j) la posición 308; (k) la posición 462; (l) la posición 466; (m) la posición 468; (n) la posición 552; (o) la posición 564 y (p) la posición 608 de la celulasa alcalina (Eg1-237) representada como Id. de sec. n.º 2 y residuos de aminoácidos en estas posiciones se mostrarán a continuación:

	Egl-237	Egl-1139	Egl-64	Egl-N131b
(a)	10Leu	10Leu	10Leu	10Leu
(b)	16Ile	16Ile	16Ile	Sin correspondencia
(c)	22Ser	22Ser	22Ser	Sin correspondencia
(d)	33Asn	33Asn	33Asn	19Asn
(e)	39Phe	39Phe	39Phe	25Phe
(f)	76Ile	76Ile	76Ile	62Ile
(g)	109Met	109Met	109Met	95Met
(h)	242Gln	242Gln	242Gln	228Gln
(i)	263Phe	263Phe	263Phe	249Phe
(j)	308Thr	308Thr	308Thr	294Thr
(k)	462Asn	461Asn	461Asn	448Asn
(l)	466Lys	465Lys	465Lys	452Lys
(m)	468Val	467Val	467Val	454Val
(n)	552Ile	550Ile	550Ile	538Ile
(o)	564Ile	562Ile	562Ile	550Ile
(p)	608Ser	606Ser	606Ser	594Ser

3) También es adecuada la celulasa alcalina K descrita en EP-265.832A publicada por Kao el 4 de mayo de 1988. Consúltense la descripción de la página 4, línea 35 a la página 12, línea 22 y los Ejemplos 1 y 2 en la página 19

para una descripción detallada de las enzimas y su producción. La celulasa alcalina K tiene las siguientes propiedades físicas y químicas:

- 5 • (1) actividad: tiene una actividad enzimática Cx de actuación sobre la carboximetilcelulosa junto con una actividad enzimática C<sub>1</sub> débil y una actividad de beta-glucoxidasa débil;
- (2) especificidad sobre sustratos: actúa sobre la carboximetilcelulosa (CMC), la celulosa cristalina, Avicell, la celobiosa, y p-nitrofenilcelobiosida (PNPC);
- 10 • (3) tiene un pH de trabajo en el intervalo de 4 a 12 y un pH óptimo en el intervalo de 9 a 10;
- (4) tiene valores de pH estables de 4,5 a 10,5 y de 6,8 a 10 cuando se dejan reposar a 40 °C durante 10 minutos y 30 minutos respectivamente;
- 15 • (5) trabaja en un amplio intervalo de temperatura de 10 °C a 65 °C con una temperatura óptima reconocida en aproximadamente 40 °C;
- (6) influencias de los agentes quelantes: la actividad no impedida con el ácido etilendiaminetetraacético (EDTA), el ácido etilenglicol-bis-(β-aminoetileter)-N,N,N',N"-tetraacético (EGTA), la N,N-bis(carboximetil)glicina (ácido nitrilotriacético) (NTA), el tripolifosfato sódico (STPP) y la zeolita;
- 20 • (7) influencias de los agentes tensioactivos: experimenta poca inhibición de la actividad mediante los agentes tensioactivos como, por ejemplo, los alquilbencenosulfonatos lineales de sodio (LAS), los alquilsulfatos de sodio (AS), los polioxietilentalquilsulfatos de sodio (ES), los alfaolefinsulfonatos de sodio (AOS), los ésteres de ácidos alifáticos alfa-sulfonados de sodio (alfa-SFE), alquilsulfonatos de sodio (SAS), alquiléteres secundarios de polioxietileno, sales de ácido graso (sales de sodio), y cloruro de dimetildialquilamonio;
- 25 • (8) tiene una gran resistencia a las proteinasas; y
- 30 • (9) peso molecular (determinado mediante cromatografía de permeación en gel): tiene un pico máximo a 180.000 ± 10.000.

Preferiblemente dicha enzima se obtiene mediante aislamiento a partir de un producto de cultivo de *Bacillus* sp KSM-635.

35 La celulasa K es comercializada por Kao Corporation: p. ej., el preparado de celulasa Eg-X conocido como KAC® que es una mezcla de E-H y E-L, ambos de la bacteria *Bacillus* sp. KSM-635. Las celulosas E-H y E-L se han descrito en S. Ito, *Extremophiles*, 1997, v1, 61-66 y en S. Ito y col., *Agric Biol Chem*, 1989, v53, 1275-1278.

40 4) Las endogluconasas bacterianas alcalinas descritas en EP-271.004A publicadas por Kao el 15 de junio de 1988 son también adecuadas para el propósito de la presente invención. Consultar por favor la descripción de la página 9, línea 15 a la página 23, línea 17 y de la página 31, línea 1 a la página 33, línea 17 para una descripción detallada de las enzimas y su producción. Estas son:

45 la celulasa alcalina K-534 de KSM 534, FERM BP 1508,  
la celulasa alcalina K-539 de KSM 539, FERM BP 1509,  
la celulasa alcalina K-577 de KSM 577, FERM BP 1510,  
la celulasa alcalina K-521 de KSM 521, FERM BP 1507,  
la celulasa alcalina K-580 de KSM 580, FERM BP 1511,  
la celulasa alcalina K-588 de KSM 588, FERM BP 1513,  
la celulasa alcalina K-597 de KSM 597, FERM BP 1514,  
50 la celulasa alcalina K-522 de KSM 522, FERM BP 1512,  
la celulasa alcalina E-II de KSM 522, FERM BP 1512,  
la celulasa alcalina E-III de KSM 522, FERM BP 1512,  
la celulasa alcalina K-344 de KSM 344, FERM BP 1506, y  
la celulasa alcalina K-425 de KSM 425, FERM BP 1505.

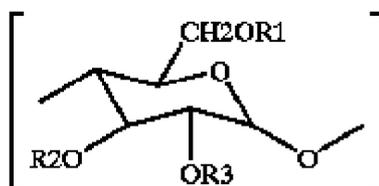
55 5) Finalmente, las endoglucanasas alcalinas derivadas de la especie de *Bacillus* KSM-N descritas en JP-2005287441A, publicada por Kao el 20 de octubre de 2005, son también adecuadas para el propósito de la presente invención. Consultar por favor la descripción de la página 4, línea 39 a la página 10, línea 14 para una descripción detallada de las enzimas y su producción. Son ejemplos de dichas endoglucanasas alcalinas:

60 La celulasa alcalina Egl-546H de *Bacillus* sp. KSM-N546  
La celulasa alcalina Egl-115 de *Bacillus* sp. KSM-N115  
La celulasa alcalina Egl-145 de *Bacillus* sp. KSM-N145  
La celulasa alcalina Egl-659 de *Bacillus* sp. KSM-N659  
La celulasa alcalina Egl-640 de *Bacillus* sp. KSM-N440

65 En la presente invención se engloban también variantes de las enzimas descritas anteriormente en la presente memoria obtenidas mediante diversas técnicas conocidas por personas expertas en la técnica como, por ejemplo, evolución dirigida.

Derivado de celulosa modificada

5 El derivado de celulosa modificada necesario en la presente invención comprende un polímero que comprende una cadena principal de celulosa. La celulosa puede estar modificada de forma aniónica o no iónica, preferiblemente modificada de forma aniónica. Se muestra a continuación un monómero de celulosa.



10 R1, R2 y R3 muestran las posiciones disponibles para sustitución del monómero de celulosa. El polímero de celulosa natural, estos grupos comprenden un átomo de hidrógeno. El derivado de celulosa modificada de utilidad en la presente memoria comprende sustituyentes en una o más de estas posiciones. Por ejemplo, para la sustitución aniónica, una o más de estas posiciones del polímero están sustituidas con un grupo aniónico, por ejemplo, uno de los siguientes grupos aniónicos, en su forma ácida o salina, preferiblemente sódica (proporcionada en la presente memoria) o una forma salina potásica.

15  
 20 -L-CO<sub>2</sub>Na  
 -L-SO<sub>3</sub>Na  
 -PO<sub>3</sub>Na  
 -SO<sub>3</sub>Na

En donde:

L es alquilo C<sub>1-6</sub>, más preferiblemente alquilo C<sub>1-4</sub>

25 El derivado de celulosa modificada de forma aniónica puede comprender también grupos sustituyentes no iónicos en los que una o más de las posiciones R1, R2 y R3 pueden estar sustituidas con grupos no iónicos, por ejemplo,

30 -A  
 -L-OH  
 -L-CN  
 -C(=O)A  
 -C(=O)NH<sub>2</sub>  
 -C(=O)NHA  
 -C(=O)N(A)B  
 35 -C(=O)OA  
 -(CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>O)<sub>n</sub>Z  
 -(CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>O)<sub>n</sub>Z  
 -(CH<sub>2</sub>CH(CH<sub>3</sub>)O)<sub>n</sub>Z  
 -(CH<sub>2</sub>O)<sub>n</sub>Z

40 En donde:

A y B son alquilo C<sub>1-30</sub>

L es alquilo C<sub>1-6</sub>

n = 1 a 100

45 Z es H o alquilo C<sub>1-6</sub>

Los ejemplos no limitativos de los derivados de celulosa modificada adecuados son las sales de sodio o potasio de carboximetilcelulosa, carboxietil celulosa, sulfoetil celulosa, sulfopropil celulosa, sulfato de celulosa, celulosa fosforilada, carboximetil hidroxietilcelulosa, carboximetil hidroxipropil celulosa, sulfoetil hidroxietil celulosa, sulfoetil hidroxipropil celulosa, carboximetil metil hidroxietilcelulosa, carboximetil metil celulosa, sulfoetil metil hidroxietilcelulosa, sulfoetil metil celulosa, carboximetil etil hidroxietilcelulosa, carboximetil etil celulosa, sulfoetil etil hidroxietilcelulosa, sulfoetil etil celulosa, carboximetil metil hidroxipropil celulosa, sulfoetil metil hidroxipropil celulosa, carboximetil dodecil celulosa, carboximetil dodecoil celulosa, carboximetil cianoetil celulosa, y sulfoetil cianoetil celulosa.

55 Celulosa modificada de forma no iónica

El derivado de celulosa modificada se puede proporcionar mediante un derivado de celulosa modificada de forma no iónica en lugar de, o además de, el polímero de celulosa modificada de forma aniónica. Los ejemplos de polímeros de celulosa modificada de forma no iónica incluyen metilcelulosa, etilcelulosa, propil celulosa, hidroxietilcelulosa, hidroxipropil celulosa, metilhidroxietilcelulosa, etilhidroxietilcelulosa, dodecil hidroxietilcelulosa,

etilhidroxipropil celulosa, acetato de celulosa, metilhidroxipropil celulosa, metiletilhidroxietilcelulosa, butil glicidil éter-hidroxiethylcelulosa, y lauril glicidil éter-hidroxiethylcelulosa.

5 Los ejemplos específicos incluyen Finnfix BDA (de Noviant), Tylose CR1500G2 (de Clariant), Carbose códigos D65, D72, LT-30 y LT-20 (de Penn Carbose); los derivados de celulosa modificada hidrofólicamente se describen, por ejemplo, en WO99/61479 (Noviant); los derivados de celulosa modificada con polietilenglicol, por ejemplo, se describen en DE102004063766

10 Los derivados de celulosa modificada especialmente preferidos tienen un peso molecular promedio en peso de al menos 20.000 o al menos 50.000 o incluso al menos 100.000 o incluso al menos 150.000 kDaltons. El peso molecular promedio en peso del derivado de celulosa modificada por lo general no serán mayores de 500.000, o no mayores de 300.000, o no mayores de 250.000 kDa. Los grados de sustitución preferidos (DS) son de 0,3 o 0,4, o 0,45 hasta por ejemplo 0,7 o incluso 0,8 o incluso 0,9. Se prefieren especialmente las metilcelulosas modificadas, tal como CMC, con los pesos moleculares y/o grados de sustitución y/o niveles que se describen en la presente memoria.

15 El nivel de derivado de celulosa modificada en las composiciones detergentes de la invención es, de forma típica, de al menos 0,005 o 0,01 % en peso o de 0,02 o al menos 0,05 % en peso o incluso al menos 0,1 % en peso basado en el peso total de la composición detergente. De forma típica, los niveles no serán mayores de 5 % en peso o incluso no mayores de 2 % en peso o incluso no mayores de 1,5 % en peso de la composición detergente. En una realización especialmente preferida de la invención, la relación de peso del derivado de celulosa modificada con respecto a la proteína de enzima celulasa activa es de 1:1 a 10.000:1, preferiblemente de 20:1 a 1.000:1, con máxima preferencia de 30:1 a 800:1.

20 Los derivados de celulosa tales como las metilcelulosas se han incorporado a las composiciones detergentes desde hace muchos años. Se depositan sobre las superficies de los tejidos de algodón para formar una capa repulsora de la suciedad cargada negativamente, que repele la suciedad, reduciendo la deposición sobre la superficie del tejido. Los presentes inventores han descubierto que los derivados de celulosa que tienen un peso molecular mucho más pequeño que el usado habitualmente puede proporcionar ventajas adicionales sorprendentes, ya que actúan como auxiliares antirredeposición suspendiendo la suciedad en la solución de lavado. Estos derivados de celulosa se pueden formar in situ por reacción de agentes precursores específicos de celulosa.

25 El derivado de celulosa modificada se puede añadir como un componente en forma de partículas seco que comprende, por ejemplo, más de 50 % o incluso más de 60 % o 70 % u 80 % en peso, hasta 100 % en peso del derivado de celulosa modificada. El derivado de celulosa modificada se puede incorporar a las composiciones detergentes de la invención como parte de una partícula procesada formada mediante un proceso convencional para fabricar partículas de detergente, tal como secado por pulverización, aglomeración o extrusión. En estos casos, la cantidad del derivado de celulosa modificada en dicha partícula será al menos 0,1 % o 0,5 o 1 % en peso y es probable que sea menos de 70 % y más probablemente, menos de 60 % o 50 %, 40 %, 30 % o incluso menos de 20 % o 10 % en peso de la partícula procesada. La introducción del derivado de celulosa modificada como parte de la partícula de detergente procesada puede ser particularmente preferido especialmente para composiciones detergentes que contienen bajos niveles de aditivos reforzantes de la detergencia fosfato y/o zeolita; por ejemplo menos de 15 % en peso de la composición detergente total o incluso menos de 14 % o 12 % o 10 % o 8 % hasta 0 % en peso de aditivos reforzantes de la detergencia fosfato y/o zeolita. Esto se puede preferir porque puede promover la distribución uniforme de celulosa en la totalidad de la solución de lavado, tras la adición de la composición detergente al agua, ayudando a solubilizar el derivado de celulosa. Cuando el derivado de celulosa modificada está presente en una partícula de detergente procesada, la partícula de detergente procesada puede comprender cualesquiera otros ingredientes o componentes detergentes convencionales de los mismos tal como cualquiera de los materiales auxiliares descritos a continuación o, por ejemplo, como se describe en JP 2002 265999 (Kao) o en cualquier otro de los procesos descritos más adelante bajo el subencabezado "Procesos para fabricar composiciones". En particular, dichas partículas pueden comprender al menos 1, o al menos 5 o 10 % en peso hasta 15 o 20 o 30 % en peso de polímero de policarboxilato polimérico tal como homopolímeros o copolímeros de tipo ácido acrílico y/o ácido maleico (p. ej., los polímeros Sokalan de BASF), basado en el peso de la partícula procesada. Las partículas procesadas pueden comprender tensioactivos aniónicos, no iónicos, catiónicos, de ion híbrido, y/o anfóteros, o mezclas de los mismos. Las cantidades pueden ser de 1 a 70 % en peso, o de 2 a 60 % o de 5 a 850 % en peso basado en el peso total de la partícula procesada. Por ejemplo, las partículas procesadas pueden comprender un tensioactivo no iónico opcionalmente combinado con tensioactivos aniónicos y/o catiónicos. Los tensioactivos adecuados se describen en la sección "Tensioactivos" de la memoria descriptiva. En particular, los tensioactivos no iónicos adecuados incluyen tensioactivos alquil alcoxilados, por ejemplo, tensioactivos etoxilados que tienen un grado de alcoxilación de 3 a 20 o incluso mayor, tal como de 20 a 50.

30 Las partículas procesadas pueden comprender silicato sódico (especialmente la relación de 1 a 2) en cantidades de 1 a 30 % en peso o de 2 a 25 % en peso o de 5 a 20 % en peso.

35 Las composiciones preferidas según la invención comprenden polímeros de policarboxilato polimérico y, en una cantidad tal que la relación de peso de policarboxilato polimérico al derivado de celulosa modificada es al menos 2:1, más preferiblemente de al menos 2,5:1 y con máxima preferencia de al menos 3:1 o incluso 4:1 o 5:1. Dichas relaciones también se pueden preferir en las partículas procesadas anteriormente analizadas, donde están presentes los policarboxilatos poliméricos.

La densidad aparente de la composición de la invención y/o más específicamente de las partículas que contienen el derivado de celulosa modificada es, de forma típica, al menos de 450 kg/m<sup>3</sup> (450 g/l) o al menos de 550 kg/m<sup>3</sup> (550 g/l) o 650 Kg/m<sup>3</sup> (650 g/l) o al menos de 700 Kg/m<sup>3</sup> (700 g/l), hasta 1500 Kg/m<sup>3</sup> (1500 g/l). La densidad aparente se mide con un simple embudo y un dispositivo de copa que consiste en un embudo cónico montado de forma rígida sobre una base y provisto de una válvula de aleta en su extremo inferior para permitir que el contenido del embudo pueda vaciarse en una copa cilíndrica alineada con el eje y dispuesta debajo del embudo. El embudo tiene una altura de 130 mm y un diámetro interno de 130 mm y de 40 mm en sus extremos superior e inferior, respectivamente. Está montado de forma que el extremo inferior se encuentra a 140 mm por encima de la superficie superior de la base. La copa tiene un altura total de 90 mm, un altura interna de 87 mm y un diámetro interno de 84 mm. Su volumen nominal es de 500 ml. Para realizar una medición se llena manualmente el embudo con polvo, se abre la válvula de aleta y se deja que el polvo llene hasta rebosar la copa. La copa llena se separa del marco y se retira el exceso de polvo de la copa pasando un utensilio de borde recto como, p. ej., un cuchillo, por su borde superior. A continuación se pesa la copa llena y se multiplica por dos el valor del peso de polvo obtenido para obtener la densidad aparente en Kg/m<sup>3</sup> (g/litro). Se realizan mediciones repetidas, y un promedio de tres resultados proporciona la densidad aparente.

Los presentes inventores han proporcionado además composiciones detergentes que proporcionan propiedades de suspensión de suciedad.

Según una realización adicional de la invención, se proporciona por tanto una composición detergente que comprende oligosacáridos que tienen un peso molecular promedio en peso menor de 20.000 kDa, pudiéndose obtener dicho oligosacárido mediante la reacción de una enzima como se ha definido anteriormente con una celulosa modificada de forma aniónica que tiene un peso molecular promedio de 30.000 a 500.000 kDa. En una realización adicional de dicha invención, se proporciona una solución de lavado acuosa que comprende una composición detergente en donde el oligosacárido está comprendido en cantidades de 0,5 ppm a 1000 ppm, o de 0,8 a 1500 ppm o de 1,0 a 1000 ppm.

Según una realización adicional de la invención, se proporciona el uso de un oligosacárido que tiene un peso molecular promedio en peso menor de 20.000 kDa, pudiéndose obtener dicho oligosacárido mediante la reacción de una enzima como se ha descrito anteriormente con una celulosa modificada de forma aniónica o no iónica, preferiblemente modificada de forma aniónica, que tiene un peso molecular promedio en peso de 30.000 a 500.000 kDa, para la preparación de una composición detergente, para la suspensión de suciedad.

Según un aspecto adicional de la invención, se proporciona también una composición detergente que comprende una enzima como se ha descrito anteriormente y al menos 2 % en peso, o incluso al menos 5 % en peso, 10 % en peso, 15, 20 % en peso o mayor, por ejemplo hasta 50 % en peso o 40 % en peso o 30 % en peso o 25 % en peso, de un agente reforzante de la detergencia de tipo sal de fosfato, al menos 25, o 30 o 40 o 45 o 50 o incluso 55 % en peso hasta 100 % en peso o 90 % en peso u 80 % en peso de dicho agente reforzante de la detergencia de tipo fosfato que comprende agente reforzante de la detergencia de tipo pirofosfato.

Este agente reforzante de la detergencia de tipo pirofosfato se puede formar in situ mediante secado por pulverización de una composición que comprende sodio u otra sal de tripolifosfato o una forma ácida en un proceso de secado por pulverización en el cual la temperatura y/o el caudal de aire y/u otros componentes químicos de la suspensión de secado por pulverización se controlan para proporcionar la reacción deseada del tripolifosfato con la sal de pirofosfato. El proceso se puede hacer funcionar, por ejemplo, como se describe en WO03/091378 o US-4.310.431.

#### Materiales adyuvantes

Aunque no son esenciales para los fines de la presente invención, los adyuvantes de la lista no limitativa que se indica a continuación son adecuados para usar en la composición de la invención y pueden ser de forma deseable incorporados en ciertas realizaciones de la invención, por ejemplo para reforzar o mejorar la capacidad limpiadora, para tratar el sustrato que se desea limpiar o para modificar la estética de la composición limpiadora como en el caso de perfumes, colorantes, tintes o similares. La naturaleza exacta de estos componentes adicionales y los niveles de incorporación de estos dependerán de la forma física de la composición y la naturaleza de la operación de limpieza para la cual se usan. Los materiales adyuvantes adecuados incluyen, aunque no de forma limitativa, tensioactivos, aditivos reforzantes de la detergencia, agentes quelantes, agentes inhibidores de la transferencia de colorantes, dispersantes, enzimas adicionales, y estabilizadores de enzimas, materiales catalíticos, activadores del blanqueador, peróxido de hidrógeno, fuentes de peróxido de hidrógeno, perácidos formados previamente, agentes dispersantes poliméricos, inhibidores de redeposición/eliminación de manchas de arcilla, abrillantadores, supresores de las jabonaduras, tintes, perfumes, agentes elastizantes de la estructura, suavizantes de tejidos, vehículos, hidrótrofos, mejoradores del proceso, disolventes y/o pigmentos. Además de la descripción siguiente, ejemplos adecuados de otros adyuvantes de este tipo y niveles de uso se encuentran en US-5.576.282, US-6.306.812 B1 y US-6.326.348 B1, incorporadas como referencia. Cuando uno o más adyuvantes están presentes, este uno o más adyuvantes pueden estar presentes como se describe a continuación:

*Agentes blanqueantes:* las composiciones limpiadoras de la presente invención pueden comprender uno o más agentes blanqueantes. Los agentes blanqueantes adecuados que no sean catalizadores del blanqueador incluyen otros fotoblanqueadores, activadores del blanqueador, peróxido de hidrógeno, fuentes de peróxido de hidrógeno,

perácidos formados previamente y mezclas de los mismos. En general, cuando se utiliza un agente blanqueante, las composiciones de la presente invención pueden comprender de aproximadamente 0,1 % a aproximadamente 50 % o incluso de aproximadamente 0,1 % a aproximadamente 25 %, de agente blanqueante en peso de la composición de la invención limpiadora. Ejemplos de agentes blanqueantes adecuados incluyen:

(1) otros fotoblanqueadores, por ejemplo, la vitamina K3;

(2) perácidos formados previamente: Los perácidos formados previamente adecuados incluyen, aunque no de forma limitativa, compuestos seleccionados del grupo que consiste en sales y ácidos percarboxílicos, sales y ácidos percarbónicos, sales y ácidos perimídicos, sales y ácidos peroximonosulfúricos, por ejemplo, Oxone®, y mezclas de los mismos. Ácidos percarboxílicos adecuados incluyen perácidos hidrófobos e hidrófilos que tienen la fórmula R-(C=O)O-O-M, en la que R es un grupo alquilo, de forma opcional ramificado, que tiene, si el perácido es hidrófobo, de 6 a 14 átomos de carbono, o de 8 a 12 átomos de carbono y, si el perácido es hidrófilo, menos de 6 átomos de carbono o incluso menos de 4 átomos de carbono; y M es un contraión, por ejemplo, sodio, potasio o hidrógeno;

(3) fuentes de peróxido de hidrógeno, por ejemplo, sales inorgánicas perhidratadas, incluidas sales de metal alcalino tales como sales sódicas de perborato (habitualmente monohidratado o tetrahidratado), sales percarbonato, persulfato, perfosfato, persilicato y mezclas de las mismas. En un aspecto de la invención, las sales inorgánicas perhidratadas se seleccionan del grupo que consiste en sales sódicas de perborato, percarbonato y mezclas de las mismas. Cuando se utilizan, las sales inorgánicas perhidratadas están de forma típica presentes en cantidades de 0,05 % a 40 % en peso, o de 1 % a 30 % en peso, de la composición general y de forma típica se incorporan a estas composiciones como un sólido cristalino que puede ser recubierto. Los recubrimientos adecuados incluyen sales inorgánicas tales como silicato de metal alcalino, sales carbonato o borato o mezclas de las mismas o materiales orgánicos tales como polímeros, ceras, aceites o jabones grasos solubles o dispersables en agua; y

(4) activadores del blanqueador que tienen R-(C=O)-L en donde R es un grupo alquilo, de forma opcional ramificado, que tiene, cuando el activador del blanqueador es hidrófobo, de 6 a 14 átomos de carbono, o de 8 a 12 átomos de carbono y, cuando el activador del blanqueador es hidrófilo, menos de 6 átomos de carbono o incluso menos de 4 átomos de carbono; y L es un grupo saliente. Ejemplos de grupos salientes adecuados son ácido benzoico y derivados del mismo - especialmente bencenosulfonato. Los activadores del blanqueador adecuados incluyen dodecanoil oxibenceno sulfonato, decanoil oxibenceno sulfonato, ácido decanoiloxibenzoico o sales del mismo, 3,5,5-trimetilhexanoiloxibenceno sulfonato, tetraacetil etilendiamina (TAED) y nonanoiloxibenceno sulfonato (NOBS). Los activadores del blanqueador adecuados también se describen en WO 98/17767. Aunque puede emplearse cualquier activador del blanqueador adecuado, en un aspecto de la invención, la composición limpiadora puede comprender NOBS, TAED o mezclas de los mismos.

Si está presente, el perácido y/o el activador del blanqueador están generalmente presentes en la composición en una cantidad de aproximadamente 0,1 % a aproximadamente 60 % en peso, de aproximadamente 0,5 % a aproximadamente 40 % en peso o incluso de aproximadamente 0,6 % a aproximadamente 10 % en peso, basado en la composición. Pueden utilizarse uno o más perácidos hidrófobos o precursores de los mismos junto con uno o más perácidos hidrófilos o precursores de los mismos.

Las cantidades de fuente de peróxido de hidrógeno y perácido o activador del blanqueador pueden ser seleccionadas de manera que la relación molar entre oxígeno disponible (de la fuente de peróxido) y perácido sea de 1:1 a 35:1 o incluso de 2:1 a 10:1.

Tensioactivos: las composiciones limpiadoras según la presente invención pueden comprender un tensioactivo o sistema tensioactivo en donde el tensioactivo puede seleccionarse de tensioactivos no iónicos, tensioactivos aniónicos, tensioactivos catiónicos, tensioactivos anfólicos, tensioactivos de ion híbrido, tensioactivos no iónicos semipolares y mezclas de los mismos. Si está presente, el tensioactivo está presente de forma típica a un nivel de aproximadamente 0,1 % a aproximadamente 60 %, de aproximadamente 1 % a aproximadamente 50 % o incluso de aproximadamente 5 % a aproximadamente 40 % en peso de la composición en cuestión.

*Aditivos reforzantes de la detergencia:* las composiciones limpiadoras de la presente invención pueden comprender uno o más aditivos reforzantes de la detergencia o sistemas reforzantes de la detergencia. Cuando se utiliza un aditivo reforzante de la detergencia, la composición de la invención de forma típica comprenderá al menos aproximadamente 1 %, de aproximadamente 5 % a aproximadamente 60 % o incluso de aproximadamente 10 % a aproximadamente 40 %, de aditivo reforzante de la detergencia en peso de la composición en cuestión.

Los aditivos reforzantes de la detergencia incluyen, aunque no de forma limitativa, el metal alcalino, sales de amonio y alcanolamónio de polifosfatos, silicatos de metal alcalino, carbonatos de metales alcalinotérreos y de metales alcalinos, aditivos reforzantes de la detergencia de aluminosilicato y compuestos de policarboxilato, éter hidroxipolicarboxilatos, copolímeros de anhídrido maleico con etileno o vinilmetiléter, ácido 1,3,5-trihidroxibenceno-2, 4, 6-trisulfónico, y ácido carboximetiloxisuccínico, las diferentes sales de metal alcalino, amonio y amonio sustituido de poli(ácido acético) tales como ácido etilendiaminotetraacético y ácido nitrilotriacético, así como policarboxilatos tales como ácido melítico, ácido succínico, ácido cítrico, ácido oxidisuccínico, ácido polimaleico, ácido benceno 1,3,5-tricarboxílico, ácido carboximetiloxisuccínico, y sales solubles de los mismos.

*Agentes quelantes:* las composiciones limpiadoras de la presente invención pueden contener un agente quelante. Los agentes quelantes adecuados incluyen agentes quelantes de cobre, hierro y/o manganeso y mezclas de los mismos. Si se utiliza un agente quelante, la composición puede comprender de aproximadamente 0,005 % a aproximadamente 15 % o incluso de aproximadamente 3,0 % a aproximadamente 10 % de agente quelante en peso de la composición en cuestión.

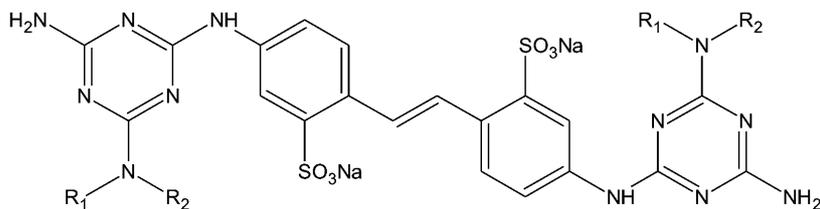
*Agentes inhibidores de la transferencia de colorantes:* las composiciones limpiadoras de la presente invención pueden también incluir uno o más agentes inhibidores de la transferencia de colorantes. Los agentes poliméricos inhibidores de la transferencia de tintes adecuados incluyen, aunque no de forma limitativa, polímeros de polivinilpirrolidona, polímeros de N-óxido de poliamina, copolímeros de N-vinilpirrolidona y N-vinilimidazol, poliviniloxazolidonas y polivinilimidazoles o mezclas de los mismos. Si está presente en una composición de la invención, el agente inhibidor de la transferencia de colorantes puede estar presente a un nivel de aproximadamente 0,0001 % a aproximadamente 10 %, de aproximadamente 0,01 % a aproximadamente 5 % o incluso de aproximadamente 0,1 % a aproximadamente 3 %, en peso de la composición.

*Agente blanqueante fluorescente:* las composiciones limpiadoras de la presente invención preferiblemente también contendrán componentes adicionales que pueden teñir artículos en un proceso de limpieza como, por ejemplo, agente blanqueante fluorescente. Cualquier agente blanqueante fluorescente adecuado para usar en una composición detergente para lavado de ropa puede ser usado en la composición de la presente invención. Los agentes blanqueantes fluorescentes usados más habitualmente son los que pertenecen a las clases de los derivados del ácido diaminoestilbensulfónico, derivados de la diarilpirazolina y derivados del bisfenil-diésterilo. Ejemplos del tipo derivados del ácido diaminoestilbensulfónico de los agentes blanqueantes fluorescentes incluyen las sales sódicas de:

estilben-2,2'-disulfonato de 4,4'-bis-(2-dietanolamino-4-anilino-s-triazin-6-ilamino),  
 estilben-2,2'-disulfonato de 4,4'-bis-(2,4-dianilino-s-triazin-6-ilamino),  
 estilben-2,2'-disulfonato de 4,4'-bis-(2-anilino-4(N-metil-N-2-hidroxi-etilamino)-s-triazin-6-ilamino),  
 estilben-2,2'-disulfonato de 4,4'-bis-(4-fenil-2,1,3-triazol-2-ilo),  
 estilben-2,2'-disulfonato de 4,4'-bis-(2-anilino-4(1-metil-2-hidroxi-etilamino)-s-triazin-6-ilamino),  
 2-(estilbil-4"-nafto-1.,2':4,5)-1,2,3-trizol-2"-sulfonato.

Los agentes blanqueantes fluorescentes preferidos son Tinopal® DMS y Tinopal® CBS comercializados por Ciba-Geigy AG, Basel, Suiza. Tinopal® DMS es la sal disódica del estilbendisulfonato de 4,4'-bis-(2-morfolino-4-anilino-s-triazin-6-ilamino). Tinopal® CBS es la sal disódica del disulfonato de 2,2'-bis-(fenilestirilo).

Son también preferidos los agentes de blanqueamiento fluorescentes de la estructura:



en donde R1 y R2, junto con el átomo de nitrógeno que los une, forman un anillo de tipo morfolino, piperidina o pirrolidina sustituido con alquilo C1-C4 o no sustituido (comercializado como Parawhite KX por Paramount Minerals and Chemicals, Mumbai, India).

Otros fluorescentes adecuados para usar en la invención incluyen las 1,3-diarilpirazolininas y las 7-alkilaminocumarinas.

Los niveles de abrillantador fluorescente adecuados incluyen niveles reducidos de aproximadamente 0,01 %, de 0,05 %, de aproximadamente 0,1 % o incluso de aproximadamente 0,2 % en peso, hasta niveles elevados de 0,5 % o incluso 0,75 % en peso.

Los agentes de matizado de tejidos, tintes o pigmentos que, cuando están formulados en composiciones detergentes, pueden depositarse sobre un tejido cuando dicho tejido se pone en contacto con una solución de lavado que comprende dichas composiciones detergentes, alterando por tanto el tinte de dicho tejido mediante absorción de luz visible. Los agentes blanqueantes fluorescentes emiten, al menos, algo de luz visible. En cambio, los agentes de matizado de tejidos alteran el tinte de una superficie puesto que absorben, al menos, una parte del espectro de la luz visible. Los agentes de matizado de tejidos incluyen tintes y conjugados de tinte-arcilla, y pueden también incluir pigmentos. Los tintes adecuados incluyen pequeñas moléculas de tinte y moléculas poliméricas. Los tintes de pequeñas moléculas adecuados incluyen tintes de pequeñas moléculas seleccionados del grupo compuesto por tintes que se encuentran en las clasificaciones de índice de color (C.I.) de Direct Blue, Direct Red, Direct Violet, Acid Blue, Acid Red, Acid Violet, Basic Blue, Basic Violet y Basic Red, o mezclas de los mismos, por ejemplo como se describe en WO2005/03274, WO2005/03275, WO2005/03276 y la aplicación europea en trámite n.º. o6116780.5 presentada el 7 de julio de 2006.

*Dispersantes:* las composiciones de la presente invención también pueden contener dispersante. Los materiales orgánicos solubles en agua adecuados incluyen los ácidos homopoliméricos o copoliméricos o sus sales, en los que el ácido policarboxílico comprende al menos dos radicales carboxilo separados entre sí por no más de dos átomos de carbono.

5 *Enzimas:* además de la endoglucanasa alcalina bacteriana, las composiciones limpiadoras pueden comprender una o más enzimas que proporcionan capacidad limpiadora y/o ventajas para el cuidado de tejidos. Los ejemplos de enzimas adecuadas incluyen, aunque no de forma limitativa, hemicelulasas, peroxidases, proteasas, celulasas, xilanasas, lipasas, fosfolipasas, esterases, cutinasas, pectinasas, mananasas, pectato liasas, queratinasas, reductasas, oxidasas, fenoloxidasas, lipoxigenasas, ligninasas, pululaninas, tannasas, pentosanasas, malanasas,  $\beta$ -glucanasas, arabinosidasas, hialuronidasas, condroitinasas, lacasa, y amilasas, o mezclas de las mismas. En una realización preferida, las composiciones de la presente invención además comprenderán una lipasa, para una capacidad de limpieza y blanqueamiento aún mejores. Una combinación típica es un cóctel enzimático que puede comprender, por ejemplo, una proteasa y lipasa en conjunción con amilasa. Si están presentes en una composición limpiadora, las enzimas adicionales antes mencionadas pueden estar presentes a un nivel de aproximadamente 15 0,00001 % a aproximadamente 2 %, de aproximadamente 0,0001 % a aproximadamente 1 % o incluso de aproximadamente 0,001 % a aproximadamente 0,5 %, de proteína enzimática en peso de la composición.

20 *Estabilizantes de enzimas* - Para su uso en detergentes, las enzimas pueden estabilizarse mediante distintas técnicas. Las enzimas utilizadas en la presente invención pueden estabilizarse mediante la presencia de fuentes solubles en agua de iones de calcio y/o magnesio en las composiciones terminadas que proporcionan dichos iones a las enzimas. En el caso de composiciones acuosas que comprenden proteasa, puede añadirse de forma adicional un inhibidor reversible de la proteasa, tal como un compuesto de boro, para mejorar la estabilidad de forma adicional.

25 *Complejos de metales catalíticos:* las composiciones limpiadoras de los solicitantes pueden incluir complejos de metales catalíticos. Un tipo de catalizador del blanqueador que contiene metal es un sistema catalizador que comprende un catión de metal de transición con actividad catalítica del blanqueador definida, tales como catión de cobre, hierro, titanio, rutenio, tungsteno, molibdeno o manganeso, un catión de metal auxiliar que tiene poca o ninguna actividad catalítica del blanqueador, tales como catión de cinc o aluminio, y un secuestrante que tiene constantes de estabilidad definidas para los cationes de metal auxiliares y catalíticos, especialmente ácido etilendiamino tetraacético, ácido etilendiaminotetra (metilfosfónico) y sales solubles en agua de los mismos. Dichos catalizadores se divulgan en el documento US-4.430.243.

35 Si se desea, las composiciones de la presente invención pueden catalizarse mediante un compuesto de manganeso. Dichos compuestos y sus niveles de uso son bien conocidos en la técnica e incluyen, por ejemplo, los catalizadores basados en manganeso divulgados en el documento US-5.576.282.

40 Se conocen catalizadores del blanqueador de tipo cobalto útiles en la presente invención, y se describen, por ejemplo, en las patentes US-5.597.936; US-5.595.967. Estos catalizadores de tipo cobalto se preparan fácilmente mediante procedimientos conocidos como los descritos, por ejemplo, en las patentes US-5.597.936 y US-5.595.967.

45 Las composiciones de la presente memoria también puede incluir de manera adecuada un complejo de metal de transición de ligandos tales como bispidonas (documento WO 05/042532 A1) y/o ligandos rígidos macropolicíclicos -abreviados como "MRL". Como cuestión práctica, y no de forma limitante, las composiciones y procesos de la presente memoria se pueden ajustar para proporcionar del orden de al menos una parte por cien millones de MRL activo, especies en el medio de lavado acuoso, y de forma típica proporcionan de aproximadamente 0,005 ppm a aproximadamente 25 ppm, de aproximadamente 0,05 ppm a aproximadamente 10 ppm, o incluso de aproximadamente 0,1 ppm a aproximadamente 5 ppm, del MRL en la solución de lavado.

50 Los metales de transición adecuados en los catalizadores de metales de transición del blanqueo de la presente invención incluyen, por ejemplo, manganeso, hierro y cromo. MRL adecuados incluyen 5,12-dietil-1,5,8,12-tetraazabicyclo[6.6.2]hexadecano.

55 Los MRL de metal de transición adecuados se preparan fácilmente mediante procedimientos conocidos tales como los descritos, por ejemplo, en WO 00/32601 y US-6.225.464.

60 *Disolventes* - Los disolventes adecuados incluyen agua y otros disolventes, tales como fluidos lipófilos. Ejemplos de fluidos lipófilos adecuados incluyen siloxanos, otras siliconas, hidrocarburos, éteres de glicol, derivados de glicerina tales como éteres de glicerina, aminas perfluoradas, disolventes perfluorados y de tipo hidrofluoréter, disolventes orgánicos no fluorados de baja volatilidad, disolventes tipo diol, otros disolventes inocuos para el medio ambiente y mezclas de los mismos.

65 *Sistema suavizante:* las composiciones de la invención pueden comprender un agente suavizante como, por ejemplo, arcilla y, de forma opcional, también con floculantes y enzimas; de forma opcional, para un suavizante para añadir durante el lavado.

Procesos de fabricación de las composiciones

Las composiciones limpiadoras de la presente invención pueden ser formuladas en cualquier forma adecuada y preparadas mediante cualquier proceso elegido por el formulador, ejemplos no limitativos de los cuales se describen en los ejemplos de los solicitantes y en US-4.990.280; US-20030087791A1; US-20030087790A1; US-20050003983A1; US-20040048764A1; US-4.762.636; US-6.291.412; US-20050227891A1; EP-1070115A2; US-5.879.584; US-5.691.297; US-5.574.005; US-5.569.645; US-5.565.422; US-5.516.448; US-5.489.392; US-5.486.303, las cuales se incorporan todas como referencia en la presente memoria.

Método de uso

La presente invención incluye un método para lavar un tejido. El método comprende las etapas de poner en contacto un tejido que se va a lavar con una dicha solución limpiadora para lavado de ropa que comprende al menos una realización de composición limpiadora de los solicitantes, aditivo de limpieza o mezcla de los mismos. El tejido puede comprender la mayoría de los tejidos capaces de ser lavados en condiciones normales de uso por parte del consumidor. La solución tiene preferiblemente un pH de aproximadamente 8 a aproximadamente 10,5. Las composiciones pueden emplearse de forma típica a concentraciones de aproximadamente 500 ppm a aproximadamente 15.000 ppm, en solución. Las temperaturas del agua están de forma típica en el intervalo de aproximadamente 5 °C a aproximadamente 90 °C. La relación entre agua y tejido es de forma típica de aproximadamente 1:1 a aproximadamente 30:1.

**Ejemplos**

Salvo que se indique lo contrario, los materiales pueden obtenerse de Aldrich, P.O. Box 2060, Milwaukee, WI53201, EE. UU.

(a) Ejemplos 1-6

Composiciones detergentes para lavado de ropa granulares escogidas para lavado de ropa a mano o para lavadoras de ropa de carga por la parte superior.

	1	2	3	4	5	6
	(% en peso)					
Alquilbencenosulfonato lineal	20	22	20	10	20	20
Cloruro de dimetilhidroxietilamonio C <sub>12-14</sub>	0,7	0,2	1	0	0,0	0
AE3S	0,9	1	0,9	3,2	0,5	0,9
AE7	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	3
Tripolifosfato de sodio	5	25	4	3	2	0,0
Zeolita A	0,0	1	0,0	1	4	1
Silicato 1.6R (SiO <sub>2</sub> :Na <sub>2</sub> O en una relación 1,6:1)	4	5	2	3	3	5
Carbonato sódico	9	20	10	17	5	23
Poliacrilato MW 4500	1	0,6	1	1	1,5	1
Carboximetilcelulosa	1	0,3	0,3	0,1	1,1	0,9
Celluclean® (15,6 mg/g)	0,1	0,2	0,1	0,2	0,3	0,1
Savinase®32,89 mg/g	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1
Natalase®8,65 mg/g	0,1	0,0	0,1	0,0	0,1	0,1
Lipex®18 mg/g	0,03	0,07	0,3	0,1	0,0	0,4
Abrillantador fluorescente 1	0,06	0,0	0,06	0,18	0,06	0,06
Abrillantador fluorescente 2	0,1	0,06	0,1	0,0	0,1	0,1
Ácido dietilentriaminopentaacético o ácido etilendiaminotetraacético	0,6	0	0,6	0,25	0,6	0,6
MgSO <sub>4</sub>	1	1	1	0,5	1	1
Percarbonato de sodio	0,0	0	0,1	0,0	0,0	0,0
Perborato de sodio monohidratado	4,4	0,0	3,85	2,09	0,78	3,63
NOBS	1,9	0,0	1,66	0,0	0,33	0,75
TAED	0,58	0	0,51	0,0	0,015	0,28
Sistema de pulverización de perfume	0,4	0,4	0,6	1	0,3	0,2
Perfume encapsulado en almidón	0,3	0,2	0,3	0,2	0,3	0,3

ES 2 632 356 T3

Sulfato/humedad	Resto hasta 100 %					
-----------------	-------------------	-------------------	-------------------	-------------------	-------------------	-------------------

Ejemplos 7-12

Composiciones detergentes para lavado de ropa granulares escogidas para lavadoras automáticas de carga frontal.

5

	7 (% peso)	8 (% peso)	9 (% peso)	10 (% peso)	11 (% peso)	12 (% peso)
Alquilbencenosulfonato lineal	8	7,1	7	6,5	7,5	7,5
AE3S	0	4,8	0	5,2	4	4
AE7	2,2	0	3,2	0	0	0
Cloruro de dimetilhidroxietilamonio C <sub>10-12</sub>	0,75	0,94	0,98	0,98	0	0
Silicato laminar cristalino (δ-Na <sub>2</sub> Si <sub>2</sub> O <sub>5</sub> )	2,0	0	2,0	0	0	0
Zeolita A	7	0	7	0	2	2
Ácido cítrico	3	5	3	4	2,5	3
Carbonato sódico	15	20	14	20	23	23
Silicato 2R (SiO <sub>2</sub> :Na <sub>2</sub> O en una relación 2:1)	0,08	0	0,11	0	0	0
Agente para liberar la suciedad	0,75	0,72	0,71	0,72	0	0
Copolímero de ácido acrílico/ácido maleico	1,1	3,7	1,0	3,7	2,6	3,8
Carboximetilcelulosa	0,15	1,4	0,2	1,4	1	0,5
Proteasa (84 mg de sustancia activa/g)	0,2	0,2	0,3	0,15	0,12	0,13
Celluclean® (15,6 mg de sustancia activa/g)	0,2	0,15	0,2	0,3	0,15	0,15
Lipex® (18,00 mg de sustancia activa/g)	0,05	0,15	0,1	0	0	0
Termamyl® (25 mg de sustancia activa/g)	0,1	0,1	0,1	0,12	0,1	0,1
Natalase® (8,65 mg de sustancia activa/g)	0,1	0,2	0	0	0,15	0,15
Termamyl® (25 mg de sustancia activa/g)	0,2	0,1	0,2	0	0,1	0,1
TAED	3,6	4,0	3,6	4,0	2,2	1,4
Percarbonato	13	13,2	13	13,2	16	14
Sal de sodio del ácido etilendiamin-N,N'-disuccínico, isómero (S,S) (EDDS)	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2
Hidroxietanodifosfonato (HEDP)	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2
MgSO <sub>4</sub>	0,42	0,42	0,42	0,42	0,4	0,4
Perfume	0,5	0,6	0,5	0,6	0,6	0,6
Perfume encapsulado en almidón	0,2	0,5	0,3	0,4	0,3	0,2
Aglomerado de supresor de las jabonaduras	0,05	0,1	0,05	0,1	0,06	0,05
Jabón	0,45	0,45	0,45	0,45	0	0
Sulfato/Agua y Otras sustancias	Resto hasta 100 %					

Cualquiera de las composiciones anteriores se usa para el lavado de tejidos a una concentración de 7.000 a 10.000 ppm en agua, 20-90 °C, y en una relación 5:1 agua:tela. El pH típico es de aproximadamente 10.

10 La relación entre CMC y proteína de enzima activa en la formulación anterior se muestra en la tabla siguiente:

Ejemplo	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
% CMC	1	0,3	0,3	0,1	1,1	0,9	0,15	1,4	0,2	1,4	1	0,5
Celluclean 5T % (15,6 mg/g)	0,1	0,2	0,1	0,2	0,3	0,1	0,2	0,15	0,2	0,3	0,15	0,15
% Celulosa activa	0,00156	0,00312	0,00156	0,00312	0,00468	0,00156	0,00312	0,00234	0,00312	0,00468	0,00234	0,00234
Relación CMC:celulosa	641	96	192	32	235	577	48	598	64	299	427	214

Materias primas y notas para los Ejemplos de composiciones 1-12

- 5 Alquilbencenosulfonato lineal que tiene una longitud de cadena de carbono alifática promedio de C<sub>11</sub>-C<sub>12</sub> comercializado por Stepan, Northfield, Illinois, EE. UU.  
 Cloruro de dimetilhidroxietilamonio C<sub>12-14</sub>, comercializado por Clariant GmbH, Sulzbach, Alemania  
 AE3S es alquil C<sub>12-15</sub> etoxi (3) sulfato comercializado por Stepan, Northfield, Illinois, EE. UU.  
 AE7 es alcohol etoxilado C<sub>12-15</sub>, con un grado de etoxilación promedio de 7, comercializado por Huntsman, Salt Lake City, Utah, EE. UU.
- 10 El tripolifosfato de sodio es comercializado por Rhodia, París, Francia  
 La zeolita A fue comercializada por Industrial Zeolite (UK) Ltd, Grays, Essex, Reino Unido  
 El silicato 1.6R fue comercializado por Koma, Nestemica, República Checa  
 El carbonato sódico fue comercializado por Solvay, Houston, Texas, EE. UU.  
 El poliacrilato MW 4500 es comercializado por BASF, Ludwigshafen, Alemania
- 15 La carboximetilcelulosa es Finnfix® BDA comercializada por la división Noviant de CPKelco, Arnhem, Países Bajos  
 Savinase®, Natalase®, Lipex®, Termamyl®, Mannaway®, Celluclean® suministrados por Novozymes, Bagsvaerd, Dinamarca  
 La proteasa (ejemplos 7-12) descrita en la solicitud de patente US-6.3129.36 B1 fue suministrada por Genencor International, Palo Alto, California, EE. UU.
- 20 El abrillantador fluorescente 1 es Tinopal® AMS, el abrillantador fluorescente 2 es Tinopal® CBS-X.  
 La ftalocianina de cinc sulfonada comercializada por Ciba Specialty Chemicals, Basel, Suiza  
 El ácido dietilen-amino-pentaacético fue comercializado por Dow Chemical, Midland, Michigan, EE. UU.  
 El percarbonato sódico fue comercializado por Solvay, Houston, Texas, EE. UU.  
 El perborato sódico fue comercializado por Degussa, Hanau, Alemania
- 25 El NOBS es nonanoiloxibencenosulfonato sódico, comercializado por Eastman, Batesville, Arkansas, EE. UU.  
 La TAED es tetraacetiletilendiamina, comercializada con el nombre comercial Peractive® por Clariant GmbH, Sulzbach, Alemania  
 El agente para liberar la suciedad es Repel-o-tex® PF, comercializado por Rhodia, París, Francia  
 El copolímero ácido acrílico/ácido meleico tiene un peso molecular de 70.000 y una relación acrilato:maleato de 70:30, comercializado por BASF, Ludwigshafen, Alemania
- 30 La sal sódica del ácido etilendiamino-N,N'-disuccínico, isómero (S,S), (EDDS), fue comercializada por Octel, Ellesmere Port, Reino Unido  
 El hidroxietano-difosfonato (HEDP) fue comercializado por Dow Chemical, Midland, Michigan, EE. UU.  
 El aglomerado supresor de las jabonaduras fue comercializado por Dow Corning, Midland, Michigan, EE. UU.

**LISTADO DE SECUENCIAS**

- 40 <110> The Procter & Gamble Company
- <120> Composiciones detergentes
- <130> CM3146F
- 45 <140> EP06124858.9  
 <141> 2006-11-27
- <150> EP06115574.3  
 <151> 2006-06-16
- 50 <150> US60/819155  
 <151> 2006-07-07
- <150> EP06116784.7  
 <151> 2006-07-07
- 55 <150> EP06116782.1  
 <151> 2006-07-07
- 60 <150> EP06116780.5  
 <151> 2006-07-07
- <160> 2
- 65 <170> PatentIn versión 3.3

# ES 2 632 356 T3

<210> 1  
 <211> 773  
 <212> PRT  
 <213> bacillus sp.

5

<400> 1

Ala Glu Gly Asn Thr Arg Glu Asp Asn Phe Lys His Leu Leu Gly Asn  
 1 5 10 15

10

Asp Asn Val Lys Arg Pro Ser Glu Ala Gly Ala Leu Gln Leu Gln Glu  
 20 25 30

15

Val Asp Gly Gln Met Thr Leu Val Asp Gln His Gly Glu Lys Ile Gln  
 35 40 45

20

Leu Arg Gly Met Ser Thr His Gly Leu Gln Trp Phe Pro Glu Ile Leu  
 50 55 60

25

Asn Asp Asn Ala Tyr Lys Ala Leu Ala Asn Asp Trp Glu Ser Asn Met  
 65 70 75 80

30

Ile Arg Leu Ala Met Tyr Val Gly Glu Asn Gly Tyr Ala Ser Asn Pro  
 85 90 95

35

Glu Leu Ile Lys Ser Arg Val Ile Lys Gly Ile Asp Leu Ala Ile Glu  
 100 105 110

40

Asn Asp Met Tyr Val Ile Val Asp Trp His Val His Ala Pro Gly Asp  
 115 120 125

45

Pro Arg Asp Pro Val Tyr Ala Gly Ala Glu Asp Phe Phe Arg Asp Ile  
 130 135 140

50

Ala Ala Leu Tyr Pro Asn Asn Pro His Ile Ile Tyr Glu Leu Ala Asn  
 145 150 155 160

55

Glu Pro Ser Ser Asn Asn Asn Gly Gly Ala Gly Ile Pro Asn Asn Glu  
 165 170 175

60

Glu Gly Trp Asn Ala Val Lys Glu Tyr Ala Asp Pro Ile Val Glu Met  
 180 185 190

65

Leu Arg Asp Ser Gly Asn Ala Asp Asp Asn Ile Ile Ile Val Gly Ser  
 195 200 205

Pro Asn Trp Ser Gln Arg Pro Asp Leu Ala Ala Asp Asn Pro Ile Asn  
 210 215 220

Asp His His Thr Met Tyr Thr Val His Phe Tyr Thr Gly Ser His Ala  
 225 230 235 240

# ES 2 632 356 T3

	Ala	Ser	Thr	Glu	Ser	Tyr	Pro	Pro	Glu	Thr	Pro	Asn	Ser	Glu	Arg	Gly	
					245					250					255		
5	Asn	Val	Met	Ser	Asn	Thr	Arg	Tyr	Ala	Leu	Glu	Asn	Gly	Val	Ala	Val	
				260					265					270			
10	Phe	Ala	Thr	Glu	Trp	Gly	Thr	Ser	Gln	Ala	Asn	Gly	Asp	Gly	Gly	Pro	
			275					280					285				
15	Tyr	Phe	Asp	Glu	Ala	Asp	Val	Trp	Ile	Glu	Phe	Leu	Asn	Glu	Asn	Asn	
	290						295					300					
20	Ile	Ser	Trp	Ala	Asn	Trp	Ser	Leu	Thr	Asn	Lys	Asn	Glu	Val	Ser	Gly	
	305					310					315					320	
25	Ala	Phe	Thr	Pro	Phe	Glu	Leu	Gly	Lys	Ser	Asn	Ala	Thr	Asn	Leu	Asp	
					325					330					335		
30	Pro	Gly	Pro	Asp	His	Val	Trp	Ala	Pro	Glu	Glu	Leu	Ser	Leu	Ser	Gly	
				340					345					350			
35	Glu	Tyr	Val	Arg	Ala	Arg	Ile	Lys	Gly	Val	Asn	Tyr	Glu	Pro	Ile	Asp	
			355					360					365				
40	Arg	Thr	Lys	Tyr	Thr	Lys	Val	Leu	Trp	Asp	Phe	Asn	Asp	Gly	Thr	Lys	
	370						375					380					
45	Gln	Gly	Phe	Gly	Val	Asn	Ser	Asp	Ser	Pro	Asn	Lys	Glu	Leu	Ile	Ala	
	385					390					395					400	
50	Val	Asp	Asn	Glu	Asn	Asn	Thr	Leu	Lys	Val	Ser	Gly	Leu	Asp	Val	Ser	
					405					410					415		
55	Asn	Asp	Val	Ser	Asp	Gly	Asn	Phe	Trp	Ala	Asn	Ala	Arg	Leu	Ser	Ala	
				420					425					430			
60	Asp	Gly	Trp	Gly	Lys	Ser	Val	Asp	Ile	Leu	Gly	Ala	Glu	Lys	Leu	Thr	
			435					440					445				
65	Met	Asp	Val	Ile	Val	Asp	Glu	Pro	Thr	Thr	Val	Ala	Ile	Ala	Ala	Ile	
	450						455					460					
70	Pro	Gln	Ser	Ser	Lys	Ser	Gly	Trp	Ala	Asn	Pro	Glu	Arg	Ala	Val	Arg	
	465					470					475					480	
75	Val	Asn	Ala	Glu	Asp	Phe	Val	Gln	Gln	Thr	Asp	Gly	Lys	Tyr	Lys	Ala	
					485					490					495		
80	Gly	Leu	Thr	Ile	Thr	Gly	Glu	Asp	Ala	Pro	Asn	Leu	Lys	Asn	Ile	Ala	
				500					505					510			



# ES 2 632 356 T3

770

5 <210> 2  
 <211> 824  
 <212> PRT  
 <213> Bacillus sp. KSM-S237  
 <400> 2  
 10 Met Met Leu Arg Lys Lys Thr Lys Gln Leu Ile Ser Ser Ile Leu Ile  
 1 5 10 15  
 15 Leu Val Leu Leu Leu Ser Leu Phe Pro Ala Ala Leu Ala Ala Glu Gly  
 20 25 30  
 20 Asn Thr Arg Glu Asp Asn Phe Lys His Leu Leu Gly Asn Asp Asn Val  
 35 40 45  
 25 Lys Arg Pro Ser Glu Ala Gly Ala Leu Gln Leu Gln Glu Val Asp Gly  
 50 55 60  
 30 Gln Met Thr Leu Val Asp Gln His Gly Glu Lys Ile Gln Leu Arg Gly  
 65 70 75 80  
 35 Met Ser Thr His Gly Leu Gln Trp Phe Pro Glu Ile Leu Asn Asp Asn  
 85 90 95  
 40 Ala Tyr Lys Ala Leu Ser Asn Asp Trp Asp Ser Asn Met Ile Arg Leu  
 100 105 110  
 45 Ala Met Tyr Val Gly Glu Asn Gly Tyr Ala Thr Asn Pro Glu Leu Ile  
 115 120 125  
 50 Lys Gln Arg Val Ile Asp Gly Ile Glu Leu Ala Ile Glu Asn Asp Met  
 130 135 140  
 55 Tyr Val Ile Val Asp Trp His Val His Ala Pro Gly Asp Pro Arg Asp  
 145 150 155 160  
 60 Pro Val Tyr Ala Gly Ala Lys Asp Phe Phe Arg Glu Ile Ala Ala Leu  
 165 170 175  
 65 Tyr Pro Asn Asn Pro His Ile Ile Tyr Glu Leu Ala Asn Glu Pro Ser  
 180 185 190  
 Ser Asn Asn Asn Gly Gly Ala Gly Ile Pro Asn Asn Glu Glu Gly Trp  
 195 200 205  
 Lys Ala Val Lys Glu Tyr Ala Asp Pro Ile Val Glu Met Leu Arg Lys  
 210 215 220  
 Ser Gly Asn Ala Asp Asp Asn Ile Ile Ile Val Gly Ser Pro Asn Trp

# ES 2 632 356 T3

	225		230		235		240									
5	Ser	Gln	Arg	Pro	Asp 245	Leu	Ala	Ala	Asp	Asn 250	Pro	Ile	Asp	Asp	His 255	His
10	Thr	Met	Tyr	Thr 260	Val	His	Phe	Tyr	Thr 265	Gly	Ser	His	Ala	Ala	Ser	Thr
15	Glu	Ser	Tyr 275	Pro	Ser	Glu	Thr	Pro 280	Asn	Ser	Glu	Arg	Gly 285	Asn	Val	Met
20	Ser	Asn 290	Thr	Arg	Tyr	Ala	Leu 295	Glu	Asn	Gly	Val	Ala	Val	Phe	Ala	Thr
25	Glu	Trp	Gly	Thr	Ser	Gln 310	Ala	Ser	Gly	Asp 315	Gly	Gly	Pro	Tyr	Phe	Asp 320
30	Glu	Ala	Asp	Val	Trp 325	Ile	Glu	Phe	Leu	Asn 330	Glu	Asn	Asn	Ile	Ser	Trp 335
35	Ala	Asn	Trp	Ser 340	Leu	Thr	Asn	Lys	Asn 345	Glu	Val	Ser	Gly	Ala	Phe	Thr
40	Pro	Phe	Glu	Leu	Gly	Lys	Ser	Asn 360	Ala	Thr	Asn	Leu	Asp 365	Pro	Gly	Pro
45	Asp	His 370	Val	Trp	Ala	Pro	Glu 375	Glu	Leu	Ser	Leu	Ser	Gly 380	Glu	Tyr	Val
50	Arg	Ala	Arg	Ile	Lys	Gly 390	Val	Asn	Tyr	Glu	Pro 395	Ile	Asp	Arg	Thr	Lys 400
55	Tyr	Thr	Lys	Val	Leu 405	Trp	Asp	Phe	Asn	Asp 410	Gly	Thr	Lys	Gln	Gly	Phe 415
60	Gly	Val	Asn	Ser 420	Asp	Ser	Pro	Asn	Lys 425	Glu	Leu	Ile	Ala	Val	Asp	Asn 430
65	Glu	Asn	Asn	Thr 435	Leu	Lys	Val	Ser 440	Gly	Leu	Asp	Val	Ser 445	Asn	Asp	Val
70	Ser	Asp 450	Gly	Asn	Phe	Trp	Ala 455	Asn	Ala	Arg	Leu	Ser 460	Ala	Asn	Gly	Trp
75	Gly	Lys	Ser	Val	Asp	Ile 470	Leu	Gly	Ala	Glu	Lys 475	Leu	Thr	Met	Asp	Val 480
80	Ile	Val	Asp	Glu	Pro 485	Thr	Thr	Val	Ala	Ile 490	Ala	Ala	Ile	Pro	Gln	Ser 495

# ES 2 632 356 T3

	Ser	Lys	Ser	Gly	Trp	Ala	Asn	Pro	Glu	Arg	Ala	Val	Arg	Val	Asn	Ala	
				500					505					510			
5	Glu	Asp	Phe	Val	Gln	Gln	Thr	Asp	Gly	Lys	Tyr	Lys	Ala	Gly	Leu	Thr	
			515					520					525				
10	Ile	Thr	Gly	Glu	Asp	Ala	Pro	Asn	Leu	Lys	Asn	Ile	Ala	Phe	His	Glu	
		530					535					540					
15	Glu	Asp	Asn	Asn	Met	Asn	Asn	Ile	Ile	Leu	Phe	Val	Gly	Thr	Asp	Ala	
	545					550					555					560	
20	Ala	Asp	Val	Ile	Tyr	Leu	Asp	Asn	Ile	Lys	Val	Ile	Gly	Thr	Glu	Val	
					565					570					575		
25	Glu	Ile	Pro	Val	Val	His	Asp	Pro	Lys	Gly	Glu	Ala	Val	Leu	Pro	Ser	
				580					585					590			
30	Val	Phe	Glu	Asp	Gly	Thr	Arg	Gln	Gly	Trp	Asp	Trp	Ala	Gly	Glu	Ser	
			595					600					605				
35	Gly	Val	Lys	Thr	Ala	Leu	Thr	Ile	Glu	Glu	Ala	Asn	Gly	Ser	Asn	Ala	
		610					615					620					
40	Leu	Ser	Trp	Glu	Phe	Gly	Tyr	Pro	Glu	Val	Lys	Pro	Ser	Asp	Asn	Trp	
	625					630					635					640	
45	Ala	Thr	Ala	Pro	Arg	Leu	Asp	Phe	Trp	Lys	Ser	Asp	Leu	Val	Arg	Gly	
					645					650					655		
50	Glu	Asn	Asp	Tyr	Val	Ala	Phe	Asp	Phe	Tyr	Leu	Asp	Pro	Val	Arg	Ala	
				660					665					670			
55	Thr	Glu	Gly	Ala	Met	Asn	Ile	Asn	Leu	Val	Phe	Gln	Pro	Pro	Thr	Asn	
			675					680					685				
60	Gly	Tyr	Trp	Val	Gln	Ala	Pro	Lys	Thr	Tyr	Thr	Ile	Asn	Phe	Asp	Glu	
		690					695					700					
65	Leu	Glu	Glu	Ala	Asn	Gln	Val	Asn	Gly	Leu	Tyr	His	Tyr	Glu	Val	Lys	
	705					710					715					720	
70	Ile	Asn	Val	Arg	Asp	Ile	Thr	Asn	Ile	Gln	Asp	Asp	Thr	Leu	Leu	Arg	
					725					730					735		
75	Asn	Met	Met	Ile	Ile	Phe	Ala	Asp	Val	Glu	Ser	Asp	Phe	Ala	Gly	Arg	
				740					745					750			
80	Val	Phe	Val	Asp	Asn	Val	Arg	Phe	Glu	Gly	Ala	Ala	Thr	Thr	Glu	Pro	
			755					760					765				

# ES 2 632 356 T3

5 Val Glu Pro Glu Pro Val Asp Pro Gly Glu Glu Thr Pro Pro Val Asp  
770 775 780

10 Glu Lys Glu Ala Lys Lys Glu Gln Lys Glu Ala Glu Lys Glu Glu Lys  
785 790 795 800

15 Glu Ala Val Lys Glu Glu Lys Lys Glu Ala Lys Glu Glu Lys Lys Ala  
805 810 815

15 Val Lys Asn Glu Ala Lys Lys Lys  
820

## REIVINDICACIONES

1. Una composición que comprende un derivado de celulosa modificada que tiene un peso molecular de 20.000 a 500.000 kDaltons o mezclas de los mismos y una enzima celulasa caracterizada por que la relación de peso del derivado de celulosa modificada y la proteína de enzima celulasa activa es de 20:1 a 10.000:1 y en donde la composición no contiene de 0,7 a 0,9 % en peso de la composición total, de nonanoiloxibencenosulfonato sódico, y no contiene 10 % en peso, basado en la composición total, de perborato sódico monohidratado, en el que la enzima es una enzima alcalina bacteriana que presenta actividad endo-beta-1,4-glucanasa (E.C. 3.2.1.4).
2. Una composición según la reivindicación 1, en donde la enzima es un polipéptido bacteriano endógeno de un miembro del género *Bacillus*.
3. Una composición según cualquiera de las reivindicaciones 1 o 2, en donde la enzima es un polipéptido que contiene (i) al menos un módulo de unión a un carbohidrato de la familia 17 y/o (ii) al menos un módulo de unión a un carbohidrato de la familia 28.
4. Una composición según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, en donde la enzima comprende un polipéptido endógeno a una de las siguientes especies de *Bacillus* seleccionada del grupo que consiste en: AA349 (DSM 12648), KSM S237, 1139, KSM 64, KSM N131, KSM 635 (FERM BP 1485), KSM 534 (FERM BP 1508), KSM 53 (FERM BP 1509), KSM 577 (FERM BP 1510), KSM 521 (FERM BP 1507), KSM 580 (FERM BP 1511), KSM 588 (FERM BP 1513), KSM 597 (FERM BP 1514), KSM 522 (FERM BP 1512), KSM 3445 (FERM BP 1506), KSM 425 (FERM BP 1505), y mezclas de las mismas.
5. Una composición según cualquiera de las reivindicaciones 1-4, en donde la enzima se selecciona del grupo que consiste en:
  - (i) la endoglucanasa que tiene la secuencia de aminoácidos de las posiciones 1 a la posición 773 de la Id. de sec. n.º:1;
  - (ii) una endoglucanasa que tiene una secuencia de al menos 90 %, preferiblemente 94 %, más preferiblemente 97 % y aún más preferiblemente 99 %, 100 % de identidad con la secuencia de aminoácidos de la posición 1 a la posición 773 de la Id. de sec. n.º:1; o un fragmento de la misma que tiene actividad endo-beta-1,4-glucanasa, cuando la identidad se determina mediante GAP proporcionado en el programa GCG usando una penalización por creación GAP de 3.0, y una penalización por extensión GAP de 0.1; (iii) mezclas de las mismas.
6. Una composición según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, en donde la enzima es una variante de endoglucanasa alcalina obtenida sustituyendo el residuo de aminoácidos de una celulasa que tiene una secuencia de aminoácidos que presenta al menos 90 %, preferiblemente 95 %, más preferiblemente 98 %, 100 % de identidad con la secuencia de aminoácidos representada por Id. de sec. n.º:2 en: (a) posición 10, (b) posición 16, (c) posición 22, (d) posición 33, (e) posición 39, (f) posición 76, (g) posición 109, (h) posición 242, (i) posición 263, (j) posición 308, (k) posición 462, (l) posición 466, (m) posición 468, (n) posición 552, (o) posición 564 y/o (p) posición 608 en la Id. de sec. n.º:2, y/o en una posición correspondiente a la misma con otro residuo de aminoácidos.
7. Una composición según la reivindicación 5, en donde la enzima está caracterizada por al menos una de las siguientes sustituciones:
  - (a) en posición 10: glutamina, alanina, prolina o metionina, preferiblemente glutamina;
  - (b) en posición 16: asparagina o arginina, preferiblemente asparagina;
  - (c) en posición 22: prolina;
  - (d) en posición 33: histidina;
  - (e) en posición 39: alanina, treonina o tirosina, preferiblemente alanina;
  - (f) en posición 76: histidina, metionina, valina, treonina o alanina, preferiblemente histidina;
  - (g) en posición 109: isoleucina, leucina, serina o valina, preferiblemente isoleucina;
  - (h) en posición 242: alanina, fenilalanina, valina, serina, ácido aspártico, ácido glutámico, leucina, isoleucina, tirosina, treonina, metionina o glicina, preferiblemente alanina, fenilalanina o serina;
  - (i) en posición 263: isoleucina, leucina, prolina o valina, preferiblemente isoleucina;
  - (j) en posición 308: alanina, serina, glicina o valina, preferiblemente alanina;
  - (k) en posición 462: treonina, leucina, fenilalanina o arginina, preferiblemente treonina;
  - (l) en posición 466: leucina, alanina o serina, preferiblemente leucina;
  - (m) en posición 468: alanina, ácido aspártico, glicina o lisina, preferiblemente alanina;
  - (n) en posición 552: metionina;
  - (o) en posición 564: valina, treonina o leucina, preferiblemente valina; y/o
  - (p) en posición 608: isoleucina o arginina, preferiblemente isoleucina.

8. Una composición según la reivindicación 6 o la reivindicación 7, en donde la enzima se selecciona del grupo que consiste en las siguientes variantes de endoglucanasa: Egl-237, Egl-1139, Egl-64, Egl-N131b y mezclas de las mismas.
- 5 9. Una composición según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, en donde la enzima es una celulasa alcalina K que tiene las siguientes propiedades físicas y químicas:
- 10 (1) actividad: tiene una actividad enzimática Cx de actuación sobre la carboximetilcelulosa junto con una actividad enzimática C1 débil y una actividad de beta-glucoxidasa débil;
- (2) especificidad sobre sustratos: actúa sobre la carboximetilcelulosa (CMC), la celulosa cristalina, Avicell, la celobiosa, y p-nitrofenilcelobiosida (PNPC);
- (3) tiene un pH de trabajo en el intervalo de 4 a 12 y un pH óptimo en el intervalo de 9 a 10;
- (4) tiene valores de pH estables de 4,5 a 10,5 y de 6,8 a 10 cuando se dejan reposar a 40 °C durante 10 minutos y 30 minutos respectivamente;
- 15 (5) trabaja en un amplio intervalo de temperatura de 10 a 65 °C con una temperatura óptima reconocida en aproximadamente 40 °C;
- (6) influencias de los agentes quelantes: la actividad no impedida con el ácido etilendiaminotetraacético (EDTA), el ácido etilenglicol-bis-(β-aminoetileter)-N,N,N',N'-tetraacético (EGTA), la N,N-bis(carboximetil)glicina (ácido nitrilotriacético) (NTA), el tripolifosfato sódico (STPP) y la zeolita;
- 20 (7) influencias de los agentes tensioactivos: experimenta poca inhibición de la actividad mediante los agentes tensioactivos como, por ejemplo, los alquilbencenosulfonatos lineales de sodio (LAS), los alquilsulfatos de sodio (AS), los polioxietilenalquilsulfatos de sodio (ES), los alfaolefinsulfonatos de sodio (AOS), los ésteres de ácidos alifáticos alfa-sulfonados de sodio (alfa-SFE), alquilsulfonatos de sodio (SAS), alquiléteres secundarios de polioxietileno, sales de ácido graso (sales de sodio), y cloruro de dimetildialquilamonio;
- (8) tiene una gran resistencia a las proteinasas; y
- (9) peso molecular (determinado mediante cromatografía de permeación en gel): tiene un pico máximo a  $180.000 \pm 10.000$ .
- 30 10. Una composición según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en donde la enzima alcalina bacteriana que presenta actividad endo-beta-1,4-gluconasa está comprendida a un nivel de 0,00005 % a 0,15 %, preferiblemente de 0,0002 % a 0,02 % o, más preferiblemente, de 0,0005 % a 0,01 % en peso de enzima pura.
- 35 11. Una composición según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en donde la relación de peso del derivado de celulosa modificada y la proteína de enzima celulasa activa es hasta 1000:1, preferiblemente de 30:1 a 800:1.
- 40 12. Una composición según cualquiera de las reivindicaciones anteriores en donde el derivado de celulosa modificada tiene un peso molecular de 100.000 a 300.000 kDaltons.
13. Una composición según cualquiera de las reivindicaciones anteriores en donde el derivado de celulosa modificada está comprendido en la composición a un nivel de 0,02 a 5 %, preferiblemente de 0,05 a 2 % en peso o más preferiblemente de 0,1 a 1,5 % en peso.
- 45 14. Una composición según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en donde el derivado de celulosa modificada se selecciona del grupo que consiste en celulosas modificadas de forma aniónica y no iónica, preferiblemente estando modificada de forma aniónica.
- 50 15. Una composición según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en donde el derivado de celulosa modificada tiene un grado de sustitución promedio de 0,3 a 0,9, preferiblemente de 0,4 a 0,8.
- 55 16. Un proceso de limpieza y/o de tratamiento de una superficie o tejido que comprende las etapas de lavar y/o aclarar de forma opcional dicha superficie o tejido, poniendo en contacto dicha superficie o tejido con la composición de cualquiera de las reivindicaciones anteriores, lavando y/o aclarando posteriormente de forma opcional dicha superficie o tejido.